

**ALTIN ELEKTROTTA KROTİL
ALKOLÜN ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ**

Neclâ ÇALIŞKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

1995


ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

ALTIN ELEKTROTTA KROTİL ALKOLÜN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

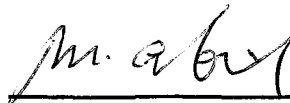
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Necla ÇALIŞKAN


Bu tez 5/10/1995 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (80) not takdir edilerek
oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir .



Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA



Prof. Dr. Mehmet ERBİL



Doç. Dr. Semra BİLGİÇ

45884

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALTIN ELEKTROTTA KROTİL ALKOLÜN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Neclâ ÇALIŞKAN

YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
EĞİTİM MANTASYON MERKEZİ

Ankara, 1995

ÖZET
ALTIN ELEKTROTTA KROTİL ALKOLÜN
ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Necla ÇALIŞKAN

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. Semra BİLGİÇ

1995 Sayfa: 87

Jüri

Doç. Dr. Semra BİLGİÇ
Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA
Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Bu çalışmada, altın elektrodun asidik ortamda krotil alkol (2-buten-1-ol) içindeki elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir. Alkol oksidasyonuna derişim, potansiyel tarama hızı, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin etkisi araştırılmış, elektroliz ürünleri belirlenmiş ve bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Altın elektrotta 1 N H₂SO₄ ortamında krotil alkol ile elde edilen akım – potansiyel eğrilerinden alkol derişimi, sıcaklık ve pH 'ın artmasıyla oksidasyonun hızlandığı gözlenmiştir. Düşük sıcaklık ve pH 'larda 2,5 ve 5,0 mVs⁻¹ lik potansiyel tarama hızlarında eğrilerin şekil değiştirmesinden oksidasyonun başladığı görölmektedir. Krotil alkolün altın üzerindeki oksidasyonu difüzyon kontrollü irreversible bir tepkimedir. log i – E grafiklerinden bulunan Tafel eğimleri 240 mV 'dur.

Sonuç olarak bu çalışmada altın elektrotta asidik ortamda gerçekleşmiyen alkol oksidasyonunun çift bağ içeren krotil alkol için belli koşullarda gerçekleştiği gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler : Krotil alkol, dönüşümlü voltametri, alkollerin elektrooksidasyonu, altın elektrot.

**THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES
OF GOLD ELECTRODE IN CROTYL ALCOHOL**

Necla ÇALIŞKAN

ANKARA UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semra BİLGİÇ

1995 Page: 87

Jury

Assoc. Prof. Dr. Semra BİLGİÇ
Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA
Prof. Dr. Mehmet ERBİL

ABSTRACT

In this study, the electrochemical properties of gold electrode in crotyl alcohol (2-butene-1 ol) in acidic medium were investigated using the cyclic voltammetry method. The effect of parameters such as concentration, potential sweep rate, temperature and pH on alcohol oxidation was searched. The electrolysis products were determined and a reaction mechanism was proposed. It was observed that the rate of oxidation increased with the increase in the alcohol concentration, temperature and pH obtained from the current – potential curves in 1 N H₂SO₄ medium by means of using crotyl alcohol. At low temperature and pH values, at 2.5 and 5.0mVs⁻¹. potential sweep rates it has been observed that the oxidation begins with the change in the shape of the curves. The oxidation of crotyl alcohol on gold is a diffusion controlled irreversible reaction. The Tafel slopes found from log i – E graphs are 240 mV.

As a result of this study, it is shown that the alcohol oxidation which is not possible in acidic medium takes place on gold electrode containing double-bonded crotyl alcohol under certain conditions.

Key words : Crotyl alcohol, cyclic voltammetry, electrooxidation of alcohols, gold electrode.

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmamn hazırlanması ve araŐtırmaların yürütölmesinde değerli bilgi ve önerileriyle bana yön veren değerli hocam, Sayın Doç. Dr. Semra BİLGİÇ'e saygı ve Őükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM.....	4
2.1.1. Yakıt pilleri.....	4
2.1.2. Yakıt pillerinde elektrot metalinin ve metal oksidinin rolü	6
2.1.3. Yakıt pillerinde alkollerin yeri	9
2.2. Elektrokimyasal Reaksiyonları İnceleme Yöntemleri.....	10
2.2.1. Kararlı hal yöntemleri.....	13
2.2.2. Geçişim yöntemi ile incelenen reaksiyonlar	14
2.3. Organik Maddelerin Elektrokimyasal Oksidasyonu	19
2.4. Çeşitli Alkoller ve Altın Elektrotla Yapılan Çalışmalar ile İlgili Kaynak Araştırmaları	30

3. DENEL KISIM.....	51
3.1. Kullanılan Su ve Kimyasal Maddeler.....	51
3.2. Deney Elektrodu.....	51
3.3. Deney Hücresi.....	52
3.4. Elektrodun Ön İşlemi.....	52
3.5. Kullanılan Aygıtlar.....	52
3.6. Deneylerin Yapılışı ve Eğrilerin Elde Edilişi.....	55
3.7. Deney Sonuçları.....	55
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	70
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ	87

SİMGELER DİZİNİ

- L_s : Metalin süblimasyon enerjisi
- β : Simetri faktörü
- α : Transfer katsayısı
- i_0 : Denge akım yoğunluğu
- ν : Stokiyometrik katsayı
- E : Hücre potansiyeli (mV)
- η : Aşırı gerilim.
- F : Faraday sabiti
- D : Difüzyon katsayısı
- R : Gaz sabiti
- T : Mutlak sıcaklık
- i : Akım yoğunluğu ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
- ν : Potansiyel tarama hızı (mVs^{-1})
- θ_{org} : Elektrodun organik moleküllerle kaplanma kesri
- $\Delta\phi$: Mutlak potansiyel farkı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Çeşitli metal ve alaşımlar üzerinde etilenin elektrokatalitik yükseltgenme hızı.....	9
Şekil 2.2. Potansiyel tarama yönteminde kullanılan potansiyel dalgası	12
Şekil 2.3. Kararlı halde potansiyel tarama yöntemiyle elde edilen $Q - (i - E)$, $b - (i - t)$ eğrileri	14
Şekil 2.4a. Çeşitli reaksiyon sistemleri için i 'nin v ile değişimi	17
Şekil 2.4b. Potansiyeldeki kayma hızının tarama hızı ile değişimi	17
Şekil 2.5. Potansiyel tarama yöntemiyle elde edilen $i - E$ eğrisi	19
Şekil 2.6. Basit organik bileşiklerin elektrooksidasyon ve redüksiyon şeması	24
Şekil 2.7. 1 ve 2 değerli alkollerin disosiyatif adsorpsiyonundaki ayrıcalık	27
Şekil 2.8. Karbon atomundaki hidrojen sayısına göre alkol oksidasyonunun yürüyüşü	29
Şekil 3.1. Altın Elektrot.....	53
Şekil 3.2. Deney Hücresi	53
Şekil 3.3. Kullanılan devrenin blok şeması.....	54
Şekil 3.4. 22°C ve 50 mVs^{-1} tarama hızıyla elde edilen altının 1 N H_2SO_4 içindeki referans eğrisi.....	57

- Şekil 3.5.** Altın elektrodun farklı derişimlerde KA çözeltilerindeki akım – potansiyel eğrileri 58
- Şekil 3.6.** Altın elektrodun farklı derişimlerde KA çözeltilerindeki akım – potansiyel eğrileri 59
- Şekil 3.7.** Altın elektrodun 1 N H₂SO₄ + 0,1 M KA ortamında 2,5 mVs⁻¹ lik tarama hızıyla elde edilen akım – potansiyel eğrisi 60
- Şekil 3.8.** Altın elektrodun 1 N H₂SO₄ + 0,1 M KA ortamında farklı tarama hızlarıyla elde edilen akım – potansiyel eğrileri 61
- Şekil 3.9.** Altın elektrodun 1 N H₂SO₄ + 0,1 M KA ortamında 10 mVs⁻¹ lik tarama hızıyla farklı sıcaklıklar için elde edilmiş akım – potansiyel eğrileri 62
- Şekil 3.10.** t = 22°C de 1 N H₂SO₄ + X M KA ortamında anodik tepe akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi 66
- Şekil 3.11.** t = 45°C de 1 N H₂SO₄ + X M KA ortamında anodik tepe akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi 66
- Şekil 3.12.** t = 65°C de 1 N H₂SO₄ + X M KA ortamında anodik tepe akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi 67
- Şekil 3.13.** t = 22°C de 1 N H₂SO₄ + X M KA ortamında farklı tarama hızlarında anodik tepe akımının alkol derişimi ile değişim 67

- Şekil 3.14.** $t = 45^{\circ}\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ ortamında farklı tarama hızlarında anodik tepe akımının alkol derişimi ile değişim 68
- Şekil 3.15.** $t = 65^{\circ}\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ ortamında farklı tarama hızlarında anodik tepe akımının alkol derişimi ile değişim 68
- Şekil 3.16.** $t = 22^{\circ}\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ ortamında altın elektrotta farklı potansiyel tarama hızlarıyla elde edilen $i_p/\sqrt{v} - v$ değişimi 69
- Şekil 4.1.** $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M KA}$ ortamında $\text{pH} = 0,77$ için $\frac{1}{T} - \log i$ değişimi 71
- Şekil 4.2.** Farklı hızlarda altın elektrodun $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M KA}$ ortamındaki $\text{pH} - \log i$ değişimi 76
- Şekil 4.3.** $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ içinde $2,5 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızıyla elde edilen eğrilerden bulunan $\log i - E$ değişimi..... 76
- Şekil 4.4.** $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ içinde 5 mVs^{-1} tarama hızıyla elde edilen eğrilerden bulunan $\log i - E$ değişimi..... 77
- Şekil 4.5.** $t = 22^{\circ}\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M KA}$ içinde farklı pH 'lar için $2,5 \text{ mVs}^{-1}$ lik hızla elde edilen eğrilerden bulunan $\log i - E$ değişimi 77
- Şekil 4.6.** $t = 22^{\circ}\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M KA}$ içinde farklı pH 'lar için 5 mVs^{-1} lik hızla elde edilen eğrilerden bulunan $\log i - E$ değişimi 78
- Şekil 4.7.** $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ içinde farklı sıcaklıklar için elde edilen $i - E$ eğrilerinden bulunan $\log i - \log C$ değişimi 78

ÇİZELGELER DİZİNİSayfa

- Çizelge 2.1.** Çeşitli soy metaller üzerinde oksijen adsorpsiyonu ve metalin d - bandı karakteri ile ilişkisi..... 8
- Çizelge 2.2.** Kimyasal ve elektrokimyasal katalizin karşılaştırılması 10
- Çizelge 3.1.** Dört ayrı alkol derişiminde 22°C , 45°C ve 65°C sıcaklıklarda ve 2,5 mVs⁻¹ tarama hızıyla elde edilen akım – potansiyel eğrilerinden bulunan akım yoğunluklarının pH ile değişimi..... 63
- Çizelge 3.2.** Dört ayrı alkol derişiminde 22°C , 45°C ve 65°C sıcaklıklarda ve 10 mVs⁻¹ tarama hızıyla elde edilen akım – potansiyel eğrilerinden bulunan akım yoğunluklarının pH ile değişimi..... 64
- Çizelge 3.3.** Dört ayrı alkol derişiminde 22°C, 45°C ve 65°C sıcaklıklarda ve 50 mVs⁻¹ tarama hızıyla elde edilen akım – potansiyel eğrilerinden bulunan akım yoğunluklarının pH ile değişimi..... 65
- Çizelge 4.1.** 1 N H₂SO₄ + 0,1 M KA derişiminde artan pH ile belirlenen E_a değerleri 71

1. GİRİŞ

İyi bir ekonomi iyi bir sosyal yaşam için ön koşuldur. Ekonominin en önemli girdisi ise enerjidir. Sosyal ihtiyaçların karşılanmasında enerjinin yeri yadsınamaz.

