

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

77138

PLATİNİN ELEKTROKATALİTİK
KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

GÜLŞEN ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

77138

ADANA
OCAK 1998

YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLATİNİN ELEKTROKATALİTİK
KOŞULLARININ BELİRLENMESİ

GÜLŞEN ARSLAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 15.11.1998 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oy Birliği/Oy Çokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza
Prof.Dr Mehmet Erbil
DANIŞMAN

İmza
Doç.Dr.Birgül Yazıcı
ÜYE

İmza
Doç.Dr. Halime Paksoy
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No: 1402



Prof.Dr.Aziz Ertunç
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu çalışma Araştırma Fonu Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FBE.96.YL.217

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
ÇİZELGE ve ŞEKİLLER DİZİNİ	IV
1.GİRİŞ	1
1.1 Elektrokimyasal Tepkimeler	2
1.1.1 Elektrot Yüzeyine Adsorbsiyon Koşulları	2
1.1.2 Elektrot Potansiyeli	6
1.1.3 Elektrodun Katalitik Özelliği, Türü	6
1.1.4 Elektrodun Fiziksel Hali	7
1.1.5 Sıcaklık	7
1.1.6 Katalitik Etkili Katkılar	7
1.1.7 Ortamın PH'sı	8
1.2 ELEKTROOKSİDASYON	8
1.3 ELEKTROKATALİZ	16
1.3.1 Elektrokatalizörler	20
1.3.2 Elektrokatalizör Olarak Pt'nin Özel Pozisyonu	24
1.3.3 Platinin Elektrokimyasal Davranışı	26
1.3.4 Platinin Yüzey Oksidasyonu	27
1.4 Suyun ve H ₂ O ₂ 'nin Elektrokimyasal Denge Çizelgesi	27
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	36
3. MATERYAL VE METOD	46
3.1. Deney Ortamları	46
3.2 Materyal	46
3.3 Metod	47
3.3.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacının Belirlenmesi (KOİ)	47
3.3.2 Anyonik Yüzey Aktif Madde Miktarının Belirlenmesi	48
3.3.3 Kalibrasyon Eğrisinin Elde Edilmesi	48

3.4 Deneylerin Yapılışı	48
3.4.1 Potansiyostat Yardımıyla Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde edilmesi	48
3.4.2 Analitik Metod	49
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	81
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	87



ÖZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PLATİNİN ELEKTROKATALİTİK
KOŞULLARININ BELİRLENMESİ**

**GÜLŞEN
ARSLAN**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof.Dr. Mehmet ERBİL

Yıl: 1998 Sayfa:

**Jüri :Doç.Dr. Birgül YAZICI
:Doç.Dr. Halime PAKSOY**

Bu çalışmamızda lineer alkil benzen sülfonat (LAS) ve metanol'ün pH= 8 ve 3'te 0.01M Na₂SO₄ içerisinde Pt elektrotlar üzerindeki elektrokimyasal davranışı potansiyokinetik yöntemle araştırılmıştır. Öncelikle 0.01M Na₂SO₄ çözeltisinde, daha sonra bu çözeltiye 75ppm LAS veya 1M metanol ekleyerek oluşturulan çözeltiye ve her iki pH da akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Daha sonra bu eğrilerden belirlenen yaklaşık bir potansiyel (0.8V) 75ppm LAS içeren çözeltiye daldırılmış olan Pt elektrotlar arasına uygulanmış ve çözeltide yüzey aktif madde yüzdesi (YMY) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 6 saat boyunca (YMY 30 dakika , KOİ 1 saat ara ile) izlenmiştir. Çözeltide YMY ve KOİ azalmasını yeterince sağlayabilecek uygun potansiyeli bulmak için aynı işlemler değişik potansiyellerle (0.9, 0.7, 0.65, 0.6 V) denenmiştir. Çalışılan koşullarda elektrooksidasyonun en iyi şekilde gerçekleştiği uygun potansiyel olarak 0.7-0.6V aralığı saptanmıştır. Belirlenen bu potansiyeller hazırlanan diğer (50, 25ppm LAS ve 1M metanol içeren) çözeltiye de denenmiş, aynı şekilde YMY ve KOİ değişimleri izlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre Pt-Pt elektrot çiftlerinin kullanıldığı ve değişik potansiyellerin uygulandığı tüm ortamlarda YMY değişimin de yaklaşık %78-45 oranında azalma görülmüştür. KOİ değişimleri de buna paralellik göstermektedir. LAS konsantrasyonunun azalması ile birlikte pH=8 de YMY oranındaki düşme de azalmaktadır. 1M metanol içeren ortamda ise kimyasal oksijen ihtiyacında bir miktar düşme gözlenmektedir.

Anahtar kelimeler: LAS, Metanol, Elektrooksidasyon

ABSTRACT
MASTER OF SCIENCE THESIS

DETERMINATION OF ELECTROCATALYTIC
CONDITION OF PLATINUM

GÜLŞEN
ARSLAN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
SCIENCE INSTITUTE
CHEMISTRY DEPARTMENT

ADVISER : Prof.Dr. Mehmet ERBİL
Year: 1998 Page:
Juri : Doç.Dr. Birgül YAZICI
: Doç.Dr. Halime PAKSOY

In this study, the electrochemical behaviour of linearalkylbenzenesulfonate (LAS) and methanol in 0.01M Na₂SO₄ at pH=3 and 8 on Pt electrodes has been investigated by potentiokinetic method. The anodic and cathodic semilogarithmic current-potential curves were obtained in 0.01M Na₂SO₄ and the same solution which contained 75 ppm LAS or 1M methanol at two pH between -1.8-1.8V. The potential of 0.8 V have been determined by means of current potential curves and applied to Pt-Pt electrodes in 75 ppm LAS solution.

The percentage of surface active material (PSM) and chemical oxygen demand (COD) remaining in solution after specified time periods (0-6hrs) were determined in which initial concentration of LAS was 75 ppm by using potentiostat. Same process repeated at different potentials for finding a suitable potential. The determined suitable potential is 0.7-0.6 V for electrooxidation at these condition.

These potentials has been applied to the other prepared solution (50,25 ppm LAS and 1M methanol) and variation of PSM-COD have been detected.

According to the results, PSM decreased approximately to the % 78-45 range. The change of COD is as the same as PSM . LAS concentration decreased with the decrease of PSM at pH=8. The decrease of COD also observed in 1M methanol solution.

Key Words: LAS,Methanol,Electrooxidation

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bana yardımlarını esirgemeyen danışman hocam, Sayın Prof.Dr. Mehmet ERBİL'e, Sayın hocam Doç.Dr.Birgöl YAZICI'ya ve çalışmalarında yardımcı olan Güray KILINÇÇEKER, Gülfeza TATLI, Belgin GÖZMEN, Azize SÖZÜTEK ve Metin CANDEMİR'e teşekkür ederim



Çizelge 1. Çalışma ortamlarında ölçülen karma potansiyeller.....	50
Şekil 1. Bir civa elektrot üzerinde adsorbsiyon eğrisi	5
Şekil 2. Volkan eğrisi	23
Şekil 3. Etilenin değişik metallere oksidasyonu sırasındaki akım yoğunluğunun L_s ile değişimi	25
Şekil 4. 25°C de Platin-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı	28
Şekil 5. Polikristalin Pt elektrodun 1N H ₂ SO ₄ içinde 50mV/s tarama hızıyla elde edilmiş dönüşümlü voltamogram	29
Şekil 6. Suyun elektrokimyasal denge diyagramı	33
Şekil 7. Hidrojen peroksitin elektrokimyasal denge diyagramı	33
Şekil 8. pH=3 de sadece 0.01M Na ₂ SO ₄ içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi	52
Şekil 9. pH=3 de 75 ppm LAS içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi	54
Şekil 10. pH=3 de 1M Metanol içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi	56
Şekil 11. pH=8 de sadece 0.01M Na ₂ SO ₄ içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi	57
Şekil 12. pH=8 de 75 ppm LAS içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi	59
Şekil 13. pH=8 de 1M Metanol içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi	60
Şekil 14. pH=8 de 75ppm LAS içeren ortamdaki A;YMY'nin zamanla değişimi B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi	62
Şekil 15. pH=8 de 75ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A;YMY'nin zamanla değişimi B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi	64
Şekil 16. pH=8 de 50ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A;YMY'nin zamanla değişimi B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi	66
Şekil 17. pH=8 de 25ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A;YMY'nin zamanla değişimi	

B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi	67
Şekil 18. pH=3 de 75ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A;YMY'nin zamanla değişimi	
B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi	69
Şekil 19. pH=3 de 50ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A;YMY'nin zamanla değişimi	
B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi	70
Şekil 20. pH=3 de 25ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A;YMY'nin zamanla değişimi	
B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi	71
Şekil 21. a) Konsantrasyon-YMY b) pH-YMY c) Konsantrasyon-Kimyasal oksijen ihtiyacı d) pH-Kimyasal oksijen ihtiyacı	73
Şekil 22. pH=8 ve 3 de 1M Metanol içeren ortamdaki KOİ nin zamanla değişimi...	74
Şekil 23. pH=8'de 6saat sonunda çözeltide gözlenen YMY'nin potansiyelle değişimi	79
Şekil 24. pH=3'de 6saat sonunda çözeltide gözlenen YMY'nin potansiyelle değişimi	80

Tüm elektrokimyasal tepkimeler metal/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşir. Metal/elektrolit arayüzeyinin özellikleri elektrokimyasal tepkimenin hızını belirleyen önemli bir faktördür. Çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin elektrokimyasal tepkimeye katılabilmesi için önce yüzeyde adsorblanması gerekir. Adsorblanan iyon ya da moleküller elektrot potansiyeli ve elektrodun katalitik özelliğine bağlı olarak indirgenme ya da yükseltgenme tepkimelerinden birini gerçekleştirir. Tepkimenin gidişinde elektrodun yüzey yapısı, sıcaklık, pH ve alaşım katkıları da etkin parametrelerdir.

Çözeltide bulunan birçok organik madde elektrot yüzeyinde oksidasyonla parçalanır. Bu olay elektrooksidasyon olarak bilinir. Ancak katodik tepkime sonucu oluşabilecek herhangi bir radikalın çözelti içinde kimyasal oksidasyonu gerçekleştirmesi de olasıdır. Doğrudan elektrooksidasyon ya da elektroredüksiyon sonucu oluşan radikallerin gerçekleştirdiği kimyasal oksidasyon hızı elektrodun katalitik etkinliğine bağlı olduğundan her metal için elektrokatalitik özelliklerin bilinmesi elektrooksidasyonun gidişini takip için önemlidir. Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal oksidasyonla yürüyen bu tür tepkimeler genel olarak elektrooksidasyon olarak adlandırılırken elektrodun katalitik etkisi nedeniyle olaya elektrokataliz elektroda da elektrokatalizör adı verilir. Elektrokatalizörün etkinliğini belirleyen parametreler, elektrokimyasal tepkimenin hızını belirleyen parametrelerle yaklaşık aynıdır. Elektrokatalizörün en belirgin özelliği Fermi enerjisi ile bağlantılıdır. Bu anlamda platinin özel bir yeri vardır. Ancak altın, rodyum, iridyum, nikel vb.. elementlerin de platine benzer etkileri vardır.

Platinin özel yeri ve çalışmalarda Pt elektrodun kullanılması nedeniyle gerek platinin elektrokimyasal davranışları gerekse platin yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeleri (elektrooksidasyon, elektroredüksiyon) biraz daha ayrıntılı olarak bilmek gerekir.

1.1 Elektrokimyasal Tepkimeler

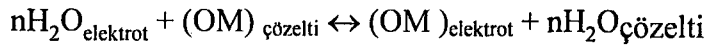
Elektrokimyasal tepkime elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen tepkimeler olup, elektron transferi dışarıdan desteklenir. Elektrot ve elektrolitin özellikleri ile uygulanan potansiyel elektrokimyasal tepkimenin gidişinde önemli faktörlerdir. Bu faktörler aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

Elektrokimyasal Reaksiyonu Etkileyen Faktörler

1. Elektrot yüzeyine adsorbsiyon koşulları
2. Elektrot potansiyeli
3. Elektrodun türü ve katalitik özelliği
4. Elektrodun fiziksel hali
5. Sıcaklık
6. Katalitik etkili katkılar
7. Ortamın pH' ısı

1.1.1 Elektrot yüzeyine adsorbsiyon koşulları

Adsorbsiyon katı veya sıvıların sınır yüzeyine değmekte oldukları gazları ya da çözülmüş maddeleri tutması olayına denir. Organik maddelerin elektrokimyasal oksidasyonlarında elektrot yüzeyine adsorbsiyonu belirlemek önemli bir basamaktır. Organik molekülün (OM) adsorbsiyonu için şematik bir eşitlik şu şekilde yazılabilir;



buradaki n tane su molekülü organik molekülle yer değiştirmektedir. Adsorbsiyon ve desorbsiyon hızları aşağıdaki gibi yazılabilir:

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

şeklinde verilir. Denge, $r_{\text{ads}} = r_{\text{des}}$ ' dir. Burada;

θ_{org} :Organik molekülün yüzey kaplama kesri olup dengede

$$k_{\text{ads}}C_{\text{org}}(1-\theta_{\text{org}}) = k_{\text{des}}C_{\text{su}}\theta_{\text{org}} \text{ dir.}$$

Yüzeyin kapalı kesrinin (θ) açık kesrine ($1-\theta$) oranı

$$\frac{\theta_{org}}{1 - \theta_{org}} = \frac{C_{org}}{C_{su}} \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad \text{şeklinde verilir.}$$

$k_{ads} / k_{des} = K$ adsorbsiyon denge sabitidir. Bu sabit ise Arrhenius denkleminde göre aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$k_{ads} / k_{des} = K = e^{-\Delta G^0 / RT}$$

C_{org} ve C_{su} sırasıyla organik maddenin ve suyun çözelti derinliklerindeki konsantrasyonlarıdır. ΔG^0 adsorbsiyon sırasındaki toplam standart serbest entalpi değişimidir. Adsorbsiyonu belirleyen kuvvetler üç çeşit etkileşimden kaynaklanırlar. Bunlar;

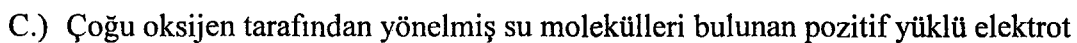
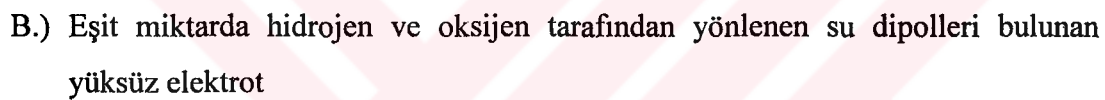
1. İyon – Elektrot
2. Su – Elektrot
3. İyon – Su

olarak verilmektedir (Wieckowski, A. ve Ark 1981).

İyonlar sadece çözücü dipollerine bağlı değil, aynı zamanda çözelti içindeki diğer iyonlara da bağlıdır. Elektrodu sonsuz büyüklükte bir iyon olarak düşünersek; çözücü molekülleri ile sarılmış iyonlar yüklü elektrot yüzeyine gelerek solvasyon kılıfından ayrılarak yüzeye adsorbe olurlar. İyon-elektrot etkileşiminden dolayı organik maddelerin adsorbsiyonu minimum olur. Yine aynı şekilde su molekülleri elektrotun yüküne göre elektrot yüzeyine oksijen ya da hidrojen tarafından yönlendirilerek elektrot yüzeyine adsorbsiyon görülür. Sıfır yük potansiyelinde iyon-elektrot ve elektrot-su etkileşimleri olmazken, yüksüz organik moleküller elektrot yüzeyinde maksimum adsorbsiyon gösterirler.

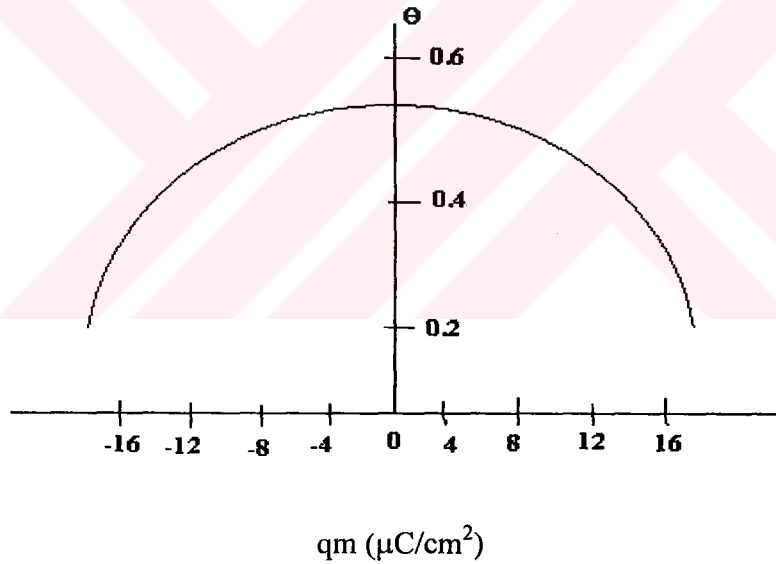
Alifatik organik moleküller ortamda olduğunda elektrotta oldukça küçük bazı kimyasal etkileşimler vardır. Başlıcaları dağılma (dispersiyon) kuvvetleri ve indirgenmiş dipol momentleridir. Burada organik-su etkileşimleri göz ardı edilebilir. Böylece adsorbsiyon işi organik moleküllerle su moleküllerinin yer değiştirmesi şeklinde sonuçlanır. Gerçekte su molekülleri ile organik moleküllerin etkileşimleri göz ardı edilebilir ve elektrot olayı tek başına üstlenir. Elektroda kontak adsorbsiyon pozisyonunda olan su molekülleri organik moleküllerle yer değiştirir. Organik moleküllerin adsorbsiyonu elektrodun yüküne bağlı olarak değişmektedir.

A.) Çoğu hidrojen tarafından yönlendirilmiş su molekülleri bulunan negatif yüklü elektrot



Elektrodun negatif yükünün azalmasıyla, su moleküllerinin pozisyonu değişir ve elektrotta hidrojen tarafından sıralanmışken, su molekülleri dönerek oksijen tarafından yönelir. Böylece elektrot yüzeyinde oksijen ve hidrojen tarafından yönelmiş su moleküllerinin karışımı olur.

Adsorbe su moleküllerini elektrot yüzeyinde sıralanması elektrot yüküne bağlı olarak hidrojen ve oksijen tarafından gerçekleşir. Elektrot yükünün negatiften sıfıra doğru azalmasıyla su molekülleri kolaylıkla yüzeyden ayrılırlar ve organik maddelerin adsorbsiyonu daha kolay gerçekleşir. Su molekülleri sıfır yük potansiyelinde (PZC) çok zayıf bağlanırlar ve böylece organik moleküller elektroda bu potansiyelde sıkıca bağlanırlar. İlk yaklaşımda sıfır yük potansiyelinde organik adsorbsiyon maksimum olur (Wieckowski,A, ve ark. 1981). Civa üzerinde Bütanol'ün adsorbsiyonu ile ilgili bir adsorbsiyon eğrisi Şekil 1de örnek olarak göstermiştir.



Şekil 1 : Bir civa elektrot üzerinde bütanolün adsorbsiyon eğrisi

PZC'nin pozitif kısmında, su molekülleri oksijenden elektrotta sıralanırlar. Böylece oksijenden elektrotta sıralanan dipollerin fazlalığı olur ve elektrotun pozitif yükünün artmasıyla artar. Aynı şekilde su moleküllerinin yüzeye etkisi artar ve

organik molekülünki azalır. PZC ile simetrik bir değişim olur. Oksijenden sıralanmış su molekülleri sıkıca adsorblanır.

Pt elektrotta PZC'nin ($\approx 0,2$ V) pozitif kısmında asetik asit adsorbsiyonu yüzeye sıralanmış su moleküllerine hidrojen bağlarıyla bağlanarak gerçekleşmektedir.

Hidrojen bağlarının gücü, sudaki hidrojen atomlarının pozitif yükünün artmasıyla artar (Bockris, J.O.M ve ark. 1970).

1.1.2. Elektrot Potansiyeli:

Aynı bir depolarizanla meydana gelen oksidasyon ve redüksiyonun niteliği katot ve anot potansiyeline geniş ölçüde bağlıdır.

Haber (1898) nitrobenzenin bir alkali ve alkollü sulu çözeltisinin platin elektrodla redüksiyonunda katotta hidrojenin $0,09$ A/cm² akım yoğunluğundan sonra başladığını ve redüksiyon ürününün redüklenebilen azobenzen olduğunu bulmuştur. Akım yoğunluğu $0,02$ A/cm² ye düşürüldüğünde hidrojen çıkışı önlenir ve nitrobenzen yaklaşık teorik akım verimiyle hidrazobenzen redüklenir. Hidrazo azoya göre, daha yüksek bir redüksiyon derecesine sahip olduğuna göre, katot akım yoğunluğunu yükseltmek suretiyle çok oksidan bir cismin redüksiyonunu önlemek mümkün olur. Bu yöntem kloratların üretiminde hipokloritlerin katodik redüksiyonunu önlemek için kullanılmaktadır.

1.1.3. Elektrodun Türü ve Katalitik Özelliği:

Elektrodu oluşturan maddenin türünün elektrot reaksiyonlarında önemi büyüktür. Bazı zor indirgenebilir maddeler; ketonlar, oksimler, pridin v.b büyük aşırı gerilim gösteren katotlar kullanıldığı zaman redüklenebilir. Örneğin; pridin piperidine redüksiyonu ancak katot olarak, örneğin Pb ve Hg kullanıldığında mümkündür. Nitrobenzenin alkali alkollü sulu çözeltisinin redüksiyonunda azobenzenle birlikte azoksibenzen oluşur, oysa aynı şartlarda Zn, Sn veya Pb katotlarla hidrazobenzen oluşur. Cu katotla başlıca ürün anilindir.

Doymamış yağ asitlerinin hidrojenasyonunda, hidrojenasyon parlak platin, Cu ya da Pb katotlarla çok az olduğu halde platinlenmiş platin ve nikelle çok fazladır.

1.1.4. Elektrotun Fiziksel Hali:

Elektrot metalinin fiziksel halinin elektrolitik reaksiyonlarda etkisi büyüktür. Örneğin nitritlerin, nitratların redüksiyonunda elektrot olarak parlak bakır kullanıldığı zaman reaksiyon sonucunda amonyak oluşurken, parlak bakır gözenekli bir şekilde bakırla kaplanırsa reaksiyon ürünleri nitritte kalır.

1.1.5. Sıcaklık

Sıcaklığın artırılması üç esas etkide bulunur, 1) Aşırı gerilim azalır; 2) Depolarizanla hidrojen arasındaki reaksiyonun hızı artar. 3) Depolarizanın katoda difüzyonu kolaylaşır. Yüksek aşırı gerilime gerek yoksa, sıcaklığın artması yararlıdır. Eğer reaksiyon çok negatif potansiyelde gerçekleşiyorsa sıcaklığın artışı verimi azaltır.

Sıcaklığın artması elektrooksidasyonda da aşırı gerilimi azaltır ve anoda hareket artar. Benzil alkolün benzaldehide yükseltgenmesi sırasında sıcaklık artışı benzaldehit verimini arttırdığı belirtilmektedir (J. S. Do ve ark. 1990). Ancak Cl^- içeren ortamda indirekt anodik oksidasyon gerçekleştirilirken sıcaklık artışı verimi azaltmaktadır. Çünkü ortamdaki Cl^- iyonları anotta hipoklorite yükseltgenir. Oksidasyon bu hipoklorit iyonlarıyla sağlanmaktadır. Sıcaklık artışıyla hipoklorit iyonlarının bozunması artmaktadır. Uygun sıcaklık $20\ ^\circ C$ olarak saptanmıştır (J. S. Do ve ark. 1994). Pt elektrot üzerinde sıcaklık artışı ile elektrooksidasyonda etkili olan $\cdot OH$ yapısı değişmektedir. Sonuçta elektrooksidasyon verimi azalmaktadır (Burke L.D. ve Ark. 1992).

1.1.6. Katalitik Etkili Katkılar:

Elektrolite bazı maddelerin ilavesi reaksiyonu hızlandırır. Bu sayede verim artar. Katalitik etkili katılar iki çeşittir. Birincisi, gerilimi azaltıcı alaşım katkıları,

ikincisi ise farklı değerli iyon halinde bulunabilen maddelerdir. $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$, $\text{Ti}^{+4}/\text{Ti}^{+3}$, $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ (Kathryn D. Helj ve ark. 1996).

1.1.7. Ortamın pH'sı

Nitrobenzenin nötral çözeltide Ni, C, Ag ya da Pt elektrotla redüksiyonunda ürün fenolhidroksil amindir ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$). Aynı zamanda asidik çözeltide bu elektrotlarla p-aminofenol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{OH}$), benzidin ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) ve anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) bulunur. Oysa alkali çözeltide son ürün azoksi benzendir ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N-NC}_6\text{H}_5$). Asit ve alkali çözeltide farklı ürünlerin meydana gelmesinin nedeni tam belli değildir. Aromatik aldehytler bazik çözeltide elektrokimyasal olarak indirgendiği zaman hidrobenzoin oluşur. Asidik ortamda ise bu ürünün yanında primer alkoller oluşur (A. Rıza Berkem). Toluene, etil benzen ve kümeine (izopropil benzen) oksidasyonunda hidrojen iyonu konsantrasyonu 0,2M dan 0,001M düşürüldüğünde fenolik ürünlerin arttığı gözlenmiştir (T. Matsue ve ark. 1981).

1.2 Elektrooksidasyon

Organik moleküllerin elektrooksidasyonunda, elektrot metalinin katalitik etkisi önemlidir. Organik maddeler elektrooksidasyon yöntemiyle parçalanarak ortamdan uzaklaştırılabilirler ya da bir başka organik maddeye dönüşmesi söz konusu olabilir.

Tüm oksidasyon tepkimeleri elektron kaybı ile olur. Elektrooksidasyonda elektrokimyasal olarak yürütülen bir oksidasyon tepkimesidir. Polimerizasyon reaksiyonlarında elektrooksidasyonla yapmak mümkündür.

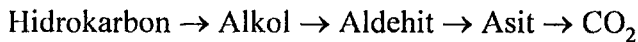
Birçok organik maddenin elektrooksidasyonu değişik şekillerde gerçekleşebilir. Bunlardan ilk akla geleni organik molekülün metal yüzeyinde adsorbsiyonu ve doğrudan elektron transferinin gerçekleşmesi ile maddenin başka ürünlere dönüşmesidir. Elektrooksidasyon ürünleri son basamak olan H_2O ve CO_2

olabileceği gibi ara kademelerde oluşan değişik ürünler ya da radikaller de olabilir. Bu durumda, kararlı ara ürünlerin oluşması elektrooksidasyonun son basamağa kadar gitmeyeceğini gösterir. Ara ürün olarak radikaller oluşursa bu radikallerin elektrooksidasyonu homojen sıvı fazda sürdürmesi mümkündür.

