

17540

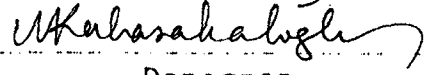
KOBALT YÜZEYİNDE ANODİK OLARAK OLUŞTURULAN OKSİT
FİLMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA)

Betül AKDENİZLİ
MAYIS 1991

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.


Danışman
Prof.Dr.Melike KABASAKALOĞLU

Sınav Jürisi

Başkan : Prof.Dr. M. KABASAKALOĞLU

Üye : Prof.Dr. Saadet UNERİ

Üye : Doc. Dr. Abbas AKSUT





Bu tez Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Esaslarına uygundur.

KOBALT YÜZEYİNDE ANODİK OLARAK OLUŞTURULAN OKSİT
FİLMLERİNİN ELEKTROKİMYASAL İNCELENMESİ

Yüksek Lisans Tezi
Betül AKDENİZLİ
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU
MAYIS 1991

ÖZ

Bu çalışmada değişik konsantrasyonlardaki potasyum hidroksit çözeltileri içinde kobalt elektrot yüzeyinde oluşturulan oksit filmleriyle kobaltın pasifleşmesi, potansiyodinamik tarama tekniği ile değişik bekleme sürelerinde ve ardarda taramalarla incelenmiştir. İlk taramalarda elde edilen eğriler daima takip eden taramalarda elde edilen I-E eğrilerinden farklı olup, ardarda taramalarla yüzeyde kararlı bir yapının oluşumu gözlenmektedir. İlk taramada metalin elektrolitik çözünmesi cereyan eder. Daha sonraki taramalarda yüzeyde değişik yapıları kobalt oksit ve hidroksitleri oluşur. Pasifleşmede çözünme-çökme mekanizması rol oynar.

THE ELECTROCHEMICAL RESEARCH OF THE ANODIC OXIDE FILMS
FORMED ON THE COBALT SURFACE

(M.Sc. Thesis)

Betül AKDENİZLİ

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

MAY 1991

ABSTRACT

In this study, the passivation of cobalt with respect to the oxide films formed on the surface in different concentrations of potassium hydroxide solution with varying oxidation periods were enlightened using the cyclic voltametric method. The curves obtained from the first sweep was observed to be different from sequential sweeps due to formation of steady-state oxide films formed on the electrode surface. In the first sweep the electrolytic dissolution of the metal occurs. In the following sweeps, different cobalt oxide and hydroxides are formed the dissolution and precipitation mechanism plays an important role on passivation of the cobalt metal.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde benden destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi, tecrübe ve hoş görülerinden faydalandığım kıymetli hocam Sayın Prof. Dr.Melike Kabasakaloğlu'na sonsuz şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim. Çalışmalarım sırasında destek ve sevgileri ile yanımda olan sevgili aileme, A.Ü. Fen Fakültesi Elektrokimya Araştırma Laboratuvarında çalışma olanağı sağlayan Sayın Prof.Dr. Saadet Üneri'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Semra Bilgiç'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Levent Aksu'ya, A.Ü. Fen Fakültesi Araştırma görevlileri; Sayın Zarife Canel'e, Sayın Rezzan-Kamran Polat çiftine, Sayın Kaan Cebesoy Emregül'e, Sayın Sadi Konuralp'e teşekkür ederim.

TABLOLARIN LİSTESİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 1. Demir, kobalt ve nikelin benzer yapıllı oksitleri için hesaplanan ve anodik yük eğrilerinden gözlenen potansiyeller.....	17
Tablo 2. Ni-Co-O sistemlerinin elektrofiziksel ve elektrokimyasal karakteristikleri.....	24
Tablo 3. Kobalt oksitlerinin değişik çözeltilerde elde edilen eğrilerdeki başlama ve denge potansiyelleri.....	27
Tablo 4. Birinci taramada ikinci pasifleşme tepesi için pasifleşme akımı ve potansiyelinin hidroksit konsantrasyonu ve tarama hızına bağıllılığı	71
Tablo 5. Kobalt-alkali sistemi için hesaplanmış elektrot potansiyelleri.....	78
Tablo 6. 3 M KOH içinde anodik ve katodik yüklerin tarama sayısı ve hızına bağıllılığı.....	82
Tablo 7. 2, 3 ve 8 M KOH içinde elde edilen eğrilerdeki potansiyel basamakları.....	82

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1. Nernst tipi reaksiyon için, i - t - E yüzey diyagramının gösterilişi.....	4
Şekil 2. Lineer potansiyel taraması veya E_1 'de başlayan ramp dalga	6
Şekil 3. Üçgen dalga ve dönüşümlü potansiyel tarama dalgası	7
Şekil 4. Lineer potansiyel taraması ile elde edilen voltamogram	9
Şekil 5. Adsorbe "O" 'nun indirgenmesi reaksiyonunda dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen eğri	12
Şekil 6. 0,5 M H_2SO_4 içinde levha Pt elektrotla dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilmiş i - E eğrisi	13
Şekil 7. 25 °C'de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı	15
Şekil 8. Spinellerin kristal örgüsü	21
Şekil 9. 1 M KOH'da 40 mV/s tarama hızıyla kobalt disk elektrodu ile elde edilen I - E eğrisi	29
Şekil 10. 5 M KOH'da 40 mV/s tarama hızıyla kobalt disk elektrodu ile elde edilen I - E eğrisi	30
Şekil 11. 25 °C'de 100 mV/s tarama hızıyla 1 N H_2SO_4 'de potansiyodinamik metodla elde edilmiş Pt yüzeyinde oksit oluşumu ve indirgenmesini gösteren i - V eğrisi	40
Şekil 12. Pt'nin 100, 111 düzlemlerinin elektro-sorplanmış OH^- ile kademeli olarak kaplanması	40

Şekil 13. 0,3 V/s tarama hızıyla 12 M H_2SO_4 ile elde edilen eğriler	41
Şekil 14. 298 K'de 0,5 M H_2SO_4 'de 0,100 V/s tarama hızıyla iridyumun dönüşümlü voltametrik eğrisi	41
Şekil 15. 298 K'de 0,100 V/s tarama hızıyla 0,5 M H_2SO_4 'de iridyumla elde edilen i-V eğrileri	42
Şekil 16. Çalışmada kullanılan elektrokimyasal hücre	45
Şekil 17. Tacussel potansiyostat, UAP-3 sistemi ve kaydedicisi	46
Şekil 18. Tacussel potansiyostat, UAP-3 sistemi ve kaydedici blok şeması	47
Şekil 19. 2 M KOH içinde -1600, -1500 ve -1400 mV'da kobalt elektrotla elde edilen polarizasyon eğrisi	49
Şekil 20. 2 M KOH'da -1600 mV ile 300 mV aralığında 5 mV/s tarama hızıyla ardarda dokuz tarama	52
Şekil 21. 2 M KOH içinde değişik E_x potansiyellerinden geri dönülerek elde edilen anodik ve katodik akım potansiyel eğrileri	53
Şekil 22. -1600 mV'da sırasıyla 15 dakika polarizlenen kobalt elektrot -700, -600, -500 mV değişik süreler tutularak katodik yönde taramalar	54
Şekil 23. 2 M KOH + 10^{-2} M $Co(NO_3)_2$ içeren ortamlarda elde edilen eğriler	57
Şekil 24. 3 M KOH içinde sırasıyla 1; 2,5; 5 mV/s tarama hızıyla elde edilen eğriler	59

Şekil 25. 2 M KOH içinde sırasıyla 2,5; 5; 10 mV/s tarama hızıyla elde edilen eğriler	63
Şekil 26. 8 M KOH içinde sırasıyla 1; 2,5; 5 mV/s tarama hızıyla ardarda elde edilen eğriler	64
Şekil 27. 3 ve 8 M KOH'da pasifleşme akımının tarama hızı karekökü ve pasifleşme potansiyellerinin tarama hızı logaritması ile değişimi	70
Şekil 28. 2 M KOH'da -1600 mV ile 400 mV potansiyel aralığındaki eğriler 2,5; 1 mV/s tarama hızıyla -1600 ile 400 mV potansiyel aralığında sırasıyla 2,5; 1 mV/s tarama hızıyla elde edilen eğriler	85
Şekil 29. 3 M KOH'da -1500 ile 400 mV potansiyel aralığında sırasıyla 2,5; 1 mV/s tarama hızıyla elde edilen eğriler.....	86
Şekil 30. 8 M KOH'da -1500 ile 400 mV potansiyel aralığında sırasıyla 2,5; 1 mV/s tarama hızıyla elde edilen eğriler	88

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
TABLoların Listesi.....	v
ŞEKİLLERİN Listesi.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	ix
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 1	
KURAMSAL TEMELLER	3
1.1 Potansiyel Tarama ya da Dönüşümlü Voltametri Tekniği	3
1.1.1. Tersinir Sistemlerde Elde Edilen Eğriler.....	5
1.1.2. Elektroaktif Maddenin Adsorpsiyonunun Sistemin I-E Eğrisine Etkisi	10
1.1.3. Sadece Adsorbe "O" ve "R" nin Elektroaktif Olması Durumunda Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile incelenmesi.....	10
1.1.4. Katı Elektrotlar Üzerinde Adsorbe Maddelerin incelenmesi.....	11
1.2 Kobalt ve Bilesiklerinin Termodinamik Kararlılığı.....	14
1.2.1 Oksit ve Hidroksitlerinin Kararlılığı.....	16
1.3. Demir, Kobalt ve Nikelin Pasifleşme Kinetiği	18
1.3.1. Aktif Çözünme.....	18
1.3.2. Pasifleşme.....	19
1.3.3 Tekrar Aktifleşme.....	20

1.4. Spinel Tipi Oksitler.....	21
1.4.1. Spinel Tipi Oksitlerin Bilesimi.....	21
1.4.2 Spinellerin Kimyasal ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	23
1.5 Kobalt ile Daha Önce Yapılmış Voltametrik Çalışmalar.....	26
1.6 Soy Metal Elektrotlar Üzerinde Oksit Filmi Olusması ve indirgenmesi.....	36
1.6.1 Platin.....	36
1.6.2. Rodyum.....	37
1.6.3. iridyum.....	38
BÖLÜM 2	
DENEY TEKNİĞİ.....	43
2.1. Hücre Dizaynı.....	43
2.2 Referans Elektrot.....	44
2.3. Deneyin Yapılışı.....	44
BÖLÜM 3	
SONUCLAR.....	48
3.1 Akım-Potansiyel Eğrilerine Elektrotun Ön işleminin Etkisi.....	48
3.2 Ardarda Taramaların Etkisi.....	50
3.3. Tarama Son Potansiyeline E_{λ} 'nın Etkisi.....	50
3.4 Farklı Anodik Potansiyelerde Bekleme Süresinin Etkisi.....	51
3.5. 2 M KOH + 10^{-2} M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ içeren Ortamlarda Elde Edilen Eğriler.....	56
3.6. Tarama Hızının Etkisi.....	58

3.7. Hidroksit iyonu Konsantrasyonunun Pasiflesme Akımı ve Potansiyeline Etkisi.....	62
3.8. 2 M, 3 M ve 8 M KOH içinde Elde Edilen Eğrilerin Karşılaştırılması.....	71
BÖLÜM 4	
TARTIŞMA.....	77
KAYNAKLAR.....	88
ÖZGEÇMİŞ.....	



GİRİŞ

Periyodik tabloda demir, kobalt, nikel ve demir grubu metalleri denir. Demir ve nikelin alkali ortamdaki elektrokimyasal davranışı demir ve çeliklerin korozyonu nikelin ise teknik önemi; kadmiyum-nikel pilinde kullanılması nedeniyle oldukça çok incelenmiştir.

Bu konuda kobalt ile yapılmış çalışma oldukça azdır. Halbuki kadmiyum-nikel pilinde nikel kobalt ilavesi pilin verimini oldukça arttırmaktadır. Demir, kobalt ve nikelin pek çok kimyasal özelliği birbirine benzer. Elektrokimyasal davranışlarında da benzerlik bulunduğunu göstermek ilginç olacaktır.

Galvanostatik teknikle elde edilen potansiyel-zaman eğrilerinde gözlenen üç basamak CoO , Co_2O_3 ve CoO_2 oluşumu şeklinde yorumlanmıştır (3,4). Bazı potansiyostatik çalışmalarda (5,6)'da akım-potansiyel eğrilerindeki basamaklar ise termodinamik bakımdan (7,9) kullanılarak açıklanmıştır. Kobalt üzerinde anodik oksit filmlerinin yapısını gösteren direkt bir çalışma yoktur. Sadece filmin yapısında kobalt(II) ve kobalt-(III) varlığı. Mössbauer spektroskopisi tekniği ile saptanmıştır (1,2). Çeşitli ortamlarda yapılan voltametrik çalışmalarda yüzeyde olduğu genel olarak kabul edilen yapılar CoO , Co(OH)_2 , Co_3O_4 , Co(OH)_3 veya CoOOH ve Co(OH)_2 'dir (1-10).

Ayrıca son senelerdeki çalışmalarda nikel, kobalt, gümüş ve bakır üzerinde anodik olarak oluşturulan oksit filmleri aracılığı ile $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ gibi fonksiyonel grup içeren organik maddelerin oksidasyonu üzerine yapılan araştırmaların sayısı artmıştır (11,12). Bu yolla primer alkoller asitlere, sekonder alkoller ketonlara, aminler nitritlere oksitlenirler. Bu reaksiyonlarda

oksitleyen madde NiOOH filminde Ni(III) , CoOOH filminde Co(III) , gümüş oksit filminde gümüş(II), bakır oksit filminde Cu(II) olduğu önerilmiştir. Bu filmlerin yapıları üzerinde halen çalışmalar sürmektedir.

Cok çalışılmış olmasına rağmen, halen demirin pasifleşme mekanizması üzerinde bile bir birlik yoktur. Bu çalışma demir ve kobaltın benzer özellik göstermesi bakımından demirin pasifleşme mekanizması ve kobalt içeren çeliklerin pasifleşme özelliklerinin aydınlatılmasına da yardımcı olacaktır.

Çalışmanın amacı, kobalt/alkali çözelti ara fazına kompleks potansiyodinamik voltametri tekniğini uygulayarak oksit filmi oluşma mekanizmasını incelemektir. Kobalt, değişik değerlere oksitlendiğinden önce Co(II) oluşum bölgesi incelenmiş daha sonra da yüksek değerli kobalt oksitlerin oluşma bölgelerine çıkılmıştır. Yüksek değerli metal oksitleri iyi elektrokatalizör olma özelliğine sahiptirler. Bu tip oksitlerin tercih edilmelerinin nedeni: Aktivliklerinin yüksek, ucuz, kolay elde edilebilir ve termodinamik olarak stabil olmalarıdır. Elektriksel dirençlerinin nisbeten büyük, spesifik alanlarının küçük, sadece alkali ortamlar için uygun olmaları ise dezavantajlarıdır. Dezavantajlarının giderilmesi ancak yeni hazırlama yollarının bulunmasına ve elektrokimyasal kararlılıklarının araştırılmasına bağlıdır.

Bu çalışma direkt olarak olmasa da bu konulara da ışık tutacaktır.

BÖLÜM 1

KURAMSAL TEMELLER

1.1 Potansiyel Tarama ya da Dönüşümlü Voltametri Tekniği

Potansiyeli zamanın lineer fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle tek bir deneyle I-E eğrileri elde etmek ve elektrokimyasal olay hakkında bilgi edinmek mümkündür.

Sabit potansiyelde çalışarak aynı bilgiyi elde edebilmek için 1 mV aralıklı sabit potansiyellerde I-t eğrileri elde etmek gerekir. Potansiyel tarama tekniğinde, potansiyel 0,01 V/s'den 100 V/s'ye değiştirilebilir. Çok yavaş tarama hızlarında 0,001 V/s-0,01 V/s elde edilen I-E eğrileri kararlı potansiyostatik metodla yani potansiyeli sabit tutup kararlı haldeki akım değerlerini saptama metodu ile elde edilene eşdeğer sayılabilir.

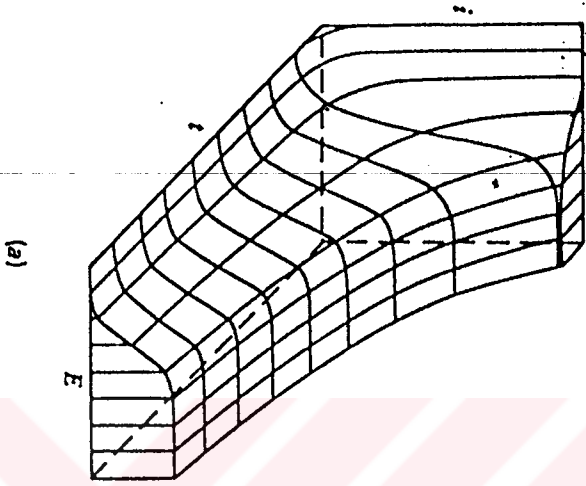
Bu metotta akım, potansiyellerin fonksiyonu olarak ölçülür. Yapılan işlem

$$E = E_1 + vt \quad (1.1)$$

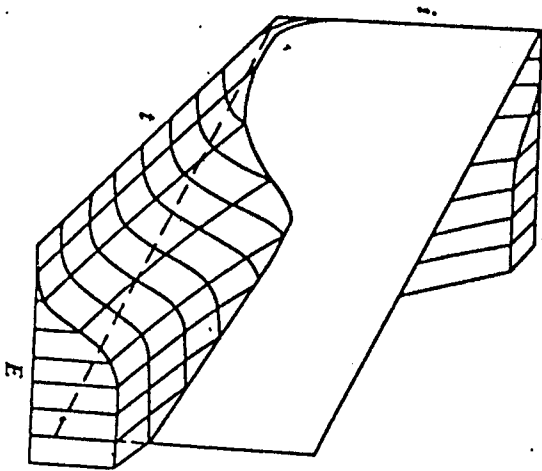
bağıntısına göre potansiyel zamanla lineer değiştiği için I ile t'nin ölçülmesine eşdeğerdir. Bu metodu pek çok araştırmacı lineer tarama voltametresi [Linear Sweep Voltametry (L.S.V.)] olarak adlandırır. Bu teknikte elde edilen I-E eğrileri ile sabit potansiyelde elde edilen I-t eğrileri arasındaki ilişki Şekil 1-a,b'de gösterilmiştir.



tipinde basit bir sistem için uygulanan ramp dalgaya karşılık sistemin cevabı şu şekildedir: Potansiyel taramasına sistemin denge potansiyeli E^0 'dan daha negatif



(a)



(b)

Şekil 1. a)- Nernst tipi reaksiyon için, i-t-E yüzey
diyaqramının gösterilişi; b)- Bu yüzeylerdeki
lineer potansiyel taraması

potansiyelden başlanırsa bir süre "nonfaradaik" denilen sistemin direncini yenmek ve elektriksel çift tabakayı yüklemek üzere az bir akım geçer. Elektrot potansiyeli E^0 değerine yaklaşırsa indirgenme başlar ve akım yükselir. "O" nun konsantrasyonu düşer. Potansiyel, E^0 'değerini geçince "O" nun yüzeydeki konsantrasyonu sıfıra yaklaşır. "O" nun yüzeye transfer hızı maksimum olur. Yüzeyde "O" azaldıkça yüzeye yeniden difüzenir. Yüzeye difüzyon hızı, potansiyelin artmasıyla reaksiyon hızının artısını karşılayamadığı anda akım azalır ve I-E eğrisinde maksimum belirir. Elektrot civarındaki konsantrasyon profili Şekil 2-a,b,c'de gösterildiği biçimdedir.

Potansiyel tarama yönü ters çevrildiği anda (E_λ) yüzeyde büyük konsantrasyonda oksitlenebilecek "R" vardır. Potansiyel, E^0 e yaklaşıp bu değeri aştığında yüzeydeki elektrokimyasal denge "R"nin lehine çevrilir. "R" tekrar oksitlenir. Anodik akım geçmeye başlar. Ters yöndeki akımın şekli yukarıda anlatılan nedenle ileri taramadaki sekle benzer. Bu uygulamaya dönüşümlü voltametri tekniği denir (12). Şekil 3-a,b'de üçgen potansiyel dalgası ve dönüşümlü voltaqram grafikleri gösterilmiştir.

1.1.1. Tersinir Sistemlerde Elde Edilen Eğriler

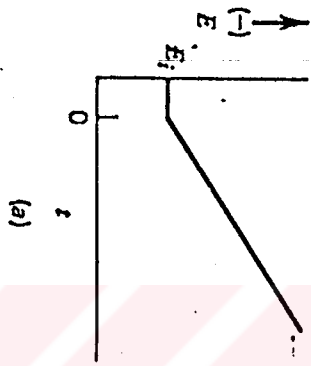
(1.2) tipindeki elektrokimyasal bir reaksiyon için "O" ve "R" nin yüzey konsantrasyonları $C_O(0,t)$ ve $C_R(0,t)$ 'ye bağlı olarak Nernst ifadesi

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = f(t) = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_t - E^0)\right] \quad (1.3)$$

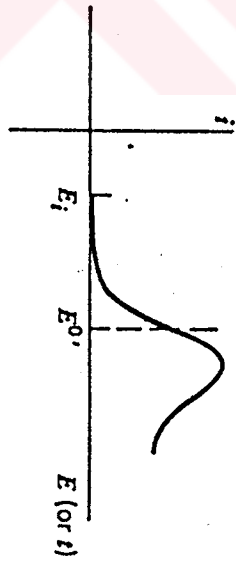
şeklinde yazılabilir.

$$E_t = E_i - vt$$

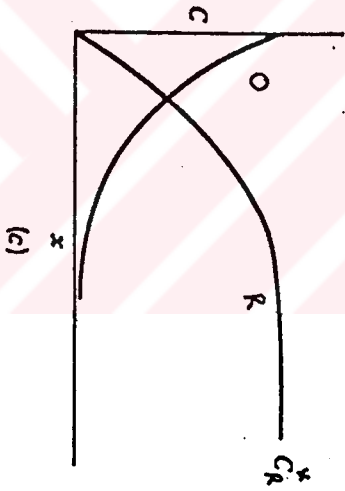
yerine,



(a)

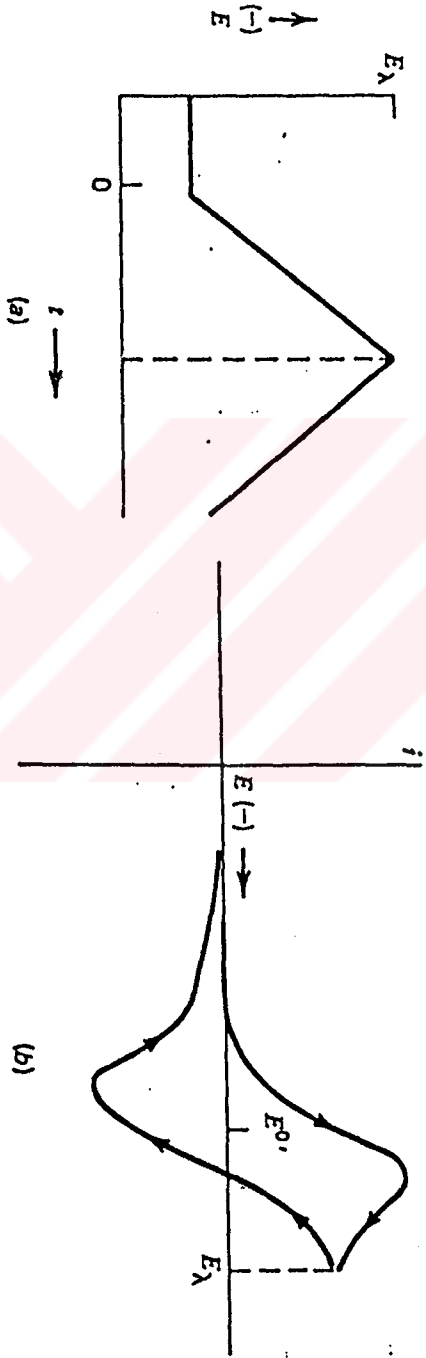


(b)



(c)

Sekil 2. a)- Lineer potansiyel taraması veya E_i 'de bas-
layan ramp dalga; b)- i-E eğrisi; c)- "O" ve
"R"nin E_p 'ye ulaşmadan önceki konsantrasyon
profilii



Şekil 3. a)- Üçgen dalga ve dönüşümlü potansiyel tarama dalgası; b)- Elde edilen i - E eğrisi

$$i = nFAD_o \left(\frac{dC_o}{dx} \right)_{x=0} \quad (1.4)$$

yazılır ve

$$\frac{dC_o}{dt} = D_o \frac{d^2C_o}{dx^2} \quad (1.5)$$

bağıntıları birlikte çözülürse;

$$I = nFAC_o^0 \left(\pi D_o \frac{nF}{RT} v \right)^{1/2} \chi \left(\frac{nF}{RT} vt \right) \quad (1.6)$$

elde edilir. I-E eğrisinin maksimumdaki i_p ve E_p değeri:

$$i_p = 0.4463 nFAC_o^0 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_o^{1/2} \quad (1.7)$$

$$E_p - E_{1/2} = -1.109 (RT/nF) \quad (1.8)$$

şeklindedir. E_p maksimumdaki potansiyel, $E_{1/2}$ polografideki yarı dalgaya potansiyelidir. X akım fonksiyonunun $n(E - E_{1/2})$ 'nin fonksiyonu olarak değişimi Şekil 4'de gösterilmiştir.

$$E_p - E_{1/2} = -1.109 (RT/nF) = -28.5/n \quad (25^\circ C) \quad (1.9)$$

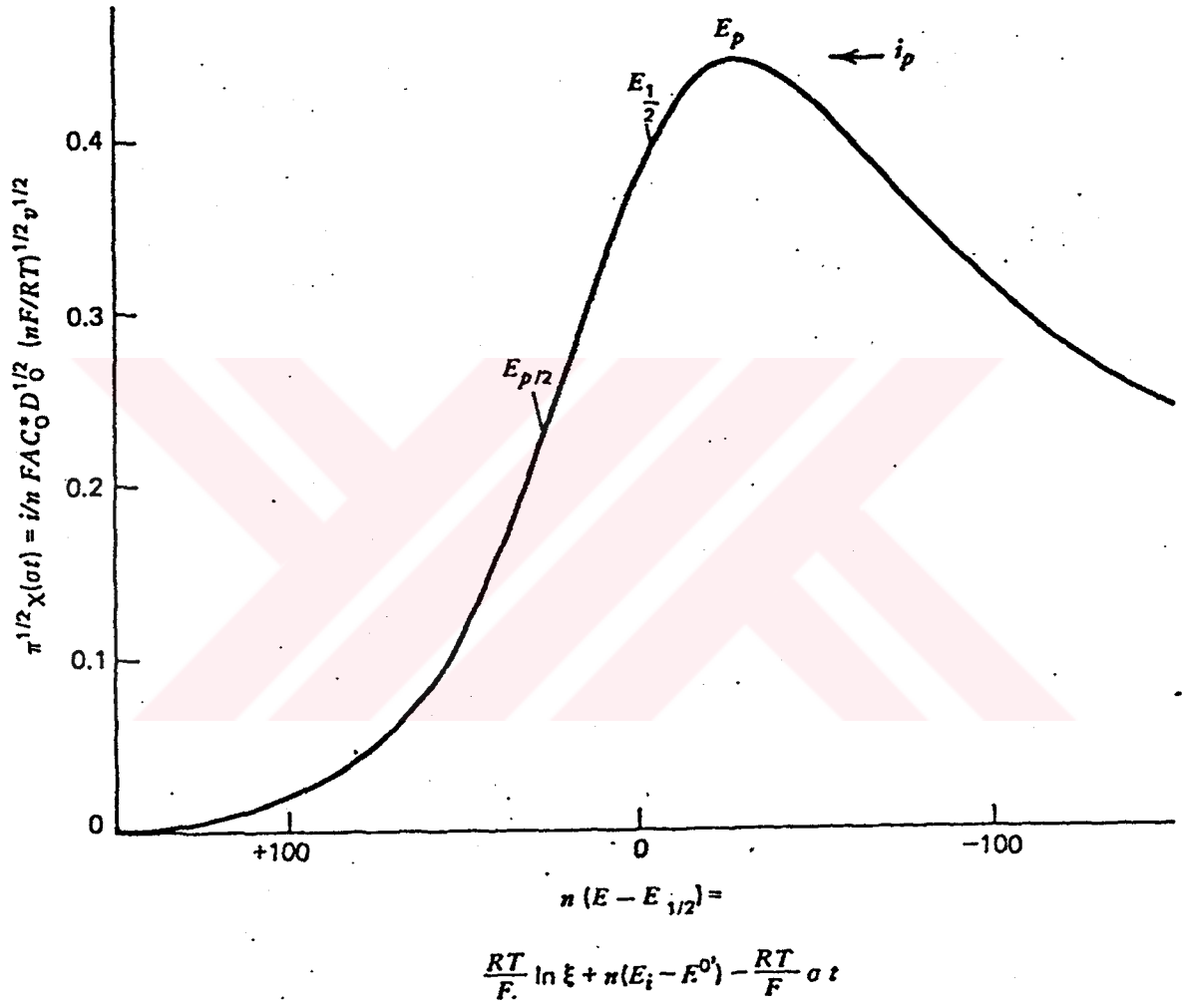
$E_{p/2}$, $i_{p/2}$ 'deki potansiyeldir. E_p 'nin ölçülemediği durumlarda kullanılır. E_p , $E_{p/2}$, $E_{1/2}$ arasındaki bağıntı

$$\begin{aligned} E_{p/2} &= E_{1/2} + 1.09 RT/nF \\ &= E_{1/2} + 2.80/nF \quad (25^\circ C) \end{aligned} \quad (1.10)$$

şeklindedir. $E_{1/2}$ polografik dalga potansiyeli E_p ve $E_{p/2}$ arasında ortada bir değerdir. Şekil 4 aynı zamanda tersinirlik kriteridir.

$$\begin{aligned} (E_p - E_{p/2}) &= 2.2 RT/nF \\ &= 56.5/n \quad (25^\circ C) \end{aligned} \quad (1.11)$$

Bu teknikle ayrıca irreversibl, yarı reversibl, "O" n bir başka kimyasal reaksiyonla meydana geldiği (C.E.) veya "R" nin bir kimyasal reaksiyonla harcandığı



Şekil 4. Lineer potansiyel taraması ile elde edilen voltamogram

(E.C.) veya (E.C.E.) türü reaksiyonlar incelenebilir. Bu teknik yüzeyde adsorbe olarak oluşan filmlerin incelenmesinde başarıyla kullanılmaktadır (12).

1.1.2 Elektroaktif Maddenin Adsorpsiyonun Sistemin I-E Eğrisine Etkisi

O +ne ---> R tipinde bir reaksiyonda "O" veya "R" nin adsorpsiyonun I-E eğrisine etkisi çok fazladır. Böyle problemlerin incelenmesi "O" ve "R" nin adsorbe olmadığı hale göre daha karmaşıktır. Çünkü uygun adsorpsiyon izotermelerinin seçilmesi gerekir. Ayrıca;

a) Elektrokimyasal ölçmeye baslarken yüzeyin hangi ölçüde kaplandığı;

b) Adsorplanan reaktanta, çözeltideki reaktanta elektron transfer hızı oranı hakkında bazı kabuller yapmak gerekir (12).