Klâsik enerji üretim yöntemleri günümüzde oldukça ileri bir düzeydedir ve bu konudaki çalışmalar artık, ince ayrıntılar üzerinde, daha çok endüstriyel kuruluşların araştırma merkezlerinde yürütülmektedir. Diğer bütün bilimsel araştırma kurumları ise verimi yüksek ve ucuz yeni enerji sistemleri geliştirmeye yönelik çalışmalar yapmaktadır. Bunlar arasında yakıt pilleri, verimlilikleri ve geniş uygulama alanları nedeniyle geniş yer tutmaktadır.

Yakıt pillerinin tanımı, aktif maddelerle sürekli beslenerek kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan dönüştüren elektrokimyasal enerji üreteçleri olarak yapılabilir.

Yakıt pilinin bir elektrik motoruna bağlanmasıyla elde edilen sistem bir elektrokimyasal makinadır. İşte bu makinanın geliştirilmesi bir devrim olacaktır, çünkü bunlar diğer bütün makinalara göre, örneğin daha sessiz çalışacak, havayı kirletmeyecek, titreşimleri az olacaktır. Günümüzün en gelişmiş pili olan hidrojen-oksijen pilinde yakıt olarak kullanılan hidrojenin eldesi pahalıdır. Hidrokarbonların elektrokatalitik oksidasyonunda da henüz yeterli bir reaksiyon hızına erişilememiştir. Daha fazla akım çekmek için şimdilik başvurulan yol elektrot alanını büyütme-ktir. Ancak bu durumda da enerji üreteçleri ağırlaşmakta ve enerji/ağırlık oranı düşmektedir. Bir diğer sorun ise yakıt pilleri için günümüzde elektrokatalizör rolünü oynayan en uygun elektrot malzemesinin plâtin olmasıdır, bu da pil maliyetinin yüksek olması demektir. Örneğin, eğer bütün arabalarda plâtin katalizörlü yakıt pilleri kullanılacak olursa dün-

ya plâtin rezervleri hemen bitecektir. Bu nedenlerden dolayı, daha çok, ekonomik yakıt pilleri geliştirmek için çalışmalar yapılmaktadır.

Elektrokatalitik olaylar ve elektrot malzemesinin yapısı arasında çok sıkı bir ilişki vardır. Bir faz sınırında cereyan eden elektrot reaksiyonlarının hızı üzerinde elektrot metalinin etkisi şüphesiz çok önemlidir.

Literatüre bakıldığında pek çok organik maddenin elektrooksidasyonun soy metaller içinde en çok plâtinle incelendiği görürülür. Halbuki altın soy metaller içinde çift tabaka bölgesi en geniş olan metaldir. Örneğin bu bölge Pt de $^{0,4}\text{H}_2 - \text{O}_2^{0,8} \text{ V}$, Rh da $^{0,3}\text{H}_2 - \text{O}_2^{0,5} \text{ V}$ iken Au da $^{0,2}\text{H}_2 - \text{O}_2^{0,8} \text{ V}$ dur (Delahay 1965). Bu nedenle pek çok organik reaksiyonların incelenmesi ve organik maddelerin sentezi altın elektrotla olanaklıdır. Altın elektrotla alkollerin anodik oksidasyonunu inceliyen çalışmaların sayısı oldukça azdır ve bunların çoğu bazik ortamda yapılmıştır. Bunun nedeni ise, alifatik bileşiklerin asidik ortamda güçlükle oksitlenirken, bazik ortamda oksidasyon akımlarının artarak kolayca reaksiyon vermesindedir. Altın elektrotta alifatik maddelerin farklı ortamlarda farklı oksidasyon mekanizmaları gösterdiği ileri sürülmektedir. Ancak doymamış bir bileşik bazik ortamda olduğu gibi asidik ortamda da reaksiyon verebilir. Buna göre, altın doymamış bileşiklerin oksidasyonunda iyi bir elektrokatalitik aktiflik gösterir diyebiliriz. Bu durum Celdran and Gonzalez - Velasco (1981) tarafından doymamış bileşiğin antibağlı π orbitalleri ile altının dolu d-orbitalleri arasında bazı tür bağların oluşumuyla açıklanmıştır. Örneğin Johnson vd (1967) çalışmalarında asetilenin altın ile tam bir kovalent bağ oluşturduğunu önermiştir. Benzer olarak, Au üzerinde aromatik bileşiklerin adsorpsiyonu organik madde ile altın arasında π bağlarının oluşumuyla gerçekleşir. Ancak aromatik bileşiklerin adsorpsiyonu alifatik bileşiklerin adsorpsiyonundan daha fazladır. Yapı-

lan literatür araştırmasında asidik çözeltilerde altın üzerinde doymamış alifatik alkollerin elektrokimyasal oksidasyonu ile ilgili çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır (Celdran and Gonzalez – Velasco 1981, Pastor et al 1993).

Planlanan bu çalışmanın,

- Asidik çözeltilerde altın elektrotta doymamış bağ içeren alkol fonksiyonunun incelenmesi,
- Çeşitli sıcaklıklarda yapılan deneylerle aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi, farklı pH 'larda elde edilen akım-potansiyel eğrileriyle ilgili verilerin literatüre kazandırılması,
- Çeşitli potansiyel tarama hızlarında ve alkol derişimlerinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri yardımıyla Tafel eğimlerinin bulunması, son ürünlerin belirlenmesi ve reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmaya çalışılması,

gibi çeşitli yönlerden oldukça önemli olduğu açıktır.

Bu çalışmada, 1 N H₂SO₄ ortamında çeşitli derişimlerde krotil alkolün akım-potansiyel eğrilerine, potansiyel tarama hızının, sıcaklığın ve pH etkisinin dönüşümlü (siklik) voltametrik yöntemle incelenerek ürünlerin belirlenmesi ve reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması amaçlanmıştır. Ayrıca elektrotta asidik ortamda doymamış bir alkolün reaksiyon vererek oksitlenebileceğinin ispatlanması da düşünölmüştür.

2. TEORİK KISIM

2.1.1. Yakıt pilleri

Yakıt pilleri aktif maddelerle sürekli beslenebilen elektrokimyasal enerji üreteçleridir. Isıya dönüşüm ara basamağından geçmeksizin kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan dönüştürürler. Bir yakıtın pilde yükseltgenmesiyle elde edilen enerji yine aynı yakıtın turbojeneratörlerde kullanılmasıyla elde edilenden iki kat daha fazladır. Ancak yakıt pilleri, henüz genel bir kullanım için ekonomik değildir. Günümüzde sadece uzay araştırmaları gibi toplam maliyeti yüksek uygulamalarda kullanılmaktadır.

İki elektrottan oluşan yakıt pillerinde kullanılan yakıtlar arasında hidrojenin yanı sıra pek çok hidrokarbon, bir kaç küçük molekül kütleli alkol (örneğin metanol), hidrazin ve amonyak vardır. Bu yakıtlar anotta anodik olarak oksitlenirken, katotta oksijen redüklenir. Yakıt pilleri, temelde iki kritere göre, kullanılan elektrolit ve çalışma sıcaklığına göre sınıflandırılırlar. Eğer hücre 150°C 'ın altında çalışıyorsa düşük sıcaklık yakıt pili, 500°C 'ın üzerinde çalışıyorsa yüksek sıcaklık yakıt pili söz konusudur.

Bundan başka yakıtın doğasına (gaz veya sıvı) veya hücrenin yakıtla doğrudan beslenip beslenememesine göre de sınıflandırılabilirler. Yakıtın depo edilmesi elektrokimyasal sistemin içinde veya dışında yapılır. Eğer reaksiyon veren maddeler sistemin dışında depolanırsa, elektrolit yüzeyini yakıtla beslemek için gerekli boru düzeniği kullanılmalıdır. Bu durumda sistem açık bir sistemdir. Hücrenin yapılması sırasında reaksiyon veren maddelerin elektrot malzemesi olarak kullanılması veya elektrolit içine konulmasıyla kapalı sistem elde edilir. Böyle bir sistemin devamlı yakıtla beslenmemesi bir üstünlük olarak gözüke de reaksiyona

giren maddelerden birinin tükenmesi durumunda hücrenin ömrü de sona erer (Üneri 1979).

Yakıt pillerinde kullanılan elektrokatalizörün cinsi ve yapısı da önemlidir. Elektrokataliz üzerinde yapılan çalışmaların asıl amacı, elektrokimyasal reaksiyon hızının katalizörün elektronik yapısına bağlılığını aydınlatmaktır. Bu amaçla yapılan çalışmaların sayısı oldukça azdır ve pek çok yakıt için çeşitli katalizörler arasında bağıl katalitik aktiflikleri belirlenmiştir (Williams 1966).

Yakıt pillerinde güç/ağırlık veya güç/hacim değerleri kullanılan elektroda bağlıdır. Böyle yüksek bir oranı hücrede yürüten reaksiyonlar için etkin alanı büyük ve elektrolitik iletkenliği fazla olan elektrotlar sağlayabilir. Elektrot, reaktifleri uygun kuvvette adsorplayabilecek ve hücre reaksiyonunu yeter bir hızla yürütebilecek bir doğaya sahip olmalıdır. Bugüne kadar çalışmaların çoğu gözenekli elektrotlarla yapılmıştır. Bu tür elektrotlarla yapılan çalışmalardan kesin sonuçlar çıkarmak zordur, çünkü hız denetimi difüzyon ve direnç etkileriyle karışık bir hal almaktadır (Üneri 1979).

Yakıt pilleri için günümüzde en uygun elektrot malzemesi plâtindir. Ancak plâtinin yüksek fiyatı ve düşük denge akım yoğunluğu bir dezavantajdır. Yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılan maddelerin başında doymamış hidrokarbonlar gelir. Bunlar oldukça düşük sıcaklıklarda oksitlenebilirler. Doymuş hidrokarbonlar ise 80 – 150°C aralığında yükseltgenebilirler. Doymuş ve doymamış hidrokarbonların oksidasyon mekanizmaları ile ilgili kinetik veriler literatürden bulunabilir (Bockris and Reddy 1970).