Elektrooksidasyonun gerçekleşmesini sağlayacak ikinci bir yol ise organik molekülün dışında bazı iyon ya da moleküllerin elektrokimyasal tepkimeye katılması ve bu tepkime sonucu oluşan radikallerin oksidasyonu sürdürmesidir. Örneğin çözünmüş oksijenin katotta indirgenmesi sırasında oluşan $\cdot\text{OH}$ radikali, $(\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + e' \rightarrow \text{HO} \cdot)$ ile oksidasyon yapılabilir.

Aynı zamanda $\cdot\text{OH}$ radikali suyun anodik oksidasyonu ile de oluşabilir. $(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + e)$ (J.O'M. Bockris ve Ark. 1980)

Bu durumda organik maddenin oksidasyonu metal yüzeyindeki elektrokimyasal tepkimeden sonra ama dolaylı olarak elektrokimyasal tepkimenin devamı şeklinde çözültide gerçekleşecektir. Böyle bir oksidasyonu doğrudan elektrooksidasyon olarak adlandırmak yerinde bir tanım olmayabilir. Olay bir kimyasal oksidasyon olup elektrokimyasal bir tepkimenin devamı niteliğindedir. Asıl tepkimenin (organik maddenin oksidasyonu) kimyasal basamakta yürüdüğü çok basamaklı bir elektrokimyasal tepkime mekanizması söz konusudur. Bu açıdan olay genel olarak elektrooksidasyon olarak kabul edilir. Diğer taraftan oksidasyon doğrudan organik molekülün anoda adsorblanıp okside oluyorsa anodik oksidasyon olarak adlandırılır. Bir alifatik hidrokarbonun anodik yükseltgenmesindeki aşamalar şöyledir.

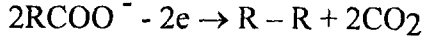


İstenilen basamaktaki ürünü iyi bir verimle elde etmek için şartları iyi saptamak gerekir.

Her sınıftan organik bileşiklere pek çok sayıda elektrooksidasyon denemeleri yapılmıştır. Örneğin anilin şartlara göre anilin siyahına hidrokinon şartlara göre kinon veya p-amidofenol haline; toluen benzaldehide ve o-toluen sulfamid sakkarin haline oksitlenmişlerdir. Glukozun da elektrokimyasal oksidasyonu başarı ile yapılmış ve

glukonik asidin sınıai ölçüde üretimini sağlayan yöntemin gelişmesine neden olmuştur.

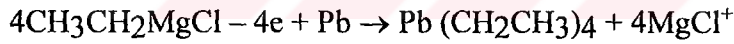
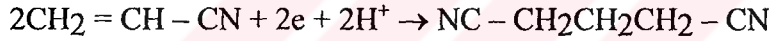
Günümüzde elektrooksidasyon ve redüksiyonla birçok organik ve inorganik sentez gerçekleştirilmektedir. 1834 yılında Faraday asetat anyonunun CO_2 'de oksidasyonunu açıklamıştır. Bundan birkaç yıl sonra 1849'da Kolbe sulu çözeltide valeric asidi elektroliz ederek n-oktan elde etti.



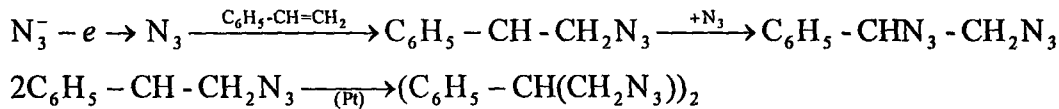
Kolbe daha sonra sebacinic asitten dimetil eteri yüksek bir oranda sentezledi. Kolbenin keşfinden 75 yıl sonra çeşitli elektroorganik sentez yapılmış ve sonuçlar endüstriyel alanda umut vaatetmiştir. Çalışmaların bir çoğu fonksiyonel grupların çevrilmesi üzerinedir. ($-\text{NO}_2$ den $-\text{NO}$, $-\text{NHOH}$ ve $-\text{NH}_2$ 'ye ; CO ten $-\text{CHOH}$; $\text{C} = \text{C}$ ten $\text{CH} - \text{CH}$ ye; $\text{C} = \text{N}$ den : $\text{HC} - \text{NH}_2$ ye)

Ancak yıllarca elektroorganik sentezler , organik kimya labaratuvarların da rutin analizler olmaktan öteye gitmemiş ve herhangi bir endüstriyel elektroorganik metod geliştirilmemiştir. Bunun temel nedeni ise 1940 lara kadar organik elektrokimyasal reaksiyonların mekanizmasının kolayca anlaşılamamasıdır.

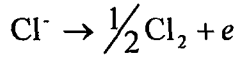
1965'te Baizer adipdinitrilin elektrokimyasal sentezini geliştirmiştir. Baizer aynı zamanda tetra etil kurşunu başarılı ve verimli bir şekilde elde etmiştir.



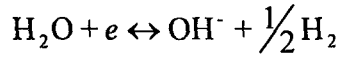
Bu şekilde anodik oksidasyonla birçok sentez yapılabilir. Halojenürlerin (Cl^- , Br^- , I^-), N_3^- , SCN^- gibi anyonların, nitritin (NO_2^-), alkolsi anyonlarının (AlCO^-) oksidasyonu sırasında ilk basamakta radikaller meydana gelir. Örneğin azid anyonu Pt metali üzerinde oksidasyona uğradığında ilk basamakta radikal oluşturur. Oluşan bu radikal styrene ile reaksiyona girerek diazo monomerini ve diazodimerini oluşturur.



Organik maddeler yanında inorganik maddelerin sentezi de yapılabilir. Örneğin, NaCl çözeltisinin elektrolizinde anotta,

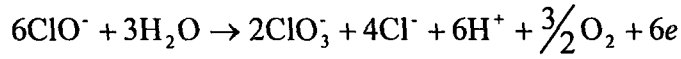
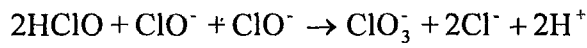
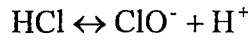


katotta,

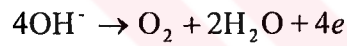
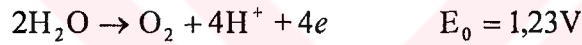
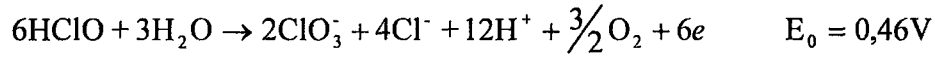


tepkimleri ile Cl_2 ve H_2 gazı oluşur.

Anot çözeltisi bazikleştirilirse çözünmüş klor ile reaksiyona girerek klorat ve perklorat oluşturur.



veya

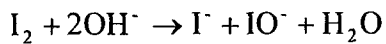


Elektrokimyasal olarak elde edilen diğer inorganik maddelerden birkaç tanesi şunlardır. Persulfat, hidrojen peroksit, perborat, permanganat (J. O'M Bockris, Brian E. Conway)

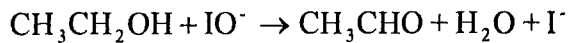
Bazı tipik elektroorganik reaksiyonlar

Anodik Yükseltgenme		Katodik İndirgenme	
Madde	ÜRÜN	Madde	ÜRÜN
Alkoller	Karbonil Bileşikleri Karboksilik Asitler	Karbonil Bileşikler (C=O)	Alkol (-COH) Doymuş hidrokarbon
Aminler	Şift bazları (C=N) Nitriller	Nitrobileşikleri (NO ₂)	Hidroksil aminler (-NHOH) Azot bileşikleri (-N=N) Aminler (-NH ₂)
Halojenür Anyonlar	Anodik katılma Ürünleri	Şiftbazları Nitriller	Aminler 1-2- diaminler
Olefinler	Anodik katılma Ürünleri Anodik dimerler	Halojenürler (C-x)	Doymuş Hidrokarbon.
Asetilenler (C=C)	Anodik katılma Ürünleri	Asetilenler (C=C)	Olefinler Katodik Dimerler Doymuş hidrokarbon.

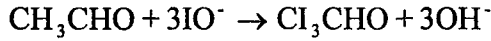
Alkol ya da aseton içeren bir alkali halojenür çözeltisi elektroliz edilecek olursa kullanılan halojenin türüne göre kloroform, iyodoform veya bromoform elde edilir. Örneğin iyodoformun elektrokimyasal üretimi şöyledir. Alkollü KI çözeltisi, sodyum karbonatlı ortamda Pt anot varlığında elektroliz edilir. Başlangıçta ayrılmış olan iyot (I₂) hidroksil OH⁻ iyonlarıyla şu reaksiyonu verir.



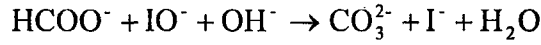
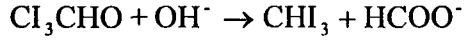
Oluşan hipoiyodit, alkolü aldehite yükseltger;



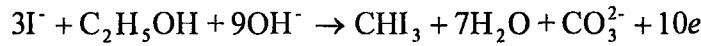
Aldehit hipoiyoditle triiodoasetaldehiti verir:



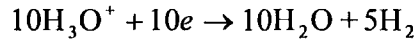
Triiyodoasetaldehit bazik ortamda iyodoform ve formik asit oluşturur. O da hipoiyoditle oksitlenerek karbonat verir.



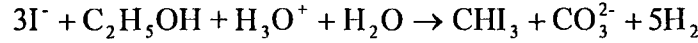
Buna göre anottaki reaksiyon;



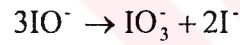
aynı zamanda katotta hidrojen çıkar.



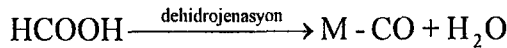
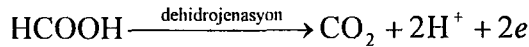
O halde net reaksiyon şöyledir.



Elektroliz devam ettikçe elektroliz ortamı bazik olur. Oysa bazik çözeltilerde,

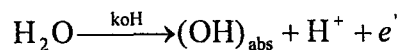
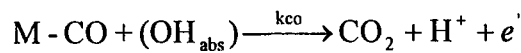
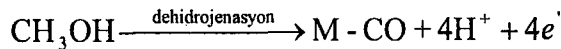


reaksiyonu hızlı olduğundan, elektroliz sırasında çözeltilerden karbondioksit geçirmek suretiyle ortam nötralleşirse iyodoform bakımından verim artar ve %98'e kadar çıkar. Oysa kimyasal yöntemlerle verim ancak %20-30 arasındadır (Bekem A.R. 1993). Formik asit, metanol ve CO Pt üzerindeki oksidasyonunda (0.5M H₂SO₄) metal yüzeyinde çizgisel CO bağı belirlenmiştir;



Formik asitin doğrudan dehidrojenasyonu oldukça yüksek akım yoğunluğunda gerçekleşmektedir. Dehidrotasyon ise metal yüzeyinde CO adsorblanmasıyla sonuçlanmaktadır. Pt yüzeyinde CO adsorbsiyon enerjisi yüksektir ($\approx 120 \text{ kJmol}^{-1}$)

Pt üzerinde CH₃OH oksidasyonu:

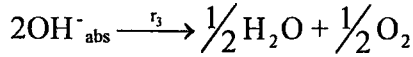
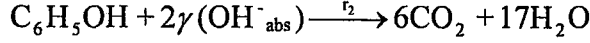


olarak verilmiştir (Hubert A. Gasteiger ve ark. 1994).

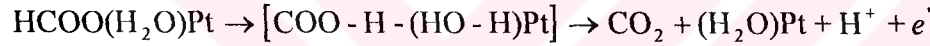
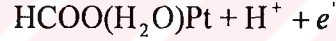
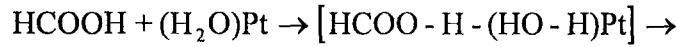
Fenolün Pt üzerindeki (50g/L Na₂SO₄, 4g/L NaOH) elektrokimyasal oksidasyonu kompleks ve bir dizi adımda gerçekleşir. İlk adımda suyun elektrokimyasal oksidasyonla OH⁻ radikalleri oluşur .



Hidroksil radikalleri elektrot yüzeyindeki okside fenolle CO₂ oluşturur veya O₂ vererek bozunur.



Formik asit için Pt üzerindeki (0.5M H₂SO₄) elektrooksidasyonunda yüzeydeki su moleküller H bağlarıyla etkileşmektedir. Buradan HCOOH(H₂O) Pt formik asit su moleküllerine bağlanmaktadır.



olduğu ileri sürülmektedir (T. Iwasita ve ark. 1994).

Elektrooksidasyonun radikal mekanizmasıyla gerçekleştirilmesi ise genellikle katotta oksijen indirgenmesi sonucu [•]OH radikalleri ile organik molekülün oksitlenmesi olayıdır.

[•]OH Radikallerinin Üretimi

Oksijen radikallerinin kullanım alanları oldukça yaygındır. Bunlardan hidroksil radikalleri oldukça reaktiftir. Hidroksil radikalleri pek çok metotla üretmek mümkündür. Bu metotlar;

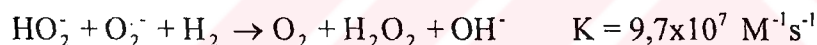
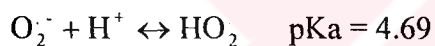
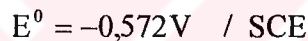
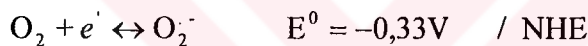
1. Radyoliz
2. Fotoliz
3. Fenton Reaktiflerinin Kullanımı
4. Elektrokimyasal metod

Fenton Reaktifleri ve Elektrokimyasal Metotla Hidroksil Radikallerinin Üretimi:

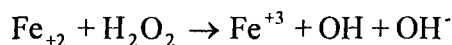
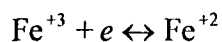
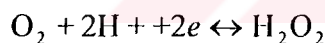
1894 yılında Fenton hidrojen peroksidin bulunduğu ortamda Fe^{+2} kullanarak maleik asidin oksidasyonu gerçekleştirdi. Aynı sistemde kullanılan hidrojen peroksit ve Fe^{+2} tuzları Fenton reaktifleri olarak anılmaktadır. Yapılan birçok çalışmada Fenton reaktiflerinin organik maddelerin oksidasyonunda etkili olduğu görüldü.

Haber ve Weiss 1934 yılında bu sistemde esas oksidantın hidroksil radikalleri olduğunu ortaya koydu. 1940 yıllarında ise Merz ve Water tarafından hidroksil radikalleri ile gerçekleştirilen birçok tepkimeler ileri sürülmüştür.

Elektrokimyasal hidroksil radikali üretiminde asidik ortamda Fe^{+2} tuzunun çözeltisi bulunuyor ve ortamdan sürekli O_2 geçiriliyor. O_2 'nin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu süperoksit iyonu (O_2^-) oluşmaktadır (Hoare, I.P. 1985). Protik bir ortamda süperoksit radikali hızlı bir şekilde proton ile tepkimeye girerek kararlı olmayan peroksil radikalini oluşturmaktadır.



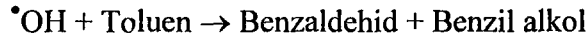
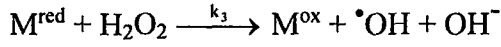
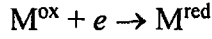
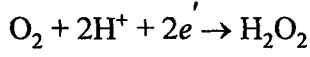
Katoda $-0,5 \text{ V}$ potansiyel uygulandığında,



Oluşan oldukça reaktif hidroksil radikalleri ortam şartlarına bağlı olarak hidrojen atomu yakalama veya elektrofilik katılma tepkimeleri gerçekleştirirler.

Elektrokimyasal metotla oluşturulan hidroksil radikalleri ile birçok aromatik bileşiğin elektrooksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi de toluendir (R. Tomat ve ark.). Elektrokimyasal olarak moleküler oksijen indirgenmiş ve aynı zamanda Fe (III) iyonlarından Fe(II) iyonları da katodik indirgenmeyle elde edilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon sonucunda toluen, benzil alkol ve benzaldehide

dönüştürülmüştür. Bu elektrokimyasal ve kimyasal proses aşağıdaki reaksiyonlarla özetlenebilir.



Yine benzer reaksiyonlarla benzen hidroksillenmiştir.

1.3 Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizör tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan kazanılabilir. Çoğu zaman katalizörün fiziksel hali değişse bile kimyasal yapısında hiç bir değişiklik olmaz.

Tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı fazda bulunabiliyorsa bu tür katalizörlere homojen katalizör denir. Heterojen katalizde ise katalizör ve tepkimeye giren maddeler ayrı fazlarda bulunurlar. Bu tür işlemlerde, tepkimeye giren moleküller katalizör yüzeyine adsorblanır ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Doymamış organik bileşiklerin nikel katalizörlüğünde hidrojenasyonu heterojen katalize iyi bir örnektir.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda bu rolü elektrot üstlenir. Elektrot yüzeyi elektrokimyasal tepkimenin yürüdüğü bir heterojen katalizör olarak dikkate alınabilir. Dolayısı ile bu tür elektrotlar elektrokatalizör olarak nitelenebilir. Bir elektrot yük transfer reaksiyonlarında katalizör olarak davranır, buna aynı zamanda yük transfer katalizörü de denebilir.

Sabit bir aşırı gerilim (η) değerinde bir reaksiyon bir elektrot üzerinde diğer bir elektroda nazaran daha hızlı cereyan ediyorsa bu elektrot diğerine nazaran daha elektrokatalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i 'yi sabit tutmak suretiyle katalitik etkinlik aşırı gerilim türünden karşılaştırılabilir.

Bazen de denge akım yoğunluğu i^o ($\eta=0$ iken) reaksiyon hızı için kıstas alınır. Ancak bu uygulama reaksiyon mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i 'nin η ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir.

Pratik açıdan bir elektrodu karakterize etmek için en iyi parametre onun zaman ile olan stabilitesidir. Bir elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre etkinlik göstermesi düşük aşırı gerilimlerde kısa süre etkinlik göstermesine tercih eder.

Elektrokatalizörde son derece büyük önemi olan bir başka parametre ise elektrodun reaksiyona açık gerçek yüzeyidir. Sabit bir i değerinde η 'nın /veya bunun tersinin karşılaştırılması gerçek yüzey alanı bilinmiyorsa hiçbir değer taşımaz. Çünkü bu durumda yalnızca görünür parametreler karşılaştırılmış olur. Bir elektrokatalizörün etkinliğini arttırmanın en pratik yolu onun yüzey alanını arttırarak düşük aşırı gerilimlerdeki reaksiyon hızını yükseltmektir. Kısaca görünür i değeri elektrokatalitik etkinliği anlamak açısından büyük önem taşır. Ancak elektrokatalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak kavramak için gerçek i değerinin bilinmesi gerekir. Fakat fiziksel alanı ölçmek kolay değildir. Aşırı gerilim oluşan elektrokimyasal reaksiyonların cinsine de bağlıdır.

Elektrodun katalitik rolünü açıklamak için temel elektrodik eşitli olan Butler-Volmer eşitliğinden faydalanmak gerekir.

Butler-Volmer eşitliği tek elektronun transfer olduğu bir elektrodik reaksiyon için.

$$i=i^o[e^{(1-\alpha)\eta/RT} - e^{-\alpha\eta/RT}] \text{ şeklinde yazılabilir}$$

Bu eşitlikte genel olarak bir elektron alınan reaksiyon için ($A+e \rightarrow B$) yüksek aşırı gerilimlerde akım-yoğunluğu-aşırı gerilim arasındaki bağıntı yazılırsa

$$i=i^oe^{-\alpha \eta/RT} \text{ elde edilir.}$$

Burada α transfer katsayısı olup tepkime mekanizmasına göre değeri değişir.

Elektrodik reaksiyon hızının potansiyele bağımlı görünmesi önemli bir noktadır. Elektrodun katalitik rolü Butler-Volmer eşitliğinde şöyle gösterilebilir:

$$i = nFC [kT/h e^{-\Delta G/RT}] e^{-\alpha F \Delta \phi / RT}$$

$$i = nFC K e^{-\alpha F \Delta \phi / RT}$$

Burada $\Delta \phi$ iç potansiyeldir.

İç potansiyelin herhangi bir değeri $\Delta \phi$, yüke bağımlı olan dış potansiyel ($\Delta \psi$) ile dipol bağımlı yüzey potansiyelinden ($\Delta \chi$) oluşmaktadır.

$$\Delta \phi = \Delta \psi + \Delta \chi$$

Dış potansiyel ($\Delta \psi$) : Bir yükün sonsuzdan alınıp yüklü elektrot yüzeyine taşınması sırasında yapılan iş dış potansiyeldir.

Yüzey potansiyel($\Delta \chi$): Yüksüz fakat dipollerle örtülü elektrot yüzeyinden birim yükün geçirilmesi için yapılan iş yüzey potansiyelidir.

$$\Delta \phi = \Delta \psi + \Delta \chi$$

$$= (\psi_m - \psi_s) + (\chi_m - \chi_s)$$

$$= (\psi_m + \chi_m) - (\psi_s + \chi_s)$$

$$= \phi_m - \phi_s$$

$$\Delta \phi = \Delta \psi + \Delta \chi$$

$$\Delta \phi = \frac{4\pi qm}{\epsilon} + \frac{4\pi N\mu}{\epsilon}$$

Sıfır yük potansiyelinde $q_m = 0$ dır. Bu durumda $\Delta\psi$ ortadan kalkar, buradan da

$$\Delta\phi_{pzc} = \Delta\chi - \frac{4\pi N\mu}{\epsilon}$$

elde edilir.

Böylece, bu terim, Butler-Volmer eşitliğinde yerine yazılacak olursa

$$i = nFcke^{-\alpha F\Delta\phi_{pzc}/RT} e^{-\alpha F(\Delta\phi - \Delta\phi_{pzc})/RT} \text{ eşitliği elde edilir.}$$

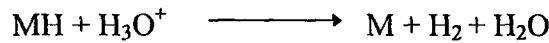
Bu eşitlik elektrodun katalitik rolünü açıklar. Elektrodik reaksiyon hızının bağlı olduğu parametreler birinci olarak elektrotla arayüzey arasındaki potansiyel fark ve ikinci olarak bir katalizör (k) dür. Yani elektrokataliz iki görünüm içerir bir elektriksel olanı diğeri kimyasal olanı (k terimi)dır.

Bir çok reaksiyonda elektrokataliz söz konusu olmakla birlikte katalitik etkinin açıklanması için hidrojen oluşum tepkimesini ele alalım. Bunun seçilmesinin nedenlerinden birisi bu reaksiyon üzerinde bu zamana kadar çok düşünülmüş olması diğeri ise herhangi bir elektrodik deneyden daha çok deney yapılmış olmasıdır. Bu reaksiyon iki basamakta cereyan eder

1) Metal yüzeyine hidrojen adsorbsiyonu



2) Hidrojenin elektrokimyasal desorbsiyonu



Elektrokimyasal yük aktarım reaksiyonunda enerji değişimi esas olarak yük aktarımında rol alan partikülün elektrot yüzeyine dik olarak yaptığı hareket ve titreşimlerden kaynaklanır

Elektrokatalizörün elektrokatalitik etkinliğini belirleyen ana faktör adsorbsiyon enerjisidir. Elektrokatalizörün reaktant ile bağlanma kuvveti ne kadar zayıf ise yüzeyin kaplanma kesri de o kadar küçük, dolayısıyla da reaksiyon yavaş olur. Bir çok elektrokimyasal reaksiyonda hız belirleyici basamak kimyasal bir basamakta olabilir.

Elektrokatalitik etkinliğe sahip olan elektrotların aşırı gerilimleri düşüktür. Elektrooksidasyon sırasında aşırı gerilimleri düşük olan elektrot/elektrolit arayüzeyinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademede gerçekleşir.

- 1). Difüzyon: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır.
- 2). Adsorbsiyon: Yüzeye kadar difüzyonlanmış moleküller yüzeye adsorbe olur.
- 3). Reaksiyon Kademesi: Adsorbe moleküller elektrokimyasal reaksiyona uğrar.
- 4). Desorbsiyon: Yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur.
- 5). Geriye difüzyon: Desorbe olmuş ürün molekülleri yüzeyden çözelti içine doğru difüzyonlanır. Bu sırada elektrot yüzeyi yeni bir tepkimeyi gerçekleştirmek için hazır hale geçer

1.4 Elektrokatalizörler

Elektrokatalitik etkili metal ya da alaşımlara elektrokatalizör denir. Elektrokatalizörlerin etkinliklerini belirleyen başlıca etkenler şunlardır.

Elektriksel Alanın Etkisi: Elektrokatalizde reaksiyon hızı üzerine arayüzeydeki elektriksel alanın etkisi oldukça fazladır. Reaksiyon hızı aşırı gerilimin artmasıyla bir kaç kat artabilir. ΔH_η ve ΔH_o sırasıyla aşırı gerilim altındaki ve aşırı gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisini göstermek üzere;

$$\Delta H_\eta = \Delta H_o - \alpha \eta F \text{ bağıntısı yazılabilir.}$$

Burada, η =Aşırı gerilim

α = Transfer katsayısı

Aktivasyon enerjisinin sıfır olduğu koşullardaki aşırı gerilim:

$$\eta = \frac{\Delta H_o}{\alpha F}$$

yazılabilir. Buradan görüldüğü gibi aşırı gerilimi değiştirmek suretiyle reaksiyonun aktivasyon enerjisini etkin bir şekilde ayarlamak mümkündür. Böyle bir durum kimyasal katalizör için söz konusu değildir.

Düşük Sıcaklıklarda Reaktiflik : Heterojen katalizörde çalışma sıcaklığı bir kaç yüz santigrad derecenin üzerindedir. Bununla birlikte enerji dönüşümlerinde, çoğu organik bileşiklerin oksidasyonu gaz fazında elektrokimyasal olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Örneğin doymuş hidrokarbonların oksitlenmesi 100° C den düşük sıcaklıklarda elektrokimyasal olarak yapılabilmektedir. (J.O'M. Bockris ,1980)

Elektrokatalizörün aktifliği: Belirli bir elektrot metali, reaksiyon hızını elektrot reaksiyonu sırasında ya da öncesinde aktive edebilir. Reaksiyon hızını sabit bir aşırı gerilimde akım yoğunluğunu yükselterek artırır. Bu tür elektrotlar bir reaktörde kullanıldığı zaman reaksiyon hızını 100-200% kadar arttırabilir. Aktivasyon bir kaç yoldan yapılabilir. Birincisi temiz elektrot yüzeyine anodik ve katodik pulslar uygulanarak, ikincisi ise ultrasonik irradiation uygulayarak sağlanabilir. Örneğin polonyumdan meydana gelen α emisyonu gümüş elektrot üzerinde oksijen indirgemesine ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH$) neden olmaktadır. Bu etkinin detaylı mekanizması, katalizörün yapısı üzerine etkisi ve çözeltideki iyonlar üzerine etkisi henüz bilinmemektedir.