1.1.3. Sadece Adsorbe "O" ve "R" nin Elektroaktif Olması Durumunda Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Incelenmesi

Bu konuda su kabuller yapılır: Tarama hızı çok büyüktür. "O" nun yüzeye difüzlenme reaksiyonu ihmal edilir ve adsorpsiyon son derece kuvvetlidir. Çözeltideki konsantrasyon çok küçük olmasına rağmen yüzeyde adsorbe "O" oluşabilir ve çözeltideki "O" nun reaksiyonu ihmal edilir. Adsorpsiyon miktarı potansiyelden bağımsızdır. Langmuir adsorpsiyon koşullarında Nernst tipi reaksiyon için çıkarılan bağıntı;

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \cdot v A r_o^* \quad (1.12)$$

seklindedir. Burada r_o^* = Birim yüzeyde adsorbe olan "O" nun mol sayısıdır.

indirgenme dalgasının altındaki alan, artık akım için düzeltme yapıldıktan sonra "O" nun indirgenmesi

için geçen yükü gösterir. Yani: $nFAr^*_0$ dır. Anodik dalga, katodik dalganın ayna görüntüsüne sahiptir. Şekil-5 Langmuir koşullarında:

$$E_{pa}=E_{pc} \quad (1.13)$$

seklindedir. Anodik ve katodik dalganın yarım tepe yükseklisindeki genişliği

$$\Delta E_{p1/2} = 3,03 \frac{RT}{nF} \quad (1.14)$$

$$\Delta E_{p1/2} = 90,6/n \quad (25^\circ C) \quad (1.15)$$

E_p ile E^0 arasındaki ilişki

$$E_p = E^0 - (RT/nF) \ln b_O/b_R \quad (1.16)$$

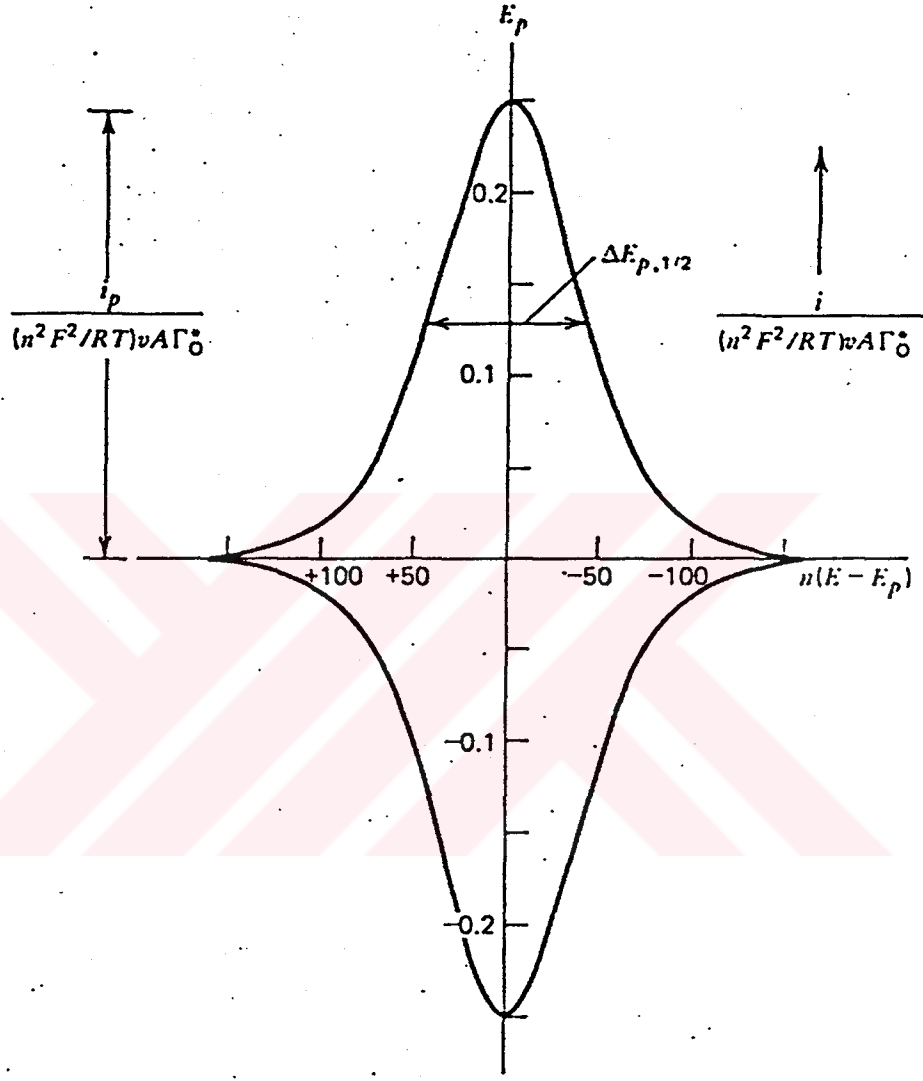
seklindedir. b_O = "O" için r ile çözelti konsantrasyonu arasındaki oran, b_R = "R" için r ile çözelti konsantrasyonu arasındaki orandır.

Daha kuvvetle adsorplanırsa $b_O > b_R$ dalga adsorpsiyon yokken ki hale göre daha negatife kayar. Bu haldeki dalgaya "postwave" denir. "R" daha kuvvetle adsorplanıyorsa $b_R > b_O$ E_p E^0 den daha pozitiftir. Bu haldeki dalgaya "prewave" denir (12).

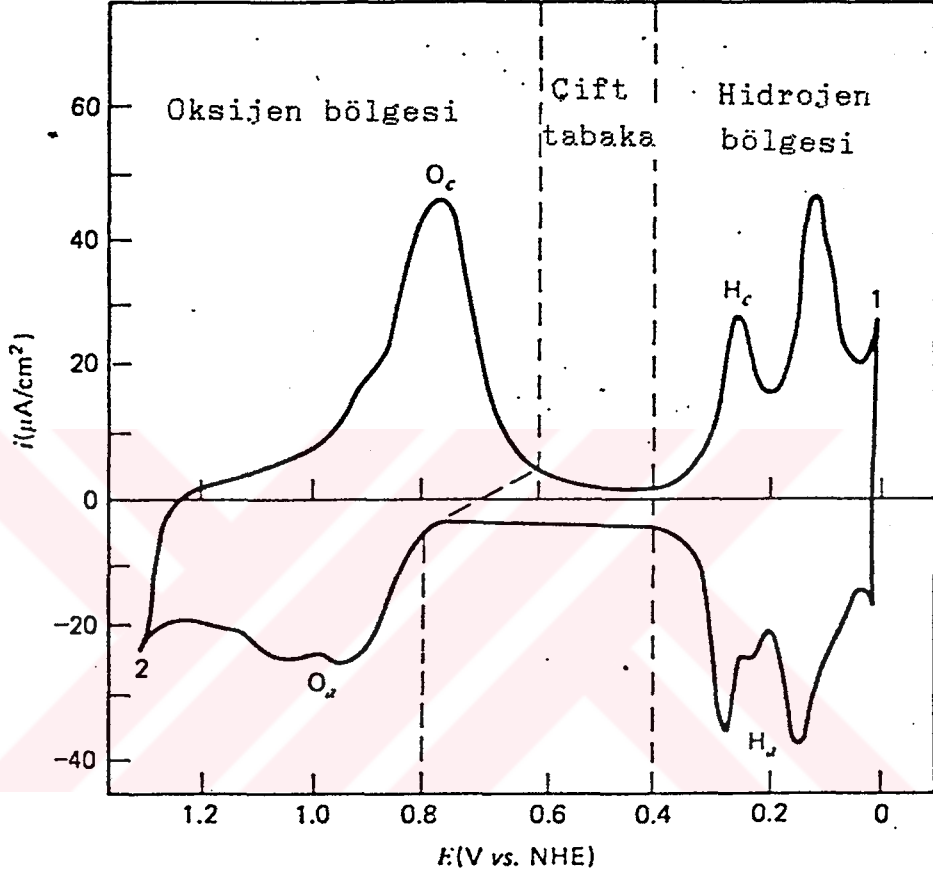
1.1.4. Katı Elektrotlar Üzerinde Adsorbe Maddelerin incelenmesi

Bu tür adsorpsiyonlar teknolojik olarak çok önemli olduğu için sayısız araştırmalara konu olmuştur. Örneğin: Platin elektrotla 0.5 N H_2SO_4 için de adsorbe hidrojen ve adsorbe oksijen oluşumuna ve indirgenmesine ait akım-potansiyel eğrisi Şekil 6'da gösterilmiştir (12).

Adsorbe hidrojen ve adsorbe oksijen tepeleri altındaki alan yüzeyde tek tabaka hidrojen ve oksijen oluşumuna ait yükle orantılıdır. Buradan elektrodun gerçek alanı bulunup, pürüzlülük faktörü belirlenir. Platin yüzeyinde adsorbe olan pek çok maddenin platin



Şekil 5. Adsorbe "O"nın indirgenmesi reaksiyonunda dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen eğri



Şekil 6. 0,5 M H_2SO_4 içinde levha Pt elektrotla dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilmiş i - E eğrisi. H_c adsorbe hidrojen tabakası oluşumunu, O_a adsorbe oksijen tabakası oluşumunu, O_c bu tabakanın indirgenmesini gösterir. 1 noktasında hidrojen, 2 noktasında oksijen çıkışı olur

yüzeyinde oksidasyonunu önler. Dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen eğrilerin altındaki alan ölçme sırasında geçen elektrik yükü miktarı ile orantılıdır. Çünkü:

$$dq = i dt \quad . \quad q = \int_{t_1}^{t_2} i dt \quad (1.17)$$

$$E = E_1 \pm vt \quad \frac{dE}{dt} = \pm v \quad (1.18)$$

esitlikte dt yerine (dE/v) yazılırsa

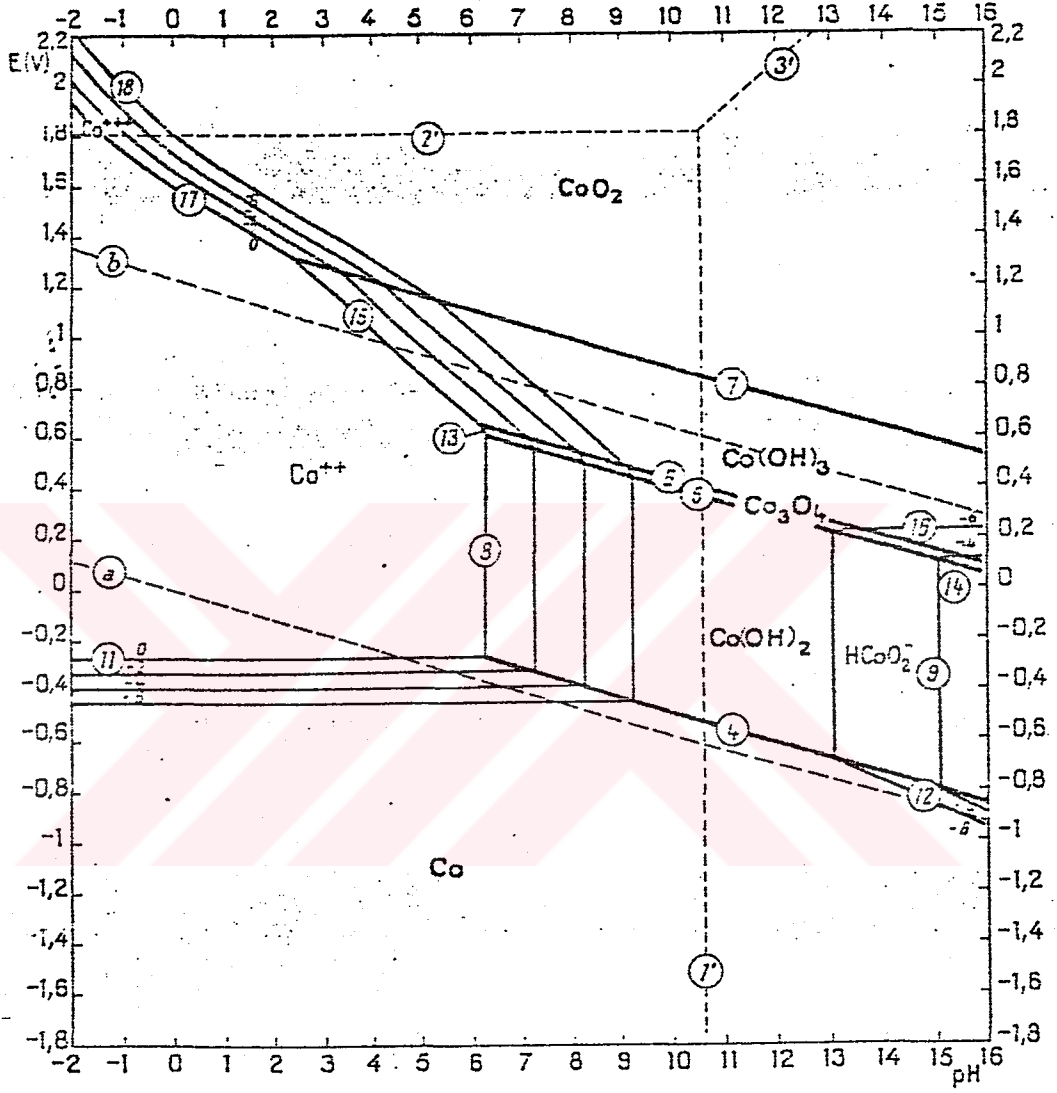
$$q = \int_{E_1}^{E_2} i \frac{dE}{v} = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} i dE \quad (1.19)$$

elde edilir. I-E'nin integrali q elektrik yükünü verir.

1.2 Kobalt ve Bileşiklerinin Termodinamik Kararlılığı

Kobalt, kobalt oksit ve hidroksitlerinin termodinamik kararlılık bölgeleri Şekil 7'de gösterilmiştir.

Şekile göre; kobalt metalinin sulu ortamdaki kararlılık bölgesi çok dardır. Bu nedenle soy metal özelliğini dar bir potansiyel-pH aralığında gösterir. Pek çok özellikleri nikel benzer. Demirden daha soydur. Kobalt, nikel ve soy metallerde olduğu gibi hidrojenle nötral tuz çözeltilerinden metalik halde elde edilir. Tabiatla kobalt metali olarak bulunusu nadirdir. Ekseriya sülfür, arsenür, antimonit, arsenat, ve oksit halinde bulunur. Kompleksleştirici içermeyen sulu ortamlarda kobaltın korozyon direnci pH'a ve oksitleyici maddeye bağlıdır. Oksitleyici içeren alkali ortamlarda ve asitler içinde siddetle korozyona uğrar. Oksitleyici içermeyen nötral veya alkali ortamda korozyona uğramaz. Hafif alkali oksitleyici ortamlarda bir oksit tabakası ile kaplanır. Asit veya nötral çözeltide kobaltın po-



Şekil 7. 25 °C'de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı

tansiyeli -0,5 V yapılırsa katodik koruma sağlanabilir(13).

1.2.1 Oksit ve Hidroksitlerinin Kararlılığı

a) Katodik olarak çöktürülen mavi kobalt hidroksit: 0,1 N kobalt(II)nitrat çözeltisi 0,5-1 mA/cm² akım yoğunluğunda platin veya nikel elektrotla elektrolizle katotda çöker. Bu yapının elektron mikroskopi ile incelenmesi hegzagonal şekilli kristallerin gelişigüzel yığılması ile oluşmuş agregatlar halinde olduğunu gösterir. Agregatların çapı 3000 Å° dır. Kalınlığının 100 Å° civarında olabileceği bulunmuştur (14,15).

b) Siyah kobaltik hidroksit CoOOH; Co(OH)₂'nin oksidasyonu ile oluşur. KOH içinde kobalt(II)hidroksidin anodik oksidasyonu ile iki farklı şekli elde edilmektedir. Kobaltoksi hidroksit(I) mavi kobalt hidroksite benzer. X-ışınları difraksiyonu deseni ile bu yapının rombohedral hücrelerden oluştuğunu göstermiştir. Kobaltoksi hidroksit(II) nin yapısı belirlenememiştir. X-ışınları difraksiyonu deseni tetragonal sisteme uyduğu gibi hegzagonal sisteme uyacak şekildedir. Bu fazların kimyasal bileşimi % 55,2 Co, %15 iki değerli oksijen, % 7,6 aktif oksijen ve % 17,4 sudur. KOH içinde hazırlanırsa % 3-5 K'da bulunur. β NiOOH yapısına benzeyen CoOOH 'e β CoOOH denir.

c) Co(OH)₂'nin havada oksidasyonu ile elde edilen kobalt hidroksit: Bu hidroksit, mavi katodik Co(OH)₂ tabakası 1 N potasyum hidroksit içerisinde oda sıcaklığında bekletilirse oluşur. Katının rengi mavi-beyaz-pembe -kahverengi sırasında değişirken, potansiyel 0,070 V'da (n.h.e) sabit kalır. Sonuçta ele geçen ürün CoO_{1,5} yapısındadır. Elektron-optik görünümü CoOOH ve Co(OH)₂'e benzer. Hekzagonal birim hücreye sahiptir.

d) Co(OH)₂ → β CoOOH dönüşümü: Mavi kobalt hidroksit anodik olarak yüklenirse yapıda β CoOOH miktarı artarken; Co(OH)₂'nin azaldığı X ışınları difraksiyonu

ile anlaşılmıştır. Bu işlem sırasında yükleme eğrisinde plato bölgesi gözlenir. Bu yapıda anodik yükleme sırasında aktif oksijen miktarı artabilir. Sonuçta $\text{CoO}_{1,65}$ stokiyometrik oranına ulaşır.

e) Co(OH)_2 , yapısının CoHO_2 yapısına dönüşümü: Co(OH)_2 'nin KOH 'daki çözeltisinde hava oksijeni ile oksidasyonu olur. Bu işlem iki basamaklıdır. Önce Ni(OH)_2 yapısına çok benzeyen bir ara hal meydana gelir. Buna literatürde kırmızı Co(OH)_2 denilmektedir. Yapı itibariyle katodik Co(OH)_2 'den farklıdır. M KOH içinde bu yapı kararsız olup, oda sıcaklığında çok yavaş olarak CoHO_2 yapısına oksitlenir. β CoOOH ve CoHO_2 yapılarının fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır. CoHO_2 çok küçük öz iletkenliği (10^{-6} mho/cm) sahipken, CoOOH $50 \cdot 10^{-1}$ mho/cm daha yüksek bir öz iletkenliğe sahiptir. Literatürde bu değişik yapıllı oksitlerle ilgili fazla termodinamik bilgi yoktur.

Demir, kobalt ve nikelin benzer yapıllı oksitleri için hesaplanan ve anodik yük eğrilerinden gözlenen potansiyeller Tablo 1'de verilmistir.

Reaksiyon	E°	Gözlenen Anodik plato
$2\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Hg} \rightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{HgO}$	+0,55	+0,43
$2\text{CoOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Hg} \rightarrow 2\text{Co(OH)}_2 + \text{HgO}$	0,028	0,15
$2\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Hg} \rightarrow 2\text{Fe(OH)}_2 + \text{HgO}$	-0,66	-0,53

Tablo 1. Demir, kobalt ve nikelin benzer yapıllı oksitleri için hesaplanan ve anodik yük eğrilerinden gözlenen potansiyeller.

f) CoO_2 peroksidi (veya bunun hidratı $\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), Co(OH)_2 'nin aşırı oksitleyici madde muamelesi ile oluşur. Çok dayanıksız olup, su ile Co(OH)_3 vererek parçalanır ve oksijen çıkışı olur. Alkali çözelti-

de anodik oksidasyon ile kısmen CoO_2 meydana gelebilir.

Co(OH)_2 , Co^{+2} 'nin alkali ile muamelesinde çöker. Molar Co^{+2} iyonu çözeltisinde çökme $\text{pH} = 6,3$ 'de, 10^{-6} M Co^{+2} çözeltisinde $\text{pH} = 9,3$ 'de olur. $10,6$ 'dan büyük pH 'larda Co(OH)_2 dikobaltit iyonu HCoO_2^- halinde çözülür. Co^{+2} iyonu çok asitli ortamlarda $1,81$ V civarında Co^{+3} haline yükseltgenir. Co^{+2} , flor ve ozonla da Co^{+3} 'e yükseltgenebilir. Co^{+3} tuzları dayanıksızdır. Fakat Co^{+3} kompleksleri oldukça stabil bileşiklerdir (6).

1.3. Demir, Kobalt ve Nikelin Pasifleşme Kinetiği

Galvanostatik ölçme metodlarında seyreltik asit çözeltiğinde demir grubu metalleri belli bir i_p akım yoğunluğu değerine çıkılmadıkça pasifleşmenin olmadığını bu i_p değerinde hızlı bir potansiyel sıçraması ile pasifleşmenin olduğunu gösterir.

Potansiyostatik devre kullanılırsa; pasifleşme akımı i_p 'ye ulaşıncaya kadar akımda artma daha sonra da azalma görülür. Çok küçük bir pasiflik akımı geçer. Bu bölgede akım potansiyele bağlı olmaz. Uygun bir potansiyelde yeni bir olay başlarsa akımda tekrar yükselme başlar. Bu davranış bütün pasifleşebilen metaller için karakteristiktir. Anodik akım,

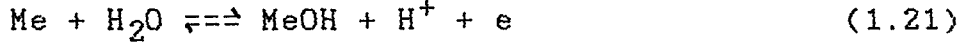
$$i_a = f(E) \quad ; \quad i_t = f(E) \quad (1.20)$$

olup, ayrıca çözelti konsantrasyonuna, pH ve anyon konsantrasyonuna ve tipine bağlıdır (13).

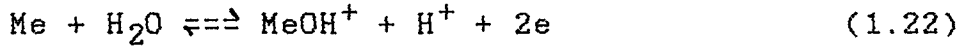
1.3.1. Aktif Çözünme

Yoğun çalışma yapılmasına rağmen demir, kobalt ve nikelin aktif çözünme mekanizması anlaşılamamıştır. Anyonlar, bilhassa halojenür iyonları, metalin yüzey yapısı, oksitsiz yüzeyin çözünmesini gösteren akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerine etki ederler. Pasifleşme reaksiyonu için tam doğru bir mekanizma henüz verilememiştir. Bu üç metalin pasifleşme potansiyelinin pH 'a

bağıllığı hidroksit iyonlarının aktif çözünme mekanizmasına etkisi olduğunu gösterir. Ortamda nötral tuz varken aktif çözünme akımı i_a 'nın hidrojen iyonları aktifliğine bağlı olması su ve metal yüzeyi arasındaki

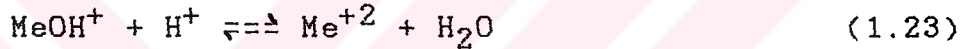


veya



reaksiyonları ile açıklanır.

Hidrojen iyonları veya MeOH oluşumu anodik çözünme reaksiyonunu katalizlemektedir. Demir, kobalt ve nikel ile Tafel eğimlerinin az çok değişmesi metallerde farklı mekanizmaların olduğunu gösterir. Fakat hidratize metal iyonlarının



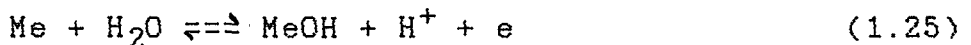
reaksiyonu ile oluştuğu genel olarak kabul edilir (13).

1.3.2. Pasifleşme

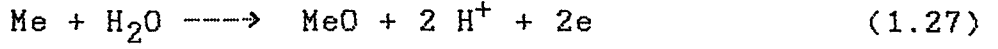
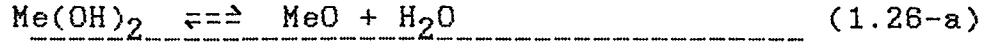
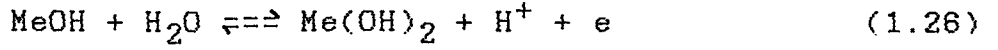
Aktif çözünme sırasında pH'a bağlı belli bir potansiyelde voltaj artmasına rağmen akım keskin bir düşüş gösteriyor, aktif çözünme inhibe ediliyorsa bu inhibisyonun sorumlu yeni bir işlem veya inhibitör oluşturan yeni bir işlem sorumludur. Pasifleşme potansiyeli

$$E_p = k - 0,059 \text{ pH} \quad (1.24)$$

ifadesi ile verilebilir. Yani; pasifleşme hidrojen iyonu konsantrasyonu büyüdükçe daha yüksek polarizasyon ister. Böylece hidrojen iyonu pasifleşmeyi inhibe eder. Bu makul bir yaklaşımdır. Bu nedenle pasifleşme için ilk basamak



şeklinde önerilir. Daha sonra inhibitör veya pasifleşme tabakası olur.



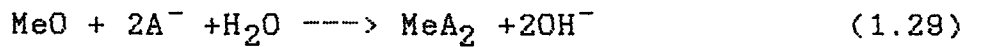
Organik inhibitörler yüzeyi tek tabaka veya daha az kapladığı zaman çözünmeyi oldukça azaltırlar. Tek tabaka Me(OH)_2 veya MeO oluşumu organik inhibitörlerin yaptığı pasifleşmeyi yapabilir. (1.21) ve (1.22) reaksiyonuna göre aktif çözünme ve (1.27) reaksiyonu ile pasifleşme arasındaki fark yani; çözünmede MeOH^+ oluşumu ve Me^{+2} 'ye hızlı dönüşümü (1.23) reaksiyonu ve pasifleşmede bir hidroksidin ilavesi, artı ikinci bir hidroksidin hızlı ilavesi [(1.26) ve (1.27) reaksiyonları] arasındaki fark pasifleşme hızını belirler (13).

1.3.3 Tekrar Aktifleşme

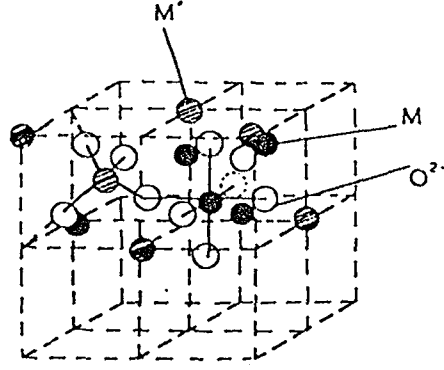
Anodik polarizasyonla elektronların uzaklaşması sonucunda oluşan pasifleşme, hidrojen iyonlarının aktifliğinin artması ile inhibe olur. Bu gerçek pasifleşme potansiyelinin pH'a bağıllılığının anlaşılmasına yardımcı olur. Diğer yandan hidrojen iyonları pasif tabakayı potansiyelden bağımsız olarak kimyasal yoldan



şeklinde çözer. Bu şekilde metal tekrar aktive olur. Pasifleşme işlemine anyonların spesifik etkisi ise şöyle açıklanır: Spesifik adsorbe anyonlar kemisorbe oksijen ile



reaksiyonuna göre yer değiştirirler. Bu reaksiyonu hidrojen iyonları, hidroksil iyonlarını harcayarak hızlandırırlar. Anyonlar, çözünen bir tuz oluşursa tekrar aktifleşme (1.29) reaksiyonu ile olur. Pasifleşme ve aktifleşme birbirine karşı birlikte yürüyen reaksiyonlardır (13).



Şekil 8. Spinellerin kristal örgüsü

1.4. Spinel Tipi Oksitler

1.4.1. Spinel Tipi Oksitlerin Bileşimi

$MM'O_4$ bileşimine sahip ikili oksit sistemlerine spinel denir. Şekil 8'de spinel kristalin yapısı gösterilmiştir. O^{2-} anyonları en sık yüzey merkezli kübik istiflenme gösterirler. M ve M' katyonları boşluklara girmişlerdir. Her spinel birim hücresi 8 $MM'O_4$ birim formülünden oluşmuştur. O^{2-} ile işgal edilmiş yerlere 32-c yeri denir. Bütün birim hücrede 64 tetrahedral, 32 oktahedral boşluk vardır. İki ve üç değerle katyonlar sekiz tetrahedral (8-a) ve onaltı oktahedral (16-d) yerlerine yerleşirler. Birim hücre boyu teorik olarak 0,8 nm, deneyle bulunan 0,8-0,89 nm arasında değişir. Spineller normal, inverted (ters) ve ara (intermediate) olmak üzere üç sınıfa ayrılır.

a) Normal spinellerde ($MM'O_4$) sekiz M katyonu 8-a, onaltı M' katyonu 16-d durumundadır. Normal spinellere örnekler: MgV_2O_4 , ZnV_2O_4 ve Co_3O_4 'dır.

b) $[M'(MM'O_4)]$ yapısına ters spinel yapısı denir. sekiz M' katyonu 8-a durumundadır. Kalan sekiz M' ve sekiz M katyonu 16-d yerini istatistik bir dağılımla gelişigüzel doldururlar. Ferritler, titanatlar, mangan oksalat ve nikel oksalatlar bu gruba örnektir.

c) Ara spinel formülü $M'(1-x)M_x[M'(1-x)M'(1+x)O_4]$ 'dır. M ve M' katyonları 8-a ve 16-d durumunda gelişigüzel dağılmıştır. Formüllerdeki x değeri spinel inver-siyonun bir ölçüsüdür. Bu parametrenin bulunması zordur. Katyonun değerliğine göre spineller: $M_{0.5}^I M_{2.5}^{II} O_4$, $M_{1.33}^I M_{1.67}^{IV} O_4$, $M_2^I M^{VI} O_4$, $M^{II} M_2^{III} O_4$, $M_2^{II} M^{IV} O_4$ yapısında olabilir.

Bununla birlikte üç değerli iyon ve örgüde boş yerlere sahip spineller vardır (γ -Fe₂O₃ ve γ -Al₂O₃ gi-bi). Formülleri $M_{2.67}^{III}$ şeklinde gösterilir. □ boş yerleri göstermektedir.

Bütün spinellerin karakteristik özelliği olarak örgüde kristalografik olarak esdeğer olan yerler değişik değerli katyonlarla işgal edilmiştir ve bu yerler ara-sındaki elektronik geçişler çok az bir enerji ile olur. Oksit ve yarı oksit iletken sistemlerin belirlenebilen en önemli parametreleri elektriksel iletkenlik, elek-tronik iş fonksiyonu, akım taşıyıcıların miktarı, mobi-litesi ve yasak band aralığıdır. Yarı oksit sistemleri-nin en önemli parametresi elektriksel iletkenliktir. MnO, NiO, Co₂O₃ gibi basit oksitlerin elektriksel ilet-kenlikleri 10^{-6} - 10^{-4} $\Omega^{-1}cm^{-1}$ iken spinel tipi oksitle-rin biraz daha büyük, Co₃O₄ 10^{-4} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, NiCo₂O₄ 10^{-2} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, MnCo₂O₄ 10^{-3} $\Omega^{-1}cm^{-1}$, NiCo₂O₃ 0,6 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ 'dir.

Değişik değerliğin mevcut olduğu yapısal bozuk-luklar belirlenebilir. Kobaltitlerde fazla oksijen bu-lunması yapısal bozukluk sonucudur. Yapıdaki M⁺³'nin bir kısmı elektroiletkenlik zincirinin oluşmasıyla M⁺⁴'e dönüşür.

$$M^{+4} = M^{+3} + \square \quad (1.30)$$

Baska bir yapısal bozuklukta oktahedral durumdaki M⁺²'nin M⁺³'e dönüşümünde olur. Bu durumda elektro-iletkenlik zinciri

$$M^{+3} = M^{+2} + \square \quad (1.31)$$

şeklinde olur. Kuvvetli anodik polarizasyon bu yapıyı düzenli hale getirir. Elektroiletkenlik zinciri oksitin iç kısmı ve yüzey arasında delik ve elektronların hareketi için bir köprü oluşturur. Köprünün sonu elektroaktif yüzeydir ve burada bir elektrokimyasal reaksiyon olur. Tablo 2'de Ni-Co-O sistemlerinin elektrofiziksel ve kimyasal karakteristik değerleri verilmiştir (16).

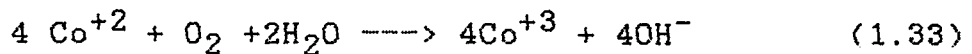
1.4.2 Spinellerin Kimyasal ve Elektrokimyasal Özellikleri

Basit oksitler (Co_2O_3 , NiO , MnO_2) ve bazı kompleks spinel tipi oksitler alkali ortamda nispeten dayanıklıdırlar. Daha yüksek sıcaklıklarda derisik alkali içinde karma oksitler: Co-Fe, Mg-Fe, Mg-Co, Cu-Co, Fe_2O_3 -Ni, Co_2O_3 -NiO, Co_2O_3 -MnO ve CoAl_2O_3 kimyaca stabildir. Asit çözeltilerinde bütün bu oksitler çözünür.