Günümüzde en gelişmiş yakıt pili hidrojen-oksijen pilidir. Bunun

dışında metanol-hava ve hidrokarbon-hava pillerinde de önemli gelişmeler sağlanmıştır. Kimyasal yoldan oksitlenmesi zor ve hatta olanaksız olan pek çok organik maddenin elektrokimyasal oksidasyonu bugün başarıyla gerçekleştirilmektedir.

2.1.2. Yakıt pillerinde elektrot metalinin ve metal oksidinin rolü

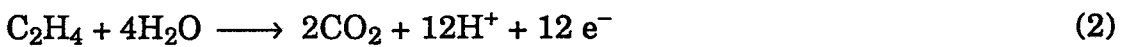
Pil içinde hidrokarbonların oksidasyonunu en uygun şekilde yapabilmek için oksidasyon mekanizmasını anlamak, özellikle de hız belirleyen basamağı saptamak gerekir. Mekanizma ve hız belirleyen basamak bilinirse hangi elektrot maddesinin uygun olduğuna karar verilebilir ve bu yolla daha ucuz ve reaksiyonun daha hızlı yürüdüğü elektrokatalizör bulunabilir.

Elektrokatalizörün ve metal oksidinin rolünü anlamak için etilen oksidasyonu üzerinde pek çok araştırma yapılmıştır.

Elektrolit içinde çözülmüş olan etilen, yüzeye difüzyonla gelir ve yüzeyde adsorplanır. 80°C 'in altındaki sıcaklıklarda etilen molekülleri disosiyasyonlanmamaktadır .



Geçen elektrik miktarı ve elektroliz ürünlerinin analiziyle



olduğu bulunmuştur. Burada etilen oksidasyonundan başka elektrot yüzeyine oksijen sağlayan bir başka reaksiyon daha olmalıdır. Bu reaksiyon suyun oksidasyonudur.



reaksiyonu olur. Daha sonra adsorbe edilen adsorbe OH ile çeşitli reaksiyonlar verir ve ara ürünler oluşur. Çeşitli reaksiyon basamakları yazılabilirse de bunlar tartışmalıdır; bu basamaklar hakkında kesin bir bilgiye ulaşmak bugünkü tekniklerle olanaksızdır. Ancak hız belirleyen basamağın hangisi olabileceği bulunabilir. Etilen oksidasyonunda hız belirleyen basamak suyun oksidasyonudur. Buna göre akım yoğunluğu şöyle yazılabilir.

$$i = \bar{k} (1 - \theta_{\text{C}_2\text{H}_4}) f(\text{pH}, \Delta\phi) \quad (4)$$

Metalin organik ve OH ile kaplanma miktarı arttıkça ve M – C ve M – O bağ kuvveti azaldıkça reaksiyon hızı artar. M – OH veya MO ile kaplanma kesri ise metalin çiftleşmemiş d elektronları sayısı ile artar. Gaz fazı çalışmaları ise oksidasyonun etilen adsorpsiyonundan çok az etkilendiğini göstermiştir. Etilenle kaplanma I – B Grubu metallerinde düşüktür. VIII. Grup metallerin bazılarında maksimumdur, d bandı boşluğu sayısı en büyük olan metal OH 'ı en fazla tutar, OH da etileni ittiğinden etilenle kaplanma kesri bu metalde düşüktür. VIII. Grup metalleri içinde OH radikali adsorplama enerjisi en düşük olan platindir ve çiftleşmemiş d elektronları sayısı en az olan metaldir (Çizelge 2.1). Böylece $\theta_{\text{Au}}^{\text{etilen}} < \theta_{\text{Pt}}^{\text{etilen}}$ olup, platinin etilenle adsorpsiyonu da maksimumdur.

Çizelge 2.1. Çeşitli soy metaller üzerinde oksijen adsorpsiyonu ve metalin d- bandı karakteri ile ilişkisi
(Bockris and Reddy 1970)

Metal	Kaplanma, $\mu\text{C cm}^{-2}$	Tek tabaka için hesaplanan oksijenle kaplanma, $\mu\text{C cm}^{-2}$	Oksijenle yüzey kaplanma kesri	Her metal atomu için çiftleşmemiş d elektronları sayısı
Palladyum	110	510	0,22	0,55 ($4d^{10}$)
Plâtin	135	500	0,27	0,6 ($5d^9 6s^1$)
Radyum	480	530	0,90	1,7 ($4d^8 5s^1$)
İridyum	440	525	0,84	1,7 ($5d^7 6s^2$)
Rutenyum	500	530	0,95	2,2 ($4d^7 5s^1$)
Altın	<15	—	<0,03	0 ($5d^{10} 6s^1$)

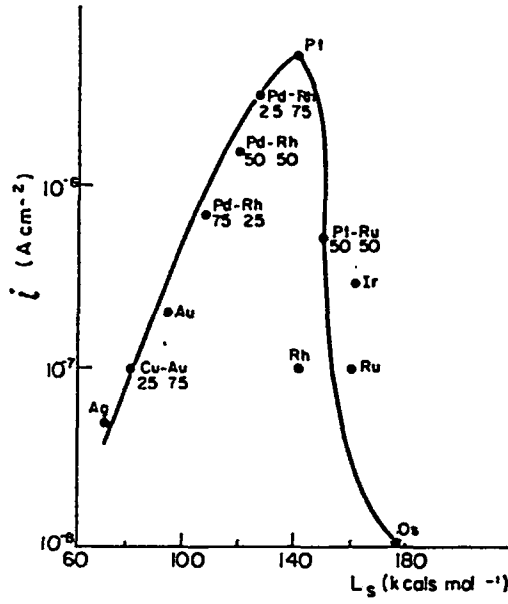
Etilen oksidasyon mekanizmasının açıklanmasında önemli olan bir diğer faktör sabit kaplanmada M – O ve M – C bağ kuvvetinin etkisidir. Bu, Pauling ifadesi yardımıyla metalin süblimasyon enerjisine bağlanabilir. Pauling ifadesi;

$$E_{M-A} = \frac{1}{2}(E_{M-M} + E_{A-A}) + 23,06 (X_M - X_A)^2 \quad (5)$$

şeklindedir. X elektronegatifliktir, A adsorbe türü göstermektedir. M – M bağ kuvveti arttıkça M – A bağ kuvveti de artar.

$$E_{M-M} = \frac{1}{6} L_S \quad (6)$$

Burada L_S metalin süblimasyon enerjisidir. Buna göre katalitik etkinin süblimasyon enerjisi ile değişeceği söylenebilir. Adsorpsiyonun hız belirleyen basamakta etkin olduğu etilen için L_S bağıntısı Şekil 2-1 de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Çeşitli metal ve alaşımlar üzerinde etileninin elektrokatalitik yükseltgenme hızı
(Bockris and Reddy 1970)

Düşük ve yüksek L_s değerlerinde etilen oksidasyonu yavaşken, reaksiyon ara bir bölgede hızlanır ve Pt elektrotta bir maksimumdan geçer. Yani, plâtime kadar artan kısımda organik maddenin adsorpsiyonu zayıf iken azalan kısımda adsorpsiyon kuvveti baskın hale gelmiştir. Önce düşük adsorpsiyon kuvveti nedeniyle reaktifler yüzeyden uzaklaştırılmaz, dolayısıyla reaksiyon yavaştır.

2.1.3. Yakıt pillerinde alkollerin yeri

Kimyasal yoldan yükseltgenmesi zor, hatta imkânsız olan birçok organik maddenin bugün elektrokimyasal yoldan oksidasyonu çok daha uygun koşullarda başarıyla gerçekleştirilmektedir. Elektrodun da bir cins elektrokatalizör olduğu düşünülerek kimyasal katalizle genel bir karşılaştırması yapılacak olursa Çizelge 2.2. 'de gösterilen değerler elde edilir.

Çizelge 2.2. Kimyasal ve elektrokimyasal katalizin karşılaştırılması
(Bockris and Reddy 1970)

	Kimyasal kataliz	Elektrokimyasal kataliz
Hızın bağlı olduğu değer	$e^{-\Delta G^*/RT}$	$e^{-\Delta G^*/RT} \cdot e^{-\alpha F\eta/RT}$
Potansiyele bağlılık	-	+
Sıcaklığa bağlılık	+	+
Uygun çalışma aralığı	100 – 200°C	10 – 200 °C
Aktiflenme enerjisi	10 – 100 k cal mol ⁻¹	< 40 k cal mol ⁻¹

Buna göre elektrokataliz, çalışma koşulları bakımından daima kimyasal katalizden üstündür. Bu da kimyasal yoldan yükseltgenemeyen veya zor yükseltgenebilen maddelerin elektrokimyasal bir sistemde kolaylıkla yükseltgenebilmesi demektir.

İşte bu nedenle bugün bir çok araştırmacı, bir yandan mevcut yakıtların oksidasyonunda verimi arttıracak daha uygun koşullar ararken bir yandan da yeni yakıtlar geliştirmeye çalışmaktadır. Amaç, istenilen hızda oksitlenebilen daha ucuz ve daha kolay üretilebilir yeni yakıtlar bulmaktır.

2.2. Elektrokimyasal Reaksiyonları İnceleme Yöntemleri

Elektrokimyasal reaksiyonlar metal-çözelti ara yüzeyinde cereyan ederler, bu nedenle de heterogen kimyasal reaksiyonlar gibi düşünülebi-

lirler. Ancak elektrokimyasal bir reaksiyonun hızı, sıcaklığın yanı sıra dıştan bir güç kaynağı yardımıyla hücreden geçen akımı veya elektrotlar arasındaki potansiyeli kontrol ederek değiştirebilir. Bu yolla elektrokimyasal reaksiyonlar için karakteristik olan β simetri faktörü (veya α transfer katsayısı), i_0 denge akım yoğunluğu ve ν stokiyometrik sayı bulunabilir ve bu parametreler yardımıyla reaksiyon mekanizması aydınlatılabilir.

Elektrokimyasal bir reaksiyonda hız, elektrokimyasal hız ve ara yüzeye ulaşan reaktantların hızı ile kontrol edilir. Reaktantlar yüzeye difüzyon, konveksiyon ve göç ile taşınabilirler. Aynı elektrolitin fazla miktarda ilavesiyle göç önlenemez. Konveksiyon gibi etkiler de çok önemli değildir. Asıl önemli olan difüzyondur.