Gözenekli Elektrot Kullanımı: Proseste maksimum reaksiyon hızı elektrot yüzeyine difüzyonla kontrol edilir. Buda limit akım yoğunluğu ile ifade edilip aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$i_L = \frac{DnF}{\delta} C$$

Burada, D: difüzyon katsayısı, δ : difüz tabaka kalınlığı ve C: derişimi göstermektedir.

Varsayalım ki maksimum reaktant konsantrasyonu 1M olsun $\delta=0.05\text{cm}$ alınabilir. (Bu değer karıştırılmayan çözelti için oldukça doğrudur). $D= 10^{-2}\text{cm}^2\text{sn}^{-2}$ ve $n=2$ alınırsa $i_L= 4 \times 10^{-2} \text{Amp.cm}^{-2}$ olarak bulunur.

Proseste ekonomik olan, yüksek akım yoğunluğu ve küçük elektrot alanıdır. Birim alandaki akım nasıl artırılabilir? Bir tanesi çözeltiyi karıştırmaktır. Genelde de bu yapılmaktadır. Çözelti karıştırılarak δ , 0.05 cm'nin altına düşürülebilir. Bu sırada limit akım yoğunluğu 0,5 amp cm^{-2} olur. Çözeltiyi karıştırmak ve çözelti akışını sağlamak için belirli bir iş yapmak gerekir. Çözelti hareketi akım yoğunluğunu fazla yükseltmez. Bu yüzden gözenekli elektrot kullanılır. 1960 larda gözenekli elektrotlar kullanılarak daha büyük akım yoğunluğu sağlanmıştır. Gözenekli elektrotlarda iç yüzey alanın dış geometrik alana oranı büyüktür. Bu tür elektrotlarda δ oldukça küçük bir değer almaktadır ($\approx 10^{-5}\text{cm}$) ve akım yoğunluğu yükselir. Amper seviyesinde akım yoğunlukları oluşur.

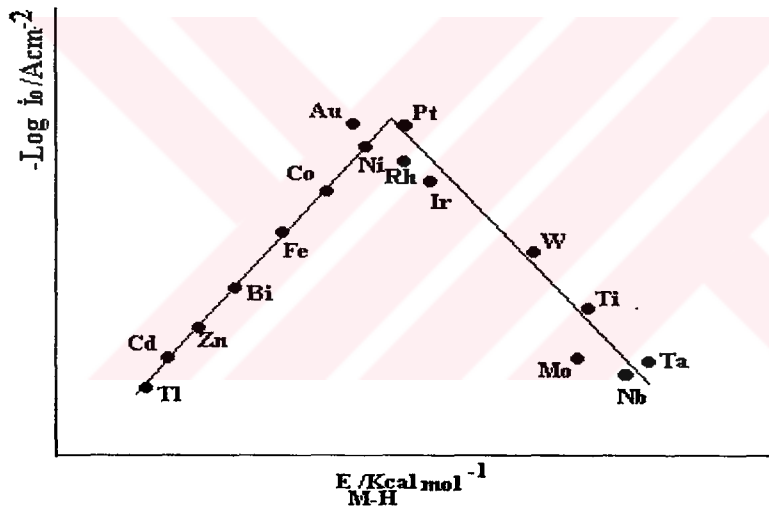
Fermi Dinamiği :

Metallerin elektrokatalitik özellikleri genel olarak fermi dinamiği ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemle, metallerin volkan eğrisi yardımıyla katalitik etkileri gösterebilecek özellikleri hakkında genel bir bilgi edinilebilir. Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği kinetik enerjileridir. Metallerdeki hareketli elektronların enerji fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden çözeltideki iyon transfer olan iyonların enerjisidir.(Petrii, O.A. ve ark. 1994).

Elektrot metallerin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenebilmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir.

Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ \longleftrightarrow H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 2’de gösterilmiştir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafiğe göre, görüldüğü gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu (i_0) önce artmakta sonra azalmaktadır. Üzerinde en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh v.b metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.

Seçilen elektrodun kararlı ve elektrokatalizör görevi yapması istenmektedir. Elektrokataliz reaksiyonu bir yük transfer reaksiyonudur. Bu nedenle bir elektrodik reaksiyon için gerekli olan elektrodun reaksiyon süresince değişmeden kalması istenir. Bunlara yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör denir (Bockris J.O.M ve ark. 1970).



Şekil 2: Volkan eğrisi

Elektrokatalitik reaksiyon hızı potansiyele bağlıdır. Hetorejen kimyasal bir reaksiyonun katalitik hızı Arrhenius eşitliği ile verilebilir,;

$$v = ck T / h e^{-\Delta G^\# / RT}$$

$\Delta G^\#$: Kimyasal aktivasyon enerjisi

Elektrokatalitik hız ise;

$$v = i / nF = [ck T / h e^{-\Delta G^\# / RT}] e^{-\alpha \Delta \phi / RT}$$

Ø: elektrot potansiyeli

Arayüzeyde potansiyel farkının değişimi ile bazı katalizörler reaksiyon hızını (yaklaşık 10 kat) çok fazla değiştirilebilir.

1.3.2 Elektrokatalizör Olarak Pt'nin Özel Pozisyonu

Neden platinin oksidasyon reaksiyonlarında iyi bir katalizör olduğu söylenir? Diğer metaller ile soy metaller ve bunların alaşımları karşılaştırıldığında diğer metallerin çoğu oksidasyonun olduğu potansiyelde anodik çözülmeye uğrarlar. Volkan eğrisine bakıldığında (Şekil 2) platinin en iyi katalizör olduğu görülmektedir. Kuramsal olarak katalizör ile reaksiyona giren madde arasındaki bağ gücü zayıf olursa ve katalizörün kaplanma kesri ihmal edilebilecek düzeydeyse, reaksiyon hızı sıfıra yakındır. Katalizör özelliği bir metalden diğer bir metale değişmektedir. Reaksiyona giren maddeyle olan bağ gücü arttıkça elektrodun kaplanma kesri artmaktadır. Bu da reaksiyon hızını artırır. Katalizörün değişmesiyle birlikte yüzeye bağlı olarak bağ gücünün artması ile reaksiyon hızında ne gibi bir değişiklik meydana gelir? Cevap hız belirleyen basamağın doğasına göre değişmektedir. Bir çok elektrokimyasal reaksiyonda kimyasal olarak meydana gelen yüzey reaksiyonu hızı kontrol etmektedir. Platinin en iyi katalizör olarak ortaya çıkması O ve C ile olan bağ gücü altın ile osmiyumun ortasındadır.

M-M bağ enerjisi ve L_s süblimleşme enerjisine bağlı olarak da metallerin elektrokatalitik özellikleri belirlenebilir.

$$E_{M-M} = 1/6 L_s$$

L_s : Serbest süblimleşme enerjisi

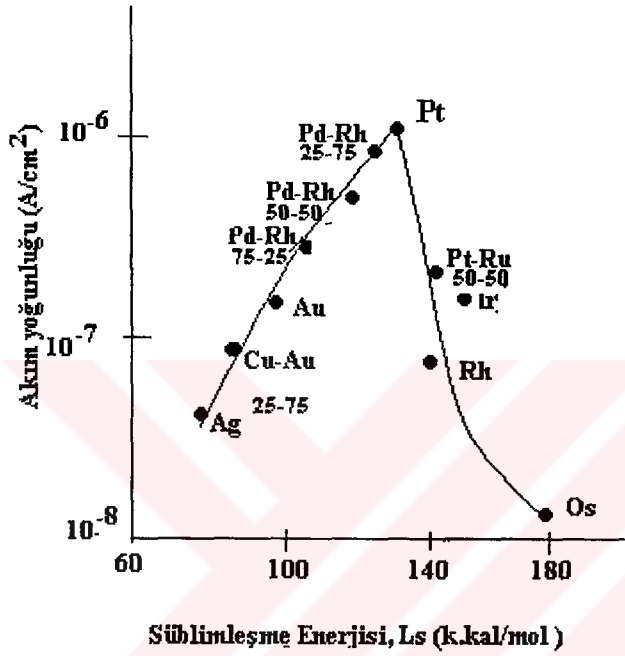
$$E_{M-M} = \frac{1}{2} (E_{M-M} + E_{A-A}) + 23.06(X_M - X_A)$$

X =Elektronegativite

E_{M-M} = Metal-metal arasındaki bağ gücü

Bazı metaller üzerinde etilenin oksidasyonu ile ilgili olarak elde edilen akım yoğunluğu-Ls değişimlerinden belirlenen elektrokatalitik etkinliklere göre de, Pt'in en etkili katalizör özelliğine sahip olduğu görülmektedir (Şekil). Platinin kaplanma kesri yüksek aktivasyon enerjisi düşüktür.

Volkan eğrisini Pt için nasıl yorumlayabiliriz?



Şekil 3: Etilenin değişik metallerle oksidasyonu sırasındaki akım yoğunluğunun Ls ile değişimi

Şekildeki eğrinin yükselmesiyle birlikte elektrot üzerindeki kaplanma kesri de artmaktadır. Eğer yüzeye radikallerin bağlanma enerjisi düşükse etilenin ve $\cdot\text{OH}$ radikallerinin kaplanma kesri düşük olur. Bundan dolayı kaplanma kesri süblimleşme ısının artmasıyla birlikte artmaktadır. Kapanma kesrinin artması reaksiyon hızını da artırır. Volkan eğrisinin iniş kısmında ise $\cdot\text{OH}$ radikallerinin kaplanma kesri azalmaktadır. Bu da reaksiyon hızını düşürür. Sol tarafta altın

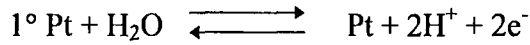
üzerinde $\cdot\text{OH}$ ve etilenin kaplanma kesri oldukça düşüktür. Buna karşılık platin üzerindeki kaplanma özellikle etilenin kaplanma kesri oldukça yüksektir.

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

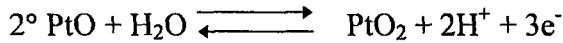
1.3.3 Platinin Elektrokimyasal Davranışı

Platinin elektrokimyasal davranışını anlayabilmek için Pourbaix tarafından oluşturulan 25°C de platin-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramlarını incelemekte yarar vardır.

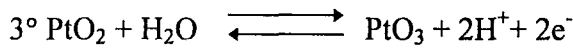
Platin-su sisteminde yürüyebilecek tepkimeler ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri aşağıda verilmiştir.



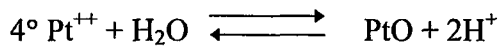
$$E_o = 0.980 - 0.0591 \text{ pH}$$



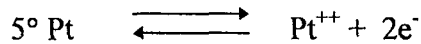
$$E_o = 1.045 - 0.0591 \text{ pH}$$



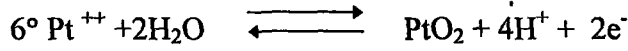
$$E_o = 2.000 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$\text{Log}(\text{Pt}^{++}) = -7.06 - 2\text{pH}$$



$$E_o = 1.188 + 0.0295 \text{ Log}(\text{Pt}^{++})$$



$$E_o = 0.837 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0295 \text{ Log}(\text{Pt}^{++})$$

Burada verilen potansiyel-pH (ya da değişik iyonların derişimleri) ilişkileri Şekil 4 de E-pH diyagramı üzerinde gösterilmiştir. Şekil 4 de diyagramda daire içinde gösterilmiş sayılar yukarıda verilen elektrokimyasal denge koşullarını gösteren denklemlerin numaralarını göstermektedir.

Platin farklı pH aralığında ve farklı potansiyellerdeki davranışı Şekil 4 de potansiyel-pH diyagramı ile verilmiştir. Eğride pH=8'de 0,5V'a kadar Pt metalik yapıda olup 0,5-0,7 V arasında Pt(OH)₂, 0,7-1,7 V aralığında potansiyel aralığında PtO₂ xH₂O ise yapısında olduğu görülmektedir.

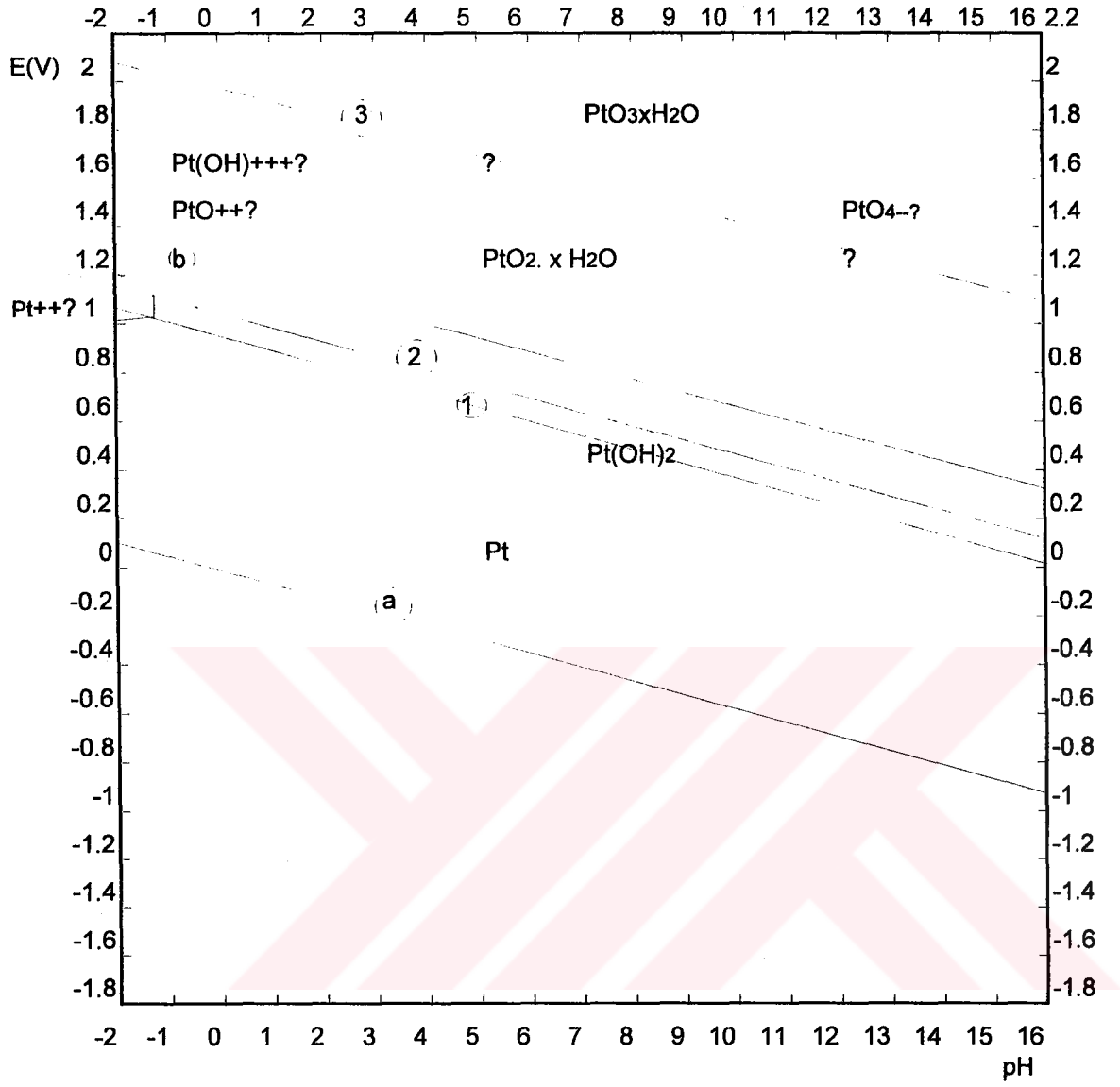
25°C de Platinin teorik olarak pasif bağışık ve korozyon davranışları platin çok kolay kompleks iyon oluşturabilir. Charlot tarafından platinin bilinen bir kaç bin kompleksler arasında birkaçını örnek verecek olursak, kloroplatin, siyanoplatin, tiyosiyano-platin, platinitrit, aminoplartin oksaloplatin, iodo-platin kompleksleridir.

Elektrokimyasal ölçümlerde platin anot olarak kullanıldığında özellikle alkali çözeltilerde platin yüzeyi oksit tabakasıyla örtülerek PtO₂ veya PtO₃ oluşturmaktadır. Platin katot olarak kullanıldığında ise genellikle büyük bir miktar hidrojen adsorblamaktadır, yani diğer bir Pt elektrotta hidrojen indirgenmesi gerçekleşmektedir.

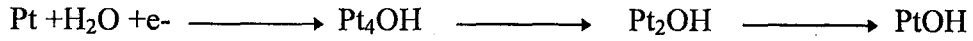
1.3.4 Platinin Yüzey Oksidasyonu

Oksidasyonun başladığı potansiyeller ile meydana gelen oksit filmlerinin oluşma ve indirgenme potansiyelleri metalden metale farklılık gösterir. Ayrıca soy metallerde yüzey oksidasyonu ile anyon adsorbsiyonu rekabet halinde olduklarından (Breiter 1963) soy metalin oksitlenme potansiyel aralığında cereyan, eden organik madde adsorbsiyonun kinetiği bu maddenin adsorbe olduğu yüzeyin kimyasal hali ile bu yüzeyin özelliklerine bağlıdır.

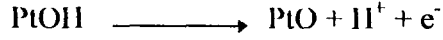
Bu husustaki ilk çalışmalar Pt üzerinde yapılmıştır.(Bowden ve Rideal 1928). Bu çalışmalarda Pt için asitli ortamda elde edilen neticeler şöyle özetlenebilir.



Şekil 4: 25C de Platin - su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.



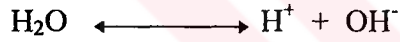
basamakları cereyan eder. Bunu,



basamağı takip eder (Gilmon 1964, Stonehart 1969, Tilak, Conway ve Kalowska 1973)Pt'nin yüzey oksidasyonunun ilk başta tersinir olduğunu ancak potansiyel pozitif değerler kaydikça tersinmez hale geldiğini bulmuştur (Breiter ve Knor 1955, Breiter vd 1959, Will ve Knorr 1960, Stonehard vd 1969).

1.4 Su ve H₂O₂'in Elektrokimyasal Denge Diyağramı

Suyun termodinamik kararlılığını incelemeye suyun iyonlarına ayrışma dengesinden başlayalım:



Buradaki denge koşulu için :

$$(\text{H}^+) (\text{OH}^-) = K$$

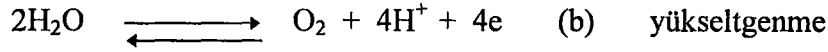
veya:

$$\log (\text{H}^+) (\text{OH}^-) = \log K$$

yazılır. Burada küçük parantezler söz konusu iyonun derişimi veya aktifliğini göstermektedir. 25 °C için :

$$\log K = - \frac{\mu^\circ_{\text{H}^+} + \mu^\circ_{\text{OH}^-} - \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}}{1363}$$

H₂O ve su dan oluşan H⁺ ve OH⁻ iyonları aşağıda verilen elektrokimyasal tepkiye göre, hidrojen açığa çıkararak indirgenebilir veya oksijen vererek yükseltgenebilir:



Bu iki elektrokimyasal tepkimenin standart elektromotor kuvvetleri karşılıklı olarak şöyle hesaplanabilir.

$$E_a^\circ = \frac{\mu^\circ_{\text{H}_2} - 2\mu^\circ_{\text{H}^+}}{23060 \times 2} = \frac{0}{46120} = 0$$

$$E_b^\circ = - \frac{\mu^\circ_{\text{O}_2} + 4\mu^\circ_{\text{H}^+} - 2\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}}{23060 \times 4} = \frac{113380}{92240} = 1.228 \text{ Volt}$$

(a) tepkimesi için,

$$E_a = 0.000 + \frac{0.0591 \log (\text{H}^+)}{(\text{PH}_2)^{1/2}}$$

$$\text{a) } E_a = 0.000 - 0.0591 \text{pH} - 0.0295 \log (\text{PH}_2)^{1/2}$$

(b) tepkimesi için aynı yoldan

$$E_b = E_o + \frac{RT}{4F} \ln \frac{PO_2 [H^+]}{[H_2O]}$$

$$(b) E_b = 1.228 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0147 \log PO_2$$

Bu denge koşulları Şekil 6 da (a) ve (b), eğimleri -0.0591 olan iki paralel doğru olarak gösterilmiştir. Bu iki doğru arasında hidrojen ve oksijenin denge basınçları bir atmosferden daha küçüktür. Bu iki doğru arasındaki bölge 1 atmosfer basınç altında suyun termodinamik kararlılık bölgesidir.

$PH_2=1$ atmosferi karşılayan a doğrusu altında hidrojen denge basıncı 1 atmosferden büyüktür. Eğer su 1atmosfer basınç altında ise (a) doğrusu altında H^+ iyonları veya su H_2 gazı çıkararak ayrışma eğilimi gösterir ve çözelti bazik olur.

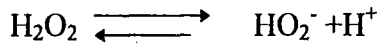
$PO_2=1$ atmosferi karşılayan (b) doğrusu üzerinde oksijenin denge basıncı 1 atmosferden büyüktür, eğer su 1 atmosfer basınç altında ise oksijen vererek yükseltgenmek üzere ayrışma eğilimi gösterir .

H_2O_2 tin Elektrokimyasal Denge Diyağramı

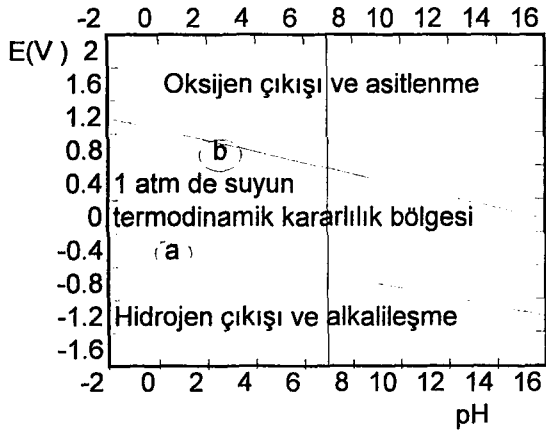
Bilindiği gibi suyun yükseltgenmesi sonucu yalnızca oksijen oluşmaz, ozon ve hidrojen peroksit de oluşur.

Hidrojen peroksit sulu çözeltilerde flor gibi kuvvetli yükseltgeyicilerin etkisiyle oluştuğu gibi , bazı çözeltilerde çinko, alüminyum gibi metallerin korozyonu sırasında da oluşur.

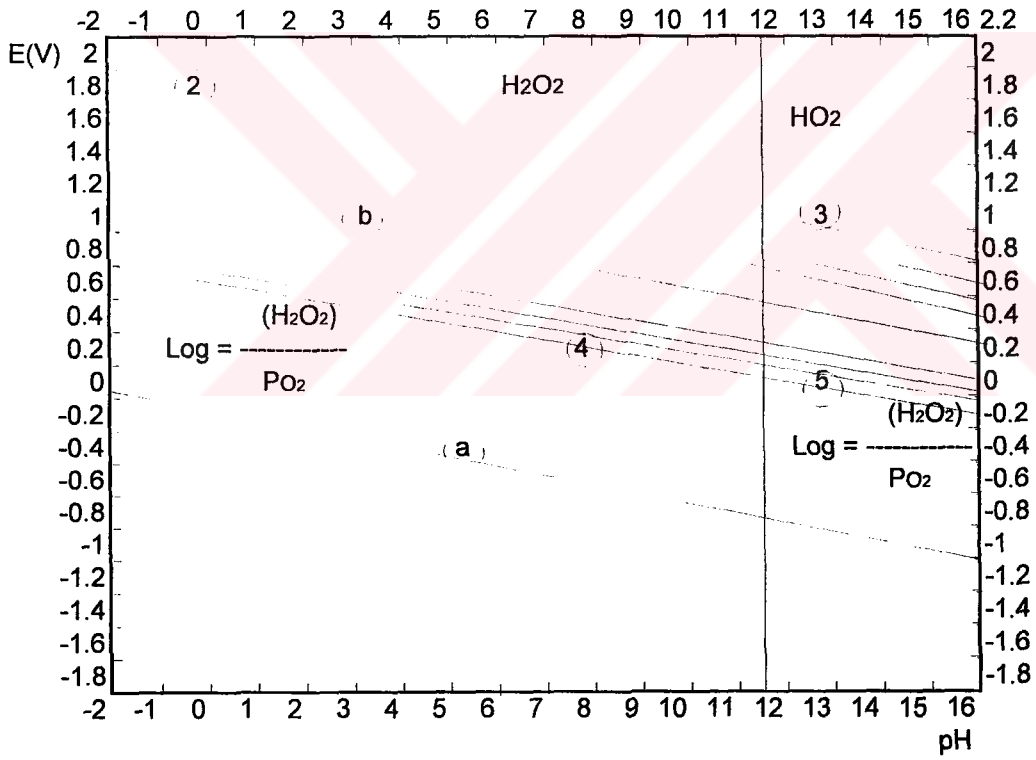
Aşağıdaki bağıntılardaki denklem sayıları Pourbaix tarafından kullanılan sayılardır. Şekiller üzerinde de elektrokimyasal denge koşulunu karşılayan bu sayılar gösterilmiştir. H_2O_2 'nin iyonlarına ayrışma dengesi için:



yazılabilir. Denge sabiti kimyasal potansiyellerden hesaplanırsa aşağıdaki bağıntı verilebilir.



Şekil 6: Suyun elektrokimyasal denge diyagramı.



Şekil 7: Hidrojen peroksit çözeltisinin elektrokimyasal denge diyagramı.

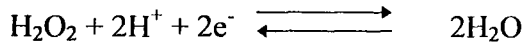
$$\text{Log} = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}_2^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

H_2O_2 ve HO^- nin birbirlerine göre üstün oldukları bölge sınırlarını bulmak için H_2O_2 ve HO^- derişimlerinin birbirlerine eşit olma durumu için yukarıdaki bağıntı şu biçimi alır:

$$\text{pH}=11.3$$

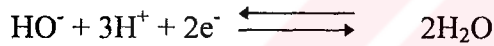
Şekil 7 de 1' doğrusunun sağında daha çok HO_2^- solunda daha çok H_2O_2 bulunur. Hidrojen peroksit ve onun iyonlarının HO_2^- indirgenmesi ve yükseltgenmesini karşılayan karşılayan tepkimeler ve denge koşulları aşağıda verilmiştir.