Co_3O_4 'nın düşük sıcaklıktaki stabilliği hakkında oldukça çalışılmıştır. KOH içinde Co_3O_4 'nın stabilliği IR spektrumu alınarak yapılmıştır. IR spektrumunda başlangıçta $\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_4$ ve $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ polihedral yapısının vibrasyon bandı elde edilirken ($570\text{--}670\text{ cm}^{-1}$), KOH ile uzun süre temas sonucunda 570 ve 670 cm^{-1} 'deki bandların intensitesi azalırken $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ 'de bir adsorpsiyon bandı belirir. Bu spinel yüzey tabakasının daha basit oksitlere Co ve Co_2O_3 'e parçalanması sonucudur. Bu parçalanma sıcaklığın yükselmesi ile artar. Ayrıca elektrolit içindeki kobalt iyonlarının artmasıyla yüzeydeki Co_3O_4 miktarının azaldığı bulunmuştur. Kobaltit spinellerinin bozunma reaksiyonu



şeklindedir. CoO derhal elektrolit içinde parçalanır. Moleküler O_2 varsa



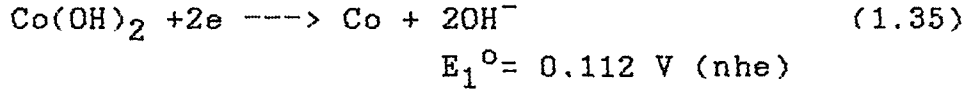
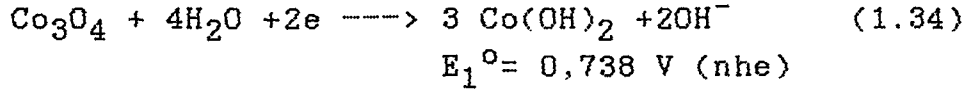
reaksiyonu gerçekleşir. Bu reaksiyon irreversibildir. Uç

Co muhtevası %	Elektriksel iletkenlik Ωcm^{-1}	Fermi Enerjisi (eV)	Delik Kon santrasyonu (cm^{-3})	Taşıyıcı mobilitesi $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	0,68 V'da μA Olarak Elek trokimyasal Aktiflik
0	$8 \cdot 10^{-5}$	0,044	$3 \cdot 10^{21}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	10
25	$3 \cdot 10^{-3}$	0,004	-	-	160
67	0,6	0,004	$9 \cdot 10^{21}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	300
82	0,2	0,007	$8 \cdot 10^{21}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	210
100	$2 \cdot 10^{-4}$	0,062	$9,5 \cdot 10^{20}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	260

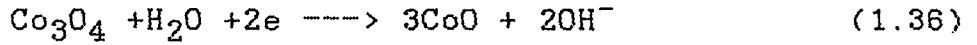
Tablo 2. Ni-Co-O sistemlerinin elektrofiziksel ve elektrokimyasal karakteristikleri

değerli kobalt, Co(OH)_3 halinde çöker. Co_3O_4 'nın çözünürlüğü N_2 atmosferi kullanarak inhibe edilebilir.

Elektrokimyasal polarizasyon koşulları oksit sistemlerinin stabilliği üzerine oldukça etkilidir. Termodinamik verilere göre reaksiyonlar



şeklindedir. ikinci reaksiyonun oluşma ihtimali çok az muhtemeldir. Co_3O_4 'nın indirgenmesi



şeklinde olması daha olasıdır.

Potansiyometrik ve spektral analiz Co_3O_4 yapısının $E = 0,9-0,0 \text{ V}$ aralığında basit bir bileşik oluşturarak parçalandığını göstermiştir. $0,8-0,7 \text{ V}$ aralığında Co(OH)_2 yüzeyde oluşur. Bu da daha negatif polarizasyonla yüzeyde daha az yapışık hale gelir. $E = 0,2-0,0 \text{ V}$ aralığında yüzeyde basit yapıli oksitler ve Co^{+2} iyonları vardır. Spinel yapısının yeterli stabillığe sahip olmaması onun bozuk örgülü yapısından kaynaklanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta hazırlanan veya anodik oksidasyonda stabilize edilen spineller daha düzenli yapıya sahiptir.

Co_3O_4 spinelinin stabilliği anodik oksidasyonla çok fazla artar. Örneğin: KOH içinde $0,0 \text{ V}$ 'da tutulan Co_3O_4 spinelinin bozunmadan kalan miktarı % 11 iken, eğer spinel $1,32 \text{ V}$ 'da ön oksitleme yapılırsa miktar % 76 olarak bulunmuştur. Ön oksitli Co_3O_4 'nın elektrokimyasal aktifliği az olmasına rağmen yüksek stabilliği nedeniyle sistemin çalışma ömrünü uzatmaktadır (16).

1.5 Kobalt ile Daha Önce Yapılmış Voltametrik Çalışmalar

Wakkad ve Hickling (17) kobalt anot üzerinde oluşan yapıları galvanostatik yöntemle incelemişler, potansiyel-zaman eğrilerindeki basamakları CoO , Co_2O_3 ve CoO_2 olarak açıklamışlardır. Genel olarak CoO 'nın ilk olarak oluştuğu ve yüzeyin bu düşük oksitle kısmen kaplanmasıdan sonra Co_2O_3 'nın CoO_2 'e oksitlendiğini önermişlerdir. Sıcak derişik alkali çözeltilerinde CoO 'nın sürekli çözünmesi ile kobaltit iyonlarının oluşabileceği de öne sürülmüştür. Kobalt anodun pasifleşmesi sırasında Co_2O_3 koruyucu bir tabaka oluşturmaktadır. Bu tabakanın kalınlığı mono molekülerdir ve oksijen çıkışının başlamasından önce CoO_2 oluşturmak üzere oksitlenir. Oksijen Çıkışından Önce Potansiyelin geçen elektrik miktarı ile değişimi incelenmiştir. Tablo-3 Hickling'in çalışmasından alınmıştır. Çeşitli çözeltilerde elde edilen eğrilerdeki basamak potansiyelleri, çeşitli kobalt oksitlerinin denge potansiyelleri ile birlikte verilmiştir. Yapılan hesaplarda oksijenin kobalta oranının 0,5; 1,4 ve 2,0 olduğu gösterilmiştir. Buradan birinci basamakta CoO 'nun oluştuğu ve bunun Co_2O_3 'e kadar oksitlendiğini öne sürmektedirler. Burada oluşan Co_2O_3 oksijen çıkışından önce CoO_2 haline oksitlenmektedir. ikinci ve üçüncü basamağın sınırları $\text{pH} = 9-14$ olan tüm çözeltiler için neredeyse aynı olması ve bu çözeltiler içinde kobaltın pasifleşmesinin Co_2O_3 oluşumuna-ki bu da CoO_2 haline dönüşmekte- borçludur. $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CoO}_2$ 'nin potansiyeli 1 M NaOH 'de 0,58 V'dır. Daha fazla bilgi edinmek için 2 cm^2 alanlı kobalt elektrot 0,04 amper'de beş dakika süre ile polarize edilmiş ve akım kesildikten sonra elektrot potansiyeli kalomel elektroda karşı ValveVoltametrosinden ölçüldüğünde 1,1 V bulunmuştur. Polarize edilmiş kobalt anodun potansiyeli 0,6 V'a kadar hemen düşmüş, 0,59 V'da bir süre sabit kalmış ve bir saatin üzerindeki bir sürede $\text{CoO}/\text{Co}_2\text{O}_3$ potansiyel değerine

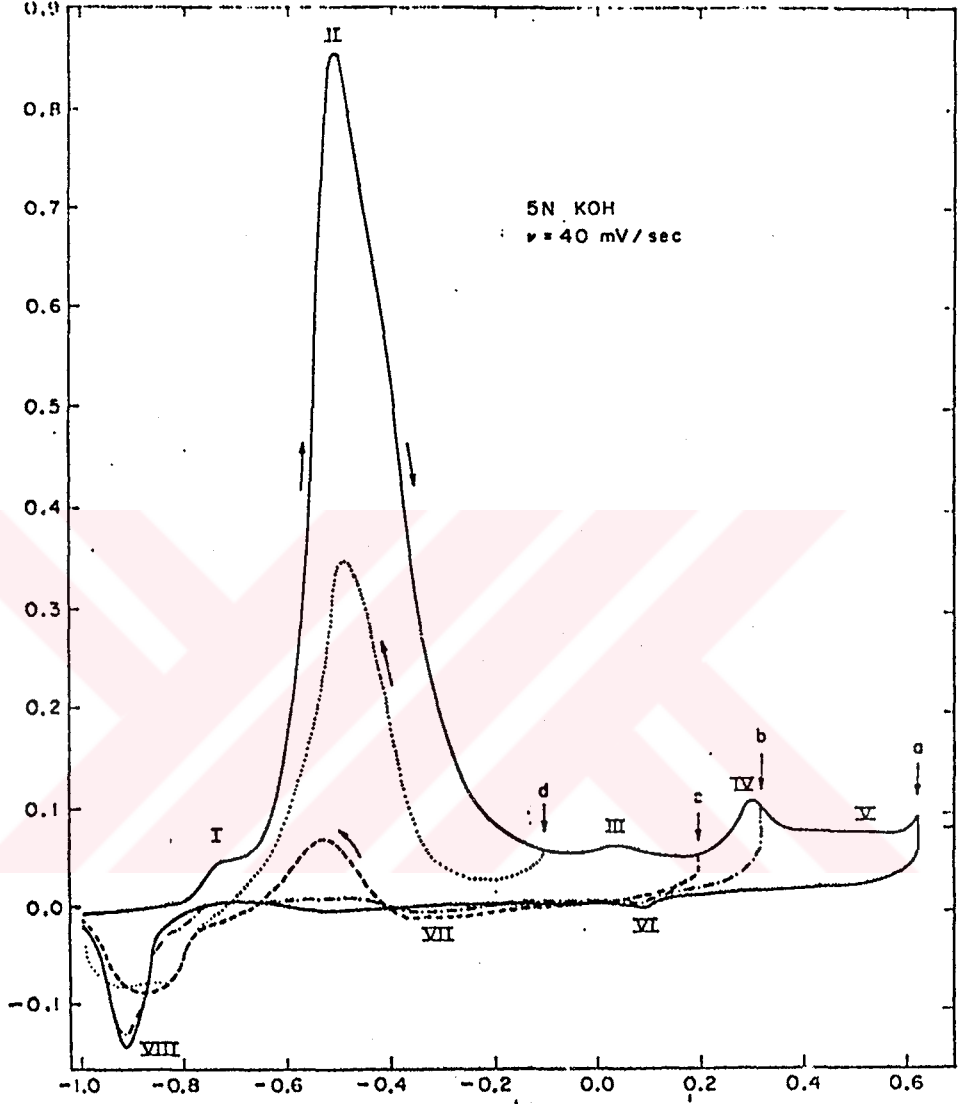
Elektrolit	pH	Başlama Potansiyeli			Denge potansiyeli			
		1	2	3	Co Co(OH) ₂	Co(OH) ₂ Co(OH) ₃	Co(OH) ₃ CoO ₂	
N NaOH	14	-0,70	+0,20	+0,58	-0,73	+0,20	+0,70	
0,1N NaOH	13	-0,65	+0,23	+0,65	-0,67	+0,26	+0,76	
N Na ₂ CO ₃	12	-0,60	+0,32	+0,75	-0,61	+0,32	+0,82	
0,1M Na ₂ B ₄ O ₇	9,2	-0,45	+0,50	+0,90	-0,45	+0,47	+0,97	

Tablo 3. Kobalt oksitlerinin değişik çözeltilerde elde edilen eğrilerdeki başlama ve denge potansiyelleri

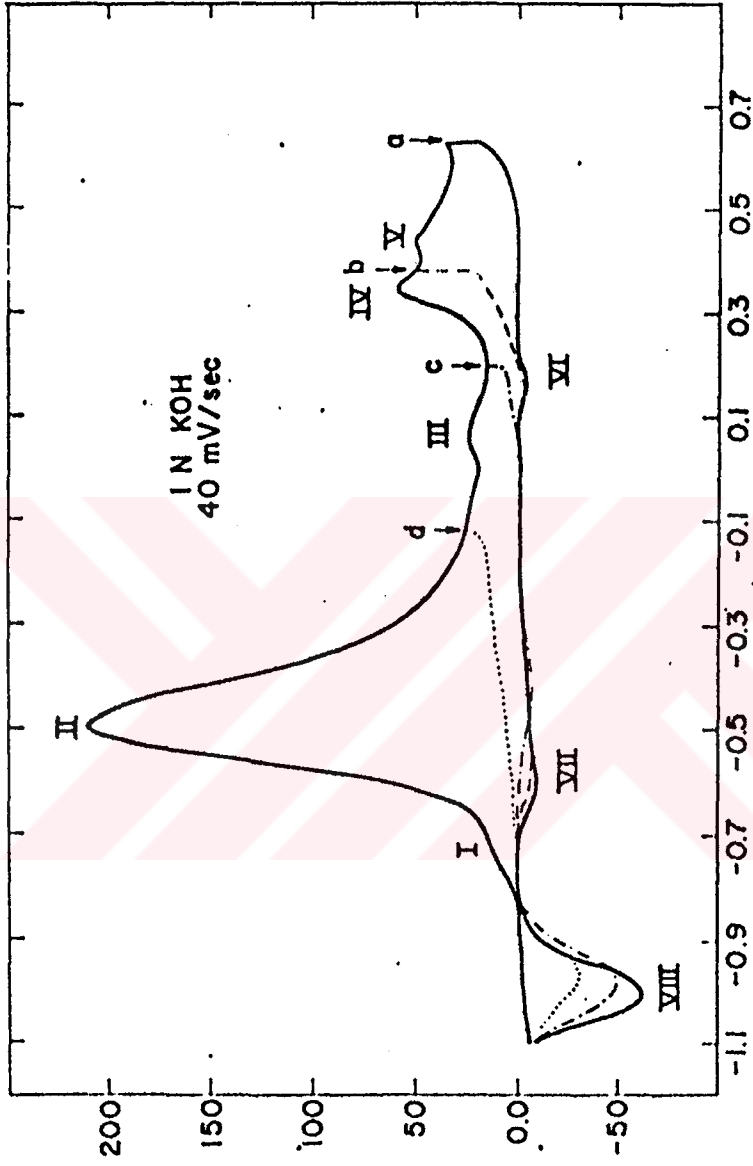
kadar yavaşça azalmıştır. Bu deney CoO_2 için önerilmiş potansiyeli vermekte ve oluşan oksidin kararsız olduğunu göstermektedir.

R.D. Cowling -Riddiford (3) kobaltın NaOH çözeltilerindeki anodik polarizasyonunu galvanostatik ve potansiyostatik yöntemle incelemişlerdir. Oksidasyon sadece iki aralıkta gözlenmiştir. Bu aralıkların Co/Co(OH)_2 ve $\text{Co(OH)}_2/\text{Co(OH)}_3$ 'e karşılık geldiği önerilmiştir. 1 M ve 0,1 M NaOH çözeltilerinde pasif bölge potansiyellerinin tekrarlanabilirliği çok iyidir. Bu çözeltilerde kobaltın Flade potansiyeli olarak bu bölgenin potansiyeli (- 0,595 ve -0,535 V) alınmıştır. Denge potansiyel-pH diyagramında (6) pH =14'de CoO ve Co(OH)_2 oluşum potansiyelleri -0,595 ve -0,535 V olduğundan bu potansiyel aralığında yukarıdaki bileşiklerin oluştuğu önerilmiştir. Oksidasyonun ikinci basamağının başlama potansiyeli 1 M NaOH'da 0,200 V ve 0,1 M NaOH içinde 0,250 V bulunmuştur. CoO_2 'nin kararsız olduğu kabul edildiğinden, kobaltın potansiyostatik oksidasyonundaki ikinci basamakta CoO veya Co(OH)_2 'nin Co(OH)_3 veya CoOOH 'e dönüştüğü kabul edilmiştir. Wynne-Jones ve arkadaşları (15), 1 N NaOH'da Co(OH)_2 'nin CoOOH 'e dönüşme potansiyeli 0,25 V, 0,1 N NaOH'da ise 0,31 V olduğunu gözlemişlerdir. Bundan dolayı Riddiford'a göre oksidasyonun ikinci basamağı $\text{Co(OH)}_2/\text{CoOOH}$ 'e karşılık gelir ve ilk pasifleşme reaksiyonu CoO oluşumundan ziyade Co(OH)_2 'nin oluşumuna karşılık gelmelidir.

Behl-Toni (18) çalışmalarında Şekil 8 ve 10'da - 0,8 V'da bir başlangıç tepesi (I) ve bunu takiben büyük bir anodik tepe (II) gözlemişlerdir. Buna ek olarak 0,06 V tepe (III), 0,33 V tepe (IV) ve 0,43 V tepe (V) olmak üzere üç tane anodik tepe daha gözlemişlerdir. Tepe (III) ve tepe (V) küçükken, tepe (IV) tepesi biraz daha büyüktür. Tepe (V)'in ötesinde 0,64 V'da oksijen çıkışı gözlenmektedir. Ters tarama yönündeki eğrilerde 0,17 V'da tepe (VI), -0,60 V'da tepe (VII) ve -0,995 V tepe (VIII) olmak üzere üç tepe vardır. Bu tepelerden (VI) ve



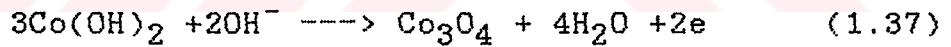
Şekil 9. 1 M KOH'da 40 mV/s tarama hızıyla kobalt disk elektrodu ile elde edilen I-E eğrisi. Romen rakamları değişik tepeleri gösterir ve a-d harfleri ise değişik taramalardaki geri dönüş potansiyellerine karşılık gelir.



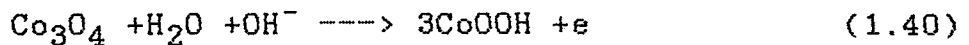
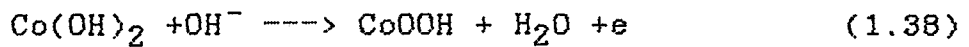
Şekil 10. 5 M KOH'da 40 mV/s tarama hızıyla kobalt disk elektrodu ile elde edilen I-E eğrisi. Roman rakamları değişik tepeleri gösterir ve a-d harfleri ise değişik taramalardaki geri dönüş potansiyellerine karşılık gelir.

(VII), indirgenme tepelerinden (IV) ve (III), yükseltgenme tepeleri ile, (VIII) indirgenme tepesinin (I) ve (II) oksidasyon tepelerine bağlı olduğunu bulmuşlardır.

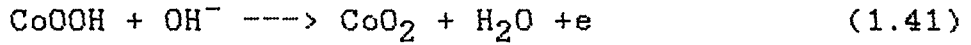
Voltagramlardaki ilk oksidasyon tepesi (I) -0,74 V'da oluşmaktadır. Bu da Co/Co(OH)_2 -0,818 V ve Co/CoO -0,792 V çiftlerinin potansiyellerine yakındır. Co(OH)_2 bilindiğine, NaOH ve KOH çözeltilerinde çözünürlüğü az olduğuna göre kobalt elektrot üzerindeki ilk film oksitten ziyade hidroksittir. (I) ve (II) anodik tepeleri 0,2; 0,5 M ve 2,5 M KOH çözeltilerinde hemen hemen birbiri içerisine geçmiş durumda olduğundan, (II) tepesinin yükselen kısmında kobalt(II)hidroksitin kalınlaşması ile daha az çözünür Kobalt(II)oksit filmlerinin oluştuğu önerilmiştir. Bu film dışarıda bir film daha oluştura-
rak Co(OH)_2 'nin çözünmesini bloke eder. Bu film filtre olarak davranır. Film Co(OH)_2 'nin çözünmesine engel olurken, hidroksit iyonlarının geçişine izin vererek Co(OH)_2 'nin büyümesine olanak sağlar. R.R.D.E. deneylerinden Co(OH)_2 'nin anodik tepe (IV)'den önce üç değerlikli oksit veya hidroksite yükseltgenmediği anlaşılmıştır. Dolayısıyla bu yeni film (1.37) reaksiyonuna göre oluşan Co_3O_4 'dır.



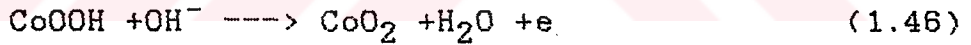
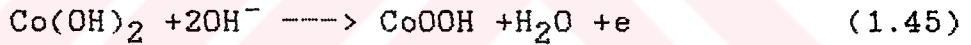
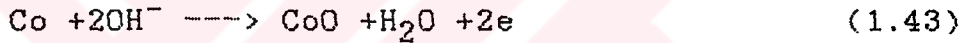
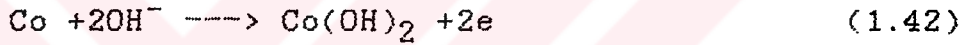
Tepe (III)'ün oluşmaya başladığı potansiyel 0,0 V civarındadır. Bu reaksiyonun termodinamik olarak hesaplanmış değeri olan -0,192 V'dan büyük olması Co(OH)_2 'nin Co_3O_4 'e oksidasyonunda büyük bir aşırı gerilimin olduğunu gösterir. Tepe (IV) ise üç değerlikli oksit veya hidroksit oluşumu olarak önerilmiştir. Aşağıdaki reaksiyonların herhangi biri ile meydana gelebilir.



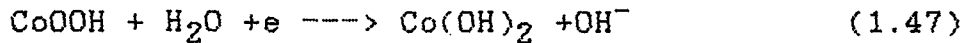
Co(OH)_3 oluşumu göz önüne alınmamıştır. Çünkü: Benson ve arkadaşlarının X-ışını çalışmaları (14) üç değerli kobalt bileşiğinin Co(OH)_3 değil, CoOOH olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla tepe (IV)'ün Co(OH)_2 ve CoO 'nun CoOOH 'e oksidasyonundan kaynaklandığı söylenebilir. R.R.D.E. çalışmalarından kobalt meteline yapışık olan ince CoO tepesinin sağlam kaldığı ve Co(OH)_2 'nin de CoOOH 'e yükseltgendiği anlaşılmıştır. Ayrıca CoOOH metale değdiği an kararsızdır. 0,2 ve 10 M KOH çözelti-lerinde gözlenen tepe (V) ise CoOOH 'nin CoO_2 'e yükseltgenmesine bağlanmıştır.



Yukarıdaki tartışmalarda, kobaltın KOH içindeki elektro-oksidasyonu için (1.42), (1.43), (1.44), (1.45), (1.46) reaksiyonları yazılabilir.



Geri taramada ise CoOOH 0,16 V'da kısmen indirgenir. Ancak bu indirgenme miktarı oldukça küçüktür ve indirgenme tepesi, (IV) oksidasyonuna göre ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Buradan da (1.47) reaksiyonunun oldukça tersinmez olduğu sonucu çıkar.



Bir başka deyişle CoOOH 'nin büyük bir kısmı Co_3O_4 filmi içinde bloke edilmiş haldedir. -0,3 V ile -0,5 V arasında geniş bir indirgenme tepesi görülür. Bu tepenin anodik tepe (III)'e bağlı olduğu ve ince Co_3O_4 filminin indirgenmesinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Yine; R.R.D.E. çalışmalarından yalnızca Co(OH)_2 'nin özel-

tide çözündüğü anlaşılmıştır. Metali orjinal olarak bloke edilen CoO filmi metalin daha fazla oksidasyonunu önler.

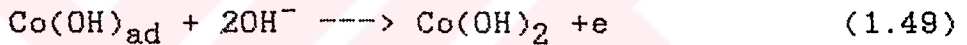
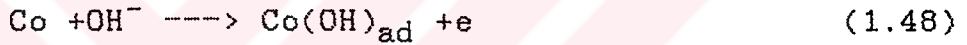
Düşük tarama hızlarında ise CoO filmi kısmen çözünür. Ancak KOH konsantrasyonu arttıkça (5-8 M KOH) Co(OH)_2 'nin çözünürlüğü artar ve ileri tarama sırasında oluşan Co(OH)_2 'nin büyük bir kısmı çözünür ve oluşan farklı filmlerin kalınlığı düşük KOH konsantrasyonlarından farklıdır. Tepe (IV) gözleendiği vakit, Disk elektrodu daima kahverengi bir filmle kaplanmış halde- dir. Benson ve arkadaşları (14) KOH'ın hava (O_2) ile doygun olması durumunda CoOOH'den yapısal olarak farklı olan CoHO_2 maddesinin oluşacağını öne sürmüşlerdir.

Kobaltın KOH çözeltisindeki elektro oksidasyonunda elektrot üzerinde Co(OH)_2 filmi oluşmaktadır. Bu Co(OH)_2 daha sonra daha pozitif potansiyellerde yükseltgenerek, Co_3O_4 ve CoOOH verir. Hem Co_3O_4 hem de CoOOH'nin çözünürlükleri çok az olduğundan KOH çözelti-lerinde en baskın olarak Co^{+2} bulunur. Kobaltın pasif- lenmesi metalik yüzeyin üstünde bir CoO alt filminin oluşmasından kaynaklanır. Bu da 1 ve 2,5 M KOH çözelti-lerinde çok az çözünür. Co(OH)_2 , CoOOH'e kolaylıkla yükseltgenirken CoOOH'nin Co(OH)_2 'e indirgenmesi o kadar kolay olmaz. Ayrıca kobaltın oksidasyonu sırasında har- canan Coulomb sayısı asla tamamen geri kazanılmaz. E- lektrot, taramanın yapıldığı potansiyele bağlı olarak kahverengi CoOOH veya mavi Co(OH)_2 veya CoO filmiyle kaplıdır.

T.R. Jayaraman, V.K. Venkatasen ve H.V.K. Udupa (4) çalışmalarında 1 M NaOH çözeltisinde 35, 60 ve 85°C sıcaklıklarında Cyclic Voltametri yöntemiyle kobaltın elektrokimyasal davranışını incelemişlerdir. Co(OH)_2 , CoO, Co_3O_4 ve CoOOH oluşumuna karşılık gelen üç anodik tepe gözlemişlerdir. Daha yüksek değerli kobalt oksit- lerinin katodik tepeleri daha yüksek değerli kobalt oksitlerinin Co(OH)_2 oluşturmaları ve de Co(OH)_2 'nin ko-

balta indirgenmesi şeklinde açıklamışlardır. Çeşitli tarama hızlarındaki tepe potansiyellerinde sadece anodik tepe (I) tarama hızına bağıllık göstermiştir. Her bir tarama hızında ilk anodik tepede pasifleşmenin olabilmesi için gereken toplam yük hesaplanmıştır. Çeşitli tarama hızlarında pasifleşme için gerekli Q_T yükü, anodik tepenin altındaki alandan hesaplanmıştır ve tarama hızına bağıllı olarak Q_T 'nin azaldığı bulunmuştur. Tepe akımının tarama hızı ile artması reversibl potansiyelde filmin büyümesi için gerekli zamanın yetmemesi ile açıklanmıştır. Öyleki metal çözünmesi, filmin büyüme hızı, aktif çözünme hızını aşınca kadar devam eder. Pasifleştirici film CoO , prepasifleştirici $Co(OH)_2$ 'dir.

Riddiford-Cowling (3) kobalt üzerinde oluşan $Co(OH)_2$ pasif filmin oluşma mekanizmasını şu şekilde göstermişlerdir.



Ancak Behl ve Toni (18) pasifleşmiş CoO filminin metal yüzeyine tutulan $Co(OH)_2$ 'den oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Riddiford ve Cowling buna itiraz etmişlerdir: Eğer pasifleşmiş film $Co(OH)_2$ ise; 60 ve 85 °C'de pasifleşme akımı 35 °C'dekinden daha yüksek olacaktır. Karşılaştırılan pasifleşme akımı (i_p) 60, 85 °C'de 35 °C'dekinden çok küçüktür. Böylece muhtemelen pasif film $Co(OH)_2$ yerine CoO 'dur.

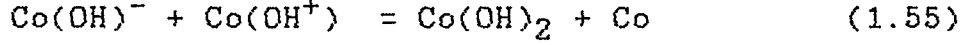
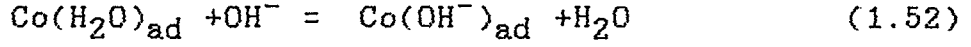


reaksiyonu oluşurken yüzeyde adsorplanmış $CoOH^+$ ara ürününden bir protonun ayrılmasıyla CoO oluşur.

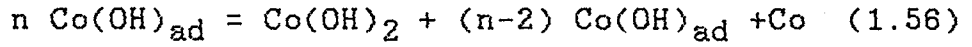


Arvia ve arkadaşlarına (19) göre kobalt elektrodun pasifliği metal yüzeyine bitişik tabakada CoO 'nun oluşumu ile olur. Demire benzeterek alkali çözeltide

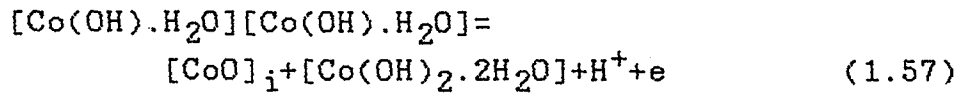
pasifleşme mekanizması için



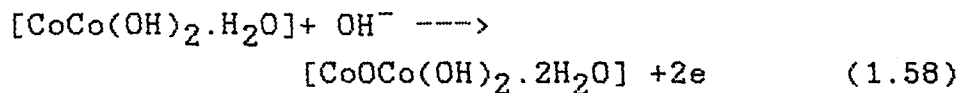
yazılmıştır. Bu reaksiyonlar metal yüzeyinde ilk tabaka oluşunca çözünme reaksiyonunun film üzerinden cereyan edeceğini gösterir. Filmin oluşumu



reaksiyonu ile tamamlanır. Bu reaksiyon ile oluşan $\text{Co}(\text{OH})_2$ iç tabakadaki $\text{Co}(\text{OH})_{\text{ad}}$ tek tabakası ile sandöviç tipi yapıyı oluşturur. Bu sandöviç tipi yapılarda film içinden oldukça hızlı proton transfer reaksiyonu olur ve ara fazın toplam elektro kimyasal özelliği ve kinetiğine etki eder. İlk platodaki oksitlemede Co ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ arasında CoO oluşumu da olur. (1.56) reaksiyonunun oluşması elektrodun daha sonra farklı elektrokimyasal davranış göstermesini açıklar. $\text{Co}(\text{OH})_2$ 'nin yüzeyde oluşması daha fazla kobaltın çözünmesini önler. Bu durumda kompleks film yapısında elektron ve proton transferi birleşir. Daha sonra oluşacak reaksiyonun eşitliği



şeklinde yazılabilir. Kararlı halde elektrolitik oksidasyon ve redüksiyonda aynı miktarda yüke gereksinim vardır. Reaksiyonda sandöviç tipi oksit yapıları arasında oksit tabakasının oluşması ve bu tabakanın indirgenmesi varsayımı anodik ve katodik yüklerin eşitliğini açıklar. I-E eğrilerinden hesaplanan yük bu reaksiyonun gereği kadardır. Toplam reaksiyon



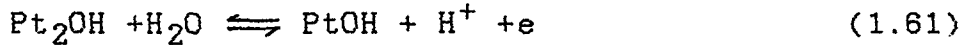
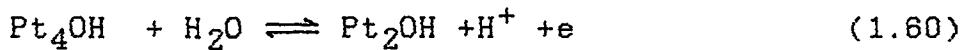
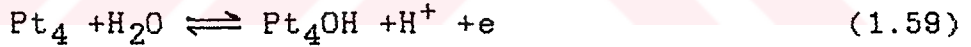
şeklinde verilmiştir. Bu reaksiyon tek tabaka oksijen adsorpsiyon ve desorpsiyonunu gösterir. Hesaplanan yük pek çok soy metaldeki film için gerekenin aynıdır.

1.6 Soy Metal Elektrotlar Üzerinde Oksit Filmi Oluşması ve indirgenmesi

Bu konuda platin, rodyum, iridyum ve altın üzerinde potansiyostatik ve galvanostatik olmak üzere çeşitli çalışmalar yapılmıştır. iridyum dışındaki diğer metallerde oksit oluşumu ve redüksiyonun cereyan ettiği potansiyel aralıklarında önemli derecede histeriz vardır. Çalışmaların çoğu platin üzerindedir.