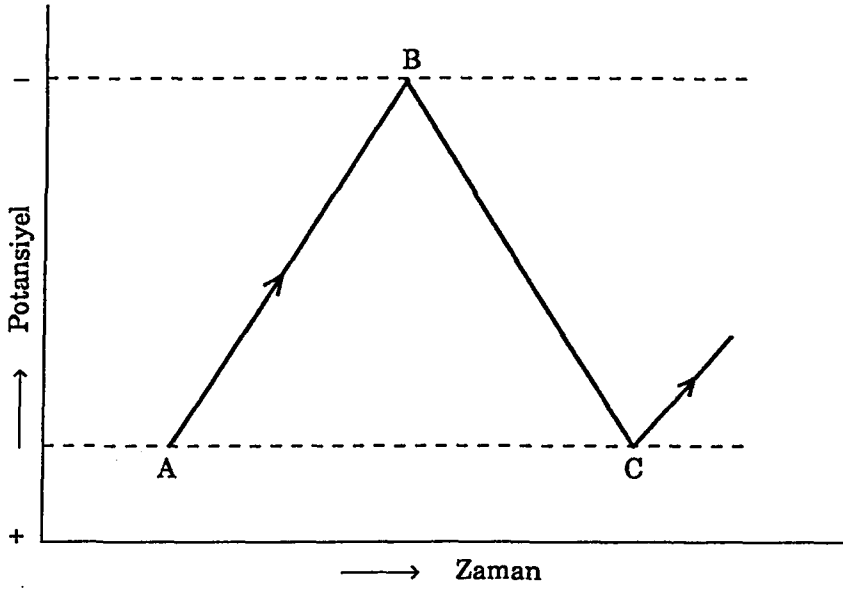
Ölçme yöntemleri kontrol edilen elektriksel değişkenlere bağlı olarak üçe ayrılır.

a) Potansiyostatik yöntem: Elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyel kontrol edilir. Akım zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir.

b) Galvanostatik yöntem: Hücreden geçen akım kontrol edilir. Potansiyel zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir.

c) Kulostatik yöntem: Hücreden geçen elektrik miktarı kontrol edilir. Potansiyel zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir.

Şekil 2.2. 'de görüldüğü gibi, bir elektrokimyasal hücreye, potansiyeli zamanla bir üçgenin iki kenarı boyunca değişen potansiyel dalgası uygulanarak akım kaydedilirse bu yöntemle üçgen tarama yöntemi denir. Bu yöntemle ilgili kinetik eşitlikler difüzyon kontrollü reaksiyonlar için (Delahay 1963) tarafından çıkarılmıştır.



Şekil 2.2. Potansiyel tarama yönteminde kullanılan potansiyel dalgası

Tarama potansiyelinin zamanla değişimi aşağıdaki bağıntıyla verilir.

$$E = E_i \pm vt \quad (7)$$

Burada, E_i başlangıç potansiyeli, v potansiyel tarama hızı, t ise zamandır. Potansiyel anodik yönde değişiyorsa (+) işareti, katodik yönde değişiyorsa (-) işareti kullanılır.

Alkoller, organik asitler ve hidrokarbonlar gibi organik yakıtların anodik oksidasyonu gibi uygulamalarda kullanılan potansiyel tarama yöntemi tarama hızına bağlı olarak iki gruba ayrılır (Srinivasan and Gilardi 1966).

a) Yavaş tarama yöntemi: Yarı kararlı hal yöntemidir. Tarama hızı $1 - 100 \text{ mVs}^{-1}$ arasında değiştirilir. Bu yöntemde potansiyel değiştirme hızının elektrot yüzeyinde kurulacak kinetiğin kararlı olmasına yete-

cek kadar uzun, fakat safsızlıkların elektrot yüzeyinde birikerek akım-potansiyel bağıntısına etkimesini önleyecek kadar kısa olduğu kabul edilir. Böyle ölçmelerin amacı akım-potansiyel bağıntısını elde etmek ve kararlı haldeki reaksiyon mekanizmasını çıkarmaktır. Bu yöntemle bulunan sonuçlar, geniş bir tarama hızı için karşılaştırılabilir ve kinetik parametreler tarama hızına bağlı kalmıyorsa doğru kabul edilebilir.

b) Hızlı tarama yöntemi: Tarama hızı $v > 100 \text{ Vs}^{-1}$ dir. Bir geçiş yöntemidir, galvanostatik geçiş yöntemiyle karşılaştırılabilen sonuçlar verir. Elektrot yüzeyinde adsorplanan madde derişiminin ve yük transfer reaksiyonunda yüzeyde oluşan ara ürünlerin belirlenmesinde kullanılır.

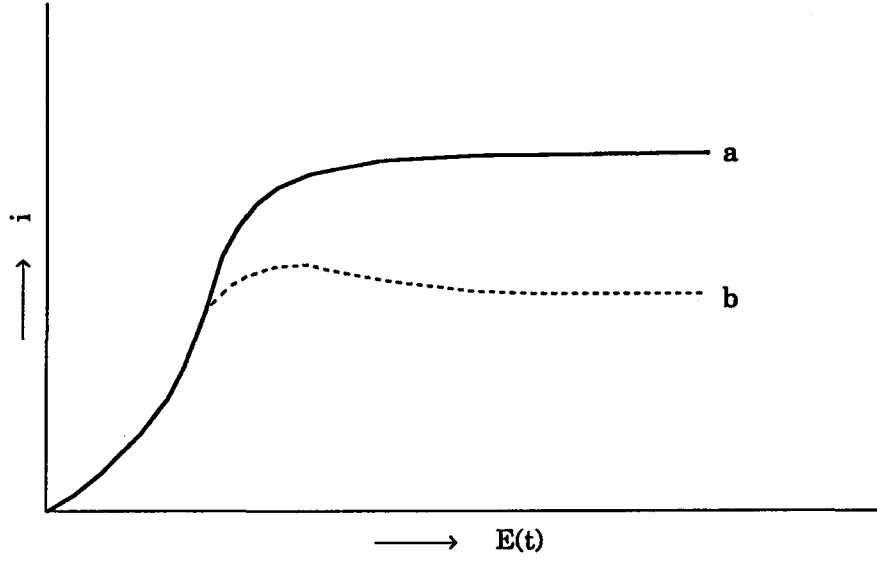
Yüzeyde adsorbe ürünlerin potansiyel tarama yöntemiyle incelenmesi ilk defa Will and Knorr (1960) tarafından yapılmıştır. Daha sonra Breiter (1963) bu yöntemi yakıt pillerindeki reaksiyonların kalitatif incelenmesinde kullanmıştır.

Elektrokimyasal reaksiyonları uyarma tekniği uyarma hızına bağlı olarak ayrıca iki gruba ayrılır.

1. Kararlı hal yöntemleri
2. Geçişim yöntemleri

2.2.1. Kararlı hal yöntemleri

Potansiyel çok yavaş değiştirilirse, kararlı haldeki potansiyostatik yöntemle çalışma koşulu elde edilmiş olur (Şekil 2.3.). Bu halde Nernst difüzyon tabakası ve sınır akımı meydana gelir (Şekil 2.3a.). Potansiyel sabit tutularak akım zamanın fonksiyonu olarak kaydedilirse, akım zamanın karekökü ile ters orantılı olarak değişir (Şekil 2.3b.).



Şekil 2.3. Kararlı halde potansiyel tarama yöntemiyle elde edilen a – (i – E), b – (i – t) eğrileri

2.2.2. Geçişim yöntemi ile incelenen reaksiyonlar

Difüzyonla kontrol edilen olayları incelemek için en uygun yöntem geçişim yöntemleridir. Bunun nedeni, arayüzeydeki elektrokimyasal reaksiyon sırasında çözeltideki reaktant derişimindeki değişiminin yavaş olmasıdır. Çözeltideki redox çiftlerine bağlı olarak aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\frac{i}{A} = i_0 \left[\frac{C_O^S}{C_O^b} \exp(-\alpha f \eta) - \frac{C_R^S}{C_R^b} \exp(1 - \alpha) f \eta \right] \quad (8)$$

Burada, i toplam akımı, A elektrot alanını, i_0 denge akım yoğunluğunu göstermektedir. C_O^S ve C_R^S yüzeyde O ve R 'nin derişimleri, C_O^b ve C_R^b ise O ve R nin çözeltideki derişimleridir. α transfer katsayısını, f ise bir sabittir ($f = \frac{F}{RT}$). η aşırı gerilimi gösterir. Olay katodik yönde ise

$i_0 \frac{C_R^S}{C_R^b} \exp [(1 - \alpha) f \eta]$ terimi ihmal edilerek eşitlik

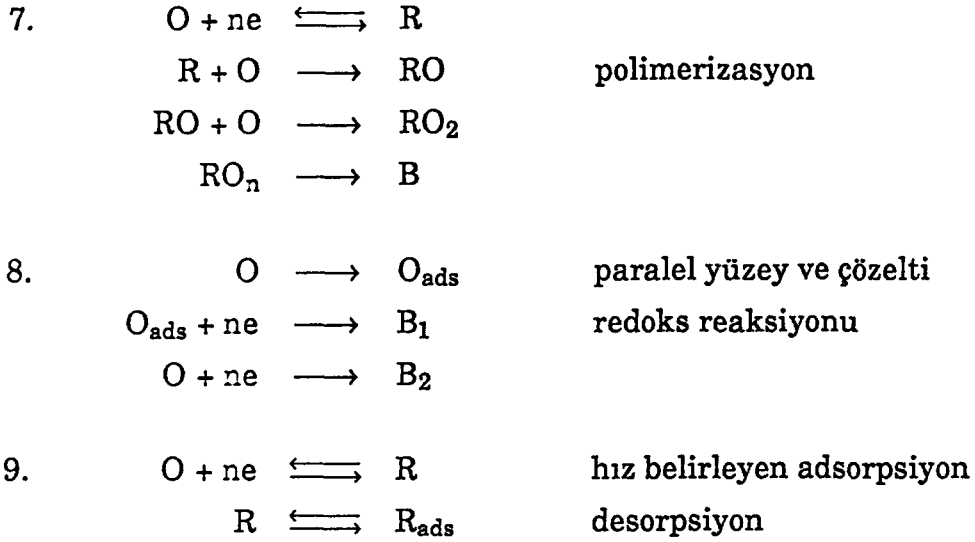
$$\frac{i}{A} = i_0 \left[\frac{C_O^S}{C_O^b} \exp(-\alpha f \eta) \right]; \text{ anodik yönde ise } i_0 \frac{C_O^S}{C_O^b} \exp(-\alpha f \eta) \text{ terimi}$$

ihmal edilerek $\frac{i}{A} = i_0 \left[\frac{C_R^S}{C_R^b} \exp(1 - \alpha) f \eta \right]$ şeklini alır. Ancak C_O^S ve C_R^b

yı ölçmede ayrı bir yöntem yoktur ve teorik hesaplar ancak deneysel sonuçlar yardımıyla yapılabilir. Herhangi bir geçişim için C_O^S , C_R^S uygun sınırlar ve başlangıç koşullarında Ficks difüzyon kanunlarından hesaplanmıştır (Nicholson and Shain 1964).

Geçişim yöntemleri ile incelenen reaksiyon sistemleri şunlardır.

1. $O + ne \rightleftharpoons R$ elektron transfer
2. $Y \rightleftharpoons O$ kimyasal reaksiyon başlaması ve
 $O + ne \rightleftharpoons R$ elektron transferi
3. $O + ne \rightleftharpoons R$ katalitik reaksiyon
 $R \rightleftharpoons O + B$
4. $O + ne \rightleftharpoons R(E)$ E.C. reaksiyonu
 $R \rightleftharpoons B(C)$
5. $O + ne \rightleftharpoons R(E)$ E.C.E. reaksiyonu
 $R \rightleftharpoons P(C)$
 $P + n_2e \rightleftharpoons B(E)$
6. $O + ne \rightleftharpoons R$ dimerizasyon
 $R + R \longrightarrow R_2$



Bütün bu reaksiyonlar için başlangıç ve sınır koşullarında dönüşümlü (siklik) voltametrik yöntem için Fick eşitlikleri çözülmüş (Nicholson and Shain 1964), ψ akım fonksiyonu şöyle tanımlanmıştır.