Su oluşturmak üzere indirgenme için :



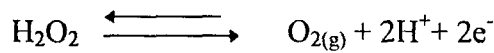
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2}$$

$$E = 1.776 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0295 \text{ Log } [\text{H}_2\text{O}_2]$$

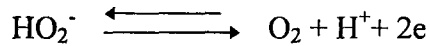


$$E = 2.1190 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0295 \text{ log}[\text{HO}_2^-]$$

Oksijen oluşturmak üzere yükseltgenme için :



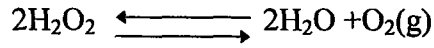
$$E = 0.682 - 0.0591 \text{ pH} + 0.0295 \text{ log} \frac{\text{PO}_2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$



$$E = 0.338 - 0.0295 \text{ pH} + 0.0295 \text{ log} \frac{\text{PO}_2}{[\text{HO}_2^-]}$$

Bu denge bağıntıları yardımıyla, hidrojen peroksit çözeltilerinin elektrokimyasal denge çizelgesi çizilebilir (Şekil 7). (2) ve (3) doğru ailelerinin altında kuramsal olarak çözeltildeki hidrojen peroksit suya indirgenir, (4) ve (5) doğru ailelerinin

üzerinde oksijene yükseltgenir. Bu nedenle hidrojen peroksit çözeltileri 25°C da termodinamik bakımdan hangi potansiyel ve pH da olursa olsun kararlı değildir. Bu iki doğru aileleri arasında hidrojen peroksit ikili kararsızlık gösterir, suya ve oksijene parçalanır. Bu iki tepkimenin toplamı olan aşağıdaki tepkime yürür:



Sonuç olarak, eğer hidrojen peroksit çözeltisi, potansiyeli bu iki kararsızlık bölgesinde olan bir metale değmekte ise hidrojen peroksit yukarıdaki tepkimeye göre parçalanır. Bu olay kimyasal bir tepkimenin elektrokimyasal katalizi için iyi bir örnektir.

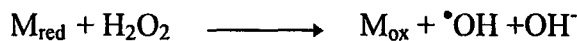
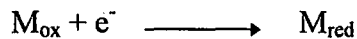
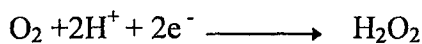
Bu konu ile ilgili çalışmalar bir sonraki bölümde verilmiştir.



Matsue ve Ark. (1981): Alkil benzen türevlerinin elektrokimyasal olarak elde edilen hidroksil radikalleri ile oksidasyonu incelenmiştir. Aromatik bileşiklerin hidroksil radikalleri ile oksidasyonunda ürün genellikle fenoldür. Yan zincir oksidasyonu da olabilir. Deneyde grafit katot ve Pt anot kullanılmıştır. Doygun kalomel elektroda göre yüksek $[H^+]$ derişiminde -0.5V düşük $[H^+]$ derişiminde -0.6V potansiyel uygulanmıştır. Ortam O_2 ile doyurulmuş durumdadır. Reaksiyon sonunda hidroksillenmiş aromatik halka ve yan zincir oksidasyon ürünleri oluşmuştur.

$[H^+] = 0.2M$ asit konsantrasyonunda toluenin hidroksil radikalleri ile oksidasyonunda aromatik halkanın hidroksillenmesi yan zincir oksidasyonundan daha fazla gerçekleşmiştir. Etilbenzen ve kümende ise bunun tam tersidir. $[H^+] = 0.001M$ asit konsantrasyonunda yan zincirden hidrojen yakalama reaksiyonu meydana gelir. Buda yan zincir oksidasyonuna neden olur. Akım verimi düşük Fe^{+2} konsantrasyonunda oldukça fazladır. Reaksiyon ortamındaki ara ürün radikalleri ile O_2 arasında oluşan reaksiyon sonucunda karbonil bileşikleri oluşur. Oksijenle doyurulmuş olan ortamlarda hidroksidienil radikali ile O_2 arasında katılma reaksiyonu meydana gelir ve bunu HO_2 ayrılması izler. Bu reaksiyon sonucu fenolik bileşikler oluşur. Ancak ortama - siklodekstrin eklendiğinde fenol oluşumu oldukça az gerçekleşmektedir.

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





Elektrotylar zerine -0.33,-0.5,-0.1V gibi değişik potansiyeller uygulanmıştır(vs SCE).

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

Pebere ve Ark. (1987): Organik srfaktantlar demir ve elik üzerinde korozyon inhibitörleri olarak geliştirilmiştir. Bu bileşiklerin inhibitör etkinliğinin arttığı gösterilmiştir. Koroziif zeltide sürfaktant konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonuna ulaştığı zaman inhibitör etkinliğinin arttığı gösterilmiştir. Bu değerin üzerinde sürfaktant konsantrasyonu ne kadar arttırılırsa arttırılsın sabit değerlerde etkinlik gösterdiğini ve etkinliğin değişmediğini göstermiştir.

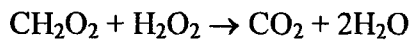
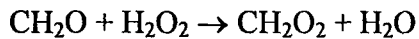
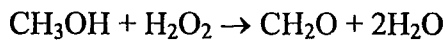
Yamato ve Motomizu (1987) : Deniz suyu içerisinde anionik surfaktantların çözücü ekstraksiyonu üzerinde çalışmışlardır. Anionik surfactant olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) ekstraksiyonda ise çözücü olarak toluen kullanmışlardır.boyar madde olarakta etil viyolet kullanmışlardır. Klorür iyonlarının girişim yaptığını belirleyerek bu girişimi önlemek amacıyla toluen ekstraktının destile su ile yıkanması gerektiğini ve 19-9 ppm 'in altındaki konsantrasyonlarda anionik surfaktantların tayin edilemeyeceğini belirlemişlerdir.

Takada ve Ark. (1987): Tokya'da Urban nehri çevresindeki lineer alkil benzenlerin kaynağını, dağılımını ve davranışlarını incelemiştir. Nehir sedimentleri içindeki LAS ve LAB'ın dağılımlarını ve Tokyo şehri arasındaki çay (dere) atıkları , evsel atıkları nehir sedimentlerinde incelemiştir. Tüm evre örnekleri içinde LAB lineer karbon uzunluğu 10-14 arasında olduğu bulunmuş ve LAS yapısını incelemiştir. Nehir suyu/sedimental sistemleri ve nehir suyu içindeki LAS homologlarının zincir uzunluklarındaki karbon sayısının biyolojik bozunma kinetiği üzerindeki etkisini açıklamıştır.

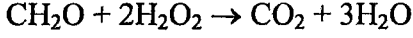
Ahmed ve Ark. (1988): Sodyum lauril sulfatın sırasıyla hidrojen ve oksijen oluşma elektrodlarında ferrisiyanür iyonunun yükseltgenmesi ve indirgenmesinin kütle transfer katsayısı üzerine etkisini araştırmışlardır. Bundan başka, sodyumlauril sülfat'ın gaz tutma ve hücre potansiyeli üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Sürfattant'ın bulunduğu elektrolit içerisinde ortam koşullarına bağlı olarak kütle transfer katsayısını %7.6 -%81 oranlarında azalttığını bulmuşlardır. Gaz tutma ve hücre potansiyelini sürfaktant içeren ortamlarda arttığını bulmuşlardır.

Vigo ve Ark. (1988): sodyum lauril sülfatın seyreltik sulu çözeltilerinin elektrooksidasyonu ile deterjanların tamamını parçalamak için metal iyonları ve sülfürik asit bulunan ortamda çalışmıştır. Bölünmemiş bir hücre ve titanyum elektrodlar kullanılmıştır. LS konsantrasyonu zamanın, eklenen metal iyonunun, pH'nın , sıcaklığın, başlangıç akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak çalışmıştır. Sonuçlar %99 oranında LS'nin kolaylıkla parçalanabildiğini ve oksidasyonun tam olarak gerçekleşebildiğini göstermiştir. LS'nin parçalanma hızını sıcaklık, akım yoğunluğu (2 A.dm²'nin üstü) ve deterjan konsantrasyonu ile arttığını ama pH ile azaldığı bulunmuştur. En iyi sonuçlar elektrolit içinde çözünmüş olan demir iyonları ile elde edilmiş ama proses hızı 0.5mM üzerindeki demir konsantrasyonundan bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır.

Murphy ve Ark. (1989): Organik kirlilikler arasında yer alan metanol ve formaldehitin oksidasyonu peroksit bulunan ortamda incelenmiştir. Metanolün oksidasyonunda aşağıdaki tepkime yazılabilir.



Demir(II) katalizörü kullanmadan metanol formaldehite oksitlenir. Formaldehitin CO₂ 'e dönüşümü ise yüksek sıcaklıkta meydana gelir. Formaldehitin hidrojenperoksit ile olan tepkimesi aşağıdaki gibidir.



Bu tepkimenin $\Delta H=165$ kcal/mol'dür.

Tüm formaldehitin kirlilikleri organik bir atık bırakmadan oksitlenebilir. Kullanılan araçların fiyatları oldukça düşüktür. Prosese eklenen ve proses sonucu oluşan hiçbir şey çevreye zarar vermemektedir. Tepkimenin meydana gelmesi için gerekli olan süre fazla değildir.

Quiroga ve Sales (1989): Deniz suyu içerisinde anionik surfaktantların parçalanma kinetiği üzerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Surfactantların 5-10 °C nin altında bozunmadığı 20-25 °C gibi yüksek sıcaklıklarda bozunmanın başladığı ve 21 günde tamamiyle bozunmanın gerçekleştiğini belirlemiştir.

T.Tzedakis ve Ark (1989): Fenton bileşiği elektrokimyasal olarak elde edilen Fe⁺² iyonları ile benzenin fenole hidroksillenmesinde kullanılmıştır. Bu çalışmada devamlı ve kesikli proses kullanılmıştır. Kesikli proseste akım verimi oldukça düşüktür. Çünkü oksidasyon sulu fazda meydana gelmektedir. Ortamdaki fenol fenat itonu şeklinde devamlı ekstrakte edildiğinde ise verim %20 den %70 çıkmaktadır. Ortamdaki sülfürik asit konsantrasyonu 0.05-0.8 aralığındadır. Asit konsantrasyonunun akım verimine etkisi çok azdır. Fe⁺³ konsantrasyonu 0.1M olduğunda ise %70 maksimum ürün elde edilmiştir. Yüksek Fe⁺³ konsantrasyonunda •OH oluşma hızı benzenin hidroksillenme hızıyla mukayese edildiğinde oldukça yüksektir.

CCl₄ gibi •OH radikalleriyle reaksiyon vermeyen bir çözücü kullanıldığında verim artmaktadır. Devamlı proseste -0.6V (vs SCE) ta sistem elektroliz edilmiştir.

Larson ve Ark.(1990): Lineer alkil benzen sulfonatların biyolojik bozunmasında yapı-aktiflik ilişkilerini incelemişlerdir. LAS ın biyolojik bozunmasını

çeşitli test yöntemleriyle araştırmışlardır. LAS yapısının biyolojik bozunma hızı üzerindeki etkilerini ve LAS ın biyolojik bozunmasındaki metabolik yolların karakteristiğini belirlemişlerdir.

Çalışmaların çoğu LAS karışımının birinci derecedeki bozunması üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca nehir su/sedimental sistemleri ve şehir suyu içindeki las homologlarının zincir kinetiklerini açıklamışlardır. Bununla beraber, benzen halkasına bağlanma noktasının ve yüksek derişimde bulunan asılı katıların etkisini araştırmışlardır.

Dabosi ve Ark. (1990): Havalandırılmış ve karıştırılmış %3 NaCl içerisinde karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışı döner disk elektrod kullanılarak araştırılmıştır. Karalı ve geçici ölçümler uygulanmıştır. Korozyon prosesi üzerine surfaktant etkisini incelemiştir. Sonuç olarak 1-inhibitör konsantrasyonunun kritik misel konsantrasyonuna yakın olduğu zamanlarda maksimum bir etki gösterdiğini 2-maksimum inhibitör etkinliğinin 10-13 karbon atomlu hidrofobik zincire sahip surfaktantlarda olduğu sonucuna varmışlardır.

Comninellis ve Ark. (1991): Atık sularda fenolün anodik oksidasyonunu araştırmışlardır. Atık sularla fenolün elektrokimyasal oksidasyonunda platin anotla çalışmışlardır. Reaksiyon ara ürünlerinin ve karbon dengesinin iki paralel yol ile reaksiyon oluşturduğunu göstermişlerdir. Bu reaksiyonların elektron oluşturan hidroksil radikalleri ile kimyasal oksidasyonu ve adsorblanmış fenolün doğrudan yanması ya da aromatik ara ürünlerin karbondioksite dönüştüğü sonucuna varmışlardır.

Monticelli ve Ark. (1991): Alüminyum alaşımlarının yerel korozyonunda yüzey aktif maddelerin inhibitör olarak kullanımı araştırılmıştır. Bazı yüzey aktif maddeler 0.01M NaCl içinde serbest korozyon koşulları ve anodik polarimerizasyon altında alüminyum alaşımlarının korozyon inhibitörü olarak test edilmiştir. Bu amaçla N-dodecanoyl-N-metil glisin (NLS), dodesil sülfat (LS), N-dodecanoyl-N-metil

taurine (NLT) ve dodesil benzen sülfanatın sodyum tuzları kullanılmıştır. Testlerde bu maddelerin etkinliklerini klorür iyonları ile yer değiştirdiği ve alüminyum yüzey oksidi üzerine adsorbe olmasıyla gerçekleştiğini göstermişlerdir. Ayrıca bu maddelerin etkinliklerinin öne sürüldüğü inhibisyon mekanizmaları üzerinde çalışılmış ve bu maddelerin etkinlikleri çeşitli yöntemlerle (Gravimetrik ölçümler, potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik testler ile) belirlenmiştir.

Yazıcı ve Ark. (1992): Sentetik deterjanların hammaddesi olan lineer alkil benzen (LAB) ile bir ticari deterjanın içerisindeki lineer alkil benzen sülfanatın (LAS) mikrobiyolojik olayların olmadığı koşullardaki bozunma hızı araştırılmıştır. Sıcaklık ve havalandırmanın aynı olduğu koşullarda çalışılmıştır. Saf su ve %3.5 NaCl içerisindeki yüzey aktif maddenin bozunması sırasında ortamda kalan yüzey aktif madde miktarı, kimyasal oksijen ihtiyacı, çözünmüş oksijen ve pH değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre LAS'ın bozunma hızının %3.5 NaCl içerisinde daha fazla olduğu bulunmuştur. Bozunmalar sırasında pH ve kimyasal yük değişmektedir.

Pulgarin ve Ark. (1994): 1.4 Benzokinon'un sulu çözeltideki elektrokimyasal oksidasyonu incelenmiştir. Bu çalışmada anot olarak Ti/IrO₂ ve Ti/SnO₂ anotlar hazırlanıp kullanılmıştır. Anodik akım yoğunluğu 540 mA/cm² dir. Benzokinon konsantrasyonu, ürünler, DOC, COD ve toksidite Ti/IrO₂ ve Ti/SnO₂ anotlarındaki oksidasyon sırasında takip edilmiştir. IrO₂ anotla birincil oksidasyon meydana gelmekte ve benzen halkası açılarak karboksilik asit oluşmaktadır. Buda toksik olmayan bir üründür. SnO₂ anotla daha hızlı bir reaksiyonla karboksilik asit oluşmakta ve bu oluşan ürün CO₂ 'e kadar yükseltgenebilmektedir.

İbro Tabakovic (1994): Bu çalışmada siklik voltametri yöntemi kullanılarak enaminlerin elektrooksidasyonu çalışılmıştır. Pt anot ve Ni katot kullanılmıştır. Standart kalomel elektroda göre 1.2 V potansiyel uygulanmıştır. Anodik oksidasyonda iki temel ürün saptanmıştır. 3-(N-N- dimetilamino)-1-(4-nitrofenil) 2-

propen-2-one anodik oksidasyonunda dimerleşmiş ürün ve 2,5- (p-nitrofenil) furan %50 ve %20 verimle elde edilmiştir.

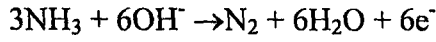
Christos Commnellis (1994): Atık sularındaki organik kirliliklerin elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmışlardır. Dğişik elektrot türleri (Pt,Ti/SnO₂) oksijen çıkışıyla aynı zamanda olan organik bileşiklerin elektrooksidasyonu incelenmiştir. Elektrokimyasal oksidasyonunun metal yüzeyinde oluşan [•]OH Radikalleriyle (Mox) oksidi elektrotta MOx+1 formuna dönüşerek parçalanmayı sağladığı ileri sürülmektedir.

P.C Bisuras , Y. Nodasaka ve M.Enyo (1994) : Metanolün elektrooksidasyonu 30° C de 1M NaOH'de hidrojen ve havada çeşitli sıcaklıklarda hazırlanan platin-grafit destek elektrotlarda çalışmışlardır. Hidrojen ile ısıtılarak hazırlanan platinde, havada yapılandan daha büyük yüzey alanı üretilerek kütle aktifliğini arttırmışlardır. Bununla birlikte platin-grafit destek elektrodunda ve pürüzsüz bir platin elektrodunda metanolün elektrooksidasyonu için aynı spesifik aktifliği farkın ise kütle aktifliği olduğunu belirtmektedir. Çalıştıkları tüm elektrotlarda tafel eğimi 110mV /dec , buradan da hız belirleyen basamakta tek elektron transfer edildiği görülmektedir.

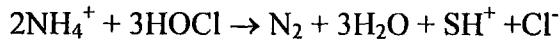
Fonseca ve Ark. (1995): Perklorik ortamda Pt elektrotlarla D-sorbitol'ün elektrooksidasyonunu araştırmışlardır. Referans elektrot olarak standart civa elektrot kullanılmıştır (sme). Oksidasyonun reaksiyonunun sme elektroda göre 0.1V ta meydana geldiğini belirtmektedirler. Deneysel hız denklemini $i = kC_{D-sorb}^{0.4} C_{H^+}^{0.3} (0.4FE/RT)$ olarak bulunmuştur.

D-sorbitol'ün elektrooksidasyonu -0.4V dolaylarında başlamaktadır. -0.2V dolayında ise küçük bir pik meydana gelmektedir. Ana pik ise +0.1V tur (vs.sme).

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



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



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

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

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

J.S. Do, W.C. Yeh (1996): Çalışmalarında hidrojen peroksit ve hipoklorit oksitleyicileri kullanarak oksijenin katodik indirgenmesi ve klor iyonunun anodik oksidasyonu bir elektroliz prosesinde oluşturarak fenolün parçalanmasında kullanmışlardır. Hidrojen peroksidin ürettiği elektronla fenolün parçalanmasında pH ve demir iyonu konsantrasyonunun önemli olduğu belirtilmektedir. Fenolün hidrojen peroksit ve hipoklorit çiftiyle oksitlenerek parçalanmasında fenol konsantrasyonu etkilidir. Fenolün katodik ve anodik parçalanması sonucu ayrılan fenol miktarı %56.1

ve %78'lik bir artış olmaktadır. Sonuçta anodik ve katodik bölmelerde COD azalması 3822 ppm den sırasıyla 2253 ve 2746ppm olduğunu belirtmektedirler.

X.H.Xia ve Ark. (1996): Metanolün elektrooksidasyonunu Pt (100), Pt(111), Pt(110) elektrotlarında incelemişlerdir. İlk potansiyel taraması sırasında hidrojen yarılmaması görülmektedir. Hidrojen metanolün adsorbsiyonu sırasında inhibitör görevi görmektedir. Adsorblanmış CO ve diğer türevleri (COH, HCOH ve H₂COH) FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Oksidasyon Pt (111)<Pt(110)<Pt(100) metallerinde sırasıyla artmaktadır.

Olivi.P ve Ark (1996): Perklorik asit ortamında formaldehitin elektrooksidasyonunu Pt(100) ve Pt(110) elektrotlarında siklik voltametri ve elektromodüled infra-red reflectance spektroskopisinde (EMIRS) çalışmışlardır. Pozitif potansiyel taramasının da her iki elektrotta da doğrudan metilenglikolün oksidasyonu ve adsorbe CO olmak üzere iki tane oksidasyon prosesi belirlemiştir. Pt(100) elektrodun da düşük formaldehit konsantrasyonunda metilen glikolün oksidasyonunu daha aktif olduğu ileri sürülmektedir. CO her iki elektrot yüzeyinde çizgisel formda adsorblanmakta ve metilen glikolün oksidasyonunu inhibe etmektedir.

Sibel Zor (1996): Bu çalışmada lineeralkilbenzensulfonat'ın (LAS) pH=8 de 0.05M Na₂SO₄ ve 0.01M NaCl içerisinde Pt, Fe ve Al elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışı potansiyokinetik ve elektrokimyasal davranışı potansiyokinetik ve elektroliz yöntemiyle araştırılmıştır. Elektroliz yöntemiyle elde edilen, akım potansiyel eğrileri (0-3V) yardımıyla, deneysel ayrışma gerilimleri (E_{exp}) belirlenmiştir. Değişik derişimlerde (30,150,300ppm LAS) lineeralkilbenzensulfonat'ın kendi halinde, potansiyostatla (+1.6V) ve doğru akım kaynağından (20V) sabit potansiyeller uygulandığında belirli sürelerde çözeltide kalan yüzey aktif madde yüzdeleri (YMY) belirlenmiştir. Pt-Pt elektrotların

kullanıldığı ortamlarda YMY 0.05 M Na₂SO₄'lı ortamlarda 20V uygulanan hücrelerde 6 saat sonunda tüm çözeltilerde %50-63 oranında azaldığı görülmüştür. Fe-Pt elektrodun kullanıldığı ortamlarda ise düşük derişimlerde %65-35 oranında azalırken yüksek derişimlerde %10-5 oranında azaldığı saptanmıştır. Al-Pt elektrot çiftinin kullanıldığı klorürlü ortamlarda YMY tüm çözeltilerde %50-60 oranında azalırken, sülfatlı ortamlarda ise herhangi bir azalma saptanmamıştır.

Ursula Scharf ve Ark.(1996): Camsı karbon elektrot üzerinde demir(III) hekzasiyanoferrat(II) ın brikmesiyle hidrazinin elektrokatalitik oksidasyonunu araştırmışlardır. Çalışmalarını siklik voltametri ve döner disk elektrodu kullanarak yapmışlardır. Oksidasyon akımının hidrazin konsantrasyonuna ve FeII/III konsantrasyonuna bağlılığından, her iki durumdada reaksiyon birinci dereceden olmaktadır. Tafel eğiminin 120mV olması yük transferinde tek elektronun transfer edildiğini göstermektedir. Elektrokatalitik etkinin prusya mavisini çözünürleştirikçe yani pH=5 in üstüne çıktıkça arttığını belirtmektedir.

R: Ramanauska ve Ark(1997): Bu çalışmada tek kristalli Cu üzerinde 0.1M NaOH çözeltisinde formaldehitin oksidasyonu çalışılmıştır. Cu(110) kristalinin aktivitesi Cu(100) ve Cu(111) 'e göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Xiao-Gang Zhang ve Ark (1997): Yassı ve yoğun camsı karbon elektrot üzerine tutturulmuş çok ince paladyum taneciklerinin formaldehitin elektrooksidasyonu sırasında partikül büyüklüğünün etkisi incelenmiştir. Periklorik asit (HClO₄) içerisinde siklik voltametri ve diferansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisi (DEMS) kullanılmıştır. Formaldehitin elektrooksidasyonu sırasında maksimum aktivitenin 4.3nm çapındaki tanecik büyüklüğünde saptanmıştır. Formaldehit oksidasyonunda paladyumun tanecik büyüklüğü azaldığında akım yoğunluğu oldukça küçülmüştür. Oksidasyon ürünü olarak ise sadece CO₂ (DEMS) belirlenmiştir.

Zor.S.,Yazıcı,B.,Erbil M. ve Galip H.(1998): Lineeralkilbenzensulfonatın (LAS)elektrokimyasal davranışları Pt elektrotta 0.05M Na₂SO₄ ve 0.1M NaCl içinde pH=8 de incelenmiştir. -1.6 ve +1.6 V arasında yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elektroliz metoduyla 0-3 V arasında potansiyel değiştirilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden deneysel ayrışma gerilimi bulunmuştur. Hazırlanan LAS çözeltilerine(20,150,300 ppm) potansiyostat yardımıyla 1.6V, doğru akım kaynağıyla 20V potansiyel uygulanmış ve arta kalan çözeltide UV yardımıyla yüzey aktif madde yüzdesi belirlenmiştir. Sonuçta 20V potansiyel uygulandığında Yüzey aktif madde yüzdesinde 40-50% oranında azalma gözlenmiştir.

3.1. Deney Ortamları

- a) pH'sı 3 ve 8 olan 0.01 M Na₂SO₄ çözeltisi (Akım-potansiyel eğrisi için)
- b) 25, 50 ve 75 ppm lineer alkil benzen sülfonat (LAS) içeren 0.01 M Na₂SO₄ çözeltisi (pH=3 ve 8)
- c) 1 M metanol + 0.01 M Na₂SO₄ çözeltisi (pH=3 ve 8)

3.2 Materyal

- Spektrofotometre 1 cm'lik küvetleri olan ve 1901-900 nm dalga boyu aralığında çalışan (Shimatzu 20101) cihaz kullanılmıştır.
- pH metre : pH ayarlamaları Schott Mainz pH-meter C6 811 marka pH metre ile yapılmıştır.
- Potansiyostat (EG&G Scanning Potentiostat Model 362)
- Stok Lineer alkil benzen sülfonat (LAS) çözeltisi: LAS standart maddesinin bir gramı destile suda çözülerek bir litreye tamamlanmıştır. Bu çözeltinin 1.0 mL'si = 1 mg LAS'dır. Bu çözelti her seferinde kullanılmadan önce taze olarak hazırlanmıştır.
- Standart lineer alkil benzen sülfonat (LAS) çözeltisi:
25 ppm LAS çözeltisi için: 25 mL stok LAS çözeltisi 1000 mL'lik balon jöjeye alınmış ve destile su ile litreye tamamlanmıştır. 1mL çözelti= 0.25 mg LAS'dır.
50 ppm LAS çözeltisi : Stok LAS çözeltisinden 50 mL alınarak litreye tamamlanmıştır. 1 mL çözelti = 0.50 mg LAS içermektedir.
75 ppm LAS çözeltisi: Stok çözeltiden alınan 75 mL örnek destile suyla 1000mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltinin 1 mL'sinde 0.75 mg LAS bulunmaktadır.
Bu çözeltilerin hepsi her seferinde taze olarak hazırlanmıştır.

- Standart Potasyum Bikromat Çözeltisi (0.25 N) : Analitik saflıkta 12,259 g $K_2Cr_2O_7$ 103°C'a ayarlanmış etüvde 2 saat kurutularak destile suda çözünmüş ve litreye tamamlanmıştır.
- Standart Demir Amonyum Sülfat Reaktifi (0.1 N): 39 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ destile suda çözülmüştür. 20 mL derişik H_2SO_4 ilave edilerek litreye tamamlanmıştır. Standart $K_2Cr_2O_7$ çözeltisine karşı asidik ortamda ayarlanmıştır.
- Gümüş Sülfatlı Sülfürik Asit Çözeltisi: 4 kg derişik sülfürik asit çözeltisine 22 g Ag_2SO_4 ilave edilip çözerek hazırlanmıştır. Gümüş sülfatın asit içinde tamamen çözünmesi için 1-2 gün bekletilmiştir.
- Ferroin İndikatör Çözeltisi: 1.485 g 1-10 fenontriline monohidrat 6.95 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ile birlikte çözülerek 100 mL'ye seyreltilmiştir.
- Civa Sülfat, $HgSO_4$ kristal halinde.
- Gümüş Sülfat, Ag_2SO_4 toz halinde.