1.6.1 Platin

Yüzey ve çözelti çok temiz ise; tek kristal düzlemli ve polikristalin elektrotla potansiyodinamik yöntemle elde edilen eğride 850 mV ile 1100 mV arasında üç oksidasyon tepesi (OA_1, OA_2 ve OA_3) gözlenir (Şekil-11). 1100 mV'un altında oksitle kaplanma monomolekülerden azdır (22). 1100 mV'da bir platin atomuna bir elektron karşılık gelir. 1100 mV'a kadar reaksiyon mekanizması için

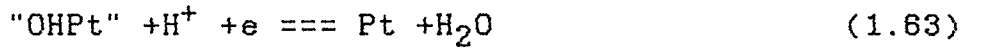


verilir. Bu kaplanma ve potansiyelden sonra geniş bölgede oksitlenme önce bir platin atomuna iki elektron ve sonra dört elektron (PtO_2) eşdeğer olacak şekilde ilerler. Conway'a göre (20); oksitleme mekanizması platin yüzeyindeki kristal örgüsünde Pt_4OH , Pt_2OH , $PtOH$ oluşumu için iki boyutlu kristal büyümesi basamaklarını içerme-
lidir.

Yüzeyde oluşan oksit iletken olmadığından oksit tabakasında yüksek bir elektrik alanı oluşur. Bu alan

metal atomu ile oksijen atomunun yer değiştirmesi ile PtO'dan daha ileri düzeyde yüzeyin oksitlenmesine yardımcı olur. Şekil-12'de metal ve oksijen atomları arasında yer değiştirme mekanizması gösterilmiştir.

ilk kemisorbe oksijen tabakası (1,1 V'a kadar oluşan) reversibl şekilde indirgenir ve oluşumunda cereyan eden reaksiyonlar ters yönde cereyan ederler. Düzenlenmiş "OPt" yapısı için indirgenme mekanizması

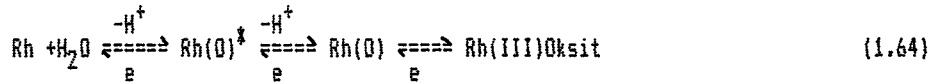


şeklinde verilmiştir. Yer değiştirme mekanizması ile düzenlenmiş yapının indirgenmesi daha negatif potansiyelde olur (20).

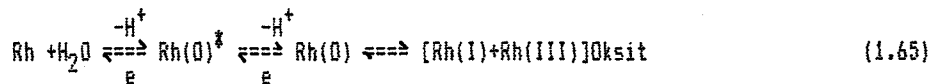
1.6.2. Rodyum

Arvia ve arkadaşları (21) kompleks potansiyodinamik uyarma tekniği ile 12 N H_2SO_4 içinde rodyum üzerindeki kemisorbe oksit filmini incelemişlerdir. Şekil-13-a ve Şekil-13-b'de son oksitleme potansiyelinin ve oksitleme süresinin kemisorbe oksit filminin indirgenme potansiyeline etkisi görölmektedir. Desorpsiyon potansiyelinin kayması adsorbe oksijen tabakasının kararsız yapıdan daha kararlı yapıya dönüşmesi ile açıklanmıştır. Yüksek değerli oksit filmi oluşumu için iki ayrı reaksiyon yolu önerilmiştir.

I. yol



II. yol



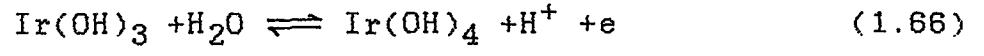
RhO^* kararsız olup daha pozitif potansiyelerde kararlı RhO daha negatif potansiyelde desorbe olur. Birinci yolda ardarda üç elektrokimyasal reaksiyon vardır. İkinci yolda sonuncu reaksiyon kimyasaldır. Bu reaksiyonla yüzey azar azar ardarda tarama ile kaplanır.

1.6.3. iridyum

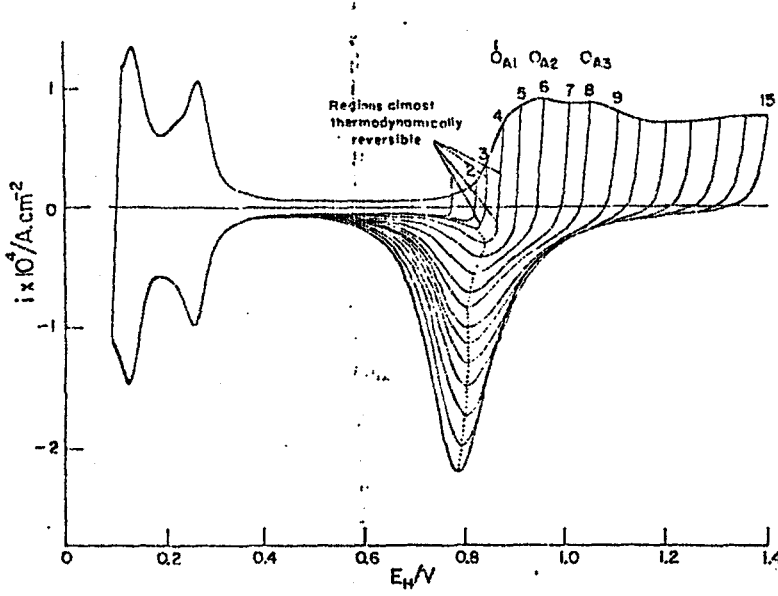
iridyum üzerine çok sayıda elektrokimyasal çalışma yapılmıştır. Çalışmaların çoğu IrO_2 filminin büyüme kinetiğini aydınlatmak amacıyla yapılmıştır. Bu film iridyum elektrodunun (L.P.T.) tekniği ile ardarda potansiyel taramaları sonucunda yüzeyde oluşabilir.

Bu filmin büyüme hızı taşıyıcı elektrolit direncine, konsantrasyonuna, anodik ve katodik potansiyel tarama aralığına bağlıdır. Elektrodun dönmesine bağlı değildir. Bu da filmin büyüme mekanizmasının çözünme-çökme mekanizması ile olmadığını gösterir. Filmin iletkenliğinin potansiyele bağlı olarak değişimi IrO_2 filminin potansiyostatik davranışını açıklamada kullanılmıştır. iridyumda ilk kemisorbe filmin oluşumunda yer değiştirme mekanizması platin ve altına göre daha az olmalı ki iridyum ile elde edilen voltaqramlarda daha az histeriz vardır (Şekil-14).

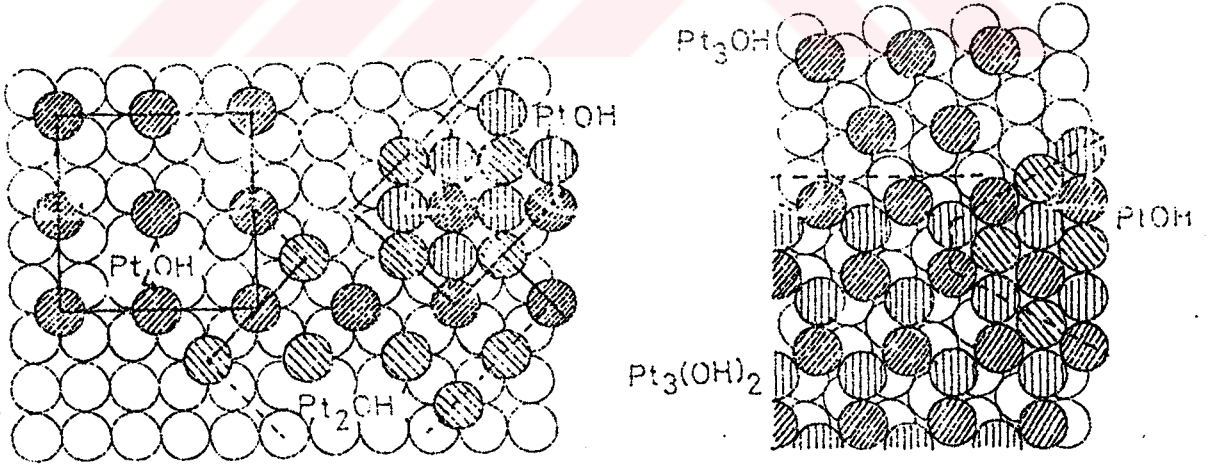
iridyum elektrot uygun anodik ve katodik tarama aralığında oksitlenip indirgenirse, tek tabakalı film kalınlaşarak elektrot M ile gösterilen yapıya döner. Şekil-15'de bu büyüme şu şekilde açıklanmaktadır: Her bir katodik tarama sonunda filmin tamamı indirgenmez. indirgenmeyen bu yapı yer değiştirme işlemine uğramış kemisorbe yapıdır. Her tarama sonunda yüzeyde miktarı artar. Üstte büyüyen film poröz ve hidratize yapıya sahip olduğundan film ile metal arasında monomoleküler film oluşumu ve yer değiştirme mekanizması devam eder. Bu olaya ait akım, OA_{3r}/OC_{3r} basamağında (Şekil-15) cereyan ettiği düşünülen



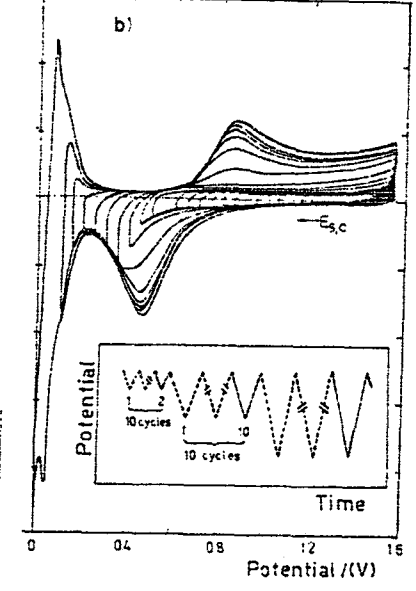
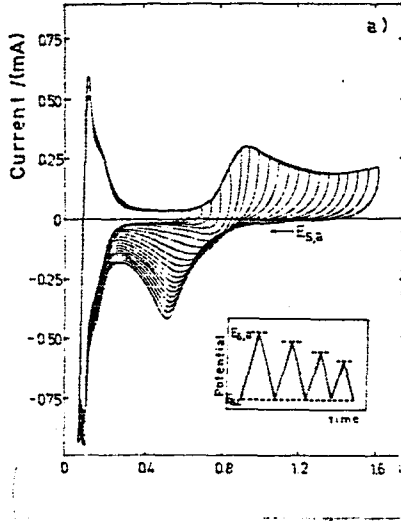
reaksiyonuna ait akımın film kalınlığının artması nedeniyle büyümesi yüzünden fark edilmez (22, 23).



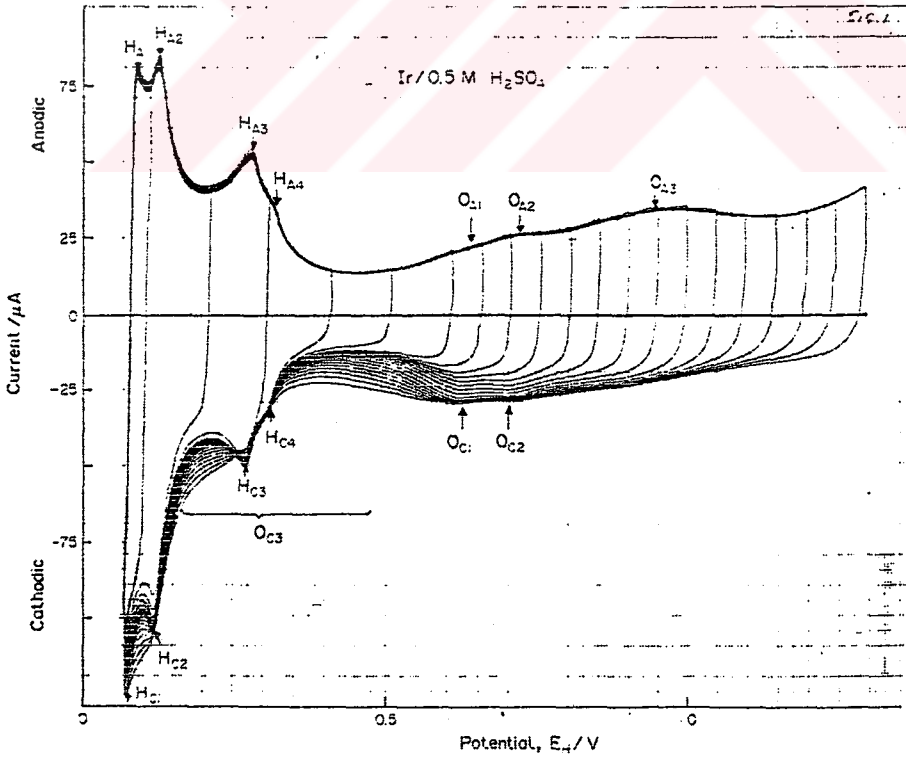
Şekil 11. 25 °C'de 100 mV/s tarama hızıyla 1 N H₂SO₄'de potansiyodinamik metotla elde edilmiş Pt yüzeyinde oksit oluşumu ve indirgenmesini gösteren i-V eğrisi



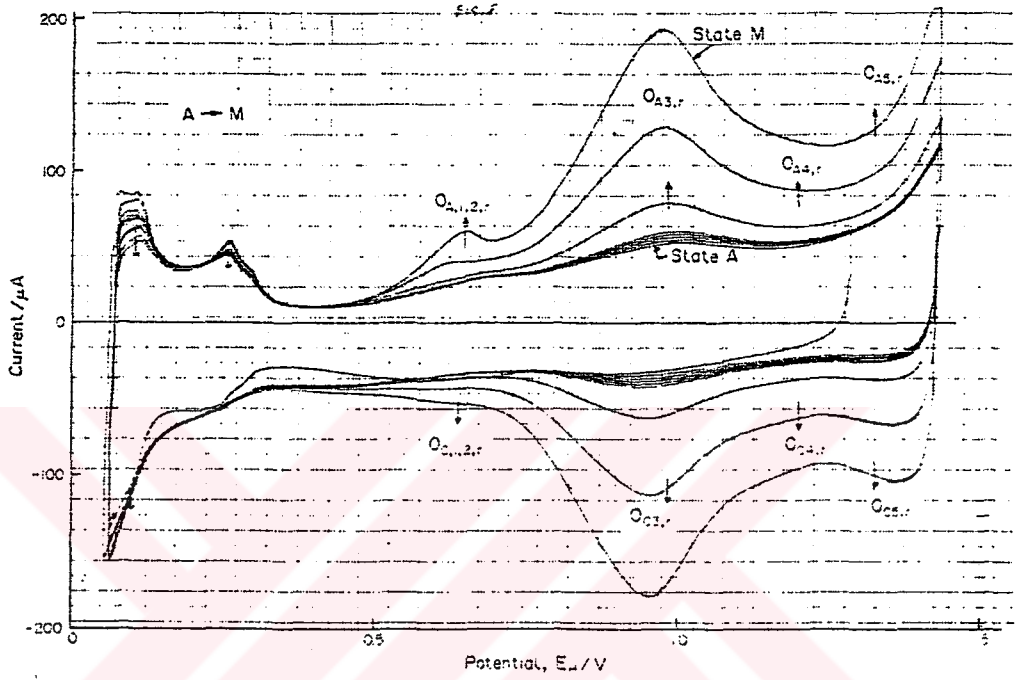
Şekil 12. Pt'nin 100, 111 düzlemlerinin elektrosorplanmış OH⁻ ile kademeli olarak kaplanması



Şekil 13. a)- 0,3 V/s tarama hızıyla 12 M H_2SO_4 ile elde edilen eğriler. E-t değişimi şekilde verilmiştir. b)- Son potansiyel 1,6'dan başlayarak yavaş yavaş daha düşük potansiyellere alınmıştır. Her on taramadan sonraki eğriler kaydedilmiştir.



Şekil 14. 298 K'de 0,5 M H_2SO_4 'de 0,100 V/s tarama hızıyla iridyumun dönüşümlü voltametrik eğrisi



Şekil 15. 298 K'de 0,100 V/s tarama hızıyla 0,5 M H₂SO₄'de iridyumla elde edilen i-V eğrileri. Elektrodun a halinden m haline geçişini gösterir. Oklar ardarda tarama sonucundaki değişimi gösterir.

BÖLÜM 2

DENEY TEKNİĞİ

2.1. Hücre Dizaynı

Çok küçük akımlarda çalışılmayacaksa üç elektrotlu bir sistem kullanılmalıdır. Kullanılan elektrokimyasal hücre Şekil-16'da gösterilmiştir. Böyle bir sistemde en iyi sonucu almak için aşağıdaki hususlar göz önünde bulundurulmalıdır:

Çalışma elektrodu potansiyelinin en az hata ile ölçülmesi için ohmik düşme adı verilen $I.R_u$ (I = geçen akım, R_u = çözeltinin direnci) değerinin minimuma düşürülmesi gerekir. Üçlü bir elektrot sisteminde akım çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasında akar. Çalışma elektrodunun potansiyeli de içine polarize olmamış referans elektrodun daldırıldığı bir Lugin kapiler uçlu bölme aracılığı ile ölçülür. Lugin kapillerinin kullanılmasındaki amaç, referans elektrodu mümkün mertebede çalışma elektroduna yaklaştırarak, $I.R_u$ ohmik düşmesini azaltmaktır. Burada kapillerin çapı önemlidir. Çünkü kapiler çapı belli bir değer altındaysa iletkenlik düşmekte ve elektrot potansiyeli perdelenmektedir. En iyi sonuçların çapı d olan bir kapillerin elektrodun $2d$ yakınına getirilmesi ile elde edildiği bulunmuştur.

Ohmik düşme yalnızca kapiler uç çapına değil, elektrodun geometrisine de bağlıdır. En büyük hata düzlemsel, en düşük hata silindirik elektrodlarda oluşmaktadır. Genel olarak Lugin kapiler ucunun dar ve ince olup, uçtan uzaklaştıkça genişleyip kalınlaşması gerekir (16).

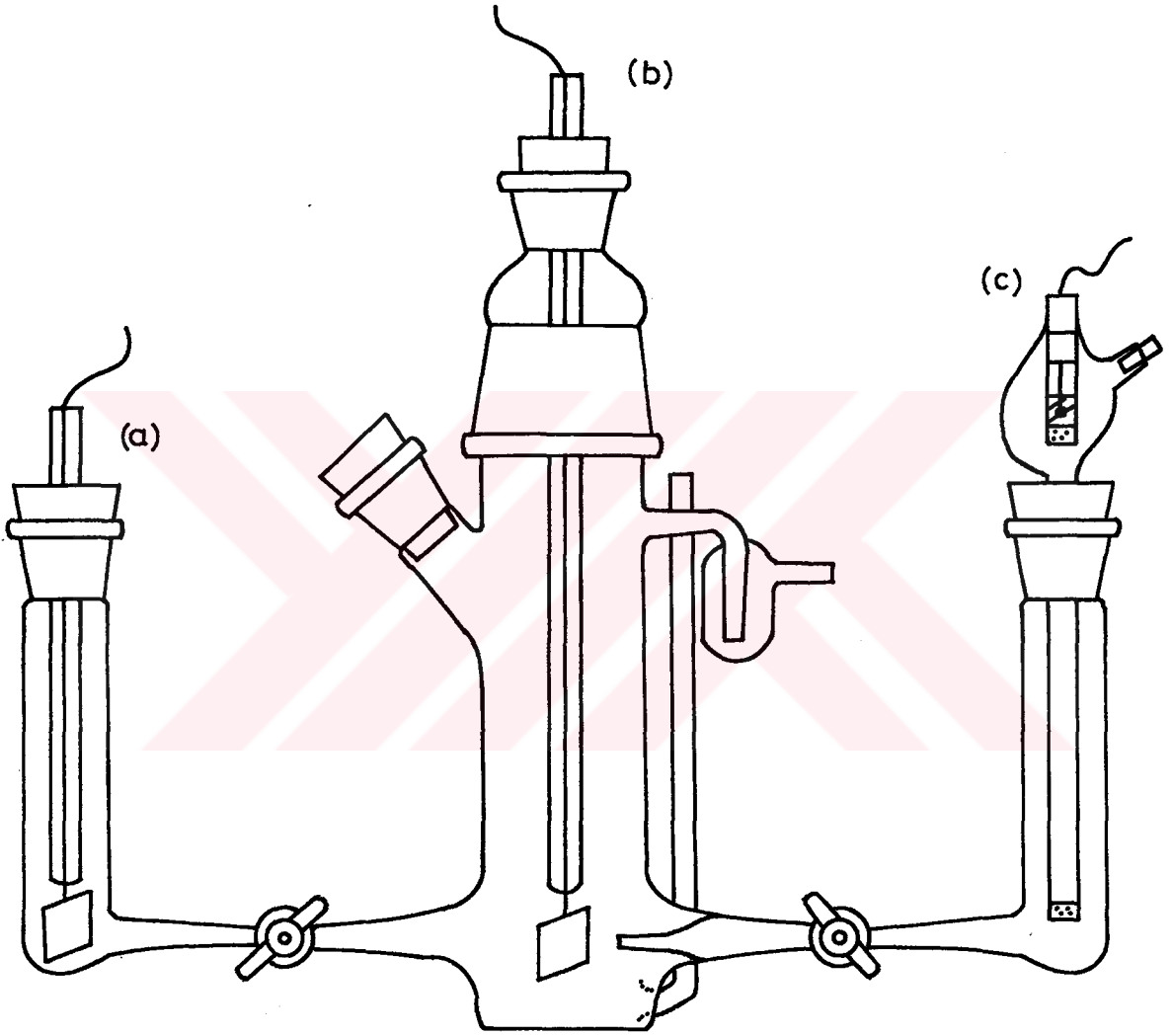
2.2 Referans Elektrot

Bir referans elektrodunda en önemli şart verilen deneysel şartlar altında potansiyelinin sabit kalabilmesi ve referans elektrodu ile çözeltinin bileşenleri arasında herhangi bir reaksiyon olmaması gerekir. Genel olarak incelenen sisteme en uygun referans elektrodun seçilmesine çalışılır. Mesela; bir metal kaplama yapılırken en iyi referans elektrodu o metal ile kendi iyonlarını taşıyan bir çözeltinin teması ile yapılan elektrot olduğu bulunmuştur. En çok kullanılan referans elektrotları Ag/AgCl ve doymun KCl , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (doymun kalomel) elektrodlarıdır.

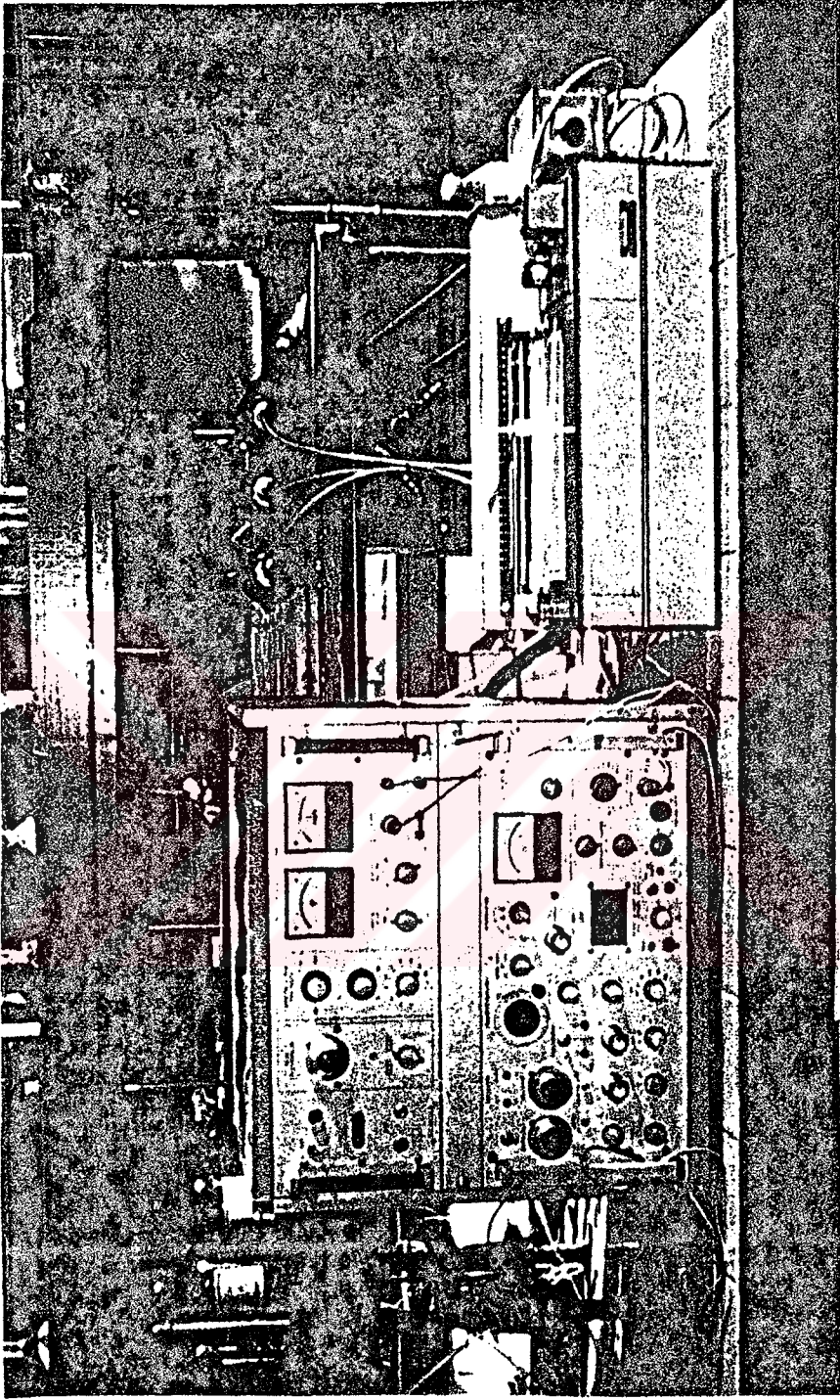
2.3. Deneyin Yapılışı

Kobalt elektrot yüksek saflıkta ve 1 mm çapında kobalt telin (Johnson-Mathey % 99,999) soğuk akril içine gömülmesi ile hazırlanmıştır. Her deneyden önce metal yüzeyi mekanik olarak parlatılmış ve iletkenlik suyu ile çalkalanmıştır. Deneyler, anot ve katot bölmeleri muslukla ayrılmış üç kollu bir hücrede gerçekleştirilmiştir (Şekil-16).

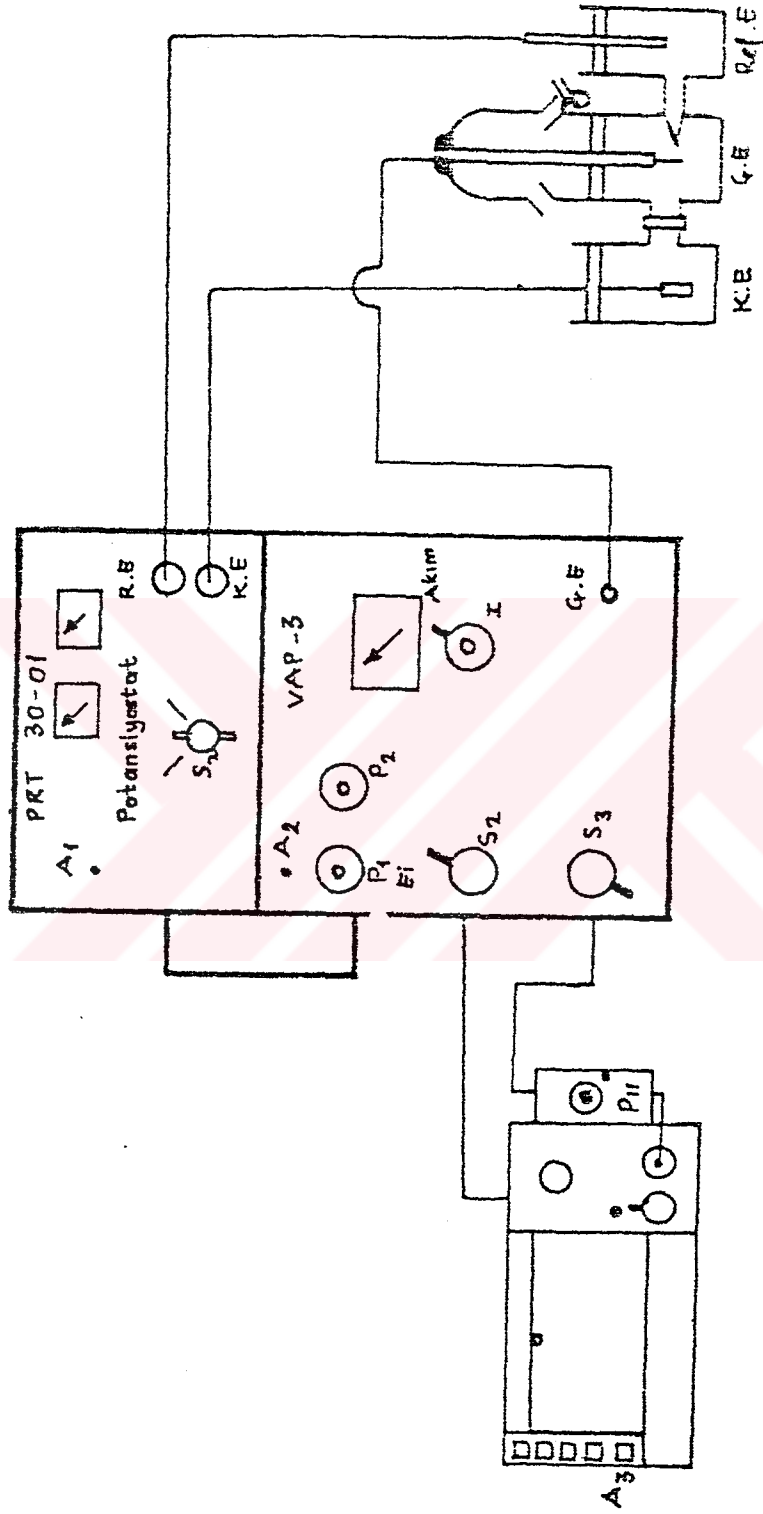
Karşı elektrot olarak platin, referans elektrot olarak doymun kalomel elektrot kullanılmıştır. Metinde verilen potansiyeller bu elektroda göredir. Çözeltiler p-a KOH ve iletkenlik suyu ile hazırlanmış, azot gazı geçirilerek havası uzaklaştırılmıştır. Lineer potansiyel tarama ölçmeleri Tacussel potansiyostat, UAP-3 sistemi ve bunlarla senkronize çalışan EPL-2 kaydedicisi yardımıyla yapılmıştır (Şekil-17). Çalışma sisteminin blok şeması Şekil-18'de gösterilmiştir.