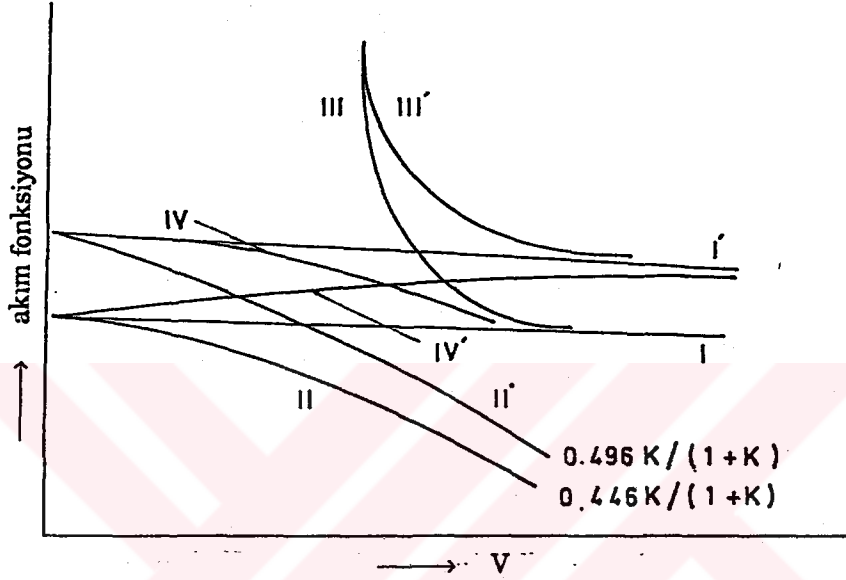
$$\psi = \frac{i}{nFAD^{1/2} C^\circ \left(\frac{nFv}{RT} \right)^{1/2}} \quad (9)$$

Burada i akım, n transfer edilen elektron sayısı, F Faraday sabiti, D difüzyon katsayısı, C° ise derişimdir. R evrensel gaz sabitini, T ise mutlak sıcaklığı göstermektedir.

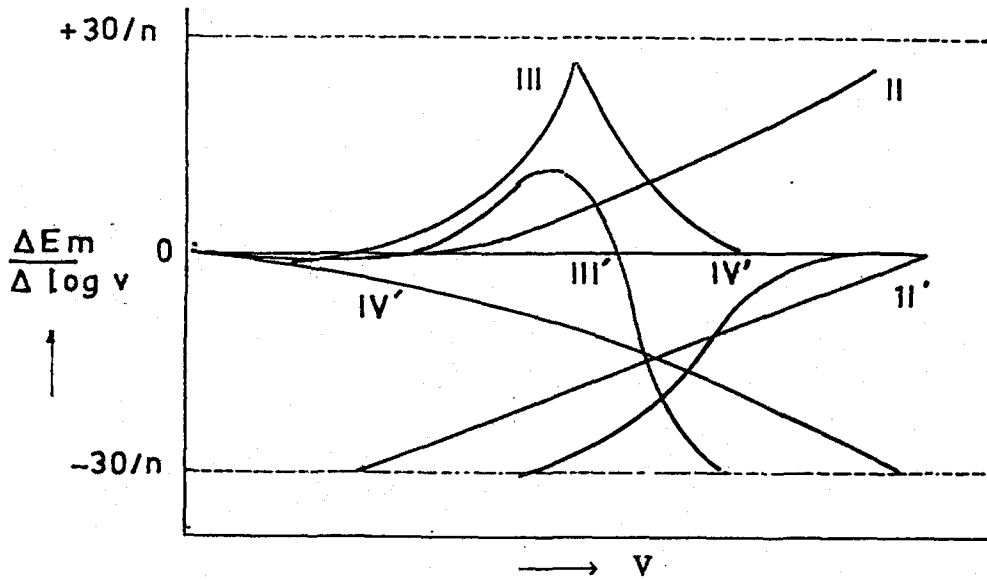
Geçişim yöntemiyle incelenen reaksiyonların en yaygın olarak kullanılan şekli tek ve dönüşümlü çizgisel potansiyel tarama yöntemidir. Bu yöntemde iki potansiyel aralığında potansiyel sabit bir hızla ya bir defa veya dönüşümlü olarak ard arda uygulanır. Bu tür bir inceleme ile elektrot reaksiyonu kalitatif veya yarı kalitatif bir şekilde aydınlatılabilir. Elde edilen eğriler yardımıyla olayın reversibl olup olmadığı, ard arda basamakların bulunup bulunmadığı, arada elektroaktif ürünlerin olup olmadığı anlaşılabilir. Bu yöntem, kompleks organik reaksiyonların araştırılmasında, çeşitli anyon adsorpsiyonlarının incelenmesinde, oksit oluşumunun aydınlatılmasında ve bir metal üzerinde biriken yabancı metal atom taba-

kalarının (adatom) incelenmesinde önemlidir (Yeager and Salkind 1972).

Akımın potansiyele ve tarama hızına bağlılığı lineer difüzyon koşullarında düzlem ve silindirik elektrotlarda yukarıda verdiğimiz reaksiyonlar için incelenmiştir (Şekil 2.4a., 2.4b.).



Şekil 2.4a. Çeşitli reaksiyon sistemleri için i 'nin v ile değişimi



Şekil 2.4b. Potansiyeldeki kayma hızının tarama hızı ile değişimi

$O + ne \rightleftharpoons R$ tipinde basit reversibl bir reaksiyon için (Randles 1948, Nicholson and Shain 1964),

$$i_f = i_p + s \quad (10)$$

yazılabilir. Burada s küresel elektrot için düzeltme faktörü, i_p ise düzlem elektrot için akımdır.

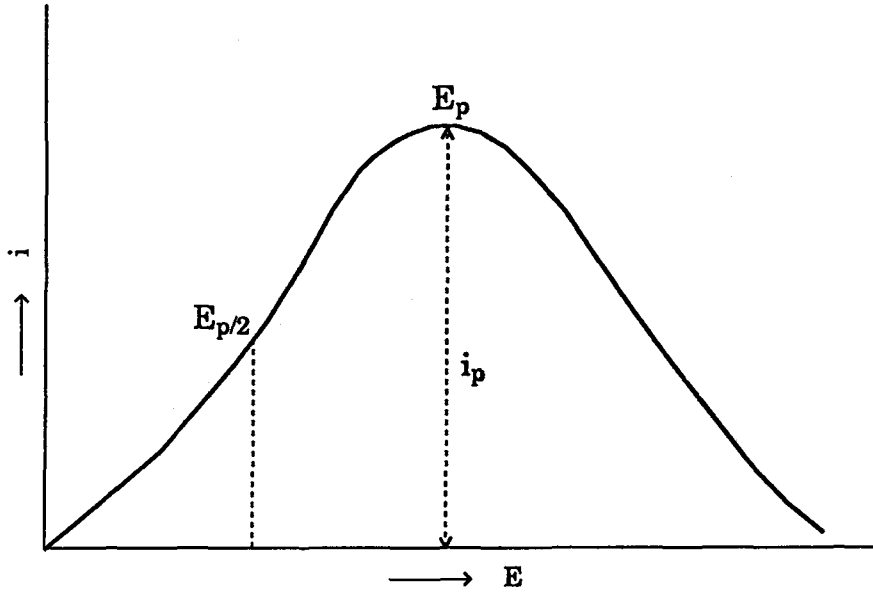
$$i_p = \frac{(nF)^{3/2} C_0^0 (v D_0)^{1/2} \psi}{(RT)^{1/2}} \quad (11)$$

Burada n redoks reaksiyonundaki elektron sayısı, C_0^0 oksidanın çözelti içindeki derişimi, v tarama hızı, D_0 oksidanın difüzyon katsayısıdır. ψ (9) eşitliğindeki akım fonksiyonu olup, potansiyele bağlıdır. Değerinin hesaplanmasında kullanılan ifade karmaşık ve zordur. Bu nedenle değerleri literatürde hesaplanmış ve tablolar halinde verilmiştir (Nicholson and Shain 1964).

Küresel elektrot için s düzeltme faktörü şu ifadeyle verilir (Nicholson 1954).

$$s = \frac{n F C_0^0 D_0 \psi_s}{a_s} \quad (12)$$

ψ_s bir düzeltme katsayısı olup, a_s elektrot yarıçapını göstermektedir. Uygun yarıçaplı bir tel elektrot için s düzeltme faktörü ihmal edilerek (11) eşitliği kullanılabilir. Şekil 2.5. difüzyon kontrollü basit bir reaksiyon için akım-potansiyel eğrisini göstermektedir.



Şekil 2.5. Potansiyel tarama yöntemiyle elde edilen $i - E$ eğrisi

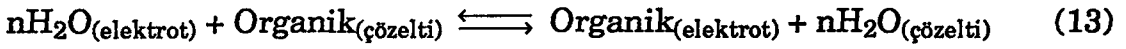
Bir reaksiyon dönüşümlü çizgisel tarama yöntemiyle incelenirken v ile $i_p/v^{1/2}$ değerlerinin değişimi incelenir. $[v; (i_p/v^{1/2})]$ fonksiyonu verilen eğriler ile karşılaştırılır (Bkz. Şekil 2.4.a., b). Elektrotta hangi mekanizmanın cereyan ettiğine karar verilir.

2.3. Organik Maddelerin Elektrokimyasal Oksidasyonu

Organik maddelerin farklı elektroliz koşullarındaki davranışlarını belirlemek için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bunlar arasında en çok incelenen maddeler kinonlar ve hidrokinonlar, nitro bileşikleri, aldehytler ve ketonlar ile organik doymamış bileşiklerdir. Yakıt pillerindeki büyük önemi nedeniyle metanole geniş ölçüde yer verilmiştir (Breiter 1963, Oxley et al 1964, Bagotsky and Vassilev 1967, Sobkowski and Cinak 1971, Hernan et al 1987). Karbinoller ve asitler de çalışılan maddeler arasında sayılabilir. Bu çalışmalarda daha çok basit organik bileşikler incelenmiştir.

Organik maddelerin elektrokimyasal oksidasyonunda yük aktarım basamağı kadar adsorpsiyon olayı ve bu olayın şiddeti de önemlidir. Oksidasyon mekanizmasında bu basamak bir kimyasal basamakmış gibi gözönüne alınmalıdır.