3.3 Metod

3.3.1 Kimyasal Oksijen İhtiyacının Belirlenmesi (KOİ)

25, 50, 75 ppm LAS ve 1 M metanol içeren çözeltilerden deney süresi boyunca (6 saat) 4 saat aralıklarla 10 mL örnek alınmıştır. Bu örnekler 250 mL'lik rodajlı erlenlere konur. Sonra sırasıyla 0.2 g $HgSO_4$, kaynama taşı ve 15 mL Ag_2SO_4 'lı sülfürik asit yavaşça ilave edilerek soğutulur. 5 mL 0.25 N potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) çözeltisi ilave edilerek karışım 2 saat geri soğutucu altında kaynatılır. 2 saat sonunda ısıtıcılar kapatılarak soğutma yapılır. Karışım destile su ile 70 mL'ye tamamlanır ve oda sıcaklığında tekrar soğutulur. Dikromatın fazlası 2-3 damla ferroin indikatörü kullanılarak titre edilir. Dönüm noktasında renk mavimsi yeşilden kırmızı kahverengine döner.

3.3.2 Anyonik Yüzey Aktif Madde Miktarının Belirlenmesi

Deney çözeltisinden alınan örneklerin absorbanı 222 nm’de 0.01 M Na₂SO₄ şahidine karşı ölçülmüştür. Anyonik yüzey aktif madde miktarı deney süresince yarım saatte bir ölçülmüştür.

3.3.3 Kalibrasyon Eğrisinin Elde Edilmesi

9 adet; 0, 5, 10, 20, 40, 50, 60, 70, 80, standart LAS çözeltileri 0.01 M Na₂SO₄ içinde hazırlanmış ve 0.01 M Na₂SO₄ şahidine karşı absorbanları okunarak kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

3.4 Deneylerin Yapılışı

Deneylerde kullanılan ortamlardaki platin elektrodun davranışı potansiyostat yardımıyla potansiyokinetik olarak belirlenmiştir.

3.4.1 Potansiyostat Yardımıyla Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde edilmesi

Çalışmamızda kullanılan platin elektrot |X| cm boyutlarında parlak Pt levha olup, elektriksel iletkenliği cam içerisinde gömülmüş bakır telle sağlanmıştır.

Üç elektrot tekniği kullanılarak anodik ve katodik yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Potansiyeller doygun kalomel elektroda (SCE) karşı ölçülmüştür. Elektrolit çözeltisi manyetik karıştırıcı ile sabit hızda sürekli karıştırılmış ve her sistemin dengeye erişmesi için 1.5saat bekletilmiştir. Denge potansiyeli belirlendikten sonra 5mV.dk⁻¹ hızla potansiyel değişimi sağlanmış -1.8V katodik bölgeden +1.8V anodik bölgeye ve tekrar 1.8V’a kadar dönülerek akım-potansiyel eğrisi elde edilmiştir. Elde edilen akım değerleri, akım yoğunluklarına dönüştürülmüş ve logaritmaları alınarak yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir.

3.4.2 Analitik Metod

Farklı derişimlerde LAS ve 1M Metanol içeren sülfatlı çözeltilerde birim zamanda bozunan yüzey aktif madde miktarı ultraviyolle spektrofotometresiyle belirlenmiştir. Bu amaçla belirli derişimlerde 0, 5, 10, 25, 40, 50, 60, 75, 80 ppm LAS içeren çözeltiler hazırlanarak standart eğri oluşturulmuştur.

Yüzey aktif madde yüzdesi (YMY)'nin belirlendiğı çözeltiler üç ayrı koşulda bekletilmiştir. Bunlar,

- a) Çözeltiye sadece potansiyel uygulayarak bekletilmiş,
- b) Sadece çözeltiye O₂ gönderilerek bekletilmiş,
- c) Çözeltiye hem O₂ gönderip hem de elektrotlar arasına potansiyostatla 0.7-0.6 mV potansiyel uygulanmıştır. Tüm çalışma çözeltilerinden 30 dakika ara iler 6 saat boyunca alınan örneklerde U.V spektrofotometresi yardımı ile YMY belirlenmiştir. Belirlenen YMY miktarlarının ortama başlangıçta eklenen miktara göre (Co) bağıl değerleri % olarak yüzey aktif madde yüzdeleri (YMY) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Yüzey Aktif Madde Yüzdeleri (YMY)} = \frac{C}{C_0} \times 100$$

0.01 M Na₂SO₄ Çözeltisinde Pt Elektrotlarla Elde Edilen Akım - Potansiyel Eğrileri ve Akım Potansiyel Karakteristiklerine LAS ve Metanol' ün Etkisi

0.01 M Na₂SO₄ çözeltisi ve bu çözeltiye LAS ya da metanol ekleyerek oluşturulan çözeltilerde, pH=3 ve 8 de elde edilen - akım potansiyel eğrileri Şekil 8-13 de gösterilmiştir. Pt elektrotların bu çözeltiler içerisindeki karma potansiyelleri de Çizelge 1 de verilmiştir.

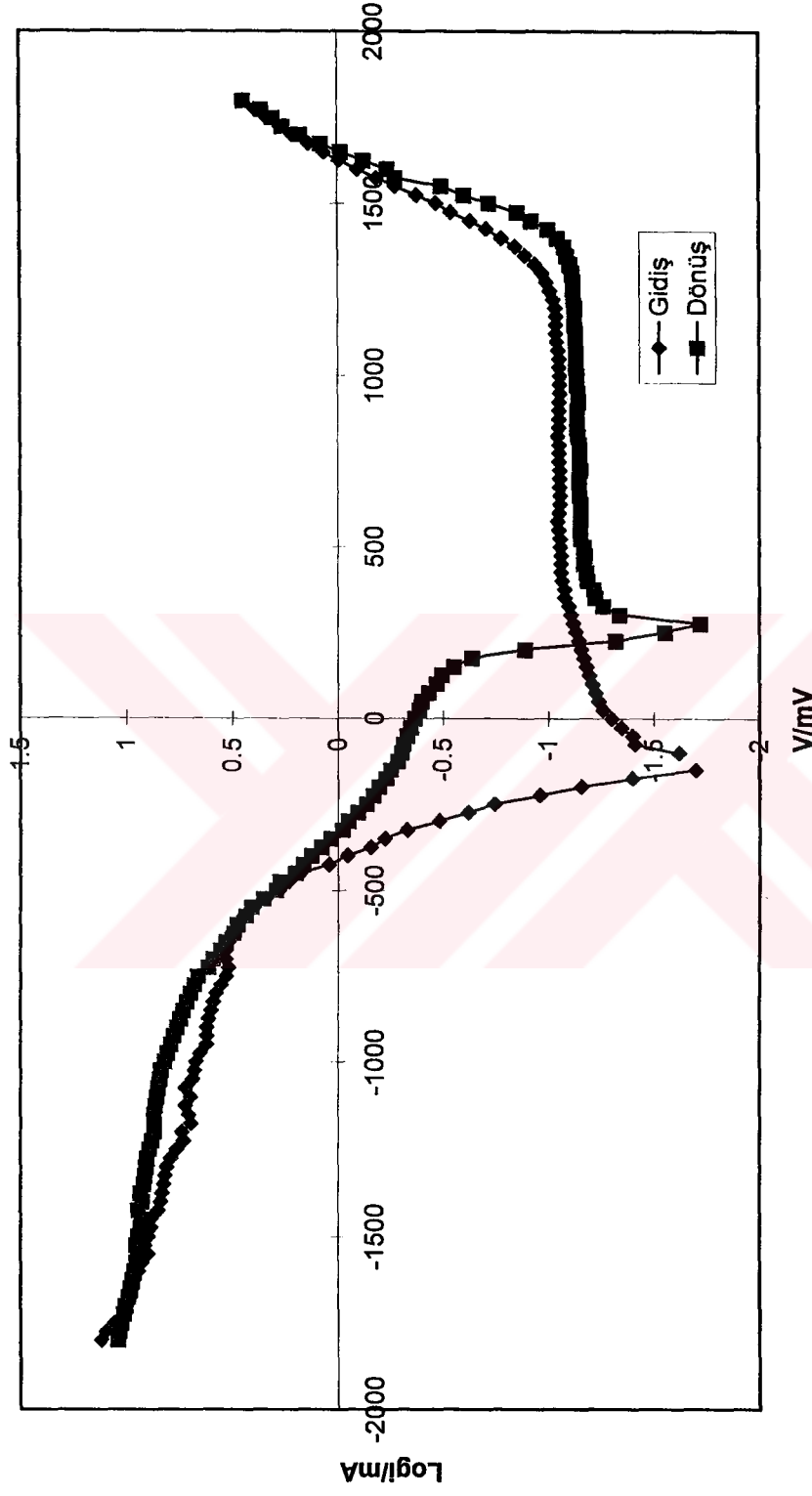
Çizelge1. Çalışma ortamlarında ölçülen karma potansiyeller

pH	E(V)		
	0.01M Na ₂ SO ₄ (T)	T+75ppm LAS	T+1M Metanol
3.00	-0.375	-0.384	-0.312
8.00	-0.095	-0.104	-0.099

Çizelge 1 de verilen potansiyeller sözü edilen çözeltiler içine daldırılmış elektrotların 1.5-2 saat içerisinde sahip oldukları ve doymuş kalomel elektroda karşı ölçülen potansiyellerdir. Bu potansiyeller kararlı bir değere ulaşmaya kadar çözelti karıştırılmış ve içinden O₂ geçirilmiştir. Daha sonra temiz Pt yüzeyi elde etmek amacıyla -1.8 V potansiyel (doymuş kalomel elektroda karşı) uygulanmış, bu potansiyelden başlayarak sistem anodik yönde polarize edilmiştir. Yani sisteme potansiyeli arttıracak yönde potansiyel uygulanması sağlanmıştır. 5mV/s değişimi sağlanan potansiyel +1.8V ta kadar polarizlendikten sonra potansiyel küçültülmeye başlanmış ve -1.8 V ta kadar değiştirilerek gidiş-dönüşlü (histerisis) akım-potansiyel eğrileri oluşturulmuştur.

Şekil 8 de görüldüğü gibi pH=3 de 0.01 M Na₂SO₄ çözeltisinde Pt elektrotlarla elde edilen akım potansiyel eğrisinde belirli potansiyel aralıklarında akım değişimi farklılıklar göstermektedir. 1.8V potansiyelden itibaren -0.68V

pH=3 0.01M Na₂SO₄



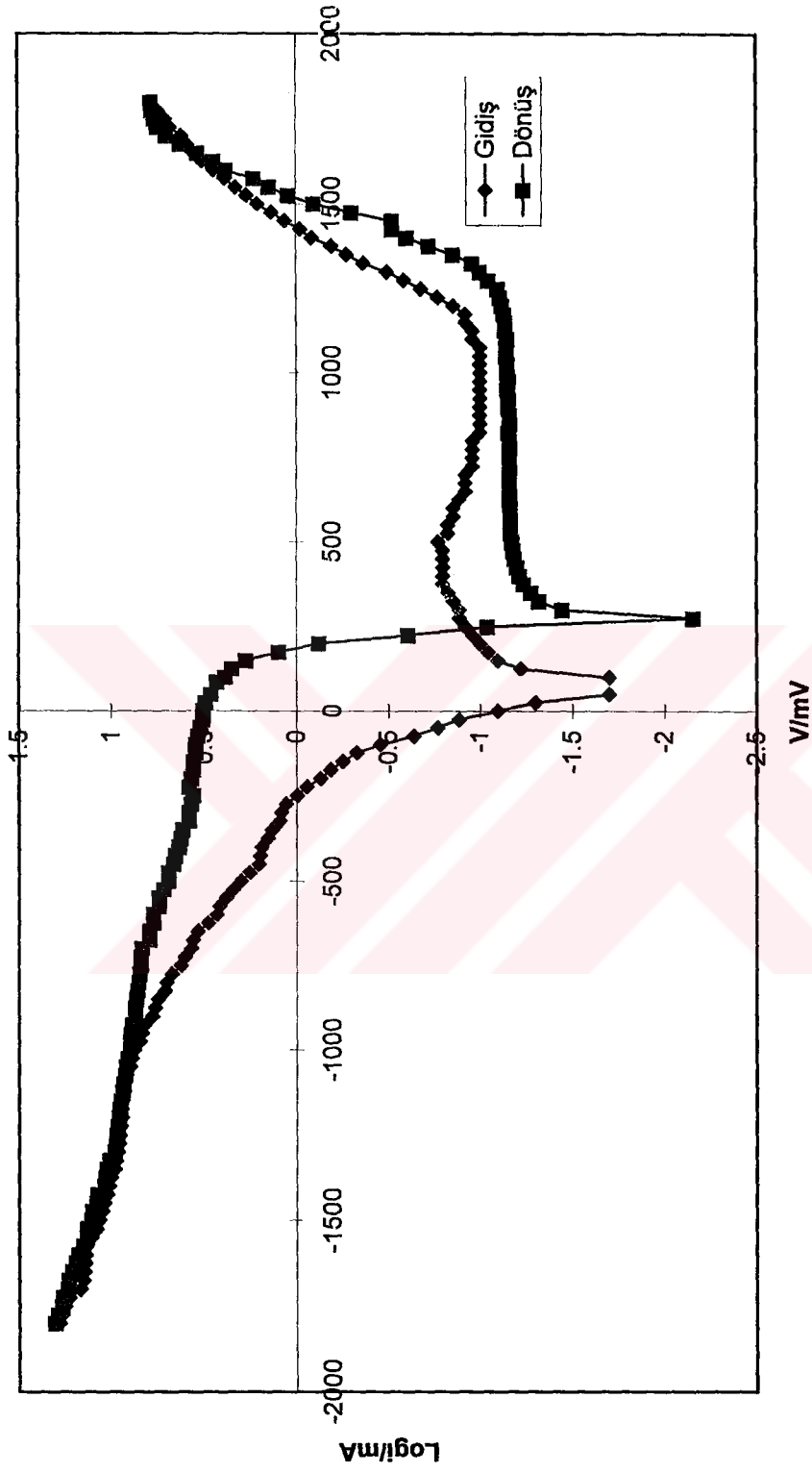
Şekil 8: pH=3 de sadece 0.01M Na₂SO₄ içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi

potansiyele kadar akım azalırken bu potansiyelden sonra azalma hızı artmış ve $\approx -0.125V$ potansiyel dolayında 0 olmuştur. Bu potansiyele kadar katodik akım, potansiyelin arttırılmasıyla birlikte anodik akıma dönüşüp artmaya başlamış ve yaklaşık 0V potansiyel dolayında artış hızı küçülmüştür. Yaklaşık 0.4V tan sonra ise sabit kalmıştır. 0.4- 1.3V aralığında yaklaşık sabit bir değere sahip olan anodik akım 0.1mA büyüklüğündedir. $\approx 1.3V$ tan sonra akım tekrar artmaya başlamış ve potansiyelin ulaştığı en yüksek değer olan 1.8V a kadar akım artışı sürmüştür. Potansiyel azalırken akım da küçülmüş yaklaşık 1.4V dolayında sabit bir değere ulaşmıştır. Potansiyelin adım adım azaldığı sırada sabit akımın değeri 0.1mA den küçüktür (0.074mA). 0.4V tan itibaren anodik akım azalarak 0.35V dolayında 0 olmuş ve daha küçük potansiyellere gidilirken akım katodik yönde artmaya başlamıştır. Yaklaşık 0.15V dolayından itibaren katodik akımın belirli bir sınır değere ulaştığı görülmektedir. -0.15V dolayında ise akım tekrar artmaya başlamış bu artış -0.2V dolayına kadar sürmüştür. Daha düşük potansiyellerde ise akım artması devam etmiş ancak artış hızı biraz daha küçülmüştür. Şekil 8 de potansiyelin arttırılması (◆) sırasında yaklaşık -0.5V dolayına kaydığı, katodik yöndeki polarizasyonu sırasında ise (■) bu potansiyelin 0.35V dolayına kaydığı görülmektedir.

pH=3 olan 0.01M Na_2SO_4 çözeltisine 75 ppm LAS ekleyerek oluşturulan ortamda akım -potansiyel eğrisi Şekil 9 de görüldüğü gibidir. Şekil 9'un elde edilmesinde izlenen yol Şekil 8 de açıklanan gibidir. Şekil 9 da görüldüğü 1.8V tan itibaren potansiyel arttırılırken (◆) akımın sürekli azaldığı ve 0.150V dolayında katodik akımın sıfırlandığı görülmektedir. Bu potansiyel aralığında oldukça düzenli bir akım-potansiyel değişimi olup karakteristik bir akım veya potansiyel değişimi görülmemektedir. 0.1V dolayında bir maksimum değere ulaşmıştır. Akımın ulaştığı maksimum değer 0.15mA büyüklüğündedir.

Daha sonra aldığı sabit değer ise 0.1mA büyüklüğündedir. Yaklaşık 1.2V tan itibaren akım artmaya başlamış ve bu artış 1.8V ta kadar sürmüştür. 1.8V tan itibaren potansiyel küçülürken akımda küçülmüş 1.3V tan itibaren sabit kalmış 0.45V dolayında tekrar küçülerek $\approx 0.31V$ dolayında anodik akım 0 olmuştur. Anodik bölgede tüm potansiyel aralığı dönüş eğrisinde görülen akım gidişe göre daha

pH3= 0.01M Na₂SO₄+75 ppm LAS



Şekil 9: pH=3 de 75ppm LAS içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi

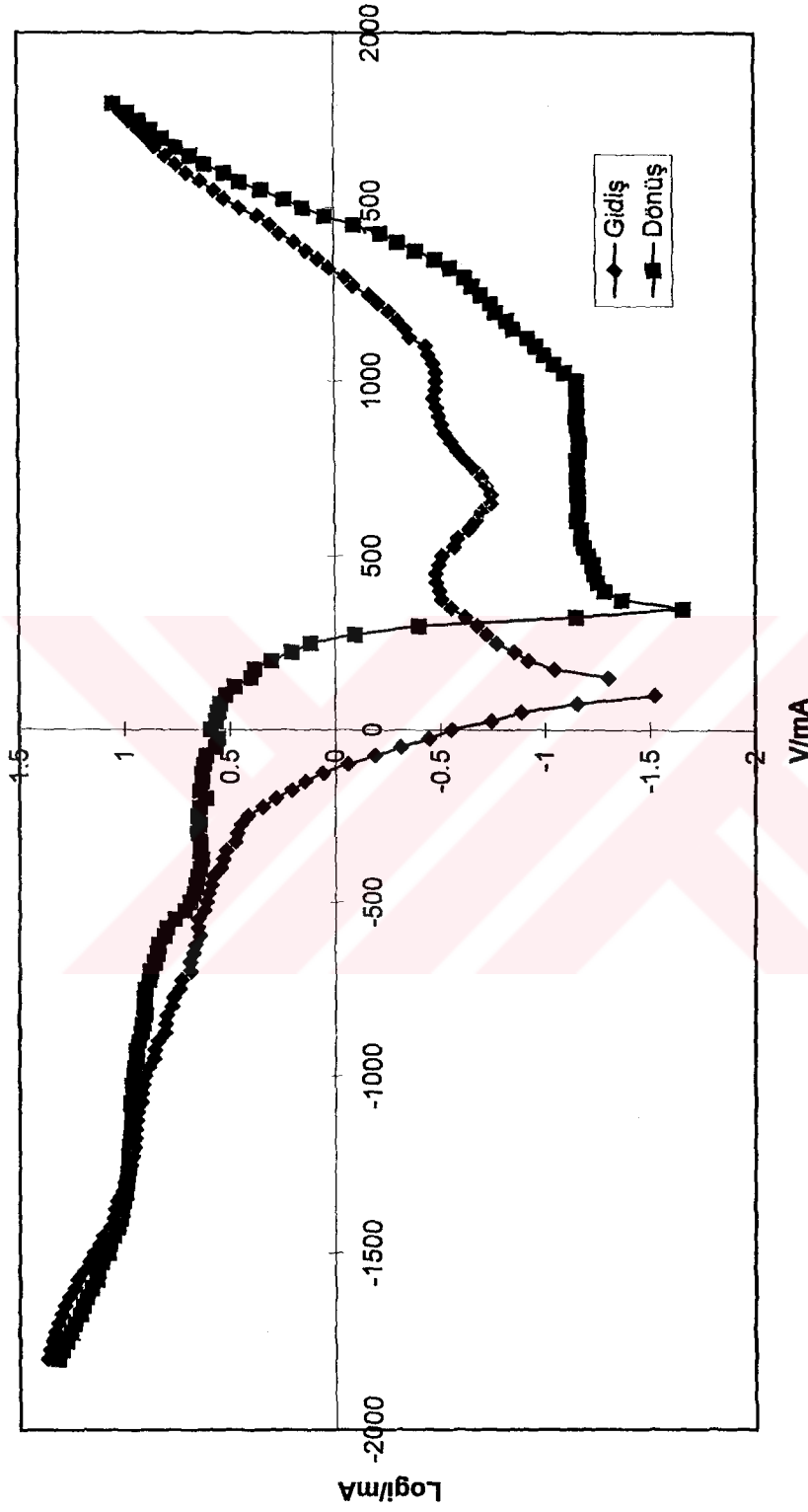
küçüktür. Dönüş sırasında sabit akımın değeri $\approx 0.071\text{mA}$ dir. $\approx 0.31\text{V}$ potansiyelden itibaren katodik yönde polarizasyon sürdürülürken katodik akım hızla artmış 0.15V dolayından itibaren artış hızı yavaşlamıştır. Daha negatif potansiyellerde ise akım potansiyel eğrisinin gidişi Şekil 8 de görüldüğünden çok farklı değildir. 0V dolayında sadece Na_2SO_4 içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisinde akım değeri -0.41mA kadarken (Şekil 8) Bu ortama LAS eklendiğinde aynı potansiyeldeki akım $\approx -3.16\text{mA}$ büyüklüğüne ulaşmıştır. Deney başlangıcındaki karma potansiyeli $\approx -0.384\text{V}$ iken potansiyel arttırılırken $\approx 0.075\text{V}$ değerine potansiyel azaltılırken $\approx 0.3\text{V}$ değerine kaydığı görülmektedir.

pH sı 3 olan 0.01M Na_2SO_4 çözeltisine metanol ekleyerek oluşturulan çözeltide elde edilen akım-potansiyel eğrisinin katodik bölgesi Şekil 9'da verilene oldukça benzemektedir. Anodik bölgesinde ise potansiyelin arttırıldığı yönde ($\blacklozenge$) 0.45V dolayında oluşan pikin akım değeri büyümüşdür (0.31mA). Yaklaşık 0.7V tan sonra ise bazı deneylerde oluşan ancak tekrarlanabilir olmayan ikinci bir akım piki oluşmuş ve akım artışı sürmüştür. Potansiyel azaltılırken $1-0.45\text{V}$ potansiyel aralığında akım yaklaşık sabit kalmıştır. Sabit akımın değeri -0.072mA büyüklüğündedir. Çizelge 1 de verilen başlangıç karma potansiyeli de potansiyelin artış ve azalış ve sırasıyla gidişte $\approx 0.125\text{V}$ dönüşte $\approx 0.35\text{V}$ değerlerde değişmiştir.

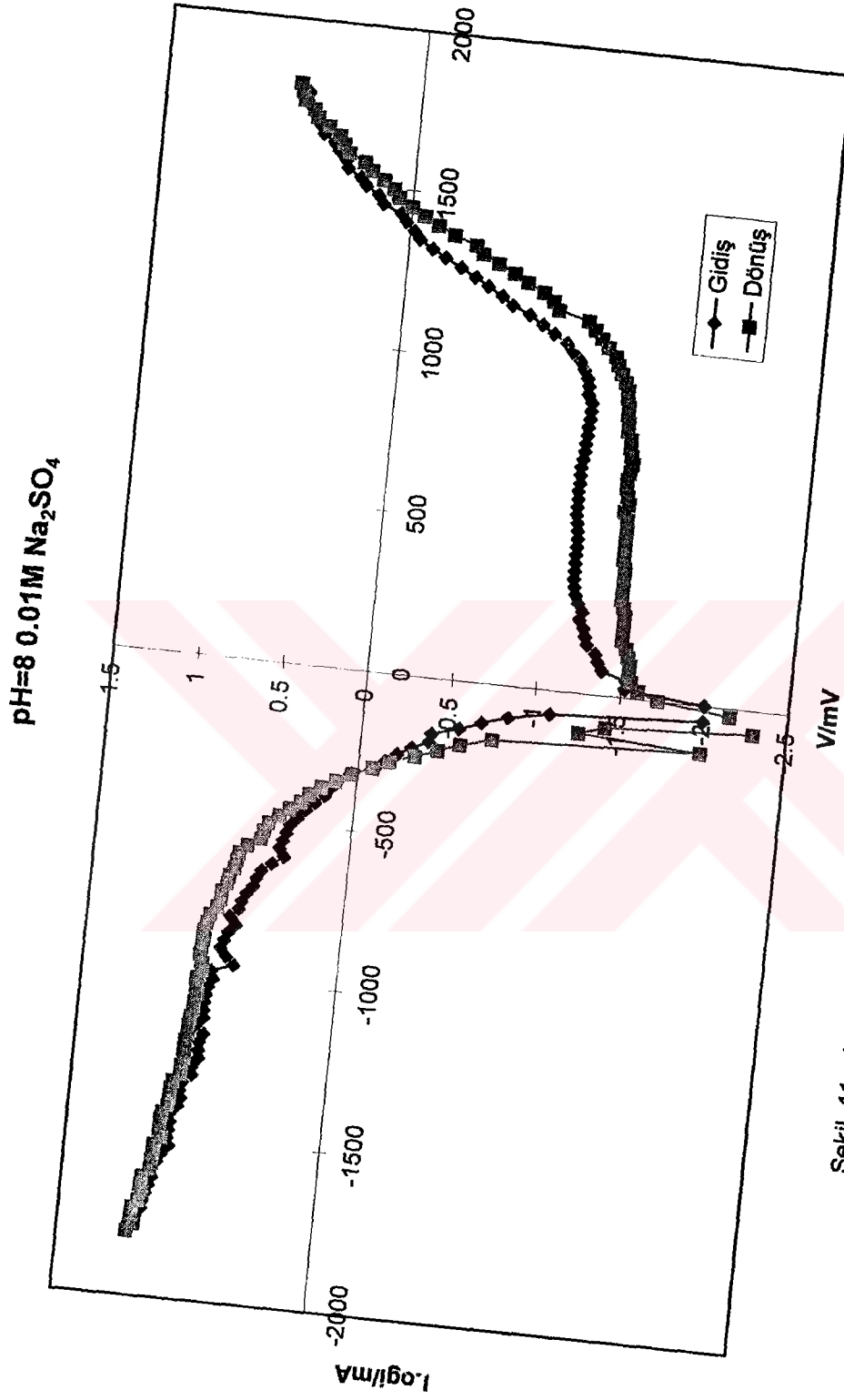
Şekil (8-10) de potansiyel aralıklarında farklılıklar olmakla beraber ortak nokta, potansiyel arttırılırken ölçülen anodik akımlar potansiyel azaltılırken ölçülen anodik akımlardan küçüktür. Katodik akımlarda ise durum bunun tam tersidir.

pH sı 8 olan 0.01M Na_2SO_4 çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 11 de görülmektedir. Görüldüğü gibi gidiş dönüş akım-potansiyel eğrisi katodik potansiyellerde önemli bir farklılık göstermektedir. Ancak -1.350V dolayında akım artışında belirgin bir değişiklik belirlemektedir. Katodik akımın sıfırlanıp anodik akımın başladığı potansiyeller ise -0.05 , -0.1V dolaylarındadır. Anodik akım-potansiyel eğrisindeki görünümde genel olarak pH=3 dekine benzemektedir (Şekil 8) . Ancak yaklaşık $0.25-0.9\text{V}$ aralığındaki sabit akım değeri daha küçüktür. (potansiyel arttırılırken $\approx 0.06\text{mA}$ azaltılırken $\approx 0.031\text{mA}$ büyüklüğündedir.) Anodik potansiyel aralığında akımın tekrar artmaya başladığı potansiyel ise ($\approx 0.9\text{V}$) pH=3 e göre daha

pH=3 0.01M Na₂SO₄ 1M Metanol



Şekil 10: pH=3 de 1M Metanol içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi



Şekil 11: $\text{pH}=8$ de $0.01\text{M Na}_2\text{SO}_4$ içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi

düşüktür. (pH=3 de 1.3V dolay Şekil 8) pH 8 olan 0.01M Na₂SO₄ çözeltisine 75 ppm LAS eklendiğinde akım-potansiyel eğrisinin görünümü katodik alanda Şekil 11 de göre fazla değişmemiştir. Ancak anodik alanda küçük farklılıklar vardır (Şekil 12). 0V dolayındaki karma potansiyelden itibaren potansiyel anodik yönde arttırıldığında (◆) yaklaşık 0.15V dolayında akım değeri sabit bir büyüklüğe ulaşmakta, yaklaşık 0.35V dolayında tekrar artarak ≈0.7V dolayında bir akım maksimumu göstermektedir. Daha sonra akım bir miktar azalmakta ancak ≈1.05V tan sonra akım tekrar hızla artmaktadır. Potansiyel azaltılırken (■) akım gidiş eğrisine göre daha küçük olmakta 1.1V tan itibaren sabit kalmaktadır. Belirtilen potansiyel aralığındaki sabit anodik akım ≈0.06mA büyüklüğündedir.