Şekil 16. Çalışmada kullanılan elektrokimyasal hücre.
a)- karşıt elektrot, b)- çalışma elektrodu,
c)- referans elektrodu



Şekil 17. Tacusael potansiyostat, UAP-3 sistemi ve kaydedicisi



Şekil 18. Tacussel potansiyostat, UAP-3 sistemi ve kaydedici blok şeması

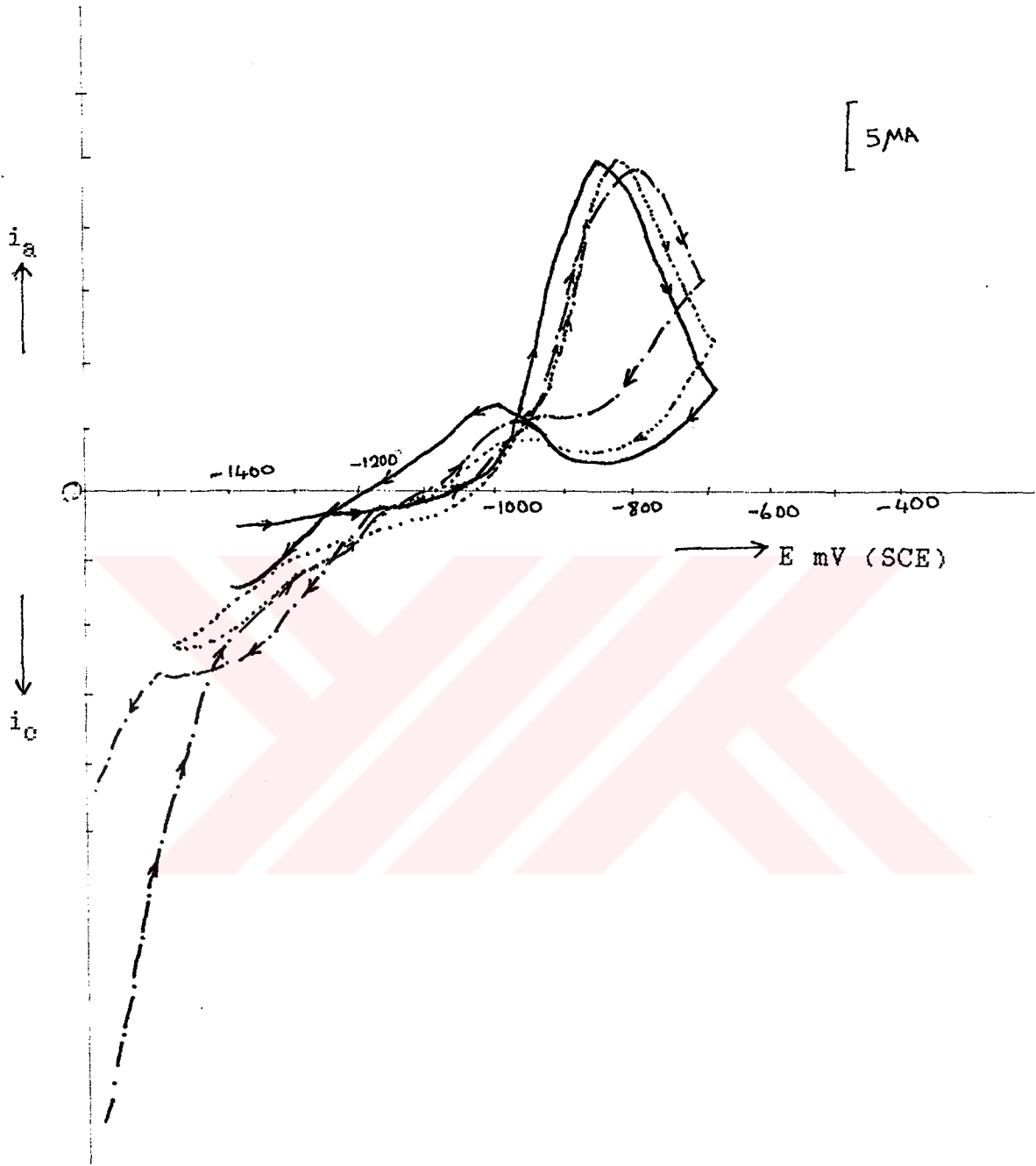
BÖLÜM 3

SONUÇLAR

3.1 Akım-Potansiyel Eğrilerine Elektrodun Ön İşleminin Etkisi

Şekil-19'da 2 M KOH içinde mekanik temizlemeden sonra sırası ile -1400, -1500 ve -1600 mV'da 10 dakika tutulmuş elektrotlarla akımı kesmeden -700 mV'a kadar 5 mV/s tarama hızıyla önce anodik, sonra bu potansiyellere kadar katodik tarama yapılmış eğriler gösterilmiştir.

Önişlem potansiyelinin pasifleşme potansiyeline etkisi olduğu görülmektedir. Elektroda ne kadar negatif potansiyelde ön işlem yapılırsa anodik akımın o kadar pozitif potansiyelerde yükselmeye başladığı ve pasifleşme potansiyelinin pozitifte kaydığı gözlenmektedir. Geri tarama yönünde de bir süre anodik akım geçer. Aynı potansiyelden geri dönülmesine rağmen, geri dönüş akımları farklı olup, yüzey yapılarının değişik olduğu anlaşılmaktadır. Katodik bölgede hidrojen çıkışının -1500 mV olduğu görülmektedir. -1200 mV civarında gözlenen katodik basamak akımı, elektrot ne kadar pozitif potansiyelde tutulmuşsa o kadar küçüktür. Bunun nedeni ise; mekanik temizlenen elektrot yüzeyinde havadan hücreye geçiş sırasında ince bir oksit filminin oluşması ve bu filmin ancak yüzeyden hidrojen çıkararak indirgendiğini kabul edilerek yapılabilmesi. -1400 mV'dan itibaren çizilmeye başlayan eğride elektrot yüzeyinde hidrojen çıkışı olmadığından film indirgenmemiştir. Havada oluşan bu filmi anodik polarizasyonla direkt olarak oluşturmak mümkün değildir. Oluşumu ve giderilmesi aşırı gerilim ister ama yüzeyde bu yapı ya da eserleri varsa aşırı gerilime gerek kalmadan anodik akım daha erken yükselmeye başlar. Deneye başlama potansiyeli ne kadar pozitifse anodik akımın o kadar negatif potansiyelden baş-



Şekil 19. 2 M KOH içinde - 1600 (— · —), -1500 (....) ve -1400 (—) mV'da kobalt elektrotla elde edilen polarizasyon eğrisi ($v = 5$ mV/s).

lama nedeni budur. Anodik yük miktarı katodik yük miktarından büyük olduğundan bu arada kısmen çözünme reaksiyonu da cereyan eder. Katodik bölgede 1, 2 ve 3 eğrilerinde akımın daha erken yükselmeye başlaması, anodik polarizasyonla taze oluşan Co-oksit filminin daha az aşırı gerilimle indirgendiğini gösterir. Daha sonra verilecek eğriler bu görüşü desteklemektedir.

3.2 Ardarda Taramaların Etkisi

Yüzeyi temizlenip, parlatılan kobalt elektrot -1600 mV'da 5 dakika polarizlendikten sonra -1600 mV ile 300 mV aralığında 2 M KOH'da 5 mV/s ile ardarda dokuz tarama yapılmıştır.

Elde edilen eğriler Şekil-20'de gösterilmiştir. İlk taramada anodik akım, hidrojen çıkış potansiyeline kadar geçen katodik akıma göre (sırasıyla Şekil-20'de -700 mV'daki anodik tepe ve -1200 mV'da başlayan katodik basamak akımları) oldukça büyüktür. İlk taramalarda anodik çözünme pasif filmin oluşumundan daha baskın olmalıdır. Daha sonraki basamaklarda pasifleşme tepesindeki akım küçülürken anodik akımın yükselmeye başladığı potansiyel daha negatife kayar ve bir yan omuz belirir. Katodik akımda da tarama sayısına bağlı olarak lineer bir artış vardır. Eğrilerden tarama sayısı arttıkça yüzeyin daha stabil bir yapıya ulaşacağı anlaşılmaktadır.

Kobaltın bu davranışı soy metallerin hemen hepsinde gözlenen anodik polarizasyonla oluşan filmin yapısının artan polarizasyonla daha tersinmez bir yapıya dönüşmesiyle açıklanan "ageing effect" davranışına benzer (20, 21).

3.3. Tarama Son Potansiyeline E_{λ} 'nın Etkisi

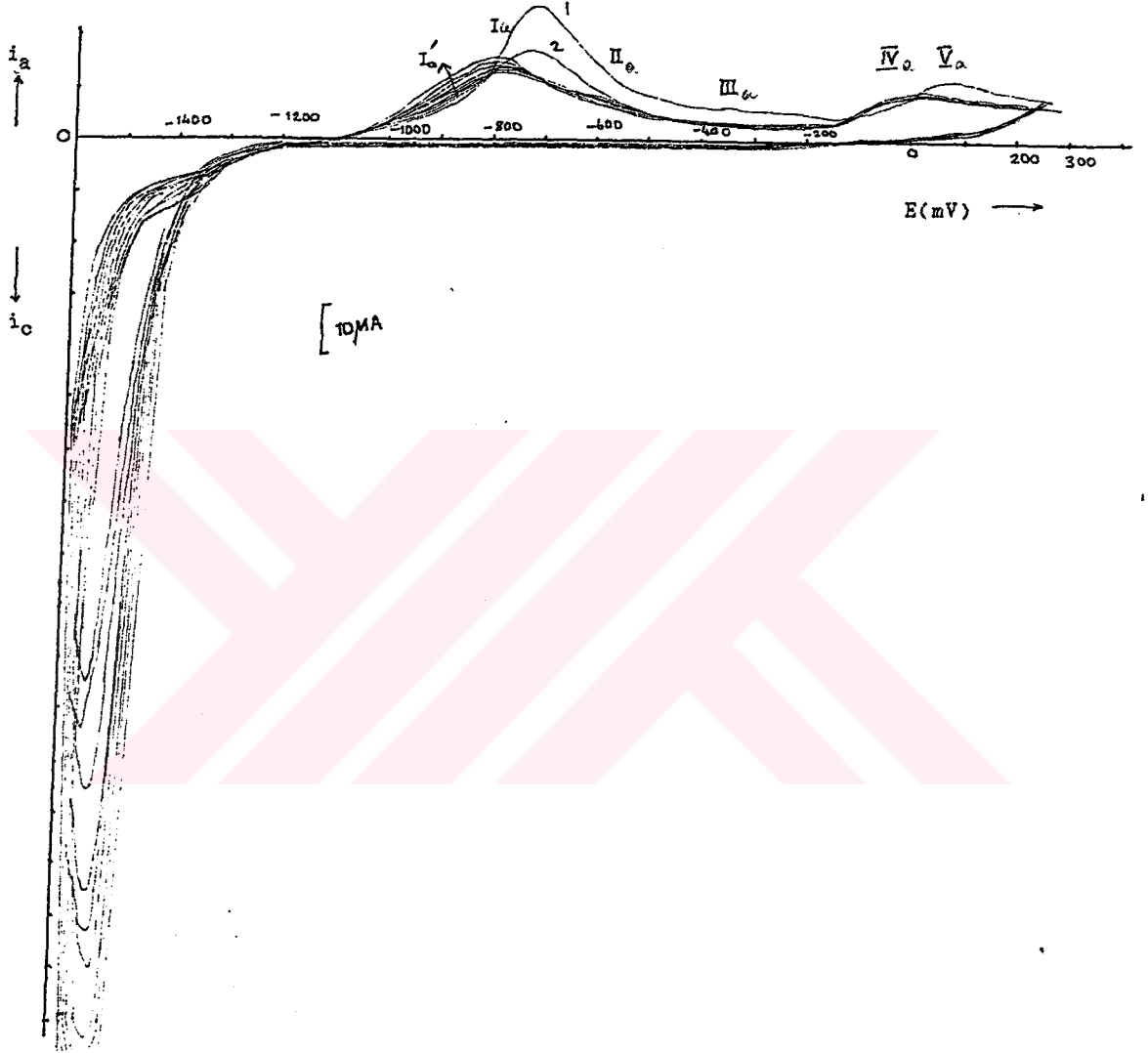
Deneylere yüzeyi parlatılmış kobalt elektrot ile herhangi bir elektrokimyasal ön işlem yapmadan -1500 mV'dan itibaren başlanmıştır. Her bir eğri için elektrot

yeniden parlatılmış ve E_{λ} değişik potansiyellere arttırıldıktan (-800 ile 300 mV aralığında yüzer milivolt) sonra ters yönde tarama yapılmıştır. $E_{\lambda} = -600$ mV'a ulaşınca kadar katodik bölgede -1200 mV'da başlayan tek bir basamak elde edilmiştir. $E_{\lambda} \geq -600$ mV için -950 mV'da başlayan daha küçük ilave bir basamak belirir. Şekil-21-b'de -1200 mV'da başlayan basamakta akım büyüklüğü değişmemiş ama daha negatif potansiyellerden itibaren yükselmeye başlamıştır. Bu davranış filmin anodik polarizasyonla yapı değiştirdiğinin bir kanıtıdır.

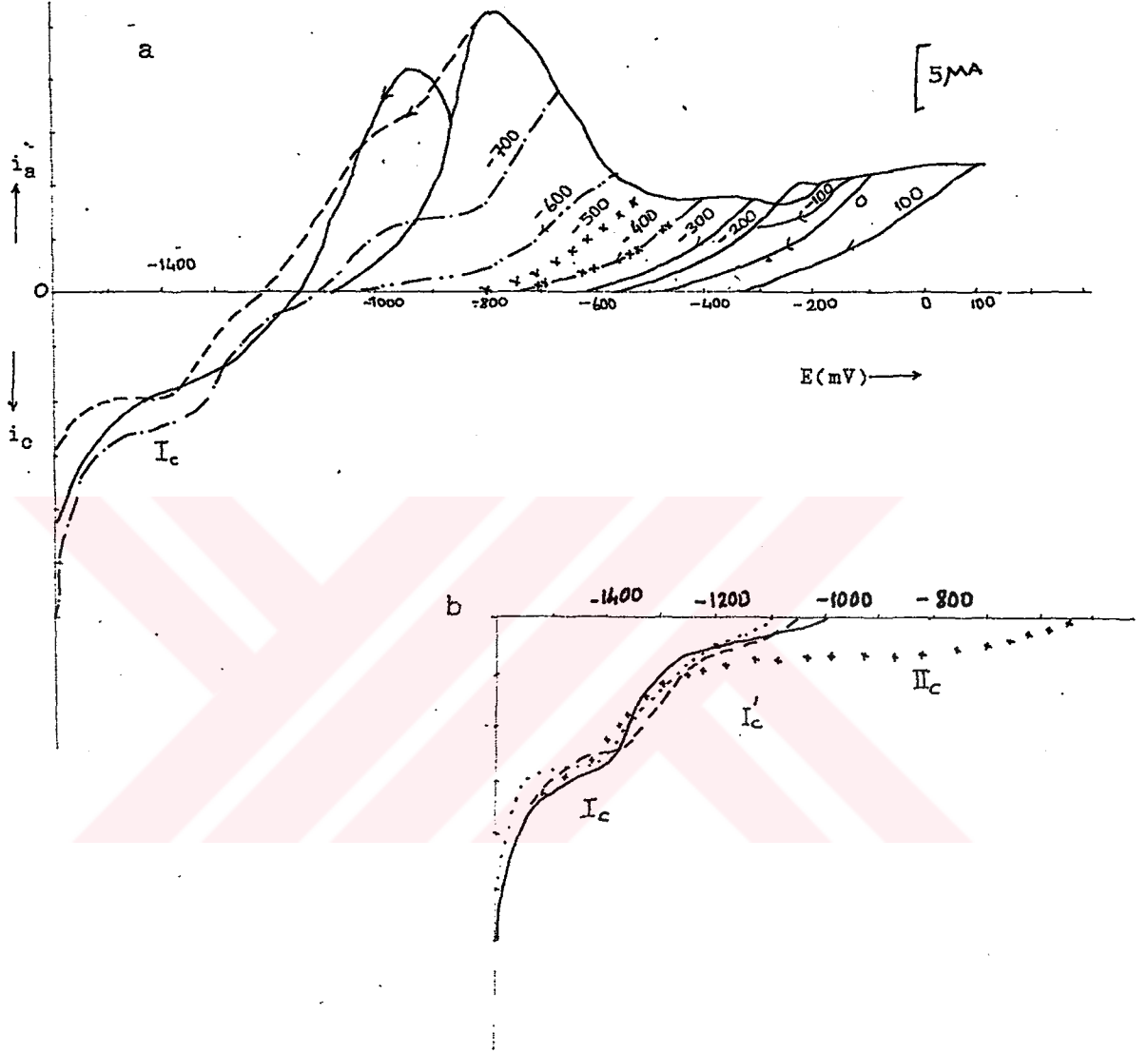
3.4 Farklı Anodik Potansiyellerle Bekleme Süresinin Etkisi

Şekil-21'deki polarizasyon eğrilerinde potansiyel, zamanın lineer fonksiyonu olduğundan hem zaman hem de potansiyel yüzeyin yapı değiştirmesinde birlikte etkili olurlar.

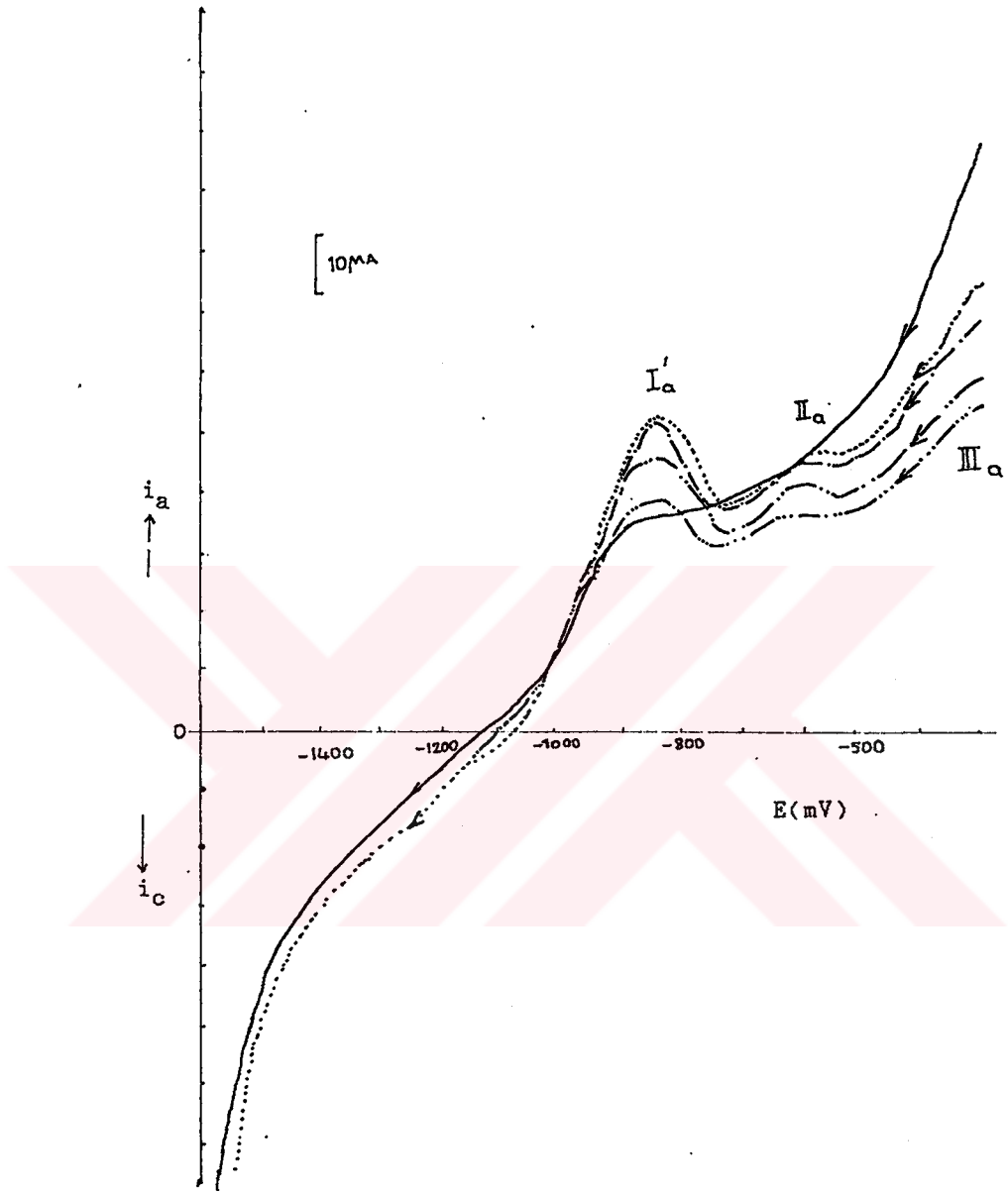
Zamanın etkisini görebilmek amacıyla parlatılmış kobalt elektrot 2 M KOH içinde -1600 mV'da 10 dakika tutulmuş, akım kesildikten sonra elektrot çözeltiden çıkarılmadan -700 mV ile -300 mV aralığında değişik sabit potansiyeller 15, 30, 45, 60 ve 90 saniye aralıklarla uygulanmıştır. Bu türdeki örnekler Şekil-22'de verilmiştir. Şekil-22-a'da -700 mV'da bekleme süresine bağlı olarak elde edilen eğrilerden artan E_{λ} potansiyeli ile -1200 mV'daki basamakta artan zamanla gözlenmiştir. 60 saniyeden sonraki artan zamanla akımda daha fazla artış olmamıştır. -600 mV'da aynı tarzda elde edilen Şekil-22-b'deki eğrilerde -1200 mV'daki basamakta zamanla bir artış gözlenmemiştir. Akım büyüklüğü -700 mV'da bekletilenle aynıdır. Farklı olarak -1050 mV civarında küçük bir basamak belirirken (I_c) -1200 mV civarındaki basamak daha az belirginleşmiştir. -300 mV'da değişik sürelerde bekletildikten sonra katodik tarama ile elde edilen eğrilerde (Şekil-22-c) katodik basamaklar daha az belirgin olup, basamak potansiyelinde



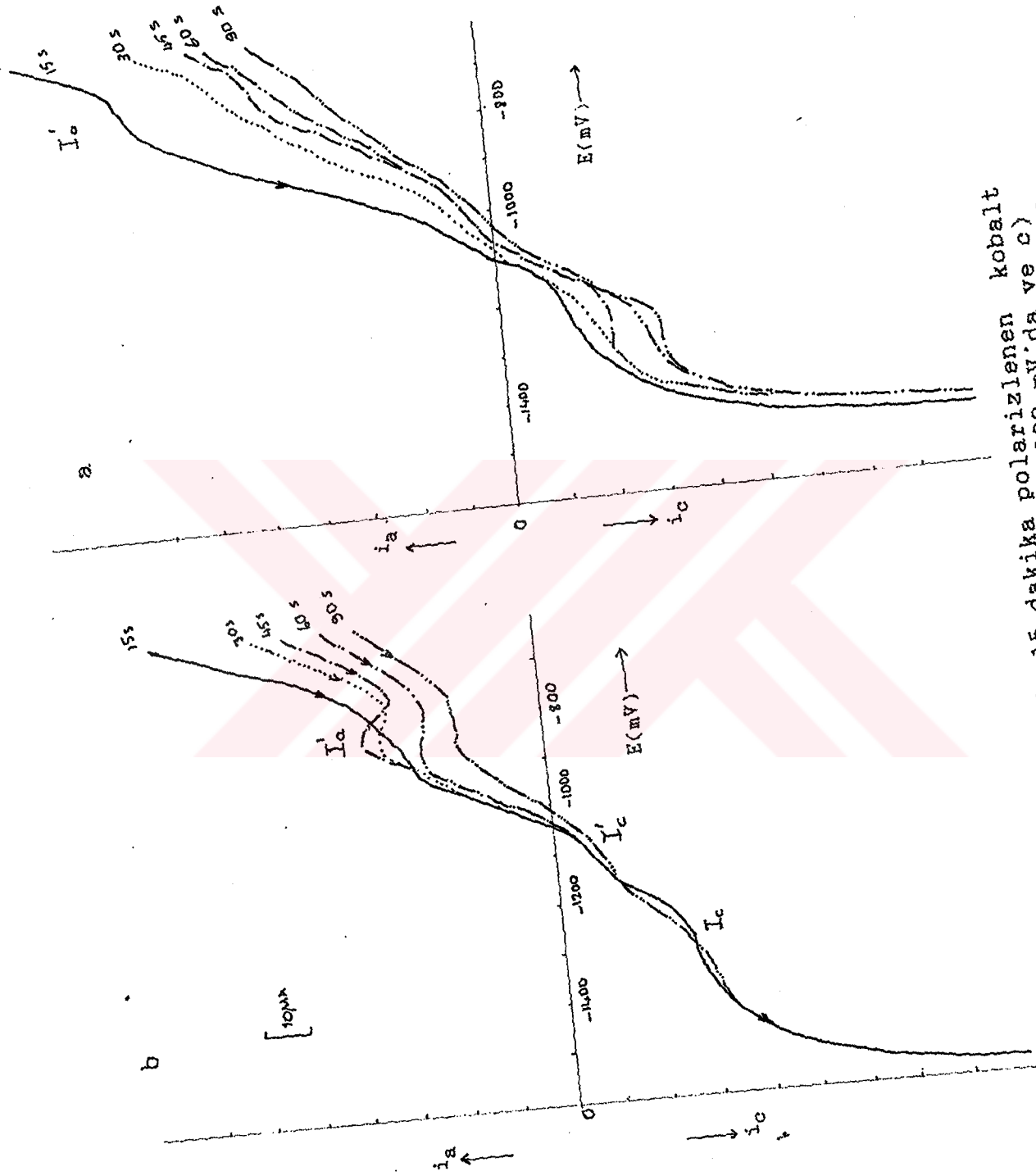
Sekil 20. Mekanik temizlenen elektrot 2 M KOH'da -1600 mV'da 5 dakika tutulmus, -1600 mV ile 300 mV aralığında 5 mV/s tarama hızıyla ardarda dokuz tarama.



Şekil 21. a)- 2 M KOH içinde değişik E_{λ} potansiyellerinden geri dönülerek elde edilen anodik ve katodik akım potansiyel eğrileri
b)- $E_{\lambda} \geq 600$ mV için eğrilerin katodik kısımları tekrar gösterilmiştir. E_{λ} değerleri; -600 mV (---), -500 mV (—), -400 mV (...), -300 mV (xx).



Şekil 22.c



Şekil 22. a) -1800 mV'da 15 dakika polarizlenen kobalt elektrot; a) -700 mV'da; b) -600 mV'da ve c) -500 mV'da değişik süreler tutularak yapılan katodik taramalar ($v=5$ mV/s).

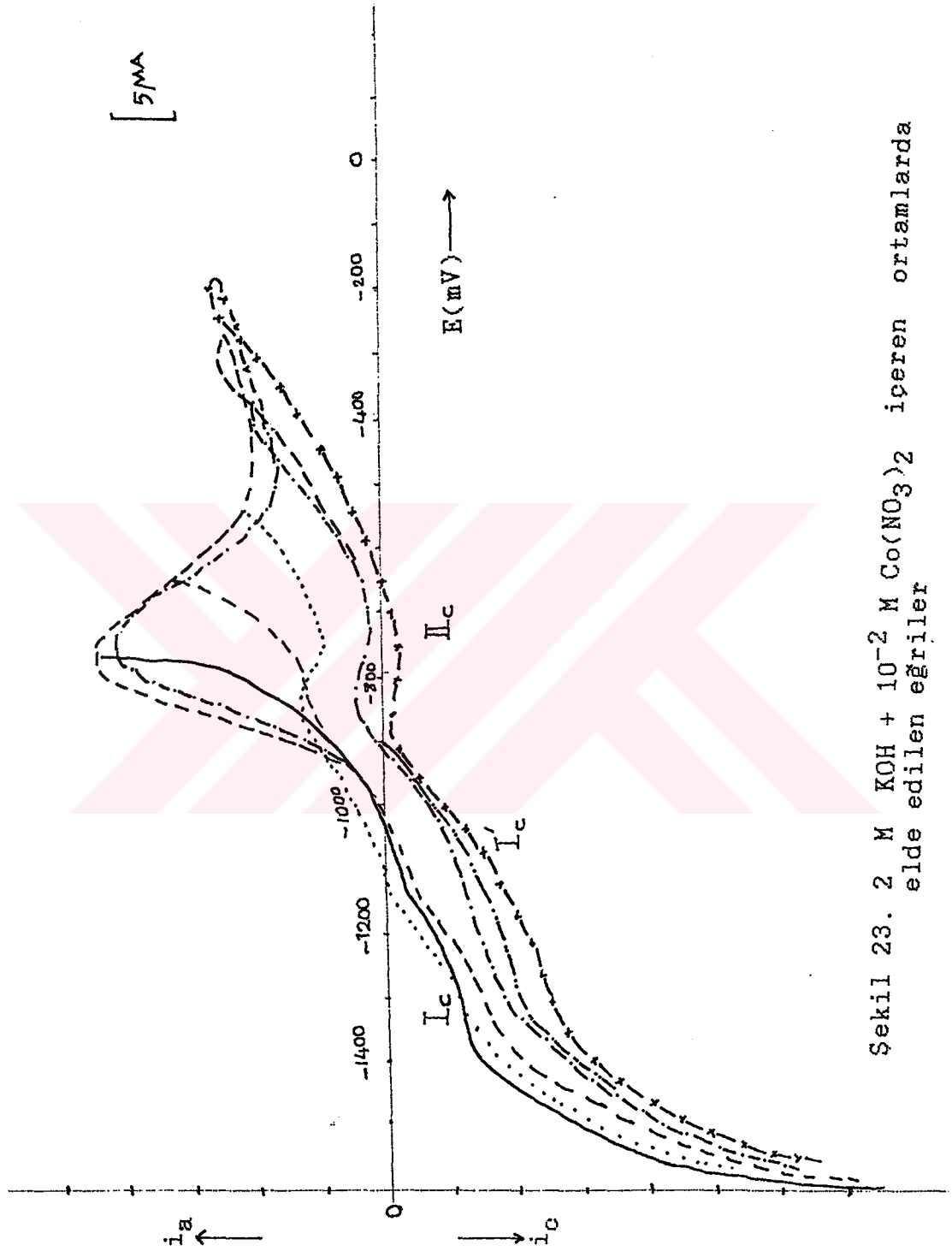
negatife kayma vardır. Bu eğriler hem zamana hem de potansiyele bağlı olarak yüzeydeki filmin daha zor indirgenebilir tersinmez bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

Şekil-22'deki eğrilerin anodik akım bölgeleri de ilginçtir. Bu eğrilerde potansiyel taraması ters yönde yapılmasına rağmen anodik bölgede oksitleme potansiyeli $E_{\lambda} = -600$ mV oluncaya kadar -850 mV'da bir tepe, -300 mV sabit tutularak elde edilen eğrilerde -850 mV ve -600 mV civarında iki tepe gözlenir. Anodik tarama sırasında görülmeyen bu tepeler, muhtemel oluşması nükleasyon aşırı gerilimi isteyen değişik kobalt oksit yapılarına ait olmalıdır. Değişik potansiyellerde değişik sürelerde bekleme ile ilk oluşan pasifleştirici film yapı değiştirerek bu oksitlere ait kristal çekirdeklerini meydana getirdiğinden ters taramada termodinamik denge potansiyelleri civarında oluşarak I-E eğrilerinde kendilerini belli ederler.

Şekil-22'de dikkati çeken başka bir nokta, hidrojen çıkışına kadar katodik bölgedeki yük miktarı (-700 mV 60 saniyeden önceki değerler hariç) bekleme süresine ve potansiyele bağlı olmadan aynıdır. Anodik yük, katodik yükten çok büyüktür. Bu da yüzeyde değişik oksit yapılarının var olduğunu ama bu yapılar indirgenmeden yüzeyde hidrojen çıkabileceğini düşündürmektedir. Ayrıca sonuca değişik potansiyellerde ön işlem görmüş kobalt elektrotla da ulaşılmıştır.