Bir elektriksel ara yüzeyin potansiyelinde etkin büyüklüklerden biri de dipol potansiyelidir, elektrot yüzeyini dolduran su molekülleri bu potansiyele neden olurlar. Çözeltide bulunan organik maddeler su molekülleriyle yer değiştirirler. Bu yer değiştirme olayı basitçe;



reaksiyonuyla verilebilir. Yani, bir organik moleküle yer açmak için n tane su molekülü elektrodu terkeder. Bu reaksiyon için kütle etkisi yasasından aşağıdaki bağıntı yazılabilir (Bockris and Reddy 1970).

$$\frac{\theta}{1 - \theta_{\text{org}}} = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{su}}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{org}}^0 - n \langle \Delta G_{\text{su}}^0 \rangle}{RT}\right) \quad (14)$$

Burada θ_{org} , elektrodun organik moleküllerle kaplanmış yüzey kesri, $1 - \theta_{\text{org}}$, çıplak elektrot yüzeyi, C_{org} ve C_{su} sırayla organik madde ve su derişimleri, ΔG^0 ($\Delta G^0 = \Delta G_{\text{org}}^0 - n \langle \Delta G_{\text{su}}^0 \rangle$) ise adsorpsiyon için toplam standart serbest entalpi değişimidir. θ_{org} değeri ve adsorpsiyon bağ kuvveti elektrot yüküne bağlıdır. Bu bağlılık tamamen $\langle \Delta G_{\text{su}}^0 \rangle$ terimi içindedir. Elektrot yüküyle θ değişimini veren teori veya deneysel eğriye bakılırsa maksimum adsorpsiyonun elektrot sıfır yüklükten veya sıfır yüke çok yakinken gerçekleştiği görülür (Bockris and Reddy 1970). Bir elektrodun yüklenmesiyle yüzeyde tutunmuş su molekülleri yükün işaretine göre belirli bir doğrultuda daha tercihli yönelecekler ve dolayısıyla bunların yüzeyden koparılması da zorlaşacaktır. Tercihli yönlenme ise elektro-

dun sıfır yüklü olduğu halde en azdır. O halde maksimum organik adsorpsiyon sıfır yük potansiyelinde gerçekleşir diyebiliriz (Dahms and Green 1963, Czerwinski and Sobkowski (1980). Ancak bu, nötral veya etkin bir fonksiyonel grup içermeyen organik moleküller için doğrudur. Bunun yanı sıra organik adsorpsiyon elektrot materyalinin doğasına da bağlıdır. Örneğin Breiter (1963) perklorik asit çözeltilerinde 10^{-3} M – 1 M derişiminde metanolün oksidasyonunu 30 mVs^{-1} 'lik bir potansiyel tarama hızıyla platin, iridyum, rodyum ve altın elektrotlarda incelemiştir. Bu çalışmaya göre metanol altın yüzeyinde adsorbe olmaz.

Adsorpsiyonda elektrot metalinin doğasının etkisini yansıtan bir başka çalışma da Parpot ve arkadaşları (1993) tarafından yapılmıştır. bu araştırmacılar 0,1 M NaOH çözeltisinde 25°C sıcaklık ve $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ 'lik potansiyel tarama hızında sakkarozun elektrokimyasal özelliklerini altın, plâtin, rodyum ve palladyum elektrotlarla incelemiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre sakkaroz rodyum ve palladyum elektrotlarda çok az oksitlenmekte, oksidasyon akımları plâtinde artmakta, altında ise plâtininkinden on kat daha büyük bir akım geçmektedir.

Plâtin elektrodun aksine altın elektrotta alifatik bileşikler çok az adsorplanırken aromatik bileşikler kolayca adsorplanırlar (Dahms and Green 1963, Niki and Shirato 1973, Czerwinski and Sobkowski 1980, Burke and Cunnane 1986).

Frumkin ve arkadaşları (1974) organik adsorpsiyonu basit difatik alkoller için incelemişler ve metalin iş fonksiyonuyla bağıntılı olduğunu göstermişlerdir. Trasatti (1978) aynı bir elektrot için maksimum organik adsorpsiyonun bağlı olduğu kriterleri incelemiştir. Trasatti organik maddenin maksimum adsorpsiyon gösterdiği yük (q_{max}) ile çözücünün minimum adsorpsiyon enerjisi ve çözelti dipollerinin net sıfır yönlenme gös-

terdiği yük (q_{min}) arasındaki bağıntayı incelemiş ve q_{max} değerinin adsorbe molekülün polarlığına ve polarize olabilirliğine bağlı olduğunu göstermiştir. Buna göre yüklü olan veya belirli bir polarlık gösteren organik molekül sıfır yük potansiyelinde maksimum adsorbe olmaz. Trasatti (1978) bunu doğrulamiş ve bugüne kadar çalışılmış olan ve nötral olarak bilinen bütün organik maddelerin sıfır yük potansiyelinden uzak potansiyellerde maksimum adsorbe olduğunu göstermiştir.

Adsorpsiyon, organik bileşiklerin anodik oksidasyon kinetiğinde çok önemli bir basamak olmasına rağmen yalnızca bunun açıklanması yeterli değildir. Çünkü katı elektrotlarda organik maddelerin anodik oksidasyonları sırasında yürüyen olaylar oldukça karışıktır. Birbirine bağlı, ard arda ve paralel reaksiyonlar vardır. Oluşan ara ürünlerin adsorpsiyonunun etkisiyle birlikte yabancı iyonlar da spesifik yüzey özellikleri gösterebilirler. Bir organik bileşiğin elektrooksidasyon ve redüksiyonu, reaksiyon ürünlerinin verimi, çeşitli faktörler tarafından belirlenen (potansiyel, sıcaklık, yüzeyin H_{ads} ve OH_{ads} ile kaplanma miktarı, ara organik partiküller gibi) her bir basamağın hızları arasındaki orana bağlıdır (Johnson et al 1967, Raicheva et al 1974, Johnson et al 1974, Raicheva et al 1981, Lamy 1984).

Elektrot yüzeyinde kemisorbe bileşiğinin birikme miktarı, bu bileşiğin oluşma ve sonraki değişmelerinin hızına bağlıdır. Örneğin özeltiden Pt elektrot yüzeyine metanol kemisorpsiyonu, metanol molekülünün dehidrejenasyonu ile ilgilidir. Bu dehidrejenasyon sırasında $C_{xxx} - OH$ partikülü kemisorbe olur (Bagotsky and Vassilev 1967).



oluşan adsorbe hidrojen anodik polarizasyon sırasında asitli özellilerde;



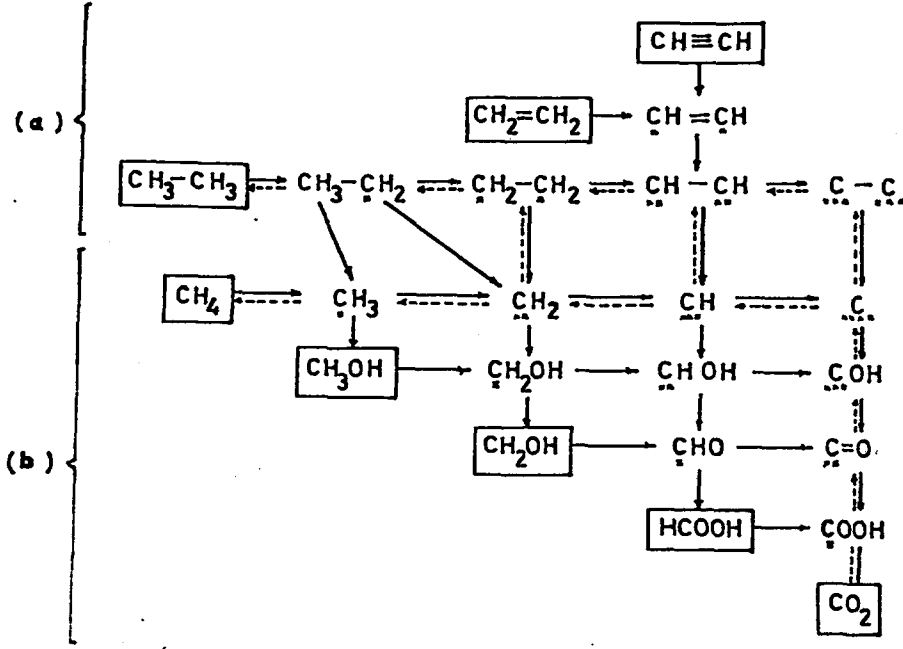
bazlı çözeltilerde;



reaksiyonlarıyla hız belirler. ^{14}C izotopu (etiketli tanecik) kullanılarak da metanol adsorpsiyonunun (15) reaksiyonuyla yürüdüğü doğrulanmıştır. Bundan başka pek çok organik bileşiklerin plâtindeki adsorpsiyonunda dehidrojenasyon olayı gözlenmiştir. Örneğin formaldehit ve formik asit için $\overset{\times}{C}OOH$, $\overset{\times}{C}O$ ve $\overset{\times}{C}OH$ partikülleri oluşur. Uzun zincirli organik bileşiklerde C – C bağı ayrılır (Kalcheva et al 1975). Bu kemisorbe partiküller arasında veya kemisorbe partikül ile hidrojen atomları veya OH_{ads} ile yeni kemisorbe bileşikler ve desorbe olabilen kararlı organik bileşikler oluşturmak üzere reaksiyon yürür. Şekil 2.6. da gösterilen bileşikler bu kabule dayanır.

Şemada soldan sağa doğru kemisorbe partikülün dehidrojenasyonu, geriye doğru hidrojenasyonu, yukarıdan aşağıya doğru OH_{ads} ile yürüyen oksidasyon, aşağıdan yukarıya doğru ise redüksiyon gösterilmiştir. Redüksiyon doğrultusunda reaksiyonun yürüyebildiği, metanol varlığında $80^\circ C$ üzerinde $\overset{\times}{C} - OH$ radikalleri bulunan plâtinlenmiş plâtin ile gaz fazında metan elde edilmesiyle kanıtlanmıştır.

Aynı şekilde aşırı hidrojenle kaplı elektrotta CO_2 redüksiyonu gerçekleştirilmiştir. Şemada gösterilen oksidasyonun hangi doğrultuda yürüyeceği, bir önceki ve sonraki basamağın hız sabitine, potansiyeline, sıcaklığına, pH 'a ve OH_{ads} ile kaplanma miktarına bağlıdır.



Şekil 2.6. Basit organik bileşiklerin elektrooksidasyon ve redüksiyon şeması

Şekil 2.6. 'de basit organik bileşikler için verilen şemanın birçok organik bileşiğin oksidasyonuna uyduğu söylenebilir. Örneğin metanol yerine etanol, metan yerine etan için oksidasyon aynı yolu izler, ancak bunlarda bir ara bileşik eksiktir.

Sokolova (1975) alkol oksidasyonuna karbon zincir uzunluğunun, zincirlerde dallanmanın, doymamışlığın, primer, sekonder ve tersiyer halin ve birden fazla OH grubunun etkisini incelemiş, bunlar arasında en etkin yapısal özelliğin α karbonundaki hidrojen sayısı olduğunu bulmuştur. Oksidasyon kinetiği için plâtinde üç bölge önerilmiştir.

1. Hidrojen bölgesindeki olaylar

Bu bölgede organik molekülden elektroda doğru elektron geçişi olur.