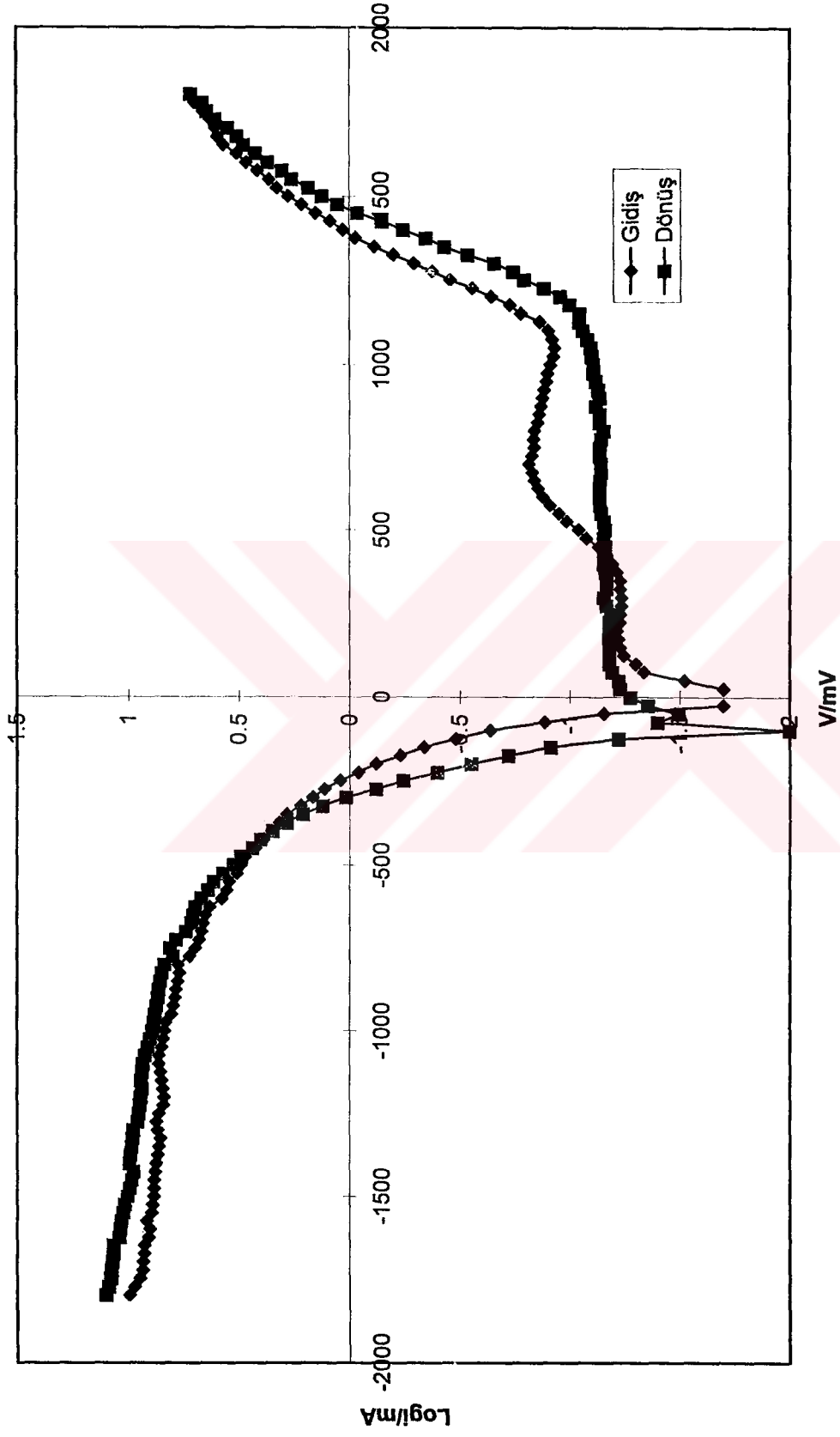
Deney başlangıcındaki karma potansiyel polarizasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermemiştir(Şekil 11 ile Çizelge 1 kıyaslanmasından).

pH sı 8 olan 0.01M Na₂SO₄ çözeltisini metanol ekleyerek oluşturulan ortamda Pt elektrotlarla elde edilen akım-potansiyel eğrisi de Şekil 13'de gösterilmiştir. Karma potansiyel 0V dolayında olup polarizasyondan fazla etkilenmemiştir. Katodik polarizasyon eğrisi yaklaşık Şekil 11 ve 12 de verilenle aynıdır.

Anodik potansiyel bölgesinde ise potansiyelin artmasıyla birlikte anodik akım artmış 0.1V dolayında artış hızı azalmış daha sonra tekrar artmaya başlayan akım ≈0.5 V değerinde bir maksimum değere ulaşmıştır. Daha sonra akım bir miktar azalmasına karşın tekrar artmış belirli sabit bir değer göstermiştir (◆). Potansiyel azaltılırken ise akım daha da küçülmüş ≈ 0.3 V dolayında tekrar bir akım maksimumu oluşturarak şekil olarak gidiş eğrisine benzer bir dönüşle karma potansiyele ulaşmıştır.

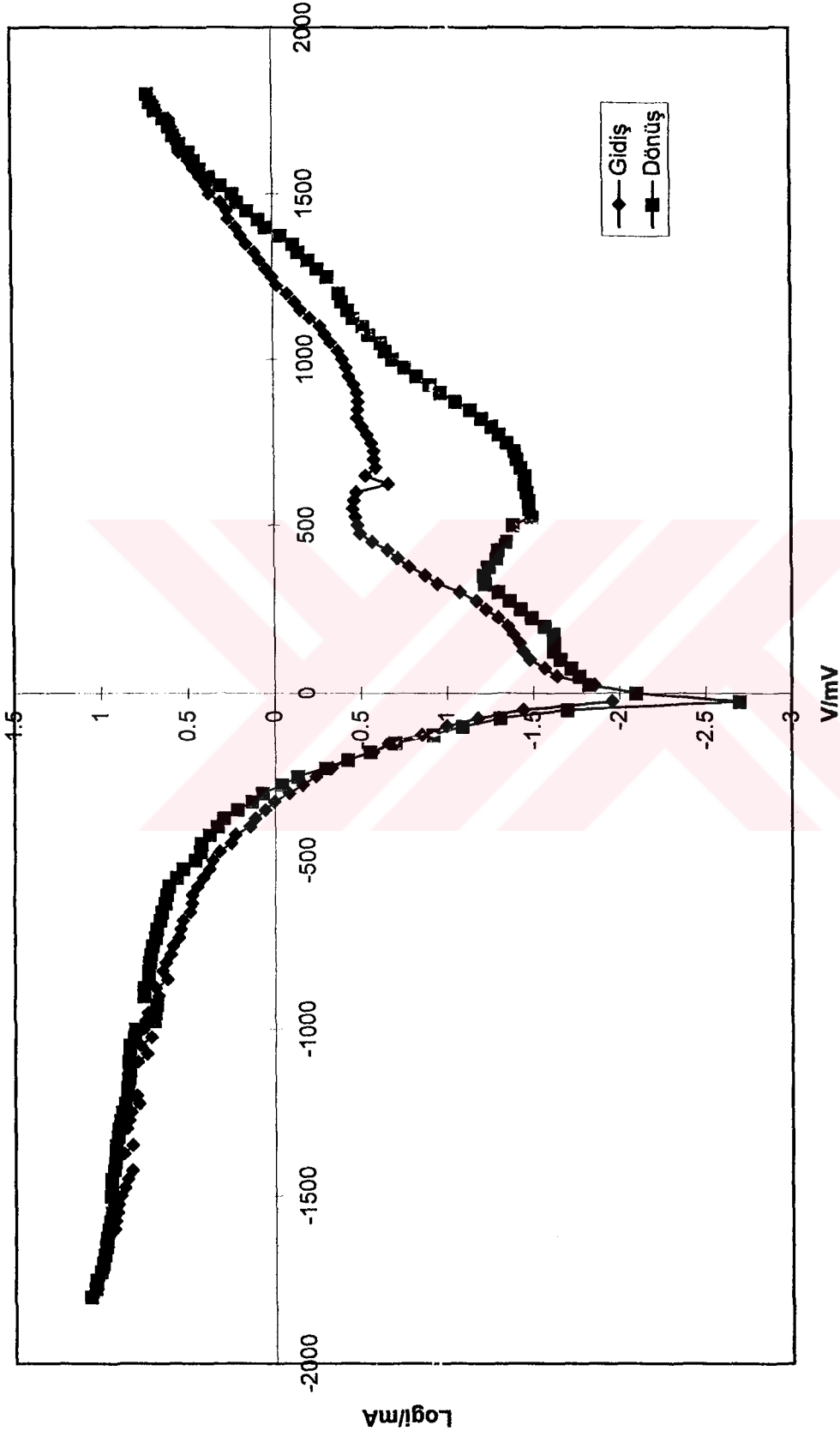
Potansiyel arttırılırken ≈0.5V dolayında ulaşılan maksimum akım ≈ 0.37mA dolayındadır. Şekil 11,12,13 kendi aralarında kıyaslandığında katodik dal birbiriyle çok benzerlik göstermesine rağmen anodik dalda önemli farklılıklar vardır. Sadece Na₂SO₄ da (pH=8 ulaşılan pasif akımın büyüklüğü gidişte ≈0.069 mA, dönüşte ≈0.032 mA) ortama LAS eklendiği zaman bir miktar artmıştır. (Potansiyel

pH=8 0.01M Na₂SO₄+75ppm LAS



Şekil 12: pH=8'de 75ppm LAS içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi

pH=8 0.01M Na_2SO_4 + 1M Metanol



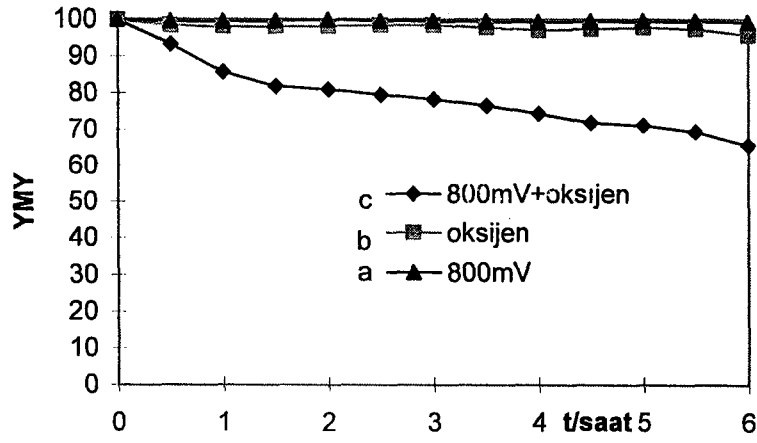
Şekil 13: pH=8 de 1M Metanol içeren ortamdaki akım-potansiyel eğrisi

arttırılırken akım sabit kalmamıştır. Sadece dönüşte 0.060 mA değerinde sabit kalmıştır.)

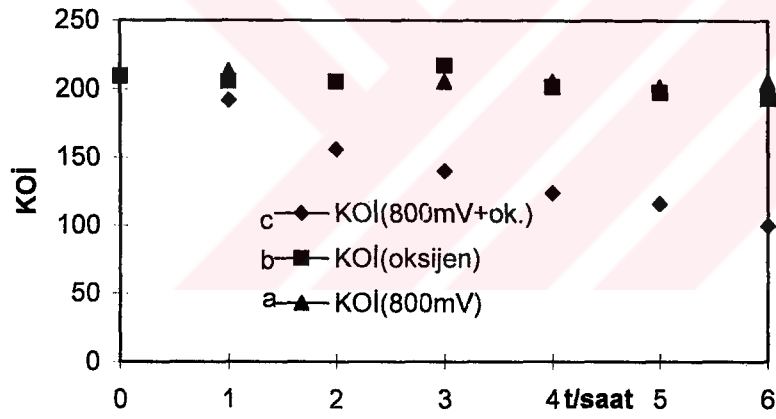
Metanol eklendiğinde ise akım sürekli değişkenlik göstermiştir. Ancak hepsinde de potansiyel azaltılırken ölçülenlere göre daha küçüktür.

Yüzey Aktif Madde Yüzdesi ve Kimyasal Oksijen İhtiyacının (KOİ) zamanla Değişimi.

pH'sı 3 ve 8 olan 0.01M Na₂SO₄ çözeltisine değişik derişimlerde (75,50,25ppm) LAS ekleyerek hazırlanan çözeltelerde LAS derişiminin zamanla değişimi izlenerek belirlenen yüzde LAS miktarları (YMY) izlenmiş ve üç farklı koşulda saptanan sonuçlar Şekil 14A-a'da gösterilmiştir. Çözeltiye daldırılan özdeş iki platin elektrottan birine uygulanan 0.8V potansiyel altında YMY'nin zamanla değişimi Şekil 14A-a'daki gibidir. Görüldüğü gibi zamanla önemli bir azalma söz konusu değildir . Çözelti içinde daldırılmış durumda olan özdeş iki platin elektroda herhangi bir potansiyel uygulamaksızın çözelti içinden oksijen gazı geçirilmiş oksijen gazının sürekli geçirilmesi ile birlikte belirlenen YMY değişimi ise Şekil 14A-b'de olduğu gibi saptanmıştır. (a) eğrisinin elde edildiği koşullarda elektrotlar arasına bir potansiyel uygulanmış iken çözelti içinde bulunan O₂ miktarı havadaki oksijenin çözünürlüğü kadardır. (b) eğrisinin elde edildiği koşullarda ise çözelti içinden sürekli O₂ geçirilerek çözeltide çözünmüş O₂ miktarının daha yüksek olması sağlanmıştır. Çözelti içinden O₂ geçirilirken platin elektroda 0.8V potansiyel uygulandığında YMY'nin zamanla değişimi Şekil 14A-c'deki gibi olmuştur. c eğrisinde 6 saatlik deney süresi sonunda ulaşılan YMY değeri % 48 kadardır. Bu değer aynı sürede a eğrisinde %99 b eğrisinde %95 olup elektrooksidasyonda ortamda oksijen bulunması ile elektroda uygulanan potansiyelin birlikte etkin olduğunun göstermektedir. Şekil 14A'da YMY miktarlarının takip edildiği koşullarda çözeltideki KOİ'da izlenmiş ve sonuçlar Şekil 14B'de gösterilmiştir. Şekil 14A'daki her bir eğri ile aynı işaretleri göstermek üzere a ve b eğrilerinde, platin elektroda 0.8V potansiyel uygulanması ya da çözelti içinden oksijen



(A)



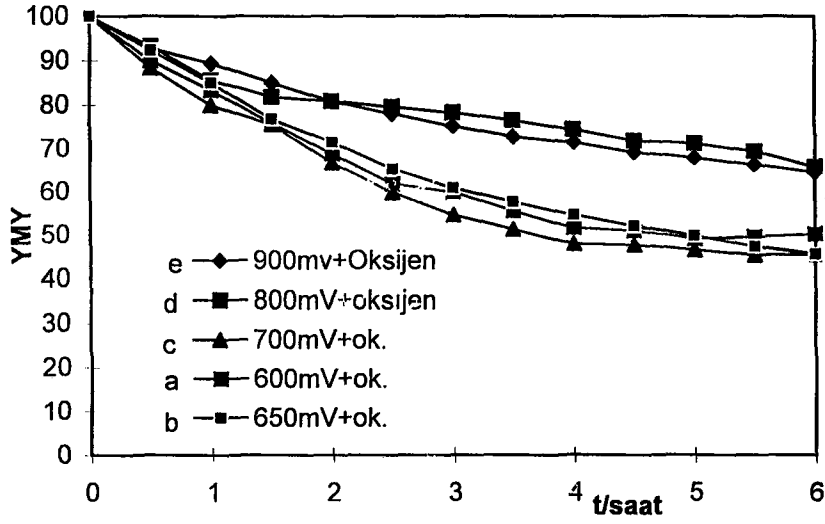
(B)

Şekil 14 : pH=8 de 75ppm LAS içeren ortamdaki A; YMY nin zamanla değişimi
B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi

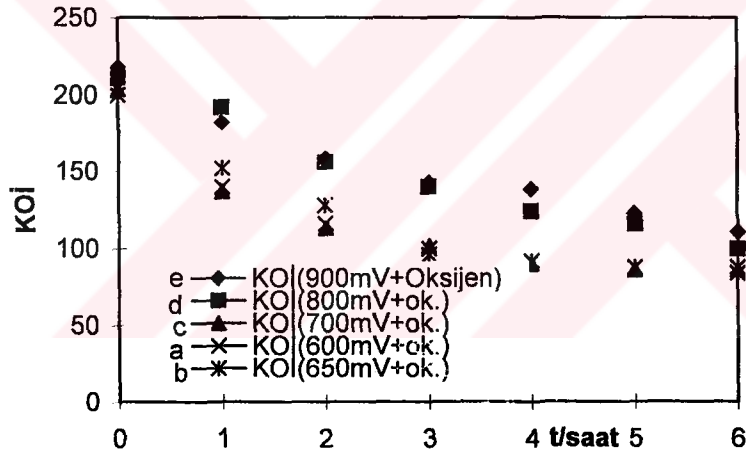
geçirilmesinin KOI değiştirmede fazla etkin olmadığını göstermektedir. Oysa platin elektroda 0.8 V potansiyel uygulanmışken zlti içerisinden O₂ geçirilirse KOI hızla düşmektedir. 6 saatlik deney sresinin başında 210 ppm byklğindeki KOI değeri bu srenin sonunda 100 ppm değerine düşmüştür(şekil 14B-c’de). Görüldüğü gibi YMY’nin değişim koşulları ile KOI değişim koşulları paralellik göstermektedir.

şekil 14A ve B’de elde edilen sonuçlar uyarınca, elektrooksidasyonda znmş O₂ ile birlikte uygulanan potansiyelin ortak etkili olması nedeniyle 0.01M Na₂SO₄ (pH=8) destek elektrolitine 75 ppm LAS ekleyerek hazırlanan zltilerde, zlti içinden O₂ gazı geçirilirken platin elektroda uygulanacak potansiyelin etkin değerini saptamak üzere 0.6-0.9 V aralığında değişik potansiyeller uygulanmış ve elde edilen sonuçlar şekil 15A’da gösterilmiştir. şekil 15A’da a-b-c eğrileri sırasıyla 0.6, 0.65, 0.7V uygulana potansiyellerde YMY’nin zamanla değişimini göstermekte olup 0.8 ve 0.9V potansiyel uygulamaları yapılarak elde edilen d-e eğrilerinin elde edildiği potansiyellerden daha etkin olmuştur. YMY miktarının düşmesi daha fazla bulunmuştur. 6 saat içerisinde 0.6, 0.7V potansiyel uygulamalarında YMY değeri %40 dolaylarına düşerken 0.8 ve 0.9V potansiyel uygulamalarında bu değer % 50 dolaylarında kalmıştır.

Görüldüğü gibi elektrooksidasyonda znmş oksijenin etkisini arttırmak üzere uygulaması gereken potansiyel 0.7 ve 0.6 V aralığındadır. Sonuçların birbirine yakın olması nedeniyle sabit net bir potansiyel vermek zor olmakla birlikte az farkla da olsa 0.65 V potansiyelin daha etkin olduğu görülmüştür. 0.01M Na₂SO₄ (pH=8) destek elektrolitine 75 ppm LAS ekleyerek oluşturulan zltideki KOI’nın zamanla değişimi de şekil 15B’de görüldüğü gibidir. şekil 15B’de görüldüğü gibi 0.6, 0.65, 0.7, 0.8, 0.9 V potansiyel uygulandığı koşullardaki KOI değişimi A-E sırasında verilmiştir. Bu değerler deney başlangıcında 210ppm iken deney sonunda 85ppm değerine kadar düşmüştür ve KOI değişim sırasında YMY değişimi ile aynıdır. Yani O₂ geçirilirken zlti içerisinde platin elektroda uygulanan potansiyel 0.7 , 0.6 V aralığında LAS molekülleri en çok miktarda parçalanmaktadır. Bu sonuçlar ışığında LAS moleküllerinin parçalanma miktarını tayin ederken en etkin potansiyel aralığı



(A)



(B)

Şekil 15 : pH=8 de 75ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A; YMY nin zamanla değişimi B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi

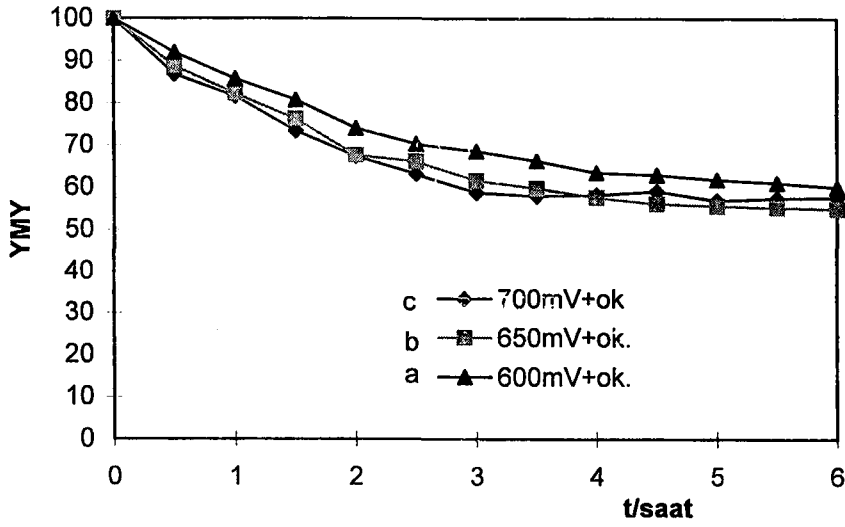
0.6-0.7 V alınarak diğ er pH ve LAS derişimlerinde bu potansiyel aralığında YMY ve KOI izlenmiştir.

0.01M Na₂SO₄ (pH=8)   zeltisine 50ppm LAS ekleyerek oluşturulan çözeltideki YMY ve KOI'nın zamanla değişimi şekil 16A ve B de verilmiş olup, a, b, c eğrileri sırasıyla 0.6, 0.65, 0.7 V potansiyel uygulamalarında elde edilen YMY değişimini şekil 16A ve KOI değişimini şekil 16B göstermektedir. YMY değerleri 6 saat sonunda % 55 değerine düşerken KOI değerleri 130ppm değerinden ençok 55 ppm değerine düşmüş olup bu değerler 0.65 V potansiyel uygulamasını karşılamaktadır. Diğ er potansiyellerdeki değerler bu değerlere göre daha yüksek kalmıştır. 0.7 V'da yaklaşık 60 ppm 0.6 V'da ise yaklaşık 80 ppm büyüklüğündedir.

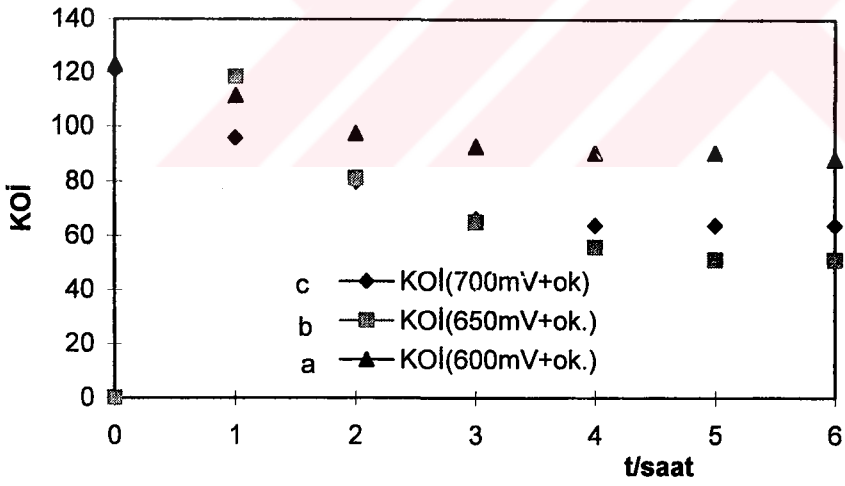
pH=8 de 50 ppm LAS içeren çözeltide gerek YMY gerekse KOI değişimi açısında etkin uygulama potansiyeli 0.65 V'da öne çıkmaktadır.