3.5. $2 \text{ M KOH} + 10^{-2} \text{ M Co(NO}_3)_2$ içeren Ortamlarda Elde Edilen Eğriler

Bu eğrilerde (Şekil-23) tarama başlama potansiyeli -1600 mV'dur. Şekil-21'den farkı katodik bölgededir. $E_{\lambda} = -500$ mV'a kadar Şekil-21'deki gibi -1200 mV'da tek bir basamak vardır. $E_{\lambda} \geq -500$ mV için katodik akım -900 mV'dan geçmeye başlar. E_{λ} pozitif kaydııkça -900 mV ve -1200 mV'daki basamaklar birlikte görülür ve



Şekil 23. 2 M KOH + 10^{-2} M $\text{Co(NO}_3)_2$ içeren ortamlarda elde edilen eğriler

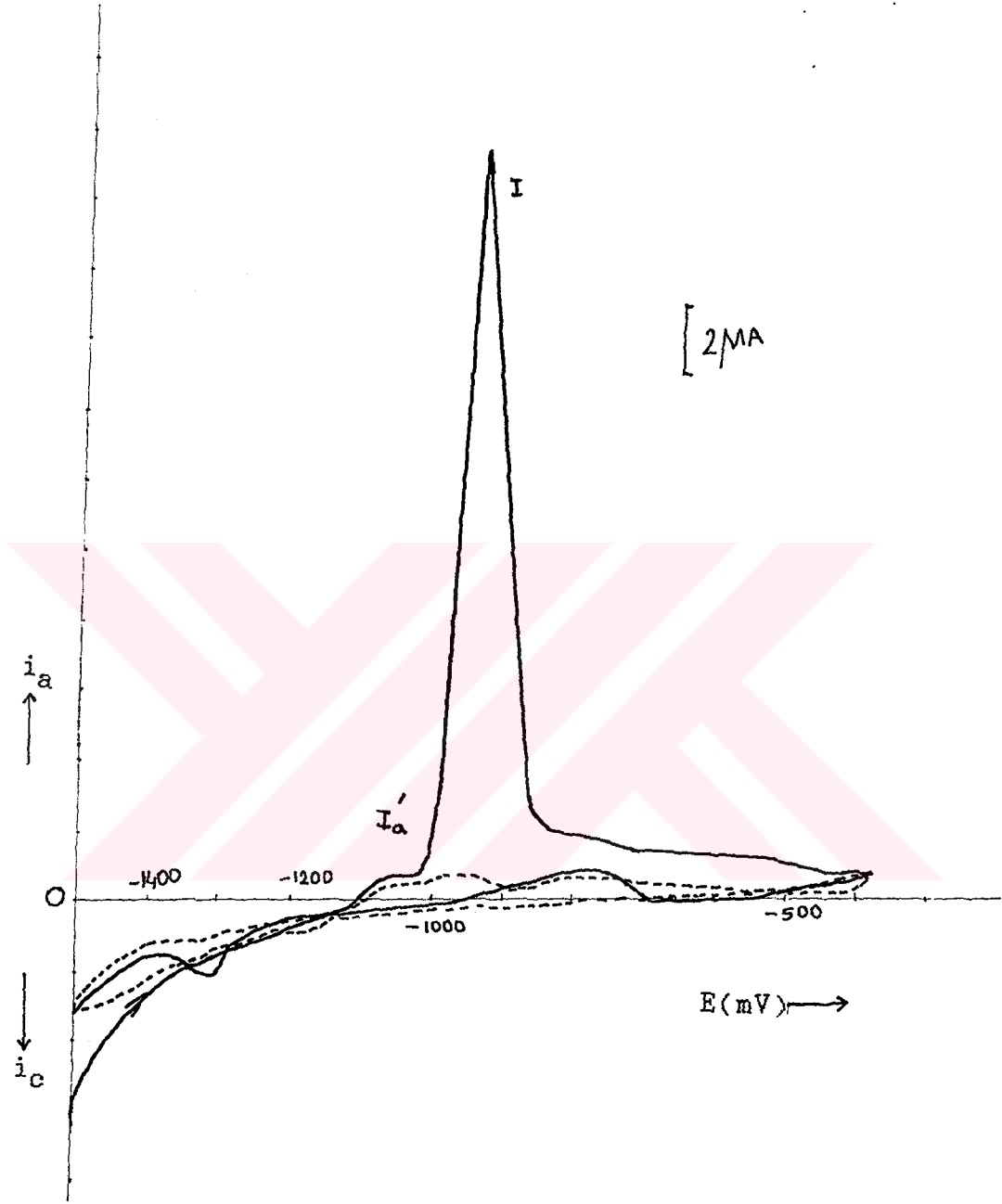
basamak akımları da artar. $E_{\lambda} = -200$ mV'dan geri dönüş eğrisinde -650 mV 'da yeni bir indirgenme basamağı daha belirmiştir. Burada ortama ilave edilen kobalt iyonlarının pasifleşmeden sonraki olaylara katkısı olduğu sonucu çıkarılabilir.

3.6. Tarama Hızının Etkisi

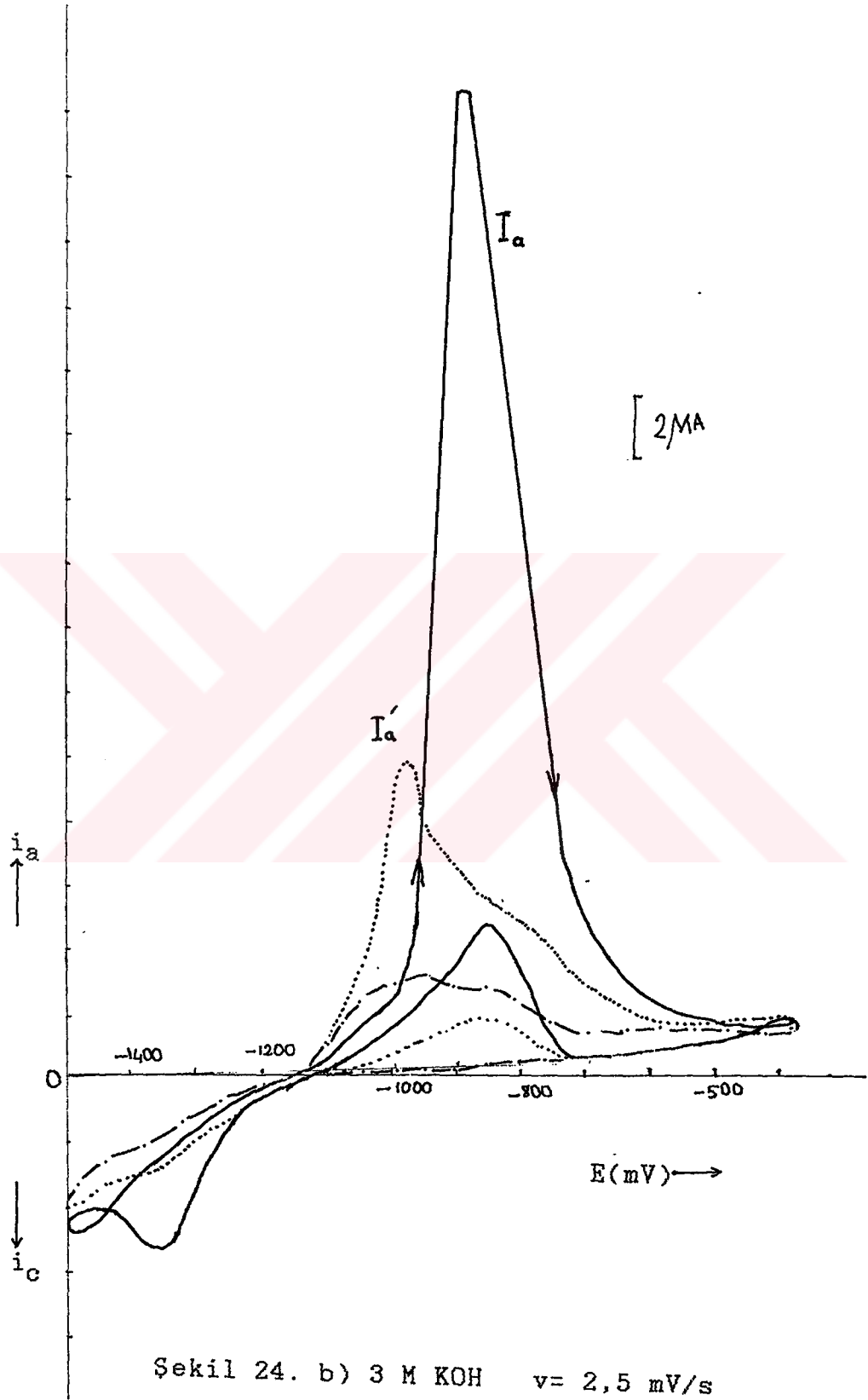
Bu konuda sadece pasifleşme bölgesindeki olayları incelemek amacıyla tarama son potansiyeli olarak $E_{\lambda} = -400$ mV alınmıştır. Şekil-24'de 3 M KOH içinde sırasıyla $5,0$; $2,5$ ve 1 mV/s tarama hızıyla -1500 mV ile -400 mV aralığında ardarda yapılan taramalar gösterilmiştir.

Şekil-20'de olduğu gibi; Şekil-24'de ilk taramada pasifleşme akımı daha büyük ve pasifleşme potansiyeli daha pozitif değerdedir. İkinci taramada pasifleşme akımı küçülmüş, pasifleşme potansiyeli daha negatife kaymıştır. Sonraki taramalarda anodik akım küçülerek kararlı bir hale ulaşır. Katodik bölgede ilk taramada -1200 mV'daki basamak belirgindir. Tarama sayısı arttıkça bu basamak potansiyeli negatife kayar ve akım değeri küçülür. Kobaltın bu davranışı daha önce gözlenenlerle uyusmaktadır.

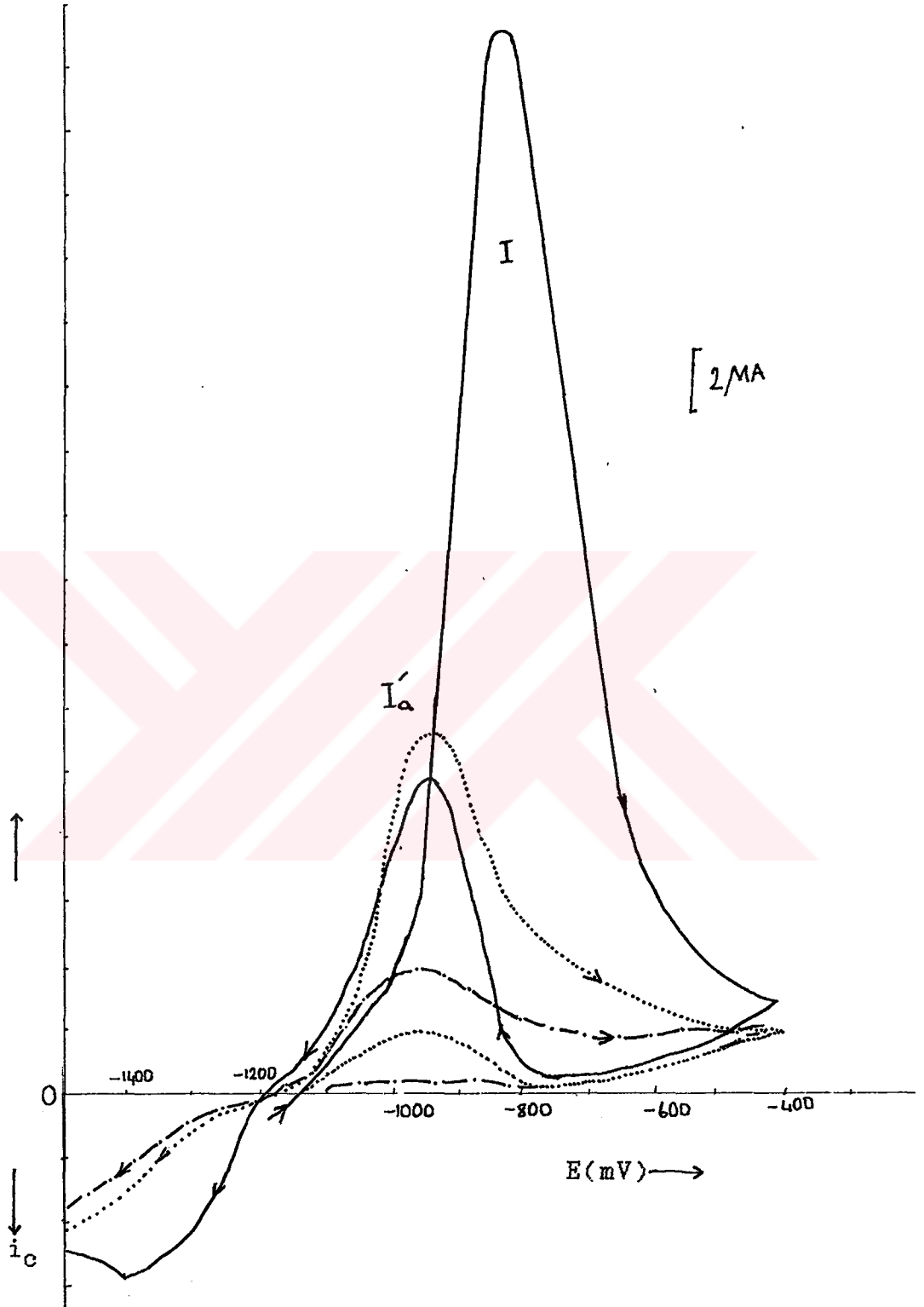
Birinci taramada oluşan pasifleştirici film, yapı değiştirmekte katodik taramada indirgenme tamamlandığı için ikinci taramada pasif filmin oluşumunda kristalizasyon çekirdeği görevini görmektedir. Ardarda taramalarla yüzey artan derecede filmle kaplandığı için anodik akım küçülmekte, sonra kararlı bir hale ulaşmaktadır. Kararlı bir yapıya ulaşıldığında anodik polarizasyonla cereyan eden olay düşük değerli kobalt içeren kobalt oksit filminin yüksek değerlikli hale yükseltgenmesi, katodik bölgede de bu filmin düşük değerlikli hale indirgenmesidir. 1 mV/s ve $2,5$ mV/s tarama hızıyla elde edilen Şekil-24-a ve -b'de daha sonraki taramalarda pasifleşme bölgesinde üç basamağın bulunması, bu bölgede



Şekil 24. a,b,c 3 M KOH içinde sırasıyla 1; 2,5; 5 mV/s tarama hızıyla ardarda elde edilen eğriler (—)ilk tarama, (..)ikinci tarama, (-.-)üçüncü taramalardır.



Şekil 24. b) 3 M KOH $v = 2.5$ mV/s

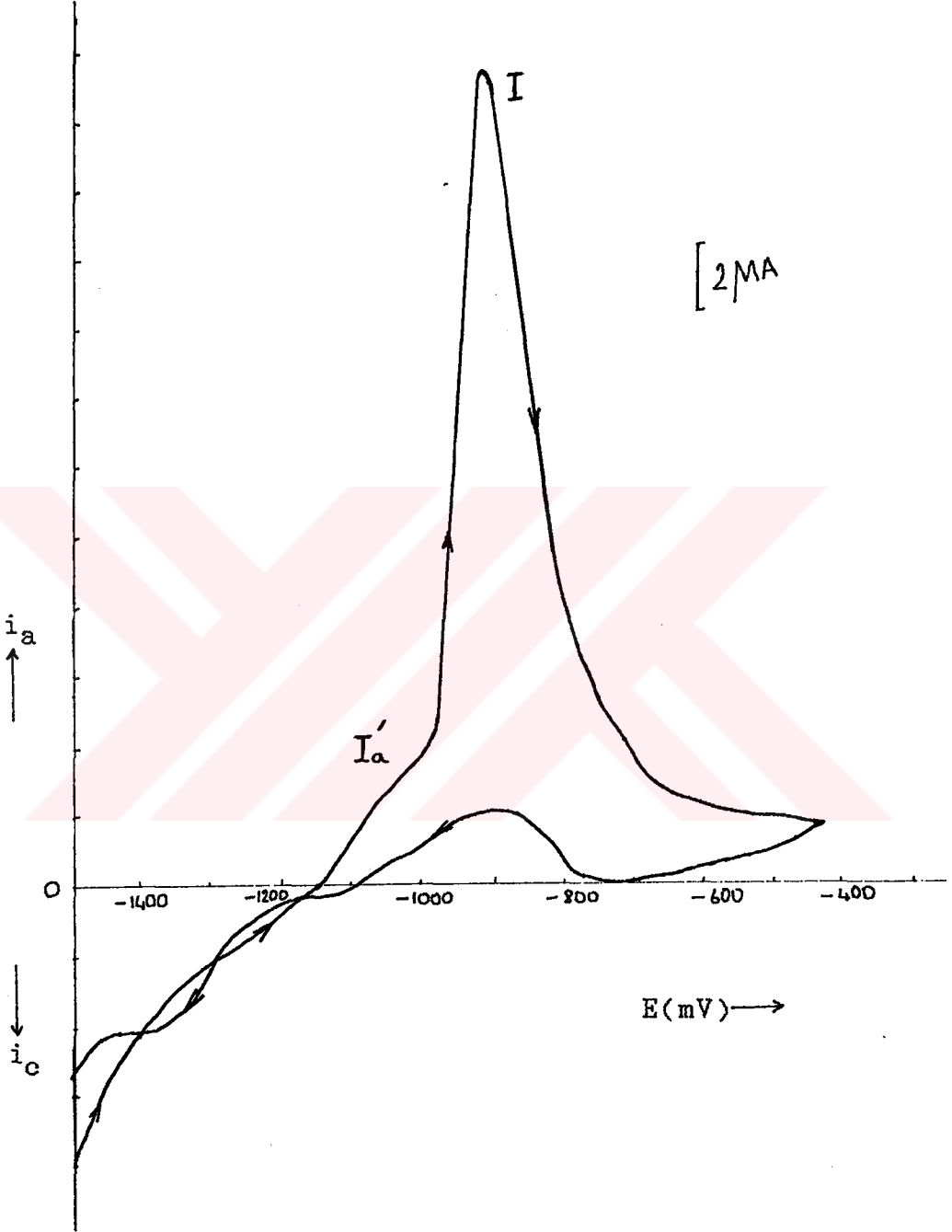


Şekil 24. c) 3 M KOH $v = 5 \text{ mV/s}$

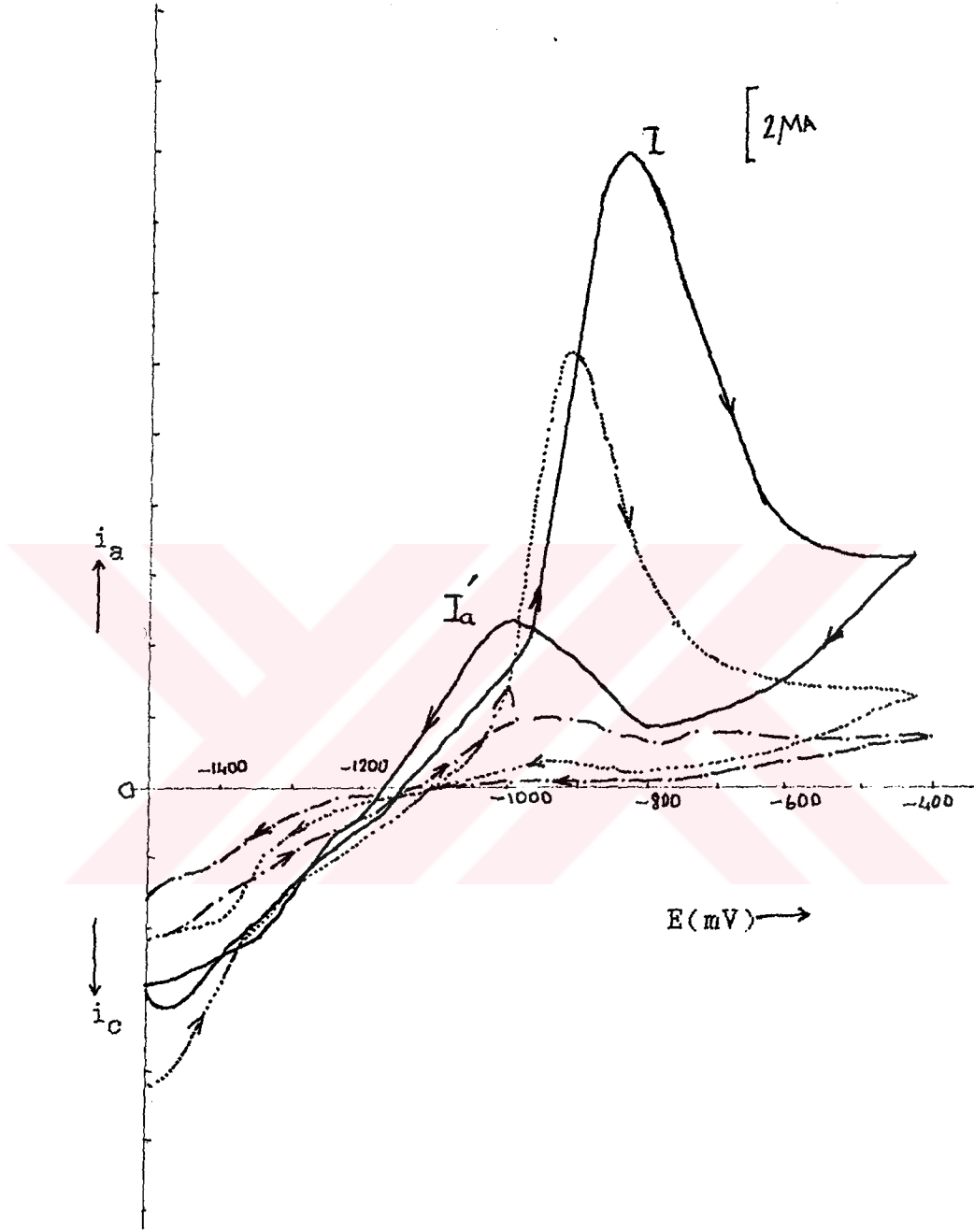
üç farklı olayın olduğunu göstermektedir. 1 mV/s yavaş tarama hızıyla elde edilen Şekil- 24-a'da pasifleşme bölgesinde üç ayrı olayın cereyan ettiği gayet iyi görülür. Yüksek hızlarda ikinci taramada gözlenen birinci tepe (Şekil-24-b ve -c), yavaş tarama hızında ilk taramada görülmüştür. Bu şekilde olayın cereyan etmesi için yeterli zamanın tanınmış olduğu ortaya çıkmaktadır. Şekil-24-a'daki ilk tepe ikinci taramada da aynı büyüklükte belirir. ikinci tepe, ikinci taramada çok küçülmüştür. Buradan ikinci tepede başlıca kobaltın çözünme reaksiyonunun olduğu anlaşılmaktadır. Birinci de oluşan olaya izin verilirse bu muhtemelen bir oksit filmi olup, üzerinde yeni yapıların oluşmasına mücade eder ve yüzeyi kapatarak aktif çözünme inhibisyonuna yardımcı olur. 2 M ve 8 M içinde değişik hızlarda aynı şekilde elde edilen Şekil-25 ve Şekil-26'ya bakılırsa benzer davranışlar gözlenmiştir.

3.7. Hidroksit iyonu Konsantrasyonunun Pasifleşme Akımı ve Potansiyeline Etkisi

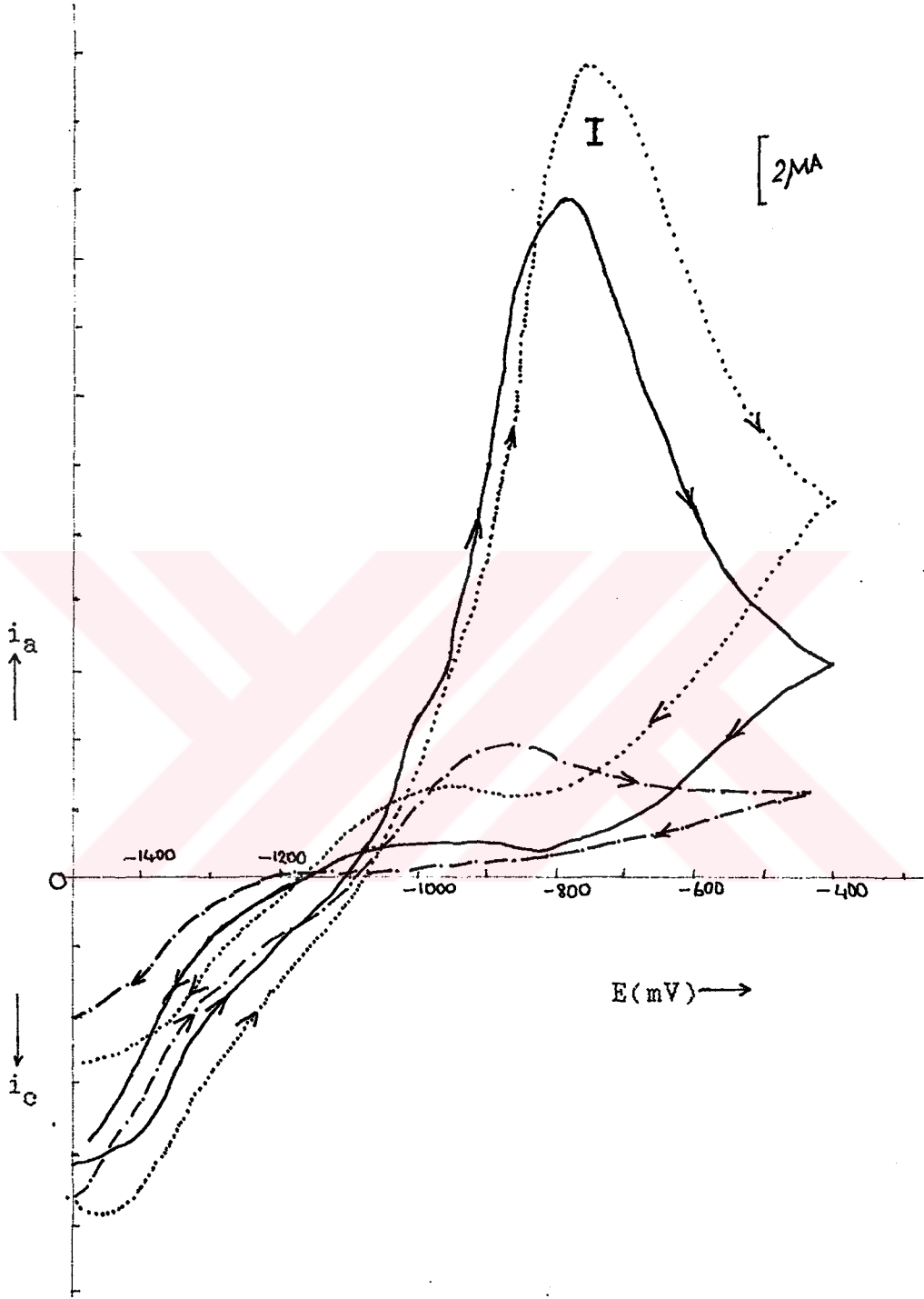
Tablo 4'de Şekil-27-a ve -b'deki eğrilerin pasifleşme akımları ve potansiyelleri tarama hızına ve hidroksit iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak verilmiştir. Şekil-27-a ve -b'de pasifleşme potansiyellerinin tarama hızı logaritması ve pasifleşme akımının tarama hızının kare kökü ile değişimi gösterilmiştir. 3 M ve 8 M KOH çözeltilerinde lineer bir değişim elde etmek mümkündür. Şekil- 27'deki değişim poröz bir filmin çözünme-çökme mekanizması ile oluştuğunu gösterir. A.J. Calandra ve arkadaşları (24) poröz filmin delikleri içindeki elektrolit direncinin filmin oluşma hızını belirlemesi durumunda i_p ve $\sqrt{v}$ arasında lineer bir değişim olabileceğini göstermişlerdir (24).



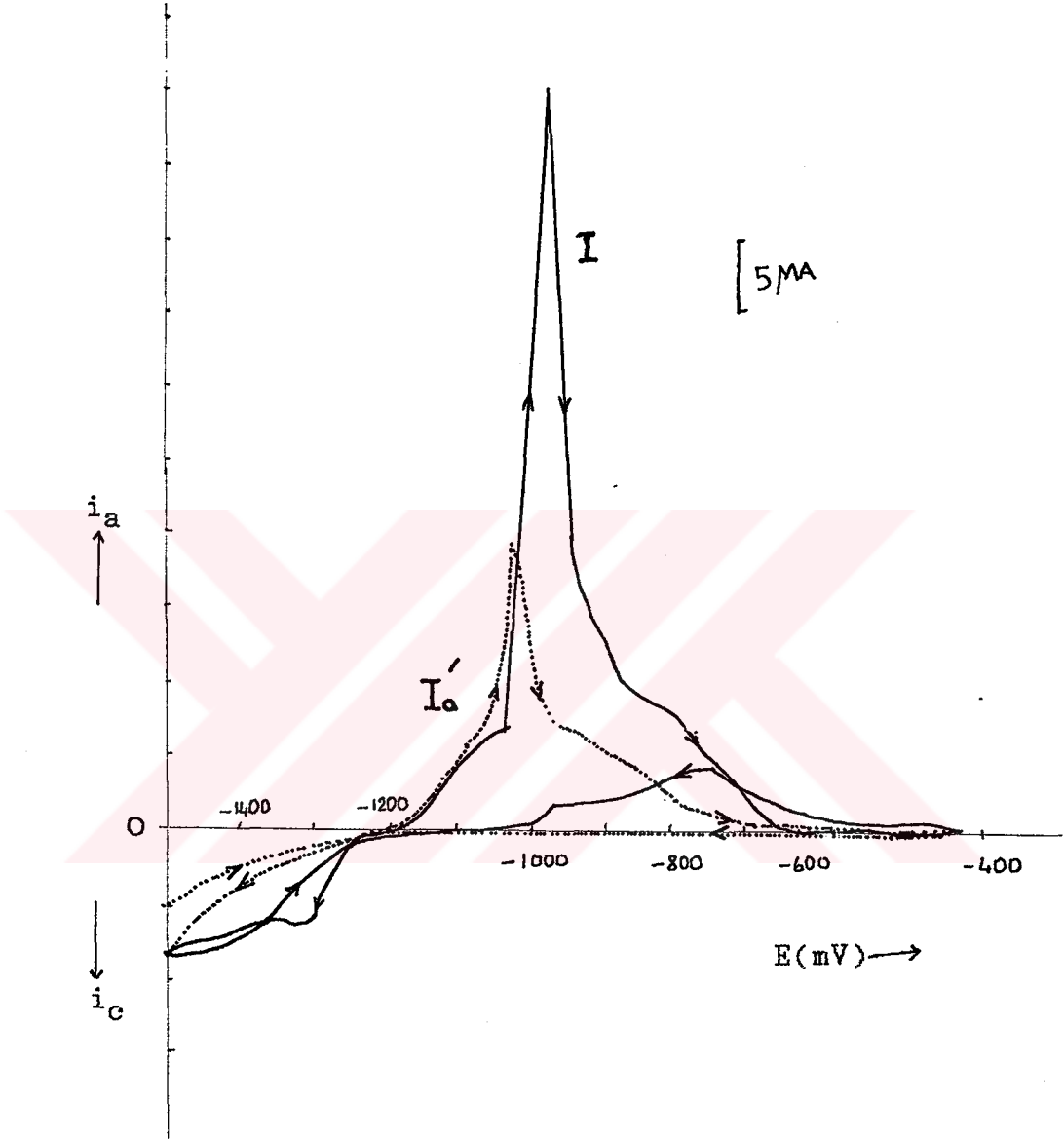
Şekil 25. a,b,c 2 M KOH içinde sırasıyla 2,5; 5; 10 mV/s tarama hızıyla elde edilen eğriler