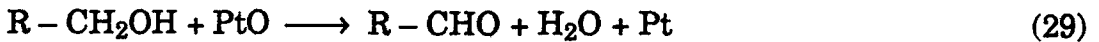
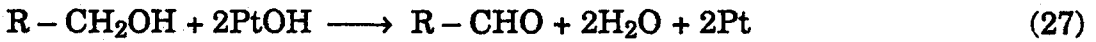
2. Çift tabaka bölgesinde olaylar

Bu bölgede organik moleküller katalitik olarak dehidrojenasyona uğrar ve parçalanma ürünleriyle birlikte elektroksidasyon gerçekleşir.



3. Oksijen bölgesinde olaylar

Bu bölgede organik molekül adsorbe olmuş OH radikalleri veya kemisorbe oksijenle yükseltgenir.



Burada yazılan reaksiyonlar primer alkoller içindir. Sekonder ve tersiyer alkollerde reaksiyonlar bir basamak eksik yürür. Olay α - karbondaki hidrojen sayısına bağlıdır. Metanolde ayrılacak üç hidrojen varken tersiyer alkollerde hiç yoktur. Bu nedenle tersiyer alkoller plâtin üzerinde reaksiyon vermezler, yani elektroinaktiftirler. Her bölgedeki reaksiyon hızı metanolde en yüksektir ve olaylar tersiyer hale kadar sırayla yavaşlar.

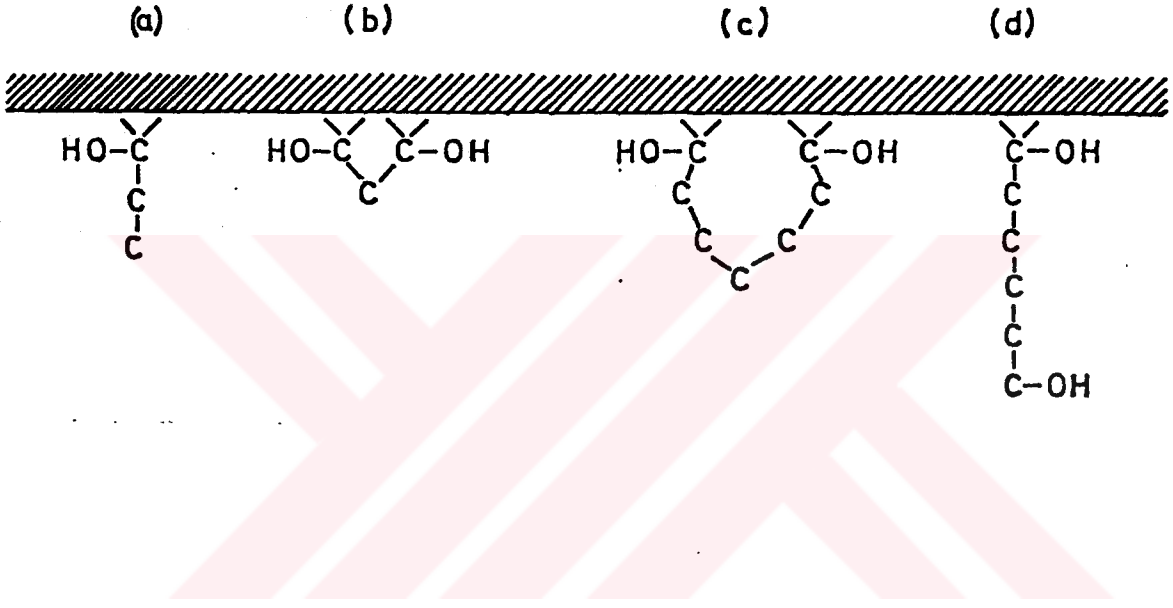
Bir alkolün veya alkol radikalinin kimyasal oksidasyonu için elektrodun oksijenle kaplanmış olması şarttır. Kimyasal reaksiyon yüzeyin bir miktar oksijenle kaplanmasından sonra gerçekleşir. Oksijen kaplanmasından sonra gerçekleşen alkol molekülünün kimyasal oksidasyonu bu bölgedeki olaylarda hız belirleyicidir.

Alkol oksidasyonuna karıştırmanın, potansiyel tarama hızının ve derişimin etkisi vardır. Düşük derişimlerde ve yüksek tarama hızlarında her bölgedeki olayın şiddeti azalır. Yüksek derişim ve düşük tarama hızlarında ise durum tersinedir. Bunun nedeni reaksiyonların yürüyebilmesi için yeterli beslenme ve zamanın olmasıdır.

Birden fazla OH grubu içeren alkollerde temelde önemli bir fark olmadığı halde, bir değerli alkollere göre bazı değişiklikler de vardır. Örneğin sekonder alkollerde hidrojen bölgesindeki karakteristik tepeler bir değerlilerden daha basıktır. Sekonder alkoller çift tabaka bölgesindeki olaylarda gerek ileri ve gerekse geri akışta daha hızlı oksitlenir. Oksijen bölgesinde de kimyasal oksidasyon bir değerli alkollerinkine göre daha negatif potansiyellerde başlar.

Bu farklılıkların nedeni, her iki cins alkolün etkin derişimleri arasındaki farktır. İki değerli alkollerin bir değerli analoglarına göre etkin derişimleri analitik derişimlerinden yüksektir. Bu etkinlik iki değerli al-

kollerin disosiyatif adsorpsiyonunda ortaya çıkan hidrojenlerden olabilir. İki α karbonu içeren bir primer alkolde dört oksitlenebilir hidrojen var demektir, α karbon atomunun parçalanıp alkol radikali ve hidrojen vermesi teorik olarak Şekil 2.7. 'deki gibi düşünülebilir (Sokolova 1979).



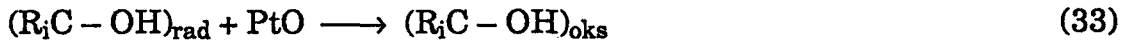
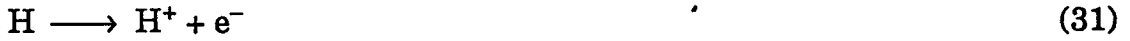
Şekil 2.7. 1 ve 2 değerli alkollerin disosiyatif adsorpsiyonundaki ayrıcalık

(a) ve (b) şemaları sistemin aydınlatılması açısından uygundur. Yani küçük molekülü iki değerli alkollerde disosiyatif adsorpsiyon (b) şemasına göre yürür. Elbette bu cins adsorpsiyona zincir uzunluğunun etkisi vardır. Uzun molekülü alkollerde hidrojen ayrılması sterik engel yüzünden zordur. Bu nedenle adsorpsiyon uzun molekülü alkollerde (c) şemasına göre değil (d) şemasına göre yürür. (b) şemasına göre adsorpsiyon

demek, yüzeyde daha az sayıda alkol molekülü bulunacak ama daha çok hidrojen ayrılacak demektir. Bu da çift tabaka bölgesindeki olayın hızlanması oksijen alanındaki ise yavaşlamasını açıklar. Artan molekül uzunluğu ile ortadan kalkan bu farklılık ise (d) şeması ile açıklanmış olur. Sekonder alkollerin davranışı da bu görüşü doğrulayacak yöndedir. Sekonder alkollerde zincir uzunluğu farkın azalması bakımından daha etkindir. Çünkü sekonder alkollerde primer alkollere göre OH grupları birbirine daha yakındır. Bu da (b) şemasından (d) şemasına geçişin gecikmesi demektir. Sonuç olarak şunlar söylenebilir.

1. İki değerli alkollerin davranışı bir değerli analoglarına göre temelde aynı olmasına karşın α karbon atomu ve dolayısıyla ayrılabilir hidrojen sayısındaki artış nedeniyle önemli sayılabilecek farklar gösterirler.

2. Genelde istisnasız bütün alkollerin şu mekanizmayı temel aldığı söylenebilir (Sokolova 1979).



Potansiyel geri akışında anodik oksidasyon, yalnız alkol molekülünden hidrojen ayrılması ile mümkündür. Ancak sözü edilen bu ayrılma yalnız α karbonuna bağlı hidrojenlere özgüdür. Bu durum tersiyer alkollerin elektroinaktifliğini açıklar.

Sokolova (1979) ya göre hidrojen ayrılması iki şekilde olabilir.

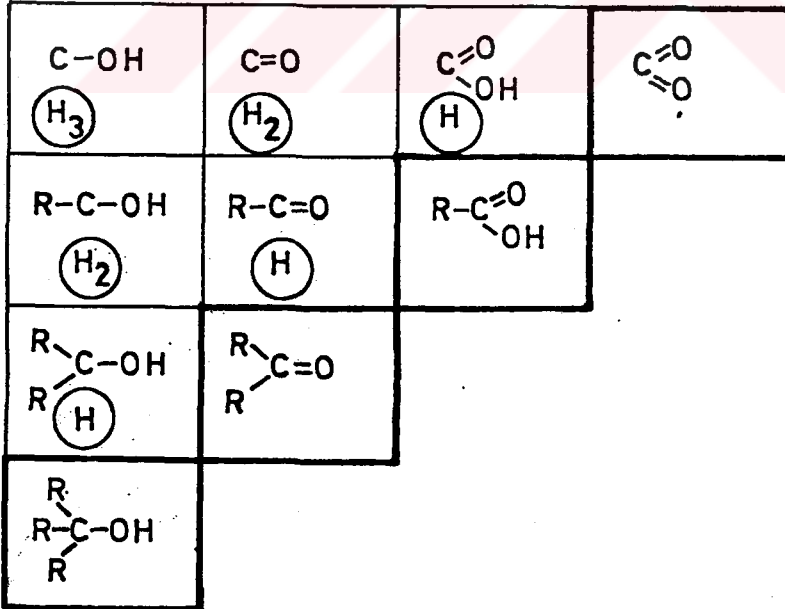
a) Kaplanmamış elektrotta: Yani elektrot alkol radikali ve oksijen tarafından bloke edilmemişse. Bu durumda olayda gerekli enerji hidroje-

nin adsorpsiyon enerjisidir.

b) Oksijenle kaplanmış bir elektrotta: Bu durumda da gerekli enerji, suyun oluşum enerjisidir. Su, alkolün hidrojeni ve elektrot yüzeyindeki oksijenden oluşur.

Elektrokimyasal geçiş reaksiyonları; çift tabaka bölgesinde hidrojenin yüklenmesi ve alkol radikalinin elektrokimyasal veya kimyasal oksidasyonundan ibarettir. Yalnız metanolde oluşan radikal çift tabaka bölgesinde oksitlenir.

Alkollerin farklı karakteristik davranışları α karbonundaki hidrojen sayısı ile değişir. Zincir uzunluğu, dallanma, halka vb. gibi özellikler daha az önemlidir. Farklı alkollerin oksidasyon ürünleri Şekil 2.8. 'de görülmektedir. Koyu kare içine alınmış ürünler elektrokimyasal olarak inaktiftirler (Sokolova 1975).



Şekil 2.8. Karbon atomundaki hidrojen sayısına göre alkol oksidasyonunun yürüyüşü

2.4. Çeşitli Alkoller ve Altın Elektrotla Yapılan Çalışmalar ile İlgili Kaynak Araştırmaları

Altın; soy metaller içinde çift tabaka bölgesinin en geniş olması ve $5d^{10}6s^1$ şeklindeki elektronik konfigürasyonu nedeniyle, elektrokatalitik etkinliği ve üzerindeki organik madde adsorpsiyonunun incelenmesi oldukça ilginç olan bir metaldir. Ayrıca altın, soy metaller içinde en az hidrojen adsorplayandır (Bauman and Shain 1957, Orellana et al 1979, Burke and O'Leary 1988).