0.01 M Na₂SO₄ (pH=8) 25 ppm LAS içeren   zeltelerde YMY miktarları ve bu miktarların potansiyele bağlılığı KOI'nın zamanla değişimi şekil 17A ve B'de gösterilmiştir. şekil 17A'da görüldüğü gibi değişik potansiyelerde YMY'nin değişimi önce hızlı azalma şeklindeedir. Sonra değişim yavaşlamıştır, ve etkinlikte 0.65, 0.7 V potansiyel aralığında fazla bir fark yoktur. 0.6 V potansiyelde YMY değişimi daha yavaştır. KOI da 0.7 V potansiyel uygulaması  ne geçmiştir, ancak sonuçların birbirine yakın ve değişken olması nedeniyle bu potansiyellerden birinin kesin değer olarak verilmesi olanaksızdır. YMY %63 dolayında kalmış KOI'nın en küçük değeri 0.7 V da yaklaşık 31 ppm büyüklüğünde , 0.6 V da yaklaşık 35 ppm değerindedir.

0.01 M Na₂SO₄ (pH=3) destek elektroliti içerisine sırasıyla 75, 50, 25 ppm LAS ekleyerek hazırlanan çözeltelerde ve platin elektroda 0.6-0.7 V aralığında potansiyeller uygulanarak elde edilen YMY ve KOI değerlerinin zamanla değişimleri şekil 18-20' de verilmiştir. şekil 18A'da görüldüğü gibi YMY'nin 6 saat süresince değişimi % 65 dolayına kadar olmuş etkin potansiyel olarak 0.6 V  n plana çıkmıştır (şekil 18A-a eğrisi). KOI değişimi de buna paralel olup şekil 18B de yaklaşık 200 ppm değerinde olup 6 saat içinde 115 ppm değerine kadar düşmüştür. Uygulanan

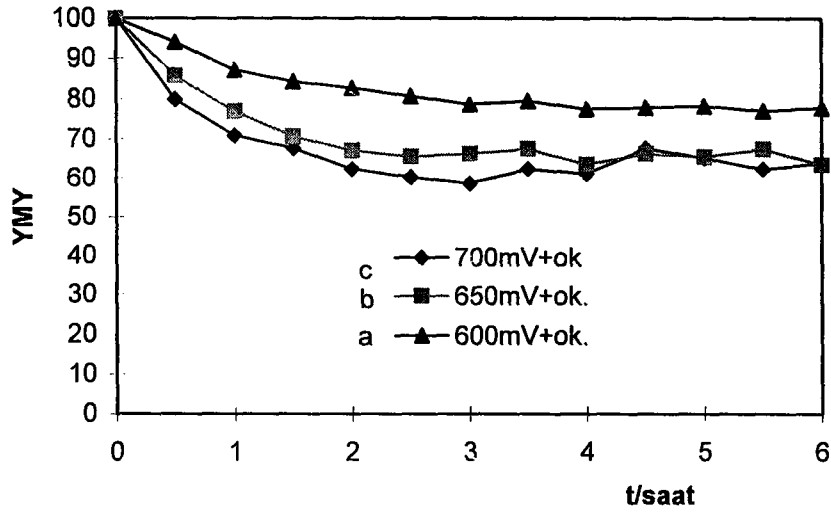


(A)

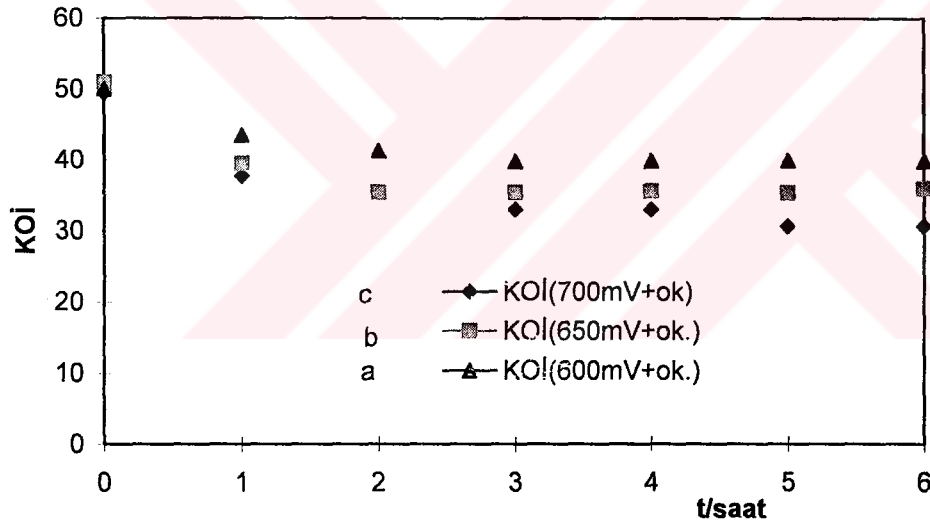


(B)

Şekil 16 : pH=8 de 50ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A; YMY nin zamanla değişimi B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi



(A)



(B)

Şekil 17 : pH=8 de 25ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A; YMY nin zamanla değişimi B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi

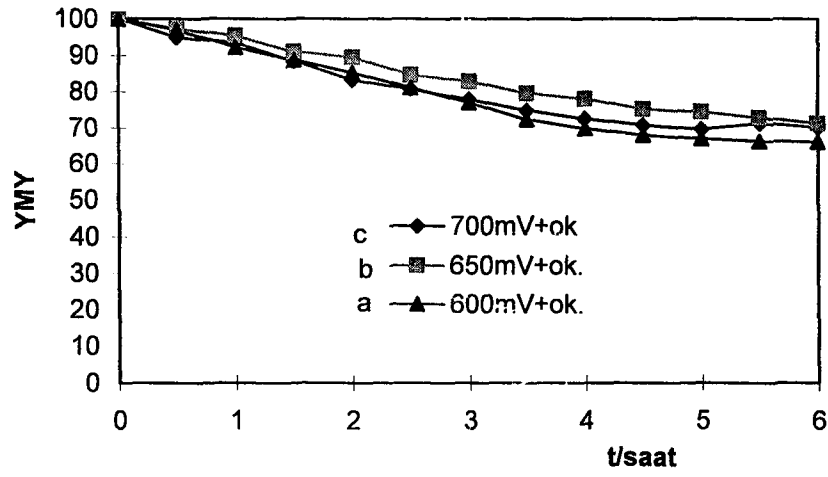
potansiyeller arasında çok bir fark olmamakla birlikte bu çözelti içerisindeki KOI da 0.6 V potansiyelde az da olsa daha etkin görülmektedir.

Aynı destek elektrolitine 50 ppm LAS varken belirlenen YMY ve KOI değerleri Şekil 19A ve B de olduğu gibidir. Şekil 19A ya göre uygulanan değişik potansiyellerdeki YMY değişimi farklılık göstermekle birlikte etkin değerler 0.6V olup YMY nin aldığı en düşük değer %47 dolayındadır. Ancak YMY ilk iki saat içinde hızla düşerken daha sonraki değişimi yavaşlamıştır. Paralel değişim KOI - zaman ilişkisinde de görülmektedir (Şekil 19B). KOI değerleri bu koşullarda ≈ 120 ppm değerinden ≈ 50 ppm değerine kadar düşmektedir. Etkin potansiyel olarak 0.6, 0.65V değerleri görülmektedir.

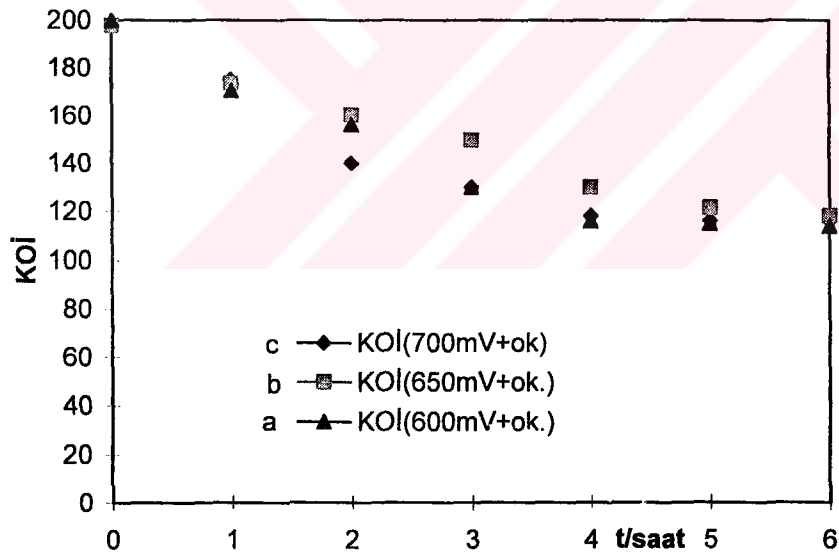
Şekil 20 A ve B de pH sı 3 olan destek elektrolitindeki 25ppm LAS ın zamanla bozunması ve buna bağlı olarak YMY ve KOI nin zamanla değişimleri görülmektedir. YMY değişiminde 0.6V ile 0.7V arasında hiçbir fark yoktur. 0.65V daha etkin görünmektedir YMY nin en küçük değeri ≈ 45 dolayında bulunmuştur. Ancak ilk iki saatten sonra YMY önemli ölçüde değişmemektedir. Şekil 20B-b de görüldüğü gibi KOI değişimide YMY değişiminden farklı değildir. Deney başlangıcındaki ≈ 65 ppm KOI değişimleri 6 saat sonucunda ≈ 25 ppm dolayına düşmüştür(0.6V). 0.7V taki değer ise ≈ 32 ppm dolayında kalmıştır.

Şekil 14-20 aralığında verilen tüm eğrilerden kolayca görüleceği gibi YMY ve KOI nin zamanla değişimi uygulanan potansiyellere göre küçük oranlarda farklılıklar göstermekle birlikte etkin potansiyel olarak pH= 8 de 0.65 pH = 3 de ise 0.6V biraz daha etkin görünmektedir. Ayrıca çalışılan her iki pH tada LAS derişimi azaldıkça YMY ve KOI nin ilk saatlerdeki hızlı düşüşüne karşılık ilerleyen saatlerde değişim yavaşlamaktadır. Bu gözlemler pH ya bağlı olarak izlenecek olursa LAS derişimindeki azalma yönündeki görünüm pH nin düşüşü yönünde de benzerlik görülmektedir.

YMY ve KOI değerlerinin zamanla ve pH ya bağlılığının verildiği Şekil 14-20 den yararlanılarak belirlenen derişime ve pH ya bağlılığını gösteren değerler Şekil 21 de görüldüğü gibidir. Şekil 21A,B,C ,D de sırsıyla YMY-LAS derişimi, YMY-

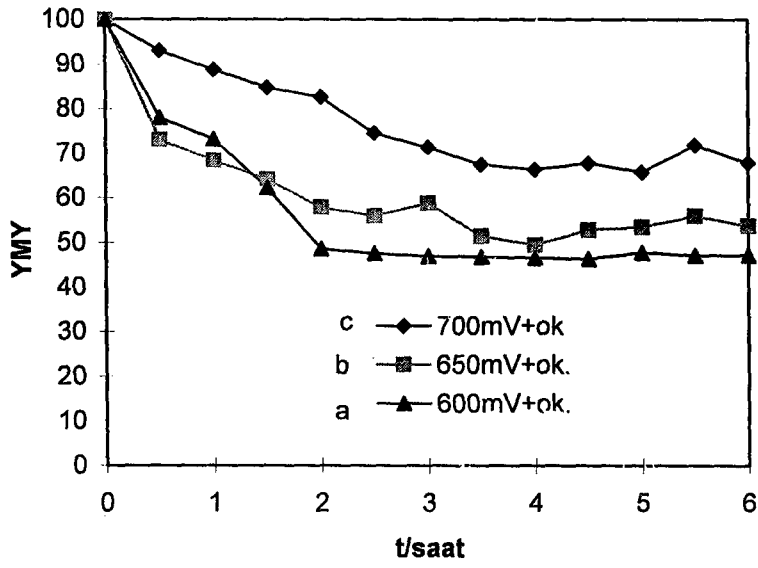


(A)

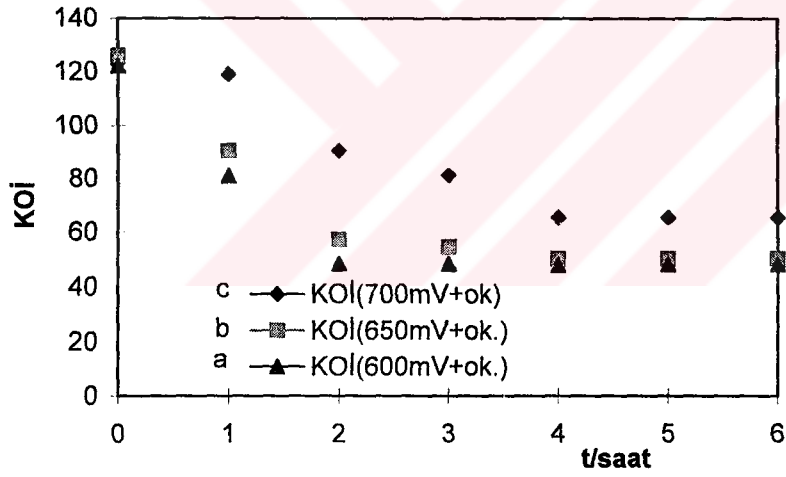


(B)

Şekil18 : pH=3 de 75ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A; YMY nin zamanla değişimi B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi

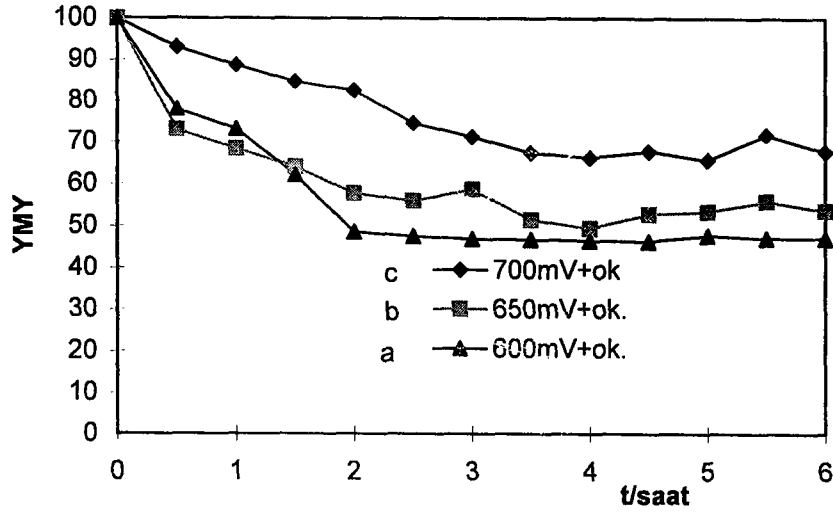


(A)

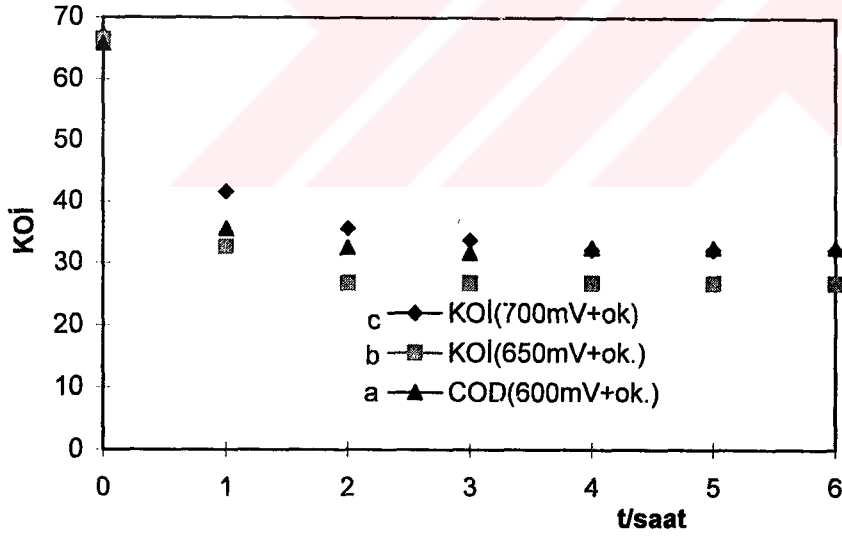


(B)

Şekil 19 : pH=3 de 50ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A; YMY nin zamanla değişimi B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi



(A)



(B)

Şekil 20 : pH=3 de 25ppm LAS içeren değişik potansiyel uygulamasının yapıldığı ortamdaki A; YMY nin zamanla değişimi B; Kimyasal oksijen ihtiyacının zamanla değişimi

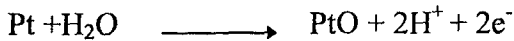
pH, KOI-LAS derişimi ve KOI-pH ilişkisi görülmektedir. LAS derişimine bağlılık her pH için ayrı ayrı pH'ya bağlılık her derişim için ayrı belirtilmiştir.

şekil 21 de g r ld ğu gibi çözeltilerdeki YMY ile KOI'nın konsantrasyon ve pH'ya bağlılığı belirli bir düzenlilik göstermemektedir. Ancak doğal olarak beklendiği gibi YMY ile KOI'nın konsantrasyona ve pH'ya göre değişimlerinde paralellik vardır.

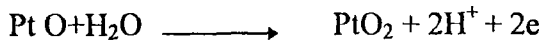
şekil 21A da g r ld ğu gibi YMY'nin konsantrasyonla değişimi pH=8 de (■) azalma şeklinde iken pH=3 de azalma ya da artmadan söz etmek mümkün değildir. Benzer şekilde şekil 21B de YMY-pH ilişkisi verilmiş olup düşük derişimlerde YMY'nin pH ile arttığı (◆,■) buna karşın yüksek derişimlerde azaldığı şeklinde bir değişim saptanmıştır. Ancak iki noktadan ibaret bir grafikte değişimin bu d zenlilikte olduğunu kesin olarak ifade etmek doğru değildir. şekil 21C ve D de sırasıyla KOI-konsantrasyon, KOI-pH değişimleri verilmiş olup bu değişimlerinde şekil 21A ve B de verilen YMY değişimleriyle paralel olduğu görülmektedir.

Aynı deney 1 M metanol içeren 0.01 M Na₂SO₄   zeltisi için sadece -0.65 V potansiyel uygulanarak yapılmıştır (şekil 22). Metanol konsantrasyonu takip edilememiş yalnızca ortamdaki KOI deney süresince takip edilmiştir . şekil 22de g r ld ğu gibi her iki pH arasında fazla bir fark yoktur. KOI 6 saat boyunca aynı hızla azalmış bu s renin sonunda pH=3 de (◆) ≈ 43000 ppm' den ≈ 4000 ppm civarına pH=8 de (■) de ise 48500 ppm' den 45700 ppm civarına kadar düşmüştür.

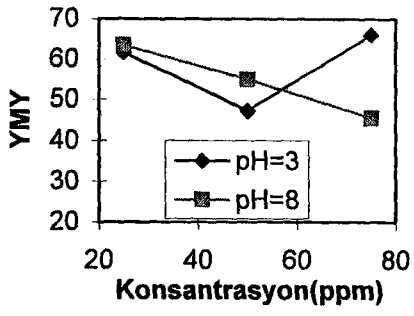
Pt  zerinde LAS ın elektrooksidasyonunu incelemek üzere elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden pH=3 de Na₂SO₄ içinde elde edilmiş olan akım-potansiyel eğrisinden g r ld ğu gibi (şekil 8) sistemin karma potansiyeli -0.15V dolayında olup 0V dolayında anodik yönde yüzey oksidi oluşarak metal yüzeyi pasifleşmektedir. Akım yoğunluğunun değişmediği pasiflik bölgesinde:



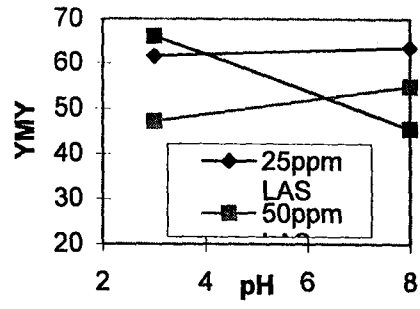
$$E = 0.980 - 0.059 \text{ pH}$$



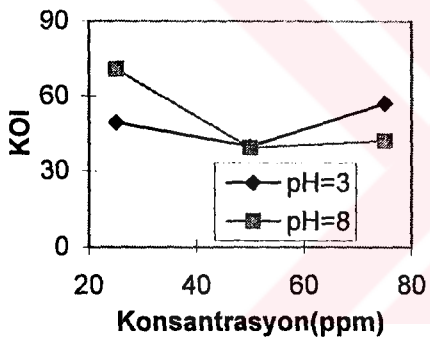
$$E = 1.045 - 0.059 \text{ pH}$$



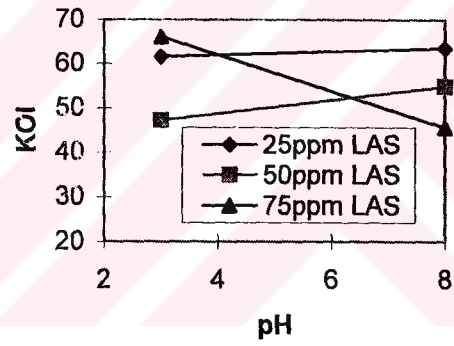
(a)



(b)



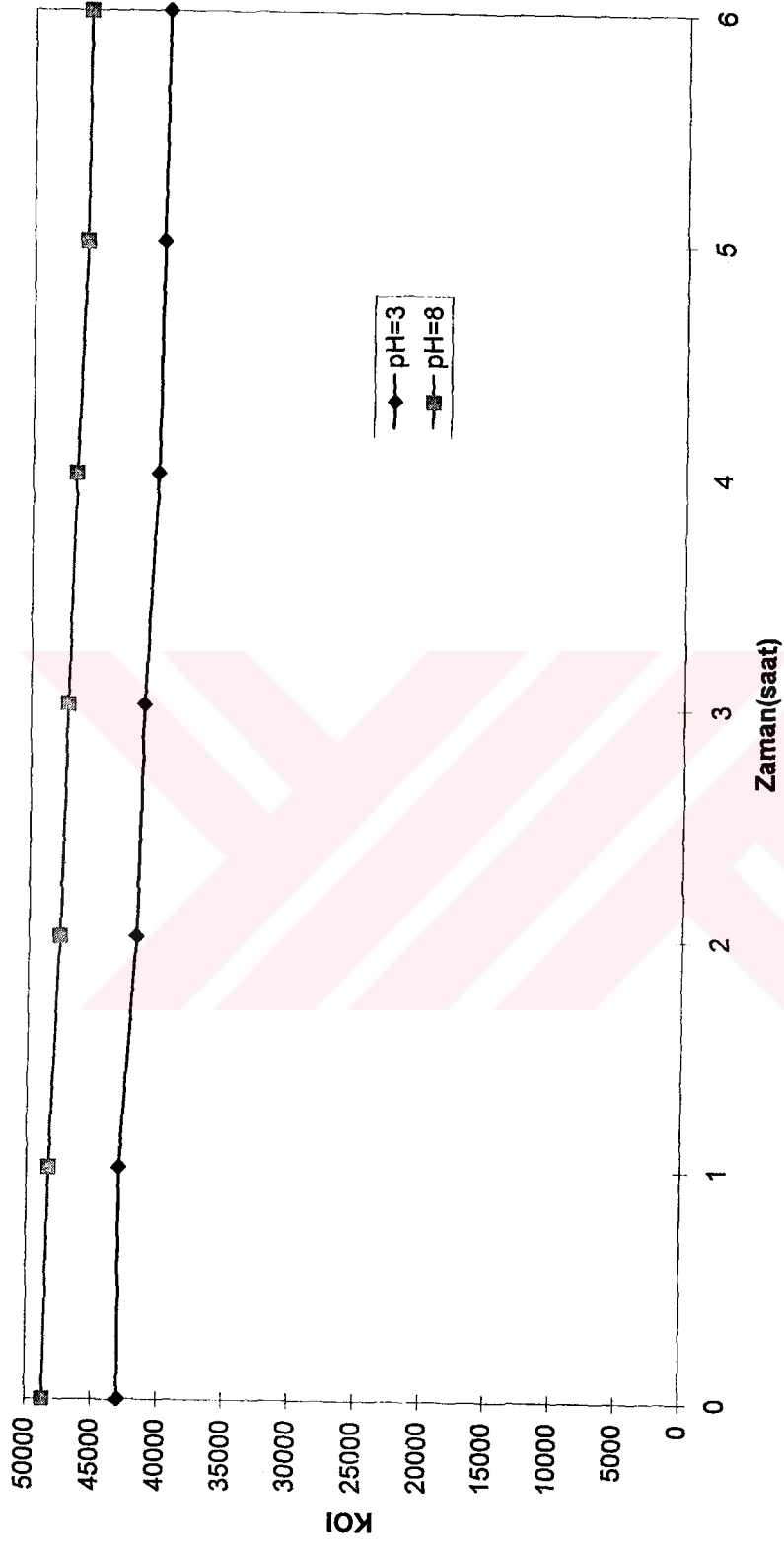
(c)



(d)

Şekil 21: a) Konsantrasyon-YMY b) pH- YMY c) Konsantrasyon- kimyasal oksijen ihtiyacı d) pH - kimyasal oksijen ihtiyacı

1M Metanol içeren ortamdaki KOI nin zamanla değişimi



Şekil 22: pH=8 ve 3 de 1M Metanol içeren ortamdaki KOI - Zaman eğrisi

tepkimelerinin olduğu belirtilmektedir (J. Van Muydder,N.De Zoubpov, 1958). Pasiflik 1.4V dolayından itibaren bozulmaktadır. Yüzey oksitle kaplı olduğu için dönüş eğrisinde pasif potansiyel sonunda belirlenen karma potansiyel +0.3V dolayına kaymıştır. Etki tamamen yüzeyin kapanmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 8).

Şekil 9’da görülen eğride akım artırılırken belirlenen karma potansiyeli +0.075V dolayında olması yüzeyin LAS tarafından kapatılıyor olmasından kaynaklanmaktadır (K.D Snell, A.G.Keenan ,1982). Dönüşte saptanan karma potansiyel LAS ın olmadığı koşullarda (Şekil 8) elde edilene yakın değerdedir. Şekil 9’da anodik potansiyellerde (+0.3- +0.5V) gözlenen akım artışı LAS ın oksidasyonundan kaynaklanabilir.