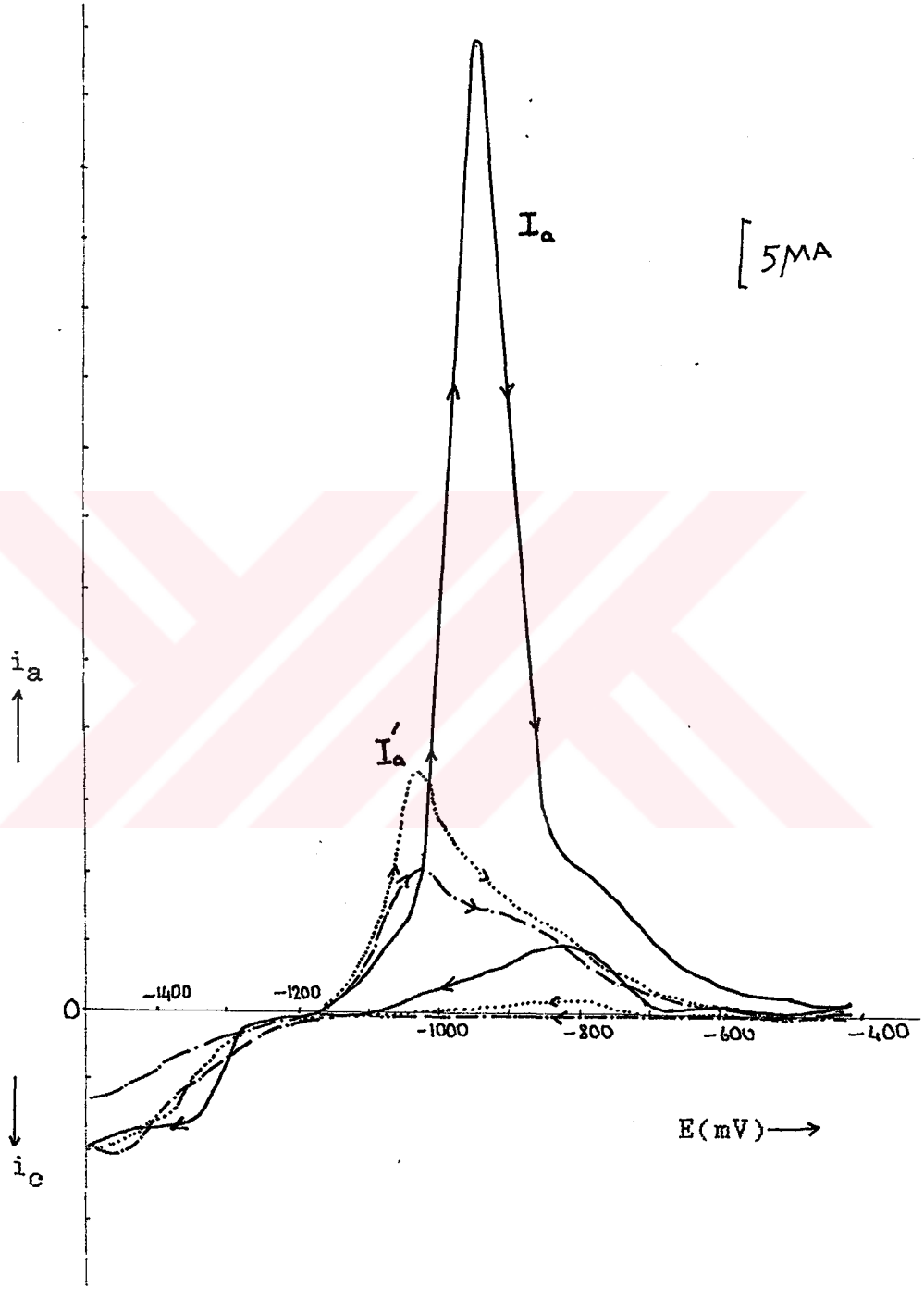
Şekil 25. b) 2 M KOH $v = 5 \text{ mV/s}$



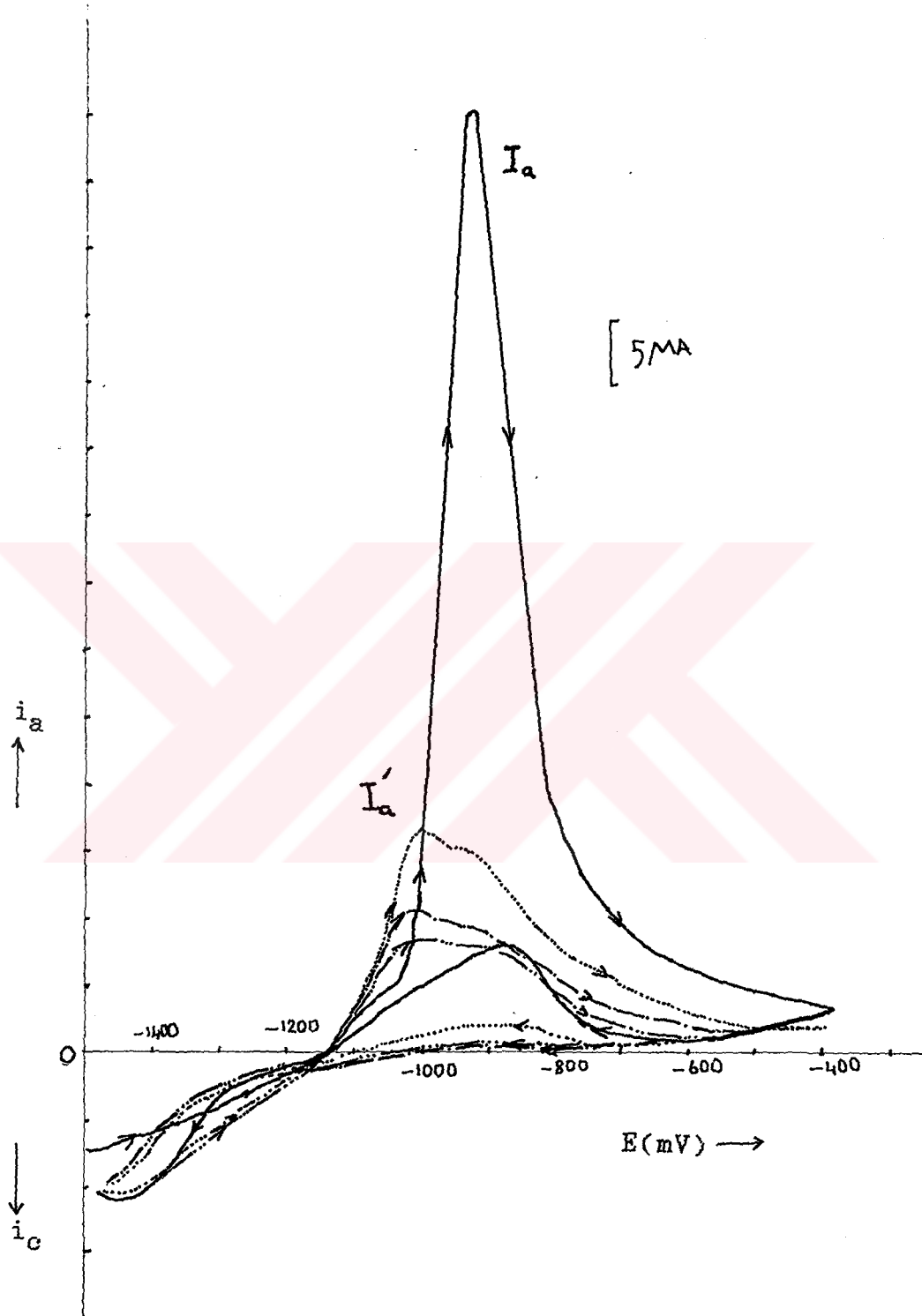
Şekil 25. c) 2 M KOH $v = 10 \text{ mV/s}$



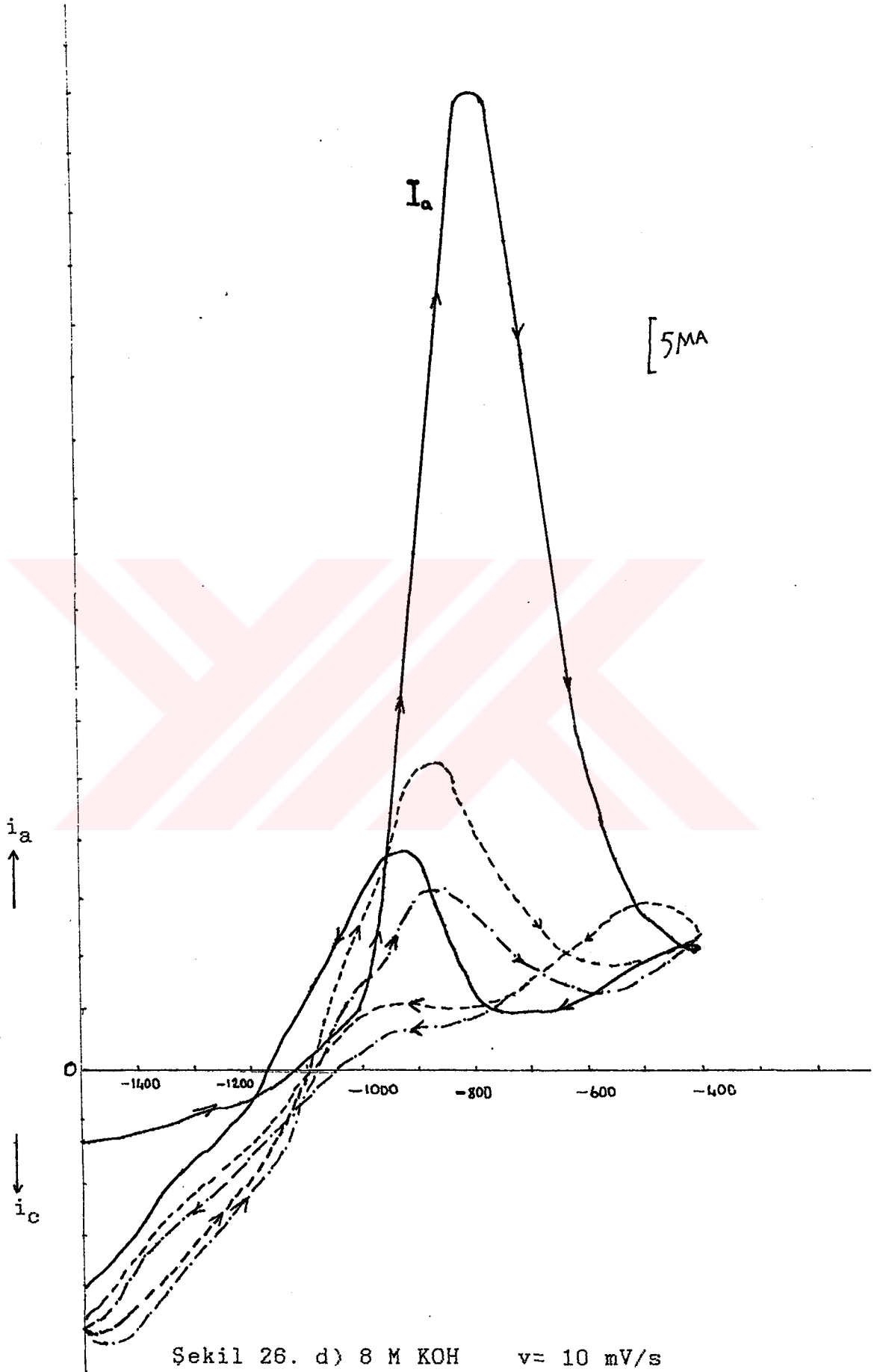
Şekil 26. a,b,c,d 8 M KOH içinde sırasıyla 1; 2,5; 5; 10 mV/s tarama hızıyla ardarda elde edilen eğriler; (—) ilk tarama, (..)ikinci tarama, (---) . üçüncü taramalardır.



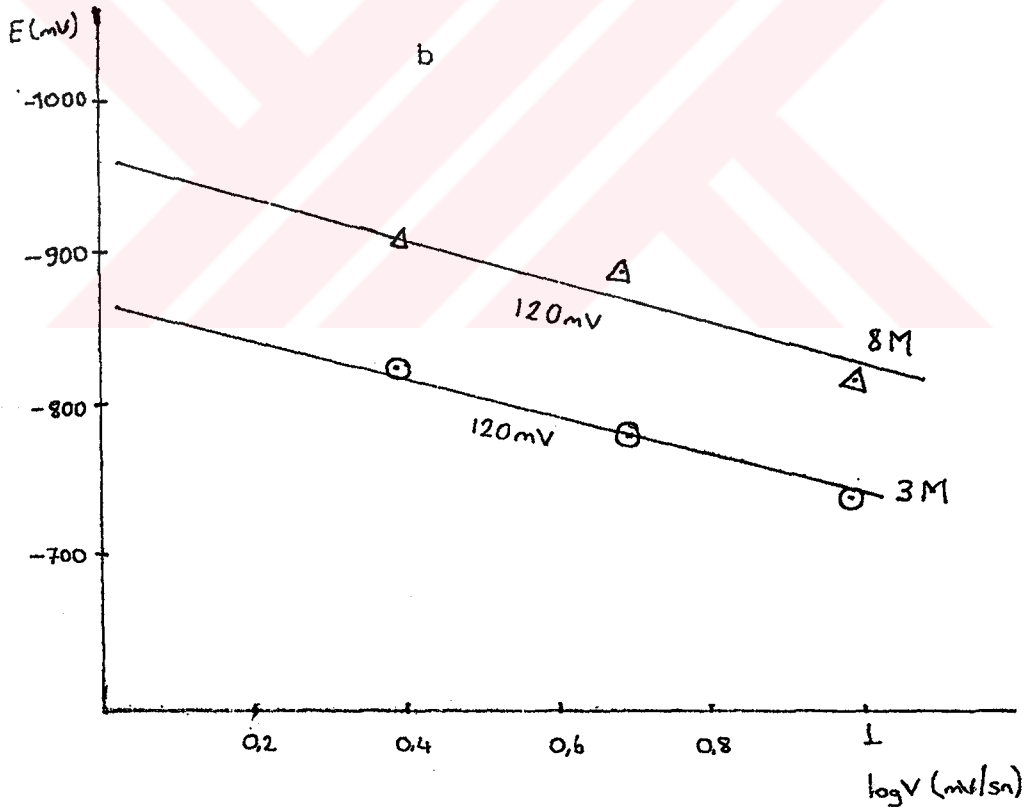
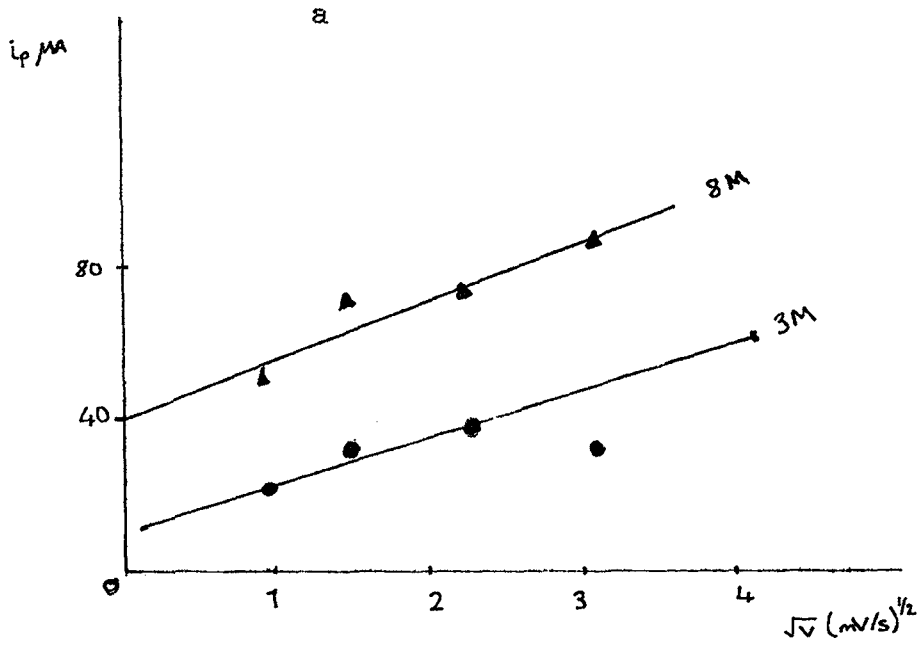
Şekil 26. b) 8 M KOH $v = 2,5 \text{ mV/s}$



Şekil 26. c) 8 M KOH $v = 5 \text{ mV/s}$



Şekil 26. d) 8 M KOH $v = 10 \text{ mV/s}$



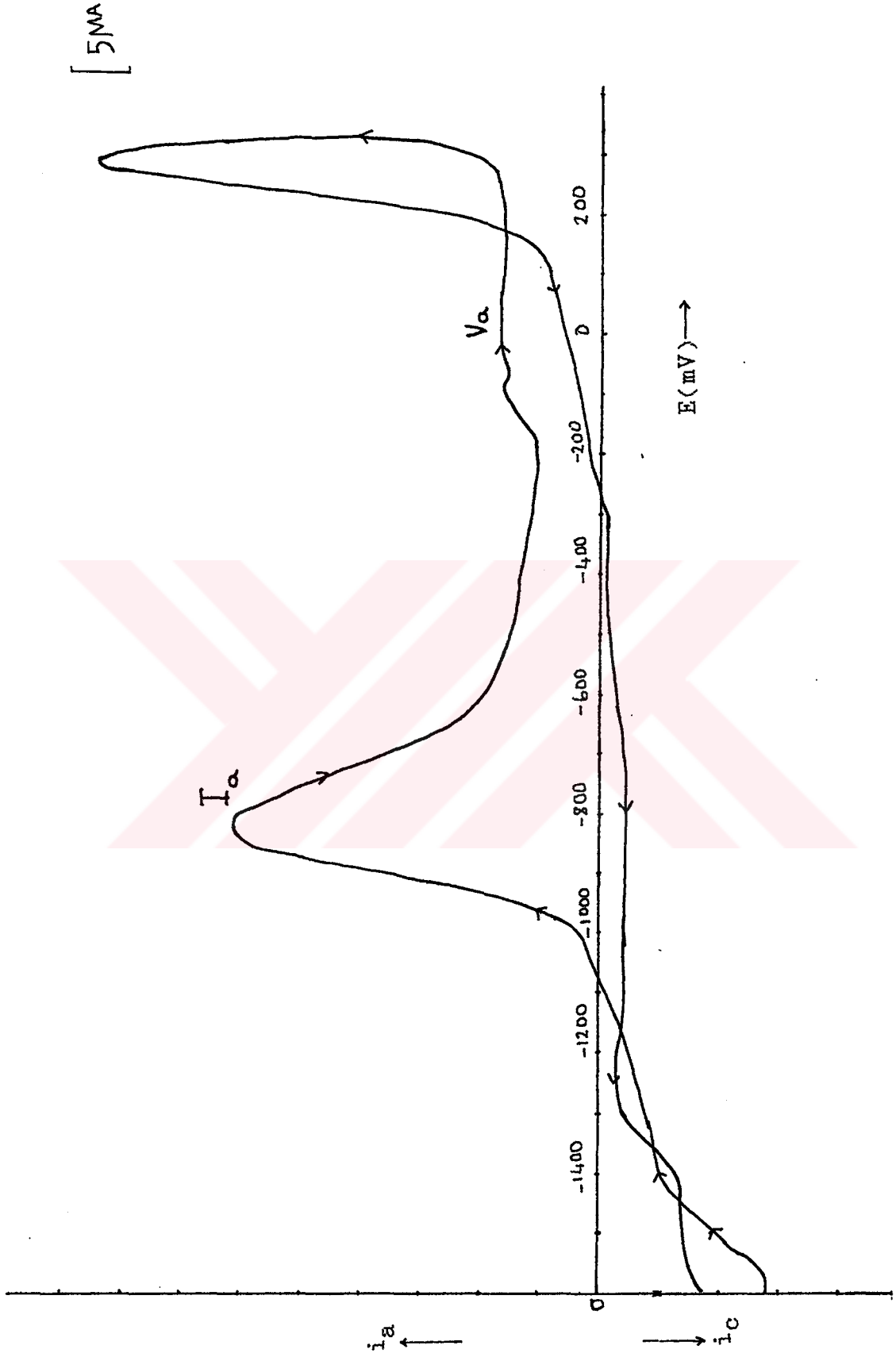
Şekil 27. a.b 3 ve 8 M KOH'da pasifleşme akımının tarama hızı karekökü ve pasifleşme potansiyellerinin tarama hızı logaritması ile değişimi

3.8. 2 M, 3 M ve 8 M KOH içinde Elde Edilen Eğrilerin Karşılaştırılması

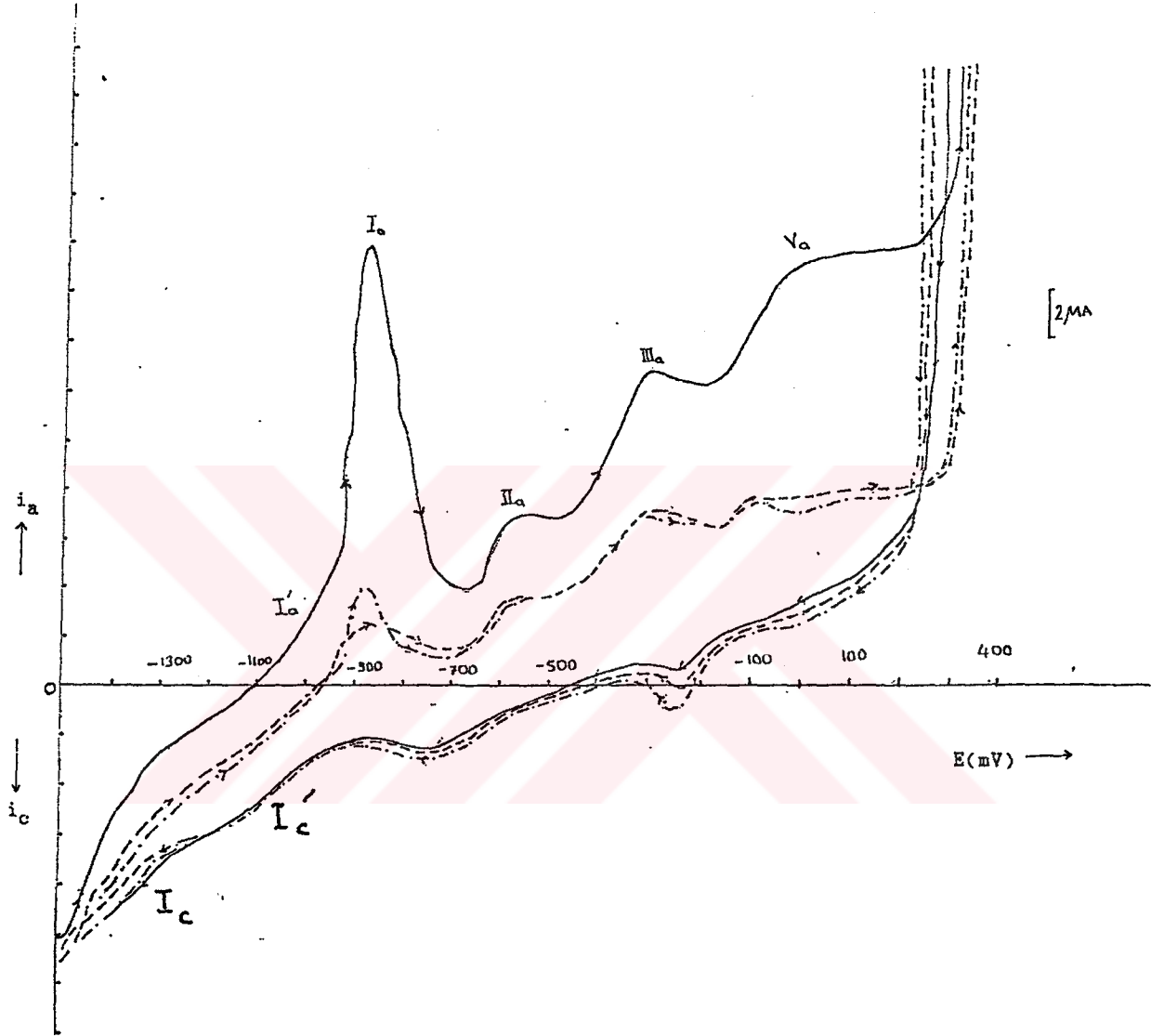
Şekil-28, Şekil-29 ve Şekil-30'da sırasıyla 2 M, 3 M ve 8 M KOH çözeltileri içinde elde edilen eğriler gösterilmiştir. 2 M KOH çözeltisi içinde elde edilen eğride sadece iki basamak I_a ve V_a varken, 3 M ve 8 M çözeltilerde elde edilen eğrilerde bu tepelere ilave olarak anodik bölgede I_a' , II_a , III_a , IV_a tepeleri elde edilirler. Bu ilave tepeler 2 M KOH çözeltilerinde ardarda taramalar sonunda belirgin halde elde edilir (Şekil-20). Ayrıca II_a ve III_a basamağı -300 mV'da uzun süreli oksidasyon, sonra ters tarama yönündeki polarizasyon eğrilerinde de görülebilmektedir (Şekil-22-c).

KOH Kon santras yonu	1mV/s		2,5mV/s		5mV/s		10mV/s	
	i_p μA	E_p mV	i_p μA	E_p mV	i_p μA	E_p mV	i_p μA	E_p mV
1M	-	-	5,5	-930	18	-940	13,5	-890
2M	-	-	23,8	-870	18,2	-780	24	-720
3M	20,4	-930	31	-820	33,4	-780	31,8	-730
8M	51,5	-960	70,5	-910	70,5	-890	88	-810

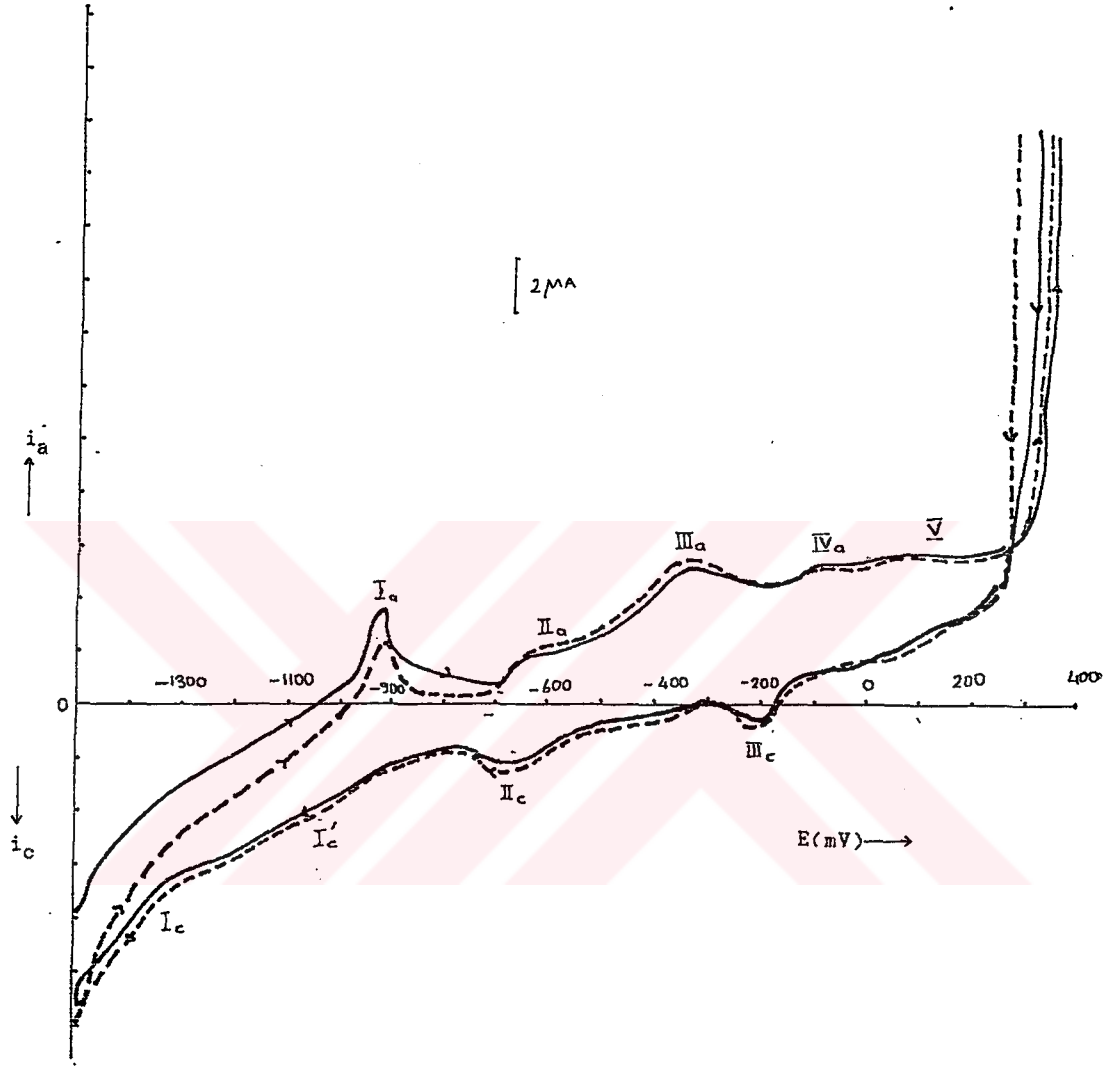
Tablo 4. Birinci taramada ikinci pasifleşme tepesi için pasifleşme akımı ve potansiyelinin hidroksit konsantrasyonu ve tarama hızına bağlılığı



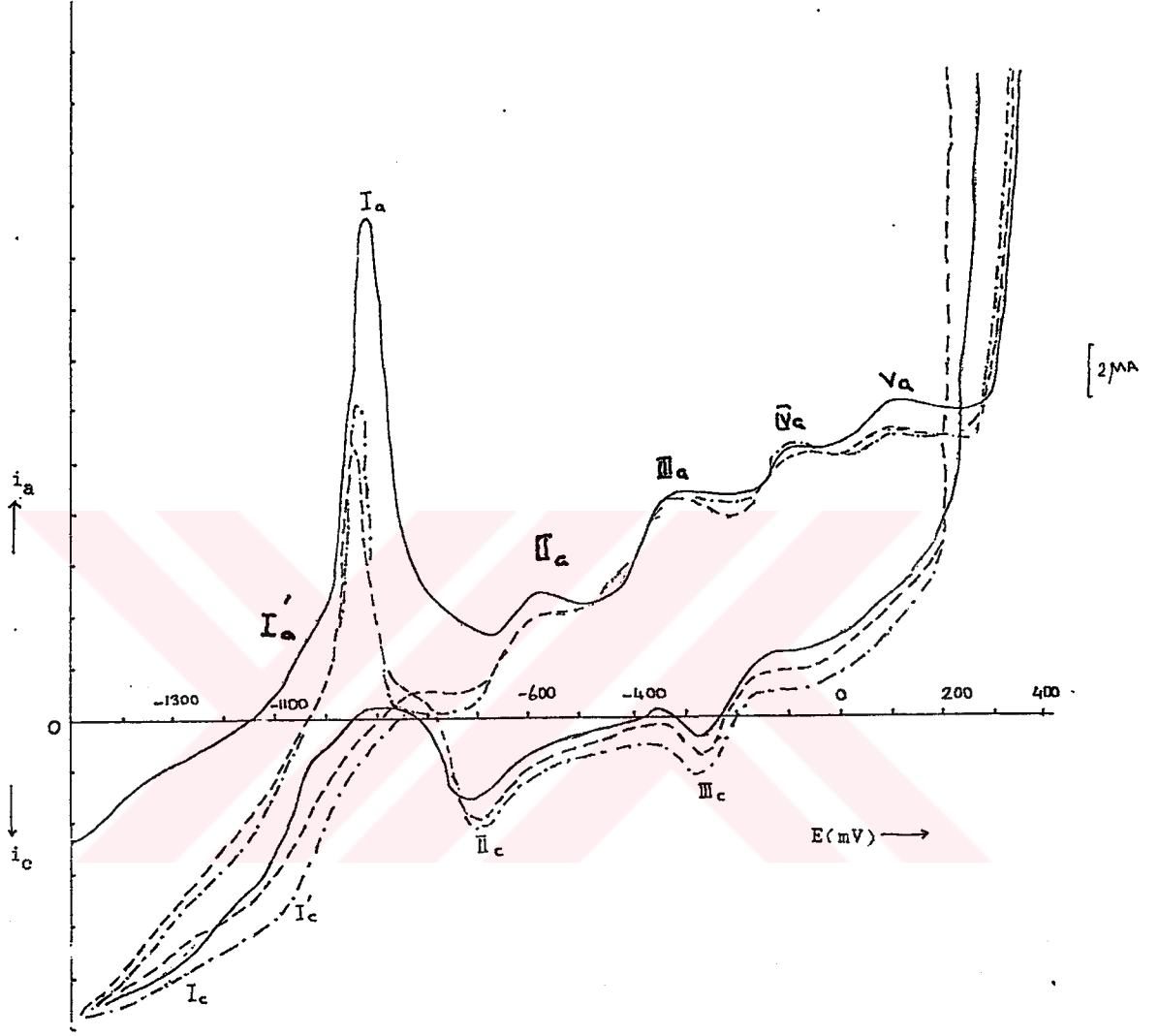
Şekil 28. 2 M KOH'da -1600 mV ile 400 mV potansiyel aralığındaki eğriler



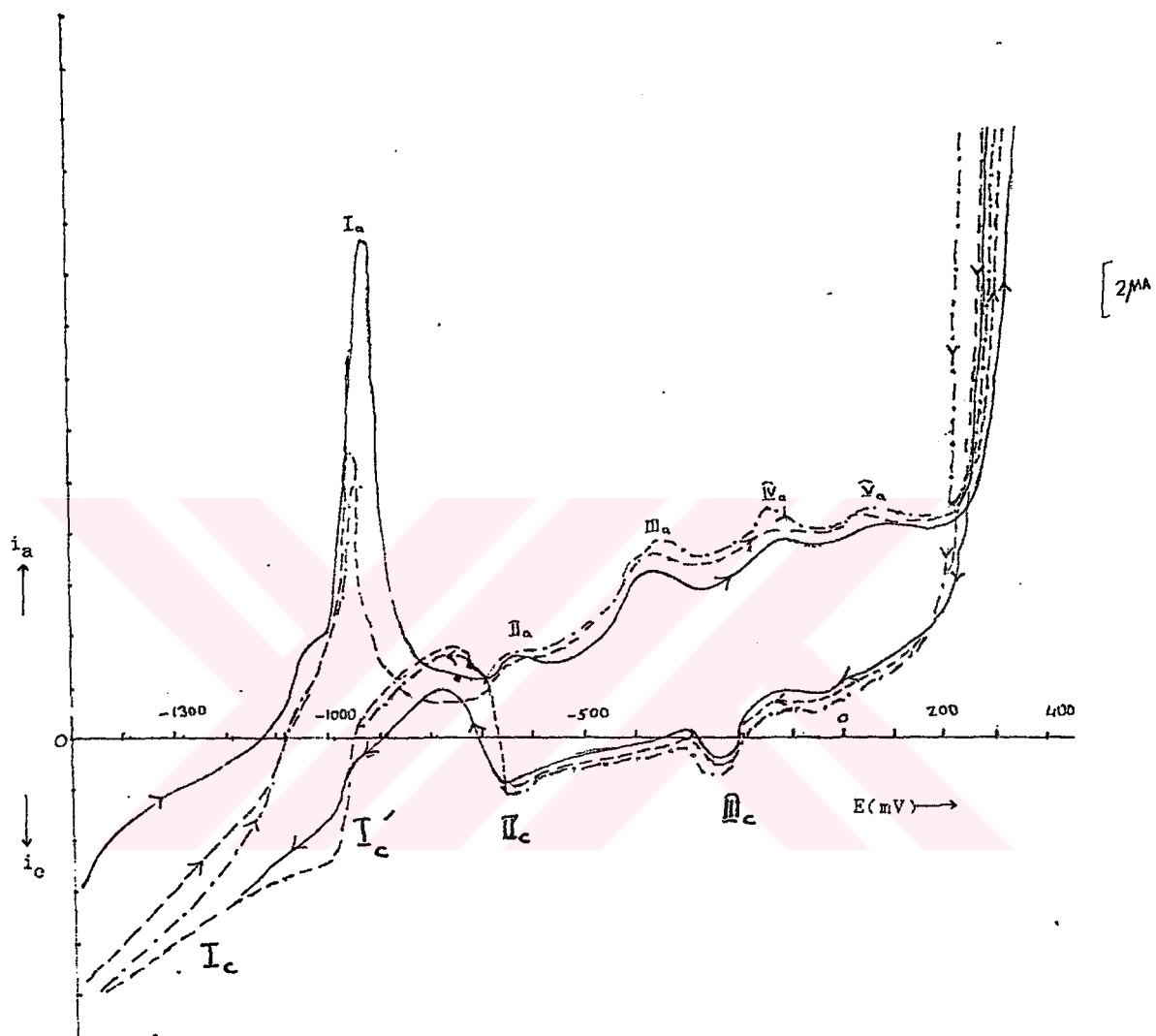
Şekil 29. a,b 3 M KOH'da -1500 ile 400 mV potansiyel aralığında sırasıyla 2,5; 1 mV/s tarama hızıyla elde edilen eğriler



Şekil 29. b) 3 M KOH $v = 1 \text{ mV/s}$



Şekil 30. a,b 8 M KOH'da -1500 ile 400 mV potansiyel aralığında sırasıyla 2,5; 1 mV/s tarama hızıyla elde edilen eğriler



Sekil 30-b

BÖLÜM 4

TARTIŞMA

Metal elektrotlar üzerinde anodik polarizasyonla oluşturulan oksit tabakalarının belirlenmesi bu oksitlerin termodinamik yoldan hesaplanan oluşum potansiyelleri ile akım-potansiyel eğrilerindeki basamakların karşılaştırılması ile yapılabilir.

H. Göhr (5), Pourbaix (6), Toni ve arkadaşları (18) tarafından termodinamik yoldan bazı kabullerle hesaplanmış kobalt/kobalt oksit ve kobalt/kobalt hidroksit denge potansiyelleri Tablo-5'de verilmiştir. Bu tabloda verilen potansiyellerle ileri yönde potansiyel taraması ile elde edilen eğrilerdeki basamak potansiyelleri karşılaştırıldığında herhangi bir uygunluk gözlenmemiştir. Esasen tam bir uygunluk da beklenemez. Zira tablodaki değerler termodinamik yoldan hesaplanmış olduğundan reaksiyonlar kinetik kontrollü ise; akım altında anodik basamak potansiyelleri pozitif değerlere, katodik basamak potansiyelleri negatife kayar.

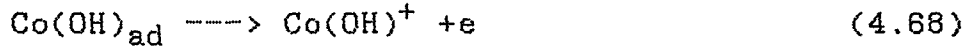
Bu çalışmada ise; anodik akım Co/Co^{+2} , Co/Co(OH)_2 ve Co/CoO sistemlerinin denge potansiyellerinden çok daha önce yükselmeye başlamıştır. Şu halde aktif çözünmeden tek başına Co^{+2} , Co(OH)_2 veya CoO oluşumu sorumlu tutulamaz. Çalışmada $v \leq 10 \text{ mV/s}$ hızlarla çalışıldığı için elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin kararlı hale karşılık geldiği kabul edilebilir. Birinci taramada -1000mV civarında başlayan şekillerde (Şekil-24, 25, 26) I_a olarak işaretlenen bölgede genel olarak soy metal oksit filminin oluşması ve demirin pasifleşmesi için önerilmiş (4.67) pasifleşme reaksiyonunun kobalt için de yazabiliriz.



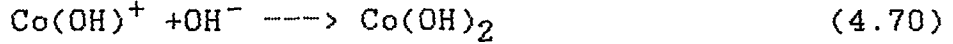
Elektrot Çifti	Elektrot Reaksiyonu	S.C.E. göre Potansiyel (Volt)
1 Co/Co(OH) ₂	Co + 2OH ⁻ → Co(OH) ₂ + 2e ⁻	-0,918
2 Co/CoO	Co + 2OH ⁻ → CoO + H ₂ O + 2e ⁻	-0,892
3 Co/Co ₃ O ₄	3Co + 8OH ⁻ → Co ₃ O ₄ + 4H ₂ O + 8e ⁻	-0,761
4 Co/CoOOH	2Co + 3OH ⁻ → CoOOH + 2H ₂ O + 3e ⁻	-0,663
5 Co/CoO ₂	Co + 4OH ⁻ → CoO ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻	-0,382
6 Co(OH) ₂ /Co ₃ O ₄	3Co(OH) ₂ + 2OH ⁻ → Co ₃ O ₄ + 4H ₂ O + 2e ⁻	-0,292
7 CoO/Co ₃ O ₄	3CoO + 2OH ⁻ → Co ₃ O ₄ + H ₂ O + 2e ⁻	-0,469
8 Co(OH) ₂ /CoOOH	Co(OH) ₂ + OH ⁻ → CoOOH + H ₂ O + e ⁻	-0,154
9 CoO/CoOOH	CoO + OH ⁻ → CoOOH + e ⁻	-0,272
10 Co ₃ O ₄ /CoOOH	Co ₃ O ₄ + OH ⁻ → 3CoOOH + e ⁻	+0,122
11 Co(OH) ₂ /CoO ₂	Co(OH) ₂ + 2OH ⁻ → CoO ₂ + 2H ₂ O + 2e ⁻	0,154
12 CoO/CoO ₂	CoO + 2OH ⁻ → CoO ₂ + H ₂ O + 2e ⁻	0,095
13 Co ₃ O ₄ /CoO ₂	Co ₃ O ₄ + 4OH ⁻ → 3CoO ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻	0,377
14 CoOOH/CoO ₂	CoOOH + OH ⁻ → CoO ₂ + H ₂ O + e ⁻	0,462
15 Co/Co ⁺²	Co → Co ⁺² + 2e ⁻	-0,523
16 Co/Co ⁺³	Co → Co ⁺³ + 3e ⁻	0,550

Tablo 5. Kobalt-alkali sistemi için hesaplanmış elektrot potansiyelleri

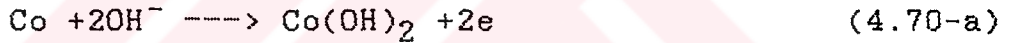
ilk taramada anodik akım, katodik akımdan büyük olduğu için aşağıdaki reaksiyonlarla



çözünme reaksiyonu cereyan eder. Bu arada,



çökme reaksiyonu da meydana gelebilir. (4.68), (4.69), (4.70) reaksiyonları çözünmeden sonra çökme ile pasifleşmenin oluşumunu açıklar. Hidroksit konsantrasyonu arttıkça i_p pasifleşme akımının artması, (4.67) ve (4.68) reaksiyonunun hızlanması dolayısıyla (4.69-a) reaksiyon hızının artışından kaynaklanmaktadır. Bu arada (4.70) reaksiyonu da hızlanır. (4.69) ve (4.70) reaksiyonları birbirleriyle yarışan reaksiyonlardır. Pasifleşme toplam reaksiyonu (4.67), (4.68), (4.70) reaksiyonlarının toplanmasıyla

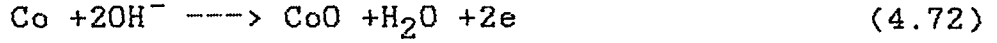


şeklinde olur. ilk oluşan Co(OH)_2 -1200 mV'da indirgenir (Şekil-20, 25, 24, 26'da ilk taramalarda katodik eğri). Potansiyel ve zamana bağlı olarak oluşan Co(OH)_2 miktarı artmakla beraber (Şekil-24 ve 26-a) daha güç indirgenen bir yapıya dönüştüğünden indirgenme potansiyeli daha negatife kayar. Daha uzun bekleme sürelerinde CoOH^+ 'dan CoO de oluşabilir. ilk CoO oluşumu kimyasal yoldan olmaktadır.

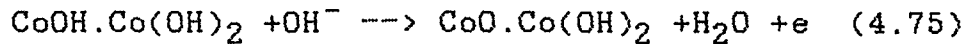
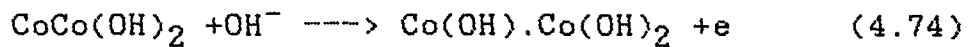
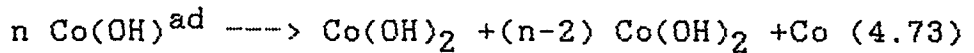


Genelde amorf yapıda olan hidroksitler kristal yapıdaki oksitlerden daha kolay oluşurlar. Kübik kristal yapısına sahip CoO 'nin oluşumu, tabakalı yapıdaki Co(OH)_2 'den daha zor olmalıdır. CoO oluşumunun kris-

talizasyon aşırı gerilimi istediğini düşünebiliriz. Yüzeyde daha önceden oluşmuş CoO çekirdekleri varsa bu oksit aşırı gerilim istemeden (4.71) ve (4.71-a) reaksiyonları ile yüzeyde büyümesini sürdürür. Yani; CoO büyümesi iki ayrı yoldan (4.71)'le kimyasal ve (4.72) reaksiyonu ile



elektrokimyasaldır. Cowling ve Riddiford (3) çalışmalarında pasif filmin büyüme hızının çekirdek büyüme hızına bağlı olduğu sonucunu çıkarmışlardır. ikinci taramada anodik akımın daha erken potansiyelde yükselmeye başlama nedeni (Şekil-25), (4.71) reaksiyonu ile ilk taramada oluşan CoO'nin katodik tarama yönünde indirgenememesi ve ikinci taramada kristalizasyon çekirdeği görevi görmesidir. ikinci taramada anodik akım CoO büyümesi nedeniyle daha da kapanır, daha az anodik akım geçer. Önerilen Co(OH)₂ ve CoO yapıları, termodinamikçe stabil, Tablo-5'de oluşma potansiyelleri verilen hidroksit ve oksitlerden farklı olmalıdır. Muhtemelen hidratizedirler. Çünkü; oluşma potansiyelleri termodinamik verilere uymamaktadır. Co(OH)_{ad}'dan Co(OH)₂ ve CoO yapılarının oluşması için önerilebilecek başka reaksiyonlar



oksidasyon reaksiyonları olabilir. (4.73) kimyasal, (4.74) ve (4.75) elektrokimyasal reaksiyonlar olup, pasifleşme akımına ulaşıldıktan sonra cereyan ederler.

Metal-çözelti ara bölgesinde Co/CoOH/CoO ve Co/CoOH/Co(OH)₂ şeklinde sandviç tipi yapılar düşünülebilir. Ardarda taramalar sonunda anodik ve katodik yüklerin birbirine yaklaşp sonuçta sabit bir değere

ulaşması nedeni: yüzeydeki filmin (4.74) ve (4.75) reaksiyonları ile ileri ve geri tarama yönünde



tarzında sürekli değerlik değişimine uğramasıdır. Aynı mekanizma iridyum için de önerilmiştir (22, 23).

Tablo-6'da 3 M KOH çözeltilerinde elde edilip, Şekil-24 'de gösterilen eğrilerden hesaplanan anodik ve katodik yükler, tarama hızlarına bağlı olarak gösterilmiştir. I., II., III. taramadaki anodik ve katodik yükler karşılaştırılırsa tarama sayısı arttıkça yükün azalması ardarda taramaların yüzeyi daha pasif hale getirdiğini gösterir. Ayrıca tarama hızı ne kadar küçükse katodik yük o kadar büyük yani yüzey daha kapalıdır.

Birinci pasifleşmeden sonra cereyan edebilecek olayları incelemek için 2 M, 3 M ve 8 M KOH içinde elde edilen eğrilerdeki potansiyel basamakları Tablo-7'de gösterilmiştir.

2 M, 3 M ve 8 M KOH çözeltilerinde birinci pasifleşmeden sonra bir plato bölgesi vardır. Bu plato bölgesinde daha önceki potansiyellerde oluşan CoO ve Co(OH)_2 'nin alkali yardımıyla kimyasal çözünmesi cereyan edebilir. Çözünen yerlerde yeniden Co(OH)_2 ve CoO 'nin elektrokimyasal oluşması cereyan eder. Kimyasal çözünme ve oluşma hızı eşit olduğundan sabit bir akım geçer. Birinci pasifleşmenin tamamlandığı - 800 mV'dan daha büyük potansiyellerde Tablo-5'e göre yüksek değerlikli kobalt oksitleri oluşabilir. Anodik polarizasyon potansiyeli artarak $\text{Co/Co}_3\text{O}_4$ ve Co/CoOOH oluşma potansiyellerine gelindiğinde filmin açılan deliklerinde Co , Co_3O_4 ve CoOOH yapıları olduğundan II_a ve III_a basamakları belirir. II_a ve III_a basamaklarının sadece deşik alkalide elde edilebilmesi nedeni CoO ve Co(OH)_2 'nin alkali ortamda çözünerek filmin gözeneklerinin genişlemesi ve gözenek deliklerinden metal yüzeyinin çıplak kalabilmesidir. IV_a basamağı CoO 'den

V	I. Tarama		II.Tarama		III.Tarama	
	θ_a	θ_c	θ_a	θ_c	θ_a	θ_c
1mV/sn	2,47	0,55	0,310	0,230	-	-
2,5mV/sn	2,25	0,50	1,03	0,334		
5mV/sn	1,81	0,265	0,712	0,760	0,327	0,126

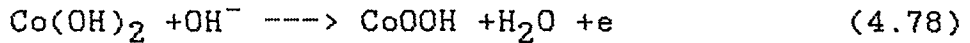
Tablo 6. 3 M KOH içinde anodik ve katodik yüklerin tarama sayısı ve hızına bağlılığı

Konsan trasyon	Oksidasyon Tepeleri						İndirgenme Basamağı veya Bölgeleri mV (S.C.E.)			
	Ia'	Ia	IIa	IIIa	IVa	V	Ic	Ic'	IIc	IIIc
2	-	-900	-650*	-	-150*	+50*	-1200	-1000	-500 -850	-250
3	-1100*	-900	-700	-370	-140	+50	-1250	-980	-700 -900	-250
8	-1120*	-900	-700	-380	-150	+50	-1350	-980	-300 -700	-230

* Basamak potansiyelleri

Tablo 7. 2, 3 ve 8 M KOH içinde elde edilen eğrilerdeki potansiyel basamakları

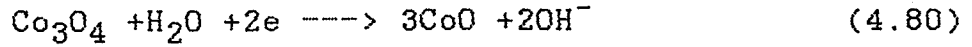
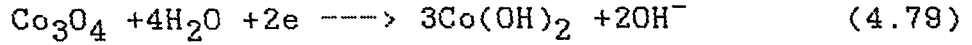
CoOOH'e geçiş basamağı akım artışı olarak önerilebilir. Bu basamak yüzeyde CoO varsa görülebilir. 3 M ve 8 M KOH içinde 1 mV/s ve 2,5 mV/s ardarda taramalarda elde edilen eğriler karşılaştırılırsa 8 M KOH içinde CoO oluşumu olarak önerilen I_a ' basamağı vardır. IV_a ve V_a anodik tepeleri belirgindir. $v = 2,5$ mV/s ile 3 M KOH içinde elde edilen egrida I_a ve IV_a basamağı yoktur. Aynı ortamda ardarda taramalar sonunda IV_a basamağı gözlenmiştir. IV_a ve V_a basamaklarını oluşturan reaksiyonlar



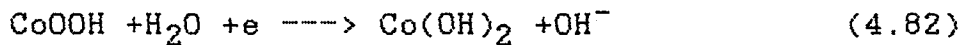
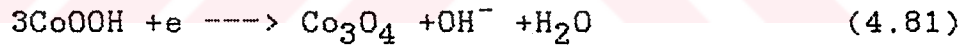
şeklinde yazılabilir.

Şekil- 21'de 2 M KOH içinde değişik potansiyellere kadar oksitlemeden sonra geri dönüş eğrilerine göre -600 mV'a kadar oksitlemelerde yüzey tamamen kapanmamıştır. Geri dönüş eğrilerinde oldukça büyük anodik akım geçmektedir. -600 mV'a kadar oluşan yapı -1200 mV'daki basamakta indirgenir. Bu basamak I_c olarak işaretlendi. E_λ -600 mV'dan -300 mV'a kadar arttırıldığında basamak akımında değişme olmaz (Şekil-21-b). Basamak potansiyeli negatife kayar, E_λ -600 mV ile -300 mV aralığındaki oksitlemelerde katodik akım -1000 mV'da geçmeye başlamakta ve çok küçük I_c ' basamağını göstermektedir. $E_\lambda \geq -300$ mV'dan sonraki oksitlemelerde -550 mV'dan başlayan yayvan bir basamak vardır (II_c). Pasifleşmede Co^{+2} veya Co(OH)_2 'nin rol oynadığı şüphesizdir. 10^{-2} M Co^{+2} içeren 2 M KOH çözeltisinde daha önceki yolla elde edilen Şekil- 23'de yer alan eğrilerdeki aynı basamaklar belirmiştir. Sadece pasifleşme akımı küçülmüş ve -700 mV'dan geri dönüş eğrisi -700 mV'da yüzeyin Co^{+2} yokken ki duruma göre daha kapalı olduğunu göstermiştir. Bu eğriler -1000 mV'daki

I_c basamağını daha belirgin olarak gösterirler. Şekil-21, ve 23 ile 3 M ve 8 M KOH içinde elde edilen eğrilerin birlikte incelenmesi I_c indirgenme basamağının II_a tepesinde oluşan okside ait olduğunu gösterir. I_c de



reaksiyonları cereyan eder. -700 mV'a kadar anodik oksitleme ile yüzeyde $Co(OH)_2$ oluşabilir. Bu yapı -1200 mV'da kobalta indirgenir. indirgenme yüzeyden hidrojen çıkışı ile tamamlanabilir. -700 mV'dan daha yüksek potansiyelde $Co(OH)_2$ yaşlanması veya yüksek değerli kobalt oksitlerin indirgenmesi ile $Co(OH)_2$ yapılarının yeniden oluşması -1200 mV'daki I_c basamağının daha katodik potansiyellere kaymasına neden olur. I_c ve I_a basamakları oksitleme ve tarama hızına bağlı olarak birbiri içine girerler. III_a , IV_a ve V_a , Şekil- 23, 29, 30'a göre -400 mV ile -800 mV aralığındaki yayvan II_c tepesinde indirgenirler. indirgenme oldukça irreversibl potansiyelde olmalıdır. III_a , IV_a ve V_a basamaklarında oluşan kobalttan CoO ve $Co(OH)_2$ 'den oluşan $CoOOH$ için düşünülen indirgenme reaksiyonları



şeklindedir. indirgenme ile oluşan taze CoO ve $Co(OH)_2$ 'nin alkalide çözündüğü ya da yüzeyin açıldığı II_c tepesinden sonra derişik alkalide anodik akımın geçmesinden belli olmaktadır. 3 M KOH çözeltisinde bu bölgede anodik akım geçmez. Muhtemelen alkali konsantrasyonu $Co(OH)_2$ veya CoO filmini çözmeye yetmemiştir.

-200 mV civarındaki küçük maksimum (III_c) oksijen çıkışı sırasında oluşan yüksek değerli, muhtemelen CoO_2 'nin indirgenmesine aittir.

Sonuç olarak kobalt üzerinde oksit filmi oluşma mekanizmasının karmaşık bir olay olduğu söylenebilir. Bu çalışma potansiyeli, uygulama şekline ve çözelti bileşimine bağlı olarak yüzeyde değişik yapıların oluşabil-
diğini göstermiştir. Literatürde yapılmış çalışmaların birbirine uymaması nedeni de budur. Örneğin; El Wakkad ve Hickling çalışmasında (17) bulduğu üç potansiyel basamağının CoO , Co_2O_3 ve CoO_2 oksitlerine ait olabileceğini önerirken, Jayarama ve arkadaşları (4) potansiyodinamik metodla elde ettikleri eğrideki üç basamağı CoOH ve CoO , Co_3O_4 ve CoOOH oluşumu şeklinde yorumlamışlardır. Cowling ve Riddiford (3) ise sadece iki potansiyel basamağı saptamış ve bu basamakları Co/Co(OH)_2 ve $\text{Co(OH)}_2/\text{Co(OH)}_3$ geçişleri olarak açıklamışlardır. Bu çalışmada ise alkali konsantrasyonu düşük ise oksijen çıkışına kadar anodik polarizasyon eğrisinde iki anodik tepe vardır. Birinci tepede çözünme çökme mekanizması ile pasifleşme meydana gelir. Pasifleşmeyi sağlayan Co(OH)_2 'dir. Bu arada CoO da oluşabilir. Bu yapı metale yapışık olup, indirgenmesi zordur. 2 M KOH içinde oksijen çıkışından önceki basamak potansiyelinin uygunluğu nedeniyle Co(OH)_2 'den CoOOH oluşumunu gösterir. Uzun süreli ardarda tarama yapılırsa anodik polarizasyon eğrisinde basamak sayısı artar. Yani yeni yapılar oluşabilir.

3 M ve 8 M KOH çözeltiğinde yani derişik alkalide 1 ve 2,5 mV/s tarama hızlarında basamak sayısı artmıştır. Bu ortamda elde edilen eğriler (Şekil-29 ve 30) Behl ve Toni'nin (18) çalışmasındaki gibi beş basamak gösterir (Şekil-9 ve 10). Bölüm 1.5'de Behl ve Toni'nin çalışması geniş olarak özetlenmiştir.

Bu çalışma ile buradaki eğriler karşılaştırılırsa çalışılan alkali konsantrasyonunun, eğrideki basamak potansiyellerinin ve potansiyel tarama hızının farklı olduğu görülecektir. Behl ve Toni Şekil-9 ve 10'daki I ve II tepelerini (bu çalışmada I_a ve I_a 'ye karşı gel-

mekte) Co(OH)_2 oluşması ile pasifleşme, III tepesini Co(OH)_2 'den Co_3O_4 oluşması, IV tepesini Co(OH)_2 , CoO veya Co_3O_4 'den CoOOH oluşması ve V tepesini ise CoOOH 'den CoO_2 oluşması şeklinde açıklamıştır. Bu çalışmada ise I_a tepesi oluşması kristalizasyon aşırı gerilim isteyen muhtemelen hidratize, termodinamik olarak kararlı CoO 'den farklı yapıdaki bir kobalt oksit oluşumuna ait olduğu kabul edilmiştir. Düşük alkalide ve yüksek tarama hızlarında bu basamak görülmez. I_a'da esas pasifleşmeyi sağlayan (4-67) ve (4-75)'e kadar olan reaksiyonlar cereyan eder. II_a ve III_a sırasıyla basamak potansiyellerinin uygunluğu nedeniyle kobaltın Co_3O_4 (-0,761 V) ve CoOOH (-0,663 V) yapılarına oksitlenmesini gösterir. IV_a ve V_a CoO 'dan CoOOH 'ye (-0,272 V) ve Co(OH)_2 'den CoOOH (-0,154 V) yükseltgenme tepeleri olarak alınmıştır. Behl ve Toni çalışmasında kobalt üzerinden oksijen çıkışının aşırı gerilimli olarak 0,7 V'dan (Hg/HgO elektroduna göre) sonra başladığı halde, bu çalışmada daha az aşırı gerilimle 0,200 V'da olduğu bulunmuştur (pH= 14'de $E_0 / \text{OH}^- = 0,390 \text{ V}/(\text{n.h.e})$ ve 0,140 V/S.C.E'dir). Trasatti ve arkadaşları (25) $\text{Co(NO}_3)_2$ 'nin pirolizi ile hazırladıkları Co_3O_4 elektrodu ile yaptıkları çalışmada oksijen tamamıyla Co(IV) 'de yükseltgenmiş yüzey üzerinden 0,45 V/(S.C.E)'den büyük potansiyelde çıkabileceğini önermişlerdir. Bu çalışmada potansiyostatik oksidasyonla oluşturulan karma bir oksit yapısının oksijen çıkışı için daha uygun olduğu, daha az aşırı gerilim istediği görülmektedir.

Co_3O_4 kobalt oksitleri içinde teknik açıdan en önemli olanıdır. Co_3O_4 'ün spinel yapılı bir oksit olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri Bölüm 1.4'de verilmiştir. Yarı iletken karakter gösteren Co_3O_4 'den hazırlanan elektrotlar klor ve oksijen çıkışı için en iyi katalitik etkiyi gösterirler (16, 25, 26).

Bu çalışmaya göre oksijen çıkışı için en uygun kobalt oksit elektrot daha az aşırı gerilim istediğin-

den, kobalt tuzundan piroliz ile değil, kobalt metalinden elektrokimyasal oksitlimi ile elde edilmelidir. Bu görüşü destekleyen çalışma yeni basılmıştır (26).



KAYNAKLAR

1. Byers, H.G., J.Am.Chem.Soc., 30, 1718,(1908)
2. Byers, H.G., and Thing, C.W., J.Am.Chem.Soc., 41, 1902, (1919)
3. Cowling, R.D., and Riddiford, A.C., "The Anodic Behavior of Cobalt in Alkaline Solutions", Elec.Chim.Acta, 14, 981-989, (1969)
4. Jayaraman, J.R., Vankatezan, V.K., and Udupa, H.V.K., "Cyclic Voltammetric Studies of Electroless Cobalt in NaOH", Elec.Chim.Acta, 20, 209-213, (1975)
5. Göhr, H., "Über Anodisch Gebildete Oxidische Deckschichten auf Kobalt in Wasseriger Lösung", Elec.Chim.Acta, 11, 827-834, (1966)
6. Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon, London, (1966)
7. Leidheiser, H., Simmons, G.W., and Kellerman, E., J.Am.Chem.Soc., 120, 1516, (1973) Simmons, G.W.,
8. Simmons, G.W., Kellerman, E., and Leidheiser, H., J.Am.Chem.Soc., 123, 1276, (1976)
9. Sato, N., and Ohtsuka, T. J.Am.Chem.Soc., 125, 735, (1978)
10. Fleischmann, M., Korinek, K., and Pletcher, D. J.Elec.Anal.Chem., 31, 39, (1971)
11. Fleischmann, M., Korinek, K., and Pletcher, D. J.Elec.Anal.Chem., 33, 478, (1971)
12. Bard, Allen, J., and Faulkner, L.,R., Electrochemical Methods, John Wileyand Sons, pp: 213, 452, 521, 540, (1980)
13. Ebersbach, U., Schwabe, K., and Ritter, K., "On the Kinetics of the anodic Passivation of Iron, Cobalt and Nickel", Elec.Chim.Acta, 12, 927-938, (1967)

14. Benson, P., Briggs, W.D., and Wynne, F.K.-Jones, "The Cobalt Hydroxide Electrode-I. Structure and Phase Transitions of the Hydroxides", Elec.Chim.Acta, 9, 275-280, (1964)
15. Benson, P., Briggs, W.D., and Wynne, F.K.-Jones, "The Cobalt Hydroxide Electrode-II. Electrochemical Behaviour", Elec.Chim.Acta, 9, 281-288, (1964)
16. "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Part A, Edited by Sergio Tresatti, Elsevier Scientific Publishing Company, p: 221, (1980)
17. El Wakkad, S.E.S., and Hickling, A., "The Anodic Behaviour of Metals", Trans Faraday Soc., 46, 820, (1950)
18. Behl, W.K., and Toni, J.E., "Anodic Oxidation of Cobalt Potassium Hydroxide Electrolytes", J.Elec.Anal.Chem., 31, 63-65, (1971)
19. Meier Gomez, H., Vilche, J.R., and Arvia, A.J., "The Electrochemical Behaviour of Cobalt in Alkali Solutions", J.Elec.Anal.Chem., 134, 251-272, (1982)
20. Tilak, B.V., Conway, B.E., and H. Angerstein-Kozłowska, "Kinetic Theory of Formation and Reduction of Surface Oxides", J.Elec.Anal.Chem., 48, 1-23, (1973)
21. Pallotte, C., De Tacconi, N.R., and, Arvia, A.J., "Potentiodynamic Behaviour of the Rhodium/ $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ Interface in the Potential Range of the Hydrogen and Oxygen Electrosorption", Elec.Chim.Acta, 26, 261-273, (1981)
22. Mozota, J., and Conway, B.E., "Surface and Bulk Processes at Oxidized Iridium Electrodes-I. Monolayer Stage and Transition to Reversible Multilayer Oxide Film Behaviour", Elec.Chim.Acta, 28, 1-8, (1983)
23. Conway, B.E., and Mozota, J. "Surface and Bulk Processes at Oxidized Iridium Electrodes-II. Conductivity-Switched Behaviour of Thick Oxide Films", Elec.Chim.Acta, 28, 9-16, (1983)

24. Calandra, A.J., DeTacconi, N.R., Pereioro, R., Arvia, J., Elec.Chim.Acta, ,19, 901, 905,(1974)
25. Boggio, R., Carugati, A. and Trasatti, "Electrochemical Surface Properties of Co_3O_4 Electrodes", J. App. Electrochem., 829, 17, (1987)
26. Gennero de Chialvo, M. R., and Chialvo, A.,C., "Oxygen Evolution Reaction on Electrochemically Generated Thick Cobalt Oxide Films", Electrochim. Acta, 437, 35, (1990)

ÖZGEÇMİŞ

Betül AKDENİZLİ 1966 yılında Mersin'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Tarsus'da tamamladı. 1983 yılında Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Eğitimi Kimya Bölümüne girdi. 1987 yılında mezun oldu. 1988 yılının Şubat ayında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Yüksek Lisans Programına başladı.