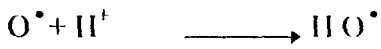
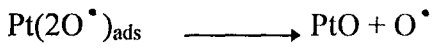
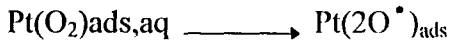
Organik bir maddenin oksidasyonunda üç tepkime tasarlamak olanaklıdır. Bunlardan biri çözeltide bulunan çözünmüş oksijenin organik madde ile doğrudan etkileşmesi ve bunun sonucu gerçekleşen kimyasal oksidasyondur. Diğer bir oksidasyon elektrot yüzeyinde metalin katalitik etkisinin de katkısıyla uygulanan anodik potansiyeller altında organik maddenin doğrudan oksidasyonu olabilir. Bu tür oksidasyon genel olarak elektrooksidasyon olarak bilinir. Ancak bir diğer oksidasyon yine elektrokimyasal başlatıcılı olup kimyasal olarak gelişebilir. Bu tür bir oksidasyonun metallerin akım-potansiyel karakteristiklerinin oksit oluşum ya da oksit dönüşüm potansiyellerine rastlaması beklenir. Şekil 9’ da anodik potansiyellerdeki akım artışı platin oksit oluşum potansiyelleri dolayındadır. Buna göre yukarda sözü edilen doğrudan elektrooksidasyon ya da oksit oluşum aşamasındaki oluşacak bir radikal yardımıyla oksidasyonun gerçekleşmesi beklenir. Oksit dönüşümü ile ilgili olarak, $PtO \longrightarrow PtO_2$ dönüşüm potansiyeli dolayındaki akım artışı bu tür bir oksidasyonla ilişkili olabilir. Ancak Pt nin oksit değişim potansiyeli ortamda bulunan LAS tan etkilenebileceği için bu olasılığa daha dikkatli yaklaşmakta yarar vardır.

pH=8 de Na_2SO_4 içinde elde edilen akım-potansiyel eğrisinde pH=3 dekinden farklı olarak karma potansiyel daha pozitif kaymıştır. pH= 8 de bu kayma beklenen bir durum olur. pH=8 de ortama LAS eklendiği zaman (Şekil 12) anodik bölgedeki akım artışları gene LAS oksidasyonu ile ilgili olmalıdır. Ancak pH=3 e göre akım artışlarının gözleendiği potansiyellerde farklılıklar vardır. Bu da pH ya bağlı oksit

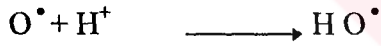
kararlılığının bir sonucu olmalıdır. Benzer durumlar pH=3 ve 8 de (sırasıyla Şekil 10 ve 13) ortama metanol eklendiğinde de görülmektedir. Şekil 8-13'de ki akım-potansiyel eğrilerinin anodik bölgelerindeki akım artışları yukarıda sözü edilen radikal mekanizması üzerinde yürüyecek bir oksidasyon mekanizmasının daha olası olduğunun ortaya koymaktadır. Durum böyle ise aşağıdaki olası radikal oluşum mekanizmaları elektrooksidasyonun gidişini kontrol etmelidir.

Olası radikal oluşum mekanizmaları:

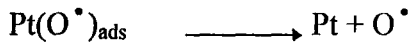
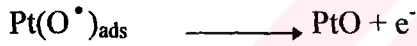
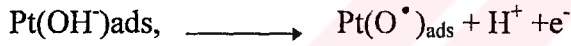
1. Pt üzerinde oksijen adsorbsiyonu ve PtO oluşumu basamağında radikal oluşumu;



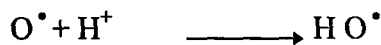
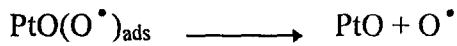
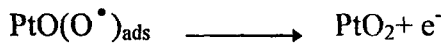
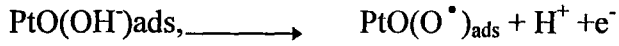
2. Platin oksit üzerinde O₂ adsorbsiyonu ile gerçekleşen radikal oluşumu ;



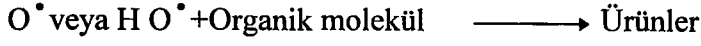
3. Pt üzerinde OH⁻ adsorbsiyonu ile gerçekleşen radikal oluşumu;



4. PtO üzerinde OH⁻ adsorbsiyonu ile gerçekleşen radikal oluşumu;



Dört ayrı mekanizma ile oluşan O[•] veya H O[•] radikalleri organik molekülle elektrot yüzeyi dolayında buluşarak aşağıdaki tepkimeye göre oksidasyonu gerçekleştirir (R.Tomat ve Ark. 1984).

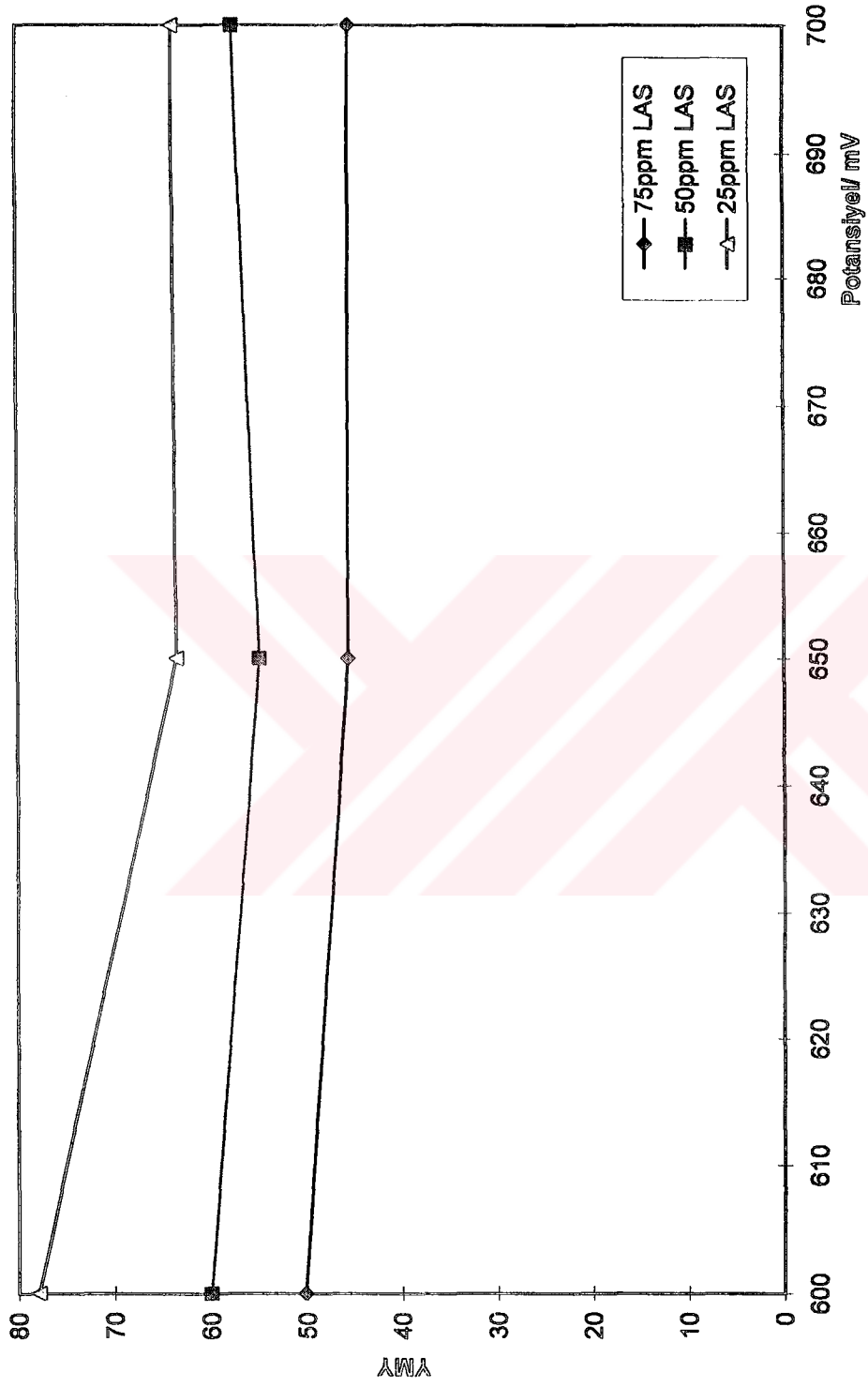


Yukarıda sözü edilen 1 ve 3 mekanizmaları anodik akım-potansiyel eğrilerinde oksit oluşum bölgesinde gerçekleşir. 2 ve 4 mekanizmaları ise daha anodik potansiyellerde gerçekleşmelidir.

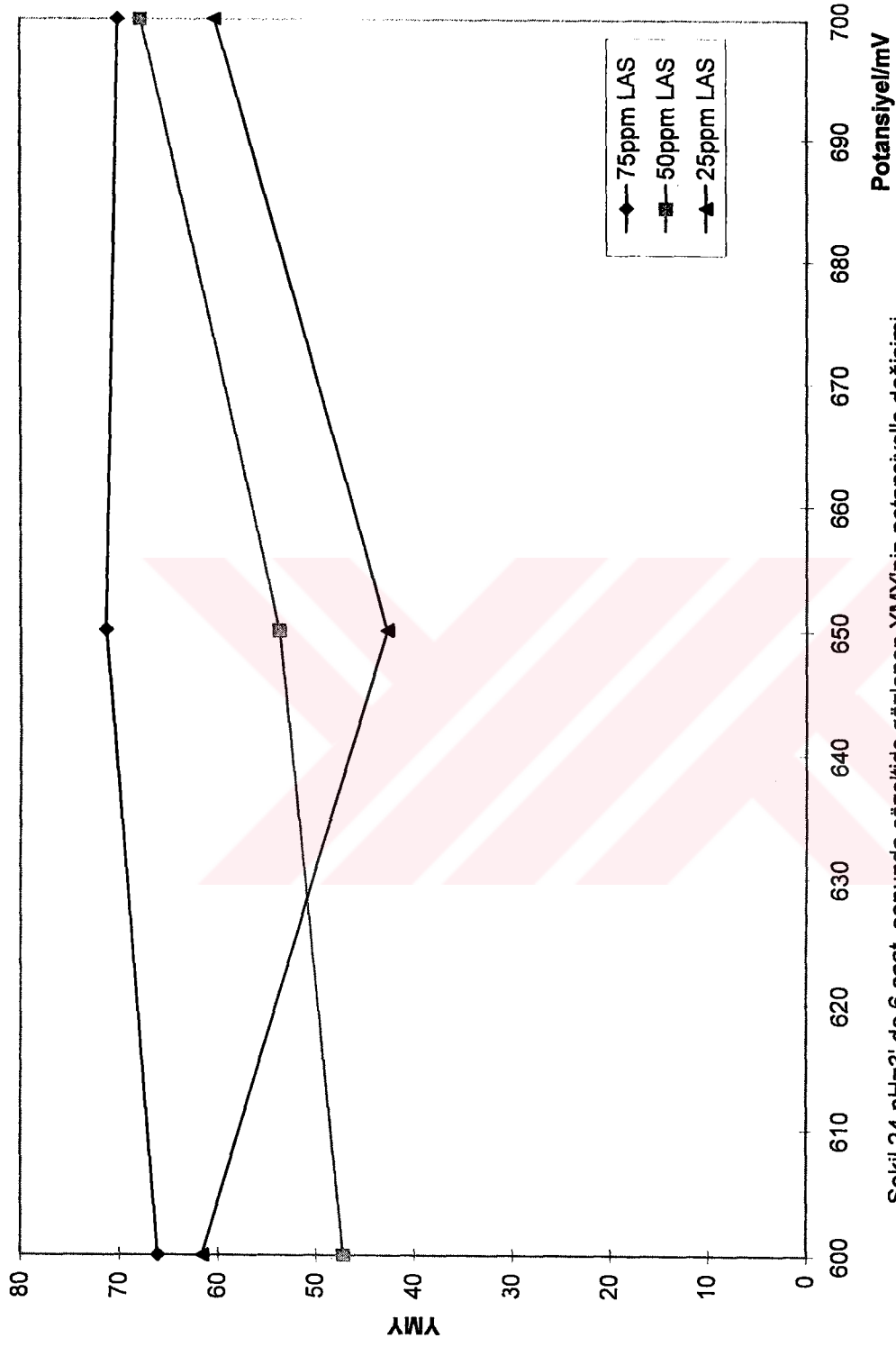
Radikal oluşumu ile yürüyecek oksidasyon tepkimelerinde PtO oluşumu ve PtO-PtO₂ dönüşüm potansiyelleri radikalın yoğun oluşabileceği potansiyellerdir. Düşünülen mekanizmalar doğru ise bu potansiyeller uygulandığında bu hızlanmalıdır. Düşünülen mekanizmaları kontrol etmek üzere değişik potansiyeller uygulanmış elektrotların bulunduğu çözeltilerde LAS derişimi (YMY olarak) zamana karşı izlenerek uygun oksidasyon koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 8-13 de verilen akım-potansiyel eğrilerinden anodik bölgede potansiyel yaklaşık 0.4 V tan sonra elektrooksidasyonun olma olasılığı belirlenmiş ve ilk aşamada oksidasyonun gözlemlendiği bölgede seçilen bir potansiyel (0,8V) elektrotlara uygulanmış ve YMY zaman ilişkisi Şekil 14a'da görüldüğü gibi LAS derişimi zamanla pek değişmemiştir. Mevcut çözünmüş oksijenin Pt katalitik etkisine rağmen oksidasyona katılmaması doğal koşullarda LAS'ın çok güç parçalanabileceği anlamına gelir (J.M. Quigara,D.Sales 1989). İkinci olarak çözeltiliye sürekli oksijen gönderilmiş ancak herhangi bir potansiyel uygulanmadan YMY'nin zamanla değişimi izlenmiştir. Sonuç Şekil 14b'de olduğu gibi bulunmuştur. Görüldüğü gibi ortamın oksijenle doyurulması oksidasyonda biraz daha etkili olmuş (YMY biraz daha düşmüş) tur. Bu da çözeltilinin havalandırılması halinde LAS'ın parçalanmasının bir miktar hızlandırılabilceğini gösterir. Bu denemenin üçüncü aşamasında ortama hem sürekli O₂ gönderilmiş ve hem de elektroda 0.8V potansiyel uygulanarak YMY değişimi izlenmiştir (Şekil 14A-c). Görüldüğü gibi oksidasyonda oldukça büyük bir artış olmuş. 6 saat içinde YMY %70 'in altına düşmüştür. Diğer koşullara göre çok farklılık göstermiştir. O₂ gönderilirken potansiyel uygulamasının bozunmayı hızlandırması yukarıda önerilen 1 ve 2 numaralı mekanizmaların oksidasyonu yönlendirdiğini ortaya koyar. Yani çözünmüş oksijenin çokluğu ve uygulanan potansiyelin uygunluğu ile radikal oluşumu artmakta ve dolaylı elektrooksidasyon hızlanmaktadır (radikal mekanizma) .

Yukarıda değinilen 0.8V potansiyelin seçimi yaklaşık bir değer olarak yapılmış olup uygun potansiyelin belirlenmesi için farklı potansiyeller altında aynı işlemin yapılması sağlanmıştır. Bunun için seçilen 0.6, 0.65, 0.7, 0.8, ve 0.9 V potansiyellerde O₂ atmosferinde YMY değişimi izlenerek zamana karşı değişimi grafiğe geçirilmiştir (Şekil 15A) . Aynı potansiyellerde çözeltilerin kimyasal oksijen ihtiyaçları (KOİ) belirlenmiş ve bunların zamana karşı değişimi de Şekil 15B'de gösterilmiştir. Şekil 15A'da görüldüğü gibi YMY nin en çok düştüğü potansiyeller 0.6-0.7V aralığıdır. 0.8-0.9V aralığındaki düşüşte oldukça önemlidir. 0.6-0.7V aralığı yüzeyinde oksit oluşum bölgesidir. 0.8-0.9V oksit dönüşüm potansiyeli bölgesidir. Buna göre radikal oluşumunda oksit oluşum bölgesi daha etkindir. Kimyasal oksijen ihtiyacı değişimi de YMY ile paralellik göstermektedir. Saptanan radikal oluşum potansiyelleri uygulanarak oksijen atmosferi de YMY , KOİ nin zamanla değişimleri pH=8 de 50 ve 25 ppm LAS içinde tekrarlanmıştır. Sonuçları sırasıyla Şekil 16 ve 17'de görüldüğü gibi olup 0.65V potansiyel ve 50,25 ppm derişimlerdeki LAS çözeltilerinde YMY dönüşümleri 6 saat içinde . %54,63.5 KOİ ise 51,36 ppm dolayına düşmüştür. Şekil 15-17'de gösterilen YMY ve KOİ nin zamanla değişimi pH=3 içinde tekrarlanmış ve sonuçlar sırasıyla Şekil 8-20 de verilmiştir. Oransal olarak değişimler pH=8 dekine benzemektedir.

Sonuç olarak LAS ve metanol'ün 0.01M Na₂SO₄ içinde pH=8 ve 3 de oksidasyonu radikal mekanizma üzerinden yürümektedir. Doğrudan elektrooksidasyon gerçekleşmemektedir. Sadece O₂ etkisiyle parçalanma uzun zaman almaktadır. Öncelikle PtO oluşum potansiyelinde biraz daha az etkili olmakla birlikte oksit dönüşüm potansiyelinde de radikal oluşturma, yani elektroda anodik potansiyel uygulanması elektrokimyasal radikal oluşumunu sağlar. Oluşan oksijen ya da peroksit radikalleri (O[•] veya HO[•]) LAS ve metanol'ün oksidasyonunu gerçekleştirmektedir. Yani olay bir dolaylı elektrooksidasyon olarak meydana gelmektedir.



Şekil 23 pH=8' de 6 saat sonunda çözeltide gözlenen YMY'nin potansiyelle değişimi



Şekil 24 pH=3' de 6 saat sonunda çözeltide gözlenen YMY'nin potansiyelle değişimi

5.SONUÇ ve ÖNERİLER

Platinin elektrokatalitik koşullarını belirlemek üzere 0.01M Na₂SO₄ çözeltisinde ve bu çözeltiye değişik miktarlarda LAS ve metanol ekleyerek hazırlanan çözeltilerde, Pt-Pt elektrot çiftiyle akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen akım-potansiyel eğrileri ışığında belirlenen potansiyeller elektrotlar arasına uygulanarak çözeltide bulunan LAS' ın parçalanma oranları ve buna bağlı olarak çözeltide kimyasal oksijen ihtiyaçları izlenmiştir. Elde edilen sonuçları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

1. Potansiyelleri akım-potansiyel eğrileri yardımıyla belirlene ($i=0$ 'da) karma potansiyeller çalışma ortamlarında ölçülen karma potansiyellerden daha pozitif değerdedir. Akım-potansiyel eğrilerinin dönüş kesimlerinde belirlenen değerler ise gidiş eğrilerinde belirlenenlerden daha pozitif değerlere kaymıştır. Bu kayma gidiş eğrilerinde yüzeyin temizliği dönüş eğrilerinde ise yüzeyin oksidiyle ilgilidir.
2. Akım-potansiyel eğrilerinin katodik dallarında karma potansiyele yakın bölgede oksijen daha negatif bölgelerde ise hidrojen indirgenmesi gerçekleşmektedir.
3. Akım-potansiyel eğrilerinin anodik dallarında ise, karma potansiyelden hemen sonra PtO oluşmaktadır. Bu oksit yüzeyi kapatarak pasifleştirmektedir.
4. Akım-potansiyel eğrilerinin pasiflik bozunma potansiyellerinde Pt bozunarak PtO₂ ye dönüşmektedir.
5. Çözeltiye LAS eklendiği zaman, PtO oluşum potansiyellerinde akım artışı LAS'ın elektroksidasyonu ile ilgilidir.
6. PtO → PtO₂ dönüşüm potansiyellerindeki akım değişimleri de LAS'ın elektroksidasyonu ile ilgili olarak yorumlanmıştır.

7. Oksit oluşum ya da oksit dönüşüm potansiyellerindeki elektrooksidasyonun Pt ya da PtO yüzeyindeki oluşan radikaller üzerinden sonucuna varılmıştır. Oksijen ya da sudan oluşan $\cdot\text{OH}$ radikalleri oksidasyonu sürdürüyor olmalıdır. Bu düşünce söz konusu potansiyellerde yüzey aktif madde yüzdesindeki hızlı değişimle doğrulanmıştır.
8. Oksit oluşum bölgesi olarak belirlenen 0.6-0.65V potansiyel altında ortama oksijen gönderilerek belirlene YMY ve KOİ değerleri LAS bozunmasının radikal mekanizma üzerinden yürüdüğü desteklenmektedir.
9. Çözeltide bulunan organik moleküllerin parçalanabilmesi için havalandırma ve Pt'nin katalitik karakteri yeterli olmamaktadır. Yeterli oksijen ve elektrotlar arasına uygun potansiyel uygulanması parçalanmayı hızlandırmaktadır.
10. Anodik oksidasyonla ya da katodik redüksiyonla radikal oluşturulmasının elektrooksidasyon üzerindeki olası farklı etkileri görebilmek için anot ve katot bölmeleri ayrılmış hücrelerle testlerin sürdürülmesi gerekir.

Sonuç olarak platinin doğal elektrokatalitik özelliği yanında oksit oluşum ve oksit dönüşüm potansiyellerinde oldukça etkili elektrokatalitik özellikte göstermektedir. Bu etkinin radikal oluşumu ile birlikte gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Elektrooksidasyon işlemlerinde başarılı bir şekilde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Ahmed,A.M., Sedahmed,G.H., Effect of Surfactants on the Rate of Mass Transfer at Gas-evolving Electrodes, J.Applied Electrochemistry ,19, 2, 219-224,1988.

Berkem,A.,R., Elektrokimya İST,1993.

Bisuras,P.C., Nodasaka,Y., Enyo,M.,Electroctalytic Activities of Graphite-Supported Platinum Electrodes for Methanol Electroooksidasion , J.Applied Electrochemistry ,26, 1, 30-35 1996.

Bockris J.O'M., and Reddy,A., Modern Electrochemistry ,Vol.2,1970.

Bockris J.O'M.,Conway B.E., Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol.2,167-173,1980.

Bockris J.O'M., and Reddy,A., Modern Electrochemistry ,Vol.2,1161, 1980.

Breiter, M.W.,1963, Voltametric Study of Halide Ions on Pt Perchloric Acid Solution, Electrochemica Acta 8,925-935 1963.

Breiter, M.W., Anodic Oxidation of formic on Pt(II) interpretation of potentiostatic Current/Potential Curves Reaction Mechanism in Perchloric Acid Solution, Electrochemica Acta ,8,547-470 1963.

Chang, C.,C., Wen.T.,C., and Tien H.J., Kinetics of Oxygen Reduction at Oxide Derived Pd Electrode in Alkaline Solution Electrochemica Acta 42, 557 1997.

Comninellis, C.,H., Pulgarin,C., Anodic oxidation of phenol for waste water treatment, J.Applied Electrochemistry , 21,8, 703-708,1991.

Conway, B.E., Rudde. J., Electroorganic Syntesis, John Wiley and Sons Inc. New York 1974.

Dabosi, F., Influence of Some Organic Compounds on The Corrosion Mechanism of Carbon Steel (XC38) in 3% NaCl 1.Dodecyl Sodium Phoshonate and n-Undeclimidazole Surfactants, J.Applied Electrochemistry, 21, 3, 255-260, 1991.

Do,J.S., Do,Y.L., Indirect Anodic Oxidation of Benzyl Alcohol Electrochemica Acta 39, 2311-2319 1994.

Do,J.S., Yeh,W.C., Paired Electrooxidative Degradation of Phenol with in Situ Electrogenated Hydrogen Peroxide and Hypochlorite, J.Applied Electrochemistry,26,6, 673-678 1996.

Do,J.S.,Chou, T.C., Kinetics of the Anodik Oxidation of Benzyl Alcohol in Dichloromethane in the Presence of Redox Mediator Phase Transfer Catalyse J. Applied Electrochem. 20,978 1990.

Gasteiner, H.A., Markovic,N., Ross P.N., Cairns,E.J., Electrooxidation of Small Organic Molecules on Well Characterised Pt-Ru Alloys ElectroChimica Acta 39,11/12,1825-1832 1994.

Iwasita T., Dalbeck,R., Rastor,E., Xia,X., Progress in the Study of Electroalytic Reactions of Organic Species, Electrochimica Acta 39,11/12 1817-1823 1994.

Larson,J.,Biodegradation of Deterjent Chemicals Happi,21, 3, 155-158,1990.

Matsue,T.,Fujihira J., and Osa,T., Oxidation of Akylbenzenes by Electrogenerated OH radicals, *Electrochemical Science and Technology* 12, 2565-2569 1981.

Monticelli,C., Brunord,G., Frignani, Zucchi,F., Surface Active Substances as Inhibitors of Localised Corrosion of The Aluminum Alloy, *Corrosion Science*,32, 7, 693-705,1991.

Murphy A.D., Boegli W.J., Price K.M., A Fenton-Like Reaction to Neutralise Formaldehyde Waste Solutions 23,166-169 1989.

Olivi,P., Bulhoes, L.O.S., Leger, J.M., Hahn,F.,Beden, B., Lamy,C., The Electrooxidation of Formaldehyde on Pt Electrodes in perchloric Acid Solutions, *Electrochimica Acta*, 41,2,927-932 1996.

Pebere, N.,Duprat, M ., Dabosi F., Corrosion Inhibition Study of a Carbon Steel in Acidic Media Contain in Hydrogen Sulphide and Organic Surfactants, *J.Applied Electrochemistry*,18, 2, 225-231,1988.

Pulgarin C., Adler,N., Pringerp., Electrochemical Detoxification of a 1,4-Benzoquinone Solution in Wastewater Treatment 4,887-893 1994.

Sedlak D.L. and Andren A.W. Oxidation of Chlorobenzene with Fenton's Reagent *Environ. Sci.Technol.* 25,777-782 1991.

Scharf,U., Grabner, E.W., Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a Prussian Blue-Modified Glassy carbon Electrode, *Electrochimica Acta*41,2,233-239 1996.

Sypyrekowicz,L.,Naumczyk, J., Electrochemical Treatment of Tannery Waste Water Using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir Electrodes 2,517-524 1995.

Tomat,R., Rigo,A., Electrochemical Oxidation of Toluene by Promoted by OH Radikals J.Applied Electrochem., 14, 1-8 1984.

Vigo, F.,Uliana C., Novi M., Electrooxidation of Sodium Lauryl Sulphate Aqueous Solutions, J.Applied Electrochemistry, 18, 6, 904-908,1988.

Wen, T.C., Lin, S.M., Elactrooxidation of Benzyl Alcohol at High Surface Area(NiSx) Electrodes in Alkaline Solution J.Applied Electrochem. 24,5,449-454 1994.

Yazıcı,B.,Erbil,M.,Demirel,S., Lineer alkil benzen (LAB) ve lineer alkil benzen sulfonat'ın (LAS) Bozunma Hızı üzerine bir araştırma,Doğa Dergisi.

Zor,S., Mkmolaküllerin Elektrooksidasyonla Parçalanması ve yöntemin Deterjan Kirliliğinin Giderilmesi Amacıyla Uygulanabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, 1996

Zor,S.,Yazıcı,B.,Erbil,M.,Galip,H., The Electrochemical Degradation of Lineeralkylbenzenesulfonate (LAS) on Platinum Electrode,1998(Baskıda).

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Çorum'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Adana'da tamamladım. 1990 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdim. 1995 yılında buradan mezun oldum. Aynı yıl aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladım. Halen burada araştırma görevli olarak çalışmalarımı sürdürmekteyim.