Altın elektrotla alkollerin oksidasyon mekanizmasının incelenmesi son 15 – 20 yıldır pek çok çalışmanın konusu olmuştur. Örneğin Beltowska – Brzezinska and Vielstich (1977) bazik ortamda kinetiksel izotopi etkisi yardımıyla, altında alkol ve detöro alkollerin oksidasyon hızlarını karşılaştırarak hız belirleyen basamağı bulmuştur.

Bir diğer çalışmasında Beltowska – Brzezinska (1979) altında çeşitli alkollerin oksidasyonunu bazik ortamda inceliyerek elektrooksidasyon mekanizmasını aydınlatmıştır. 1 M KOH çözeltisinde benzil alkol, propanol-2, propanol-1 ve bütanol-2 ile dönüşümlü voltametrik yöntemle akım – potansiyel eğrilerinin elde edildiği bu çalışmada alkol derişimi, potansiyel tarama hızı, zincir uzunluğu, halkalı yapı gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Alkol oksidasyonunun derişime bağlı olduğu ve pik potansiyelinin de alkolün yapısıyla değiştiği gösterilmiştir. Beltowska – Brzezinska (1979) çalışmasında primer alkollerdeki oksidasyon akımlarının karbon sayısına ve α - karbonuna bağlı türlerin cinsine göre değiştiğini, sekonder alkollerden geçen akımın primer alkollerden daha fazla olduğunu, zincir uzunluğu arttıkça alkol reaktivitesinin arttığını ve halkalı alkollerin daha kolay oksitlendiğini deneysel bulgularla ispatlamıştır.

Primer alkollerde α - karbonuna bağlı hidrojene bir alkil grubunun katılmasıyla (sekonder alkol oluşur) C – H bağ enerjisi düşmekte, dolayısıyla sekonder alkollerde α - karbonundan hidrojen ayrılması kolaylaşarak oksidasyon hızlı olmaktadır. Bu çalışmada, incelenen alkollerin oksidasyon hızının hem α - karbonundaki C – H bağ enerjisine, hem de alkolün adsorpsiyon enerjisine bağlı olduğu gösterilmiştir. C – H bağ enerjisi homolog bir sıra ile C – zincir uzunluğu arttıkça azalmakta, adsorpsiyon enerjisi ise artmaktadır, bu şekilde hidrojen çıkışı da kolaylaşır. Halkalı yapılar, özellikle rezonans etkilerden dolayı daha kolay oksitlenirler. Beltowska – Brzezinska (1979) Au ve Pt için elde ettiği akım – potansiyel eğrilerini karşılaştırarak alkolün oksidasyonuna metalin cinsinin etkisini incelemiş, C sayısı arttıkça altında oksidasyon akımının arttığı, plâtinde ise azaldığını gözlemiş ve bu farklılığı her iki metalin katalitik özelliğiyle açıklamıştır. Araştırıcı incelediği alkollerle elde ettiği akım – potansiyel eğrilerinden alkollerin oksit tabakasındaki bozunma etkinliği sırasını şöyle vermiştir.

Hekzanol-1 > Propanol-1 > Bütanol-2 > Propanol-2 >

Bütanol-1 > Metanol

Bu çalışmaya göre oksijenle kaplı altın yüzeyinde bir çok paralel reaksiyon yürüyebilir. Bunlar;

1. Yüzeyinde oksijen ile alkol arasındaki kimyasal reaksiyon
2. Alkolden hidrojen ayrılması
3. Temizlenmiş altın yüzeyinde alkolün elektrokimyasal oksidasyonu.

Ancak bu olaylar alkolün yapısı ve oksit tabakalarının bozunma hızı ile ilgili bir sıra izlemezler (Beltowska – Brzezinska 1979).

Bir diğer çalışmada Beltowska – Brzezinska (1980) bazik ortamda alkollerin elektrokimyasal oksidasyonunda altının katalitik rolünü incelemiş ve hız belirleyen basamağın α - karbon atomuna bağlı hidrojen kopması olduğunu göstermiştir. Araştırmacı reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması için hem kronopotansiyometrik hem de dönüşümlü voltametrik yöntemle çalışmıştır. Etanol, propanol-1, bütanol-1, bütanol-2, hekzanol-1 ve hekzanol-2 gibi çeşitli primer ve sekonder alkollerin incelendiği bu çalışmada tekrarlanabilen sonuçlar elde etmek için elektrot, 1 M KOH çözeltisinde hidrojen ve oksijen çıkış potansiyelleri arasında 1 Vs^{-1} lik bir potansiyel tarama hızında aktive edilmiştir.

Kronopotansiyometrik çalışmalarda τ geçiş (tranzisyon) zamanı olmak üzere $i \tau^{1/2}$ değerlerinin i 'ye karşı değişimlerinin incelenmesiyle negatif eğimli doğrular elde edilmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemiyle yapılan çalışmalarda ise potansiyel tarama hızı 1 mVs^{-1} den 1 Vs^{-1} değerine değiştirilerek elde edilen akım – potansiyel eğrilerinden akım yoğunluklarının potansiyel tarama hızının karekökü ($i - v^{1/2}$) ile değişimi incelendiğinde düşük tarama hızlarında i 'nin $v^{1/2}$ ile orantılı olarak arttığı, 100 mVs^{-1} üzerindeki değerlerde ise önemli bir değişme gözlenmediği belirlenmiştir. Çalışmada hız belirleyen basamağın saptanması için 1 M KOH çözeltisindeki aldehit, keton ve asitler için üçgen tarama yöntemi uygulanmıştır. Aldehit oksidasyon hızının alkollere göre büyük olduğu buna karşı asit ve ketonların oksidasyonunun ihmal edilebilecek kadar az olduğunu gösteren bulgulardan bir aldehitin son ürün olarak bulunamayacağı, primer alkollerin büyük olasılıkla asitlere, sekonder alkollerin ise

ketonlara oksitlendiği sonucu çıkarılabilir. Bu sonuç Beltowska – Brzezinska (1980) tarafından preparatif elektroliz ile ispatlanmıştır. Propanol-1 kullanıldığında son ürün propiyonik asit, propanol-2 kullanıldığında ise aseton olarak belirlenmiştir. Çalışılan alkollerin farklı derişimleri için elde edilen $\log i - \log C$ grafiklerinden bulunan doğruların eğimi, alkole göre reaksiyon mertebesinin bir olduğunu gösterir. Bu çalışmaya göre alkol, nötral çözeltilerde altın üzerinde oksidasyon akımı vermez. Oksidasyon, ancak yüksek pH 'larda örneğin; pH 10 ve 11 de akımın çok artması ile gerçekleşir. OH^- derişiminin artmasıyla oksidasyon akımları değişmez, sabit kalır. Yani pH 11 de reaksiyon mertebesi OH^- a göre sıfır olarak belirlenir. Beltowska – Brzezinska (1980) bu çalışmasının sonucunda alkollerin bazik ortamda altında oksidasyon mekanizması sonuçlarını şöyle sıralamıştır.

1. Olay irreversibl olarak yürümektedir. Üçgen taramada yalnızca geri dönüşlerde alkol oksidasyonuna ait anodik akım geçer.

2. Elektron transferi $\alpha - \text{C}$ atomundaki $\text{C} - \text{H}$ bağının kopmasıyla olur. Bu basamak hız belirleyen basamak olup, OH^- iyonlarının altın yüzeyindeki etkileri de önemlidir.

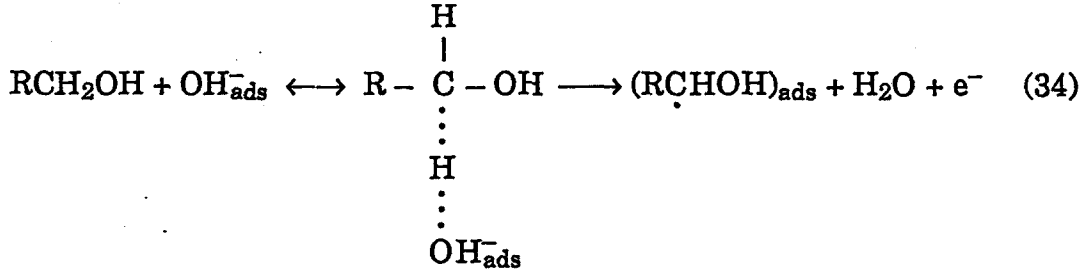
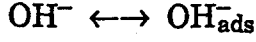
3. Primer alkollerin oksitlenmesiyle asitler, sekonder alkollerin oksitlenmesiyle de ketonlar oluşur. Toplam reaksiyonda primer alkoller dört, sekonder alkoller ise iki elektron verirler.

4. Alkol oksidasyonu 1. mertebeden bir reaksiyon olarak yürür.

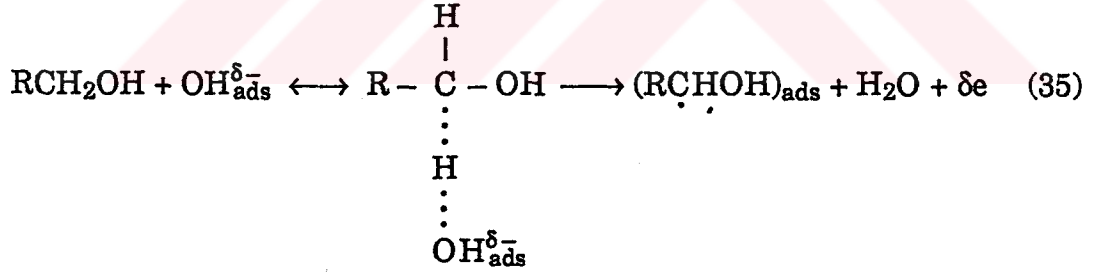
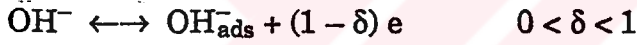
5. Hidrojen ayrılması aşağıdaki basamaklara göre hızlıca olur. Bu saptamalara göre primer ve sekonder alkollerin elektrokimyasal oksidasyonunda bir dizi reaksiyonlar önerilmiştir. İlk basamak, $\alpha - \text{C}$ atomundaki

C – H bağının kopması ve aynı anda bir alkol molekülü ile adsorbe OH^- iyonlarının meydana getirdiği aktifleşmiş kompleks oluşumudur. Bu reaksiyon 1 elektron transferlidir.

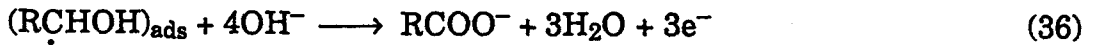
Alkolün primer olması durumunda



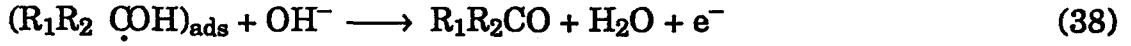
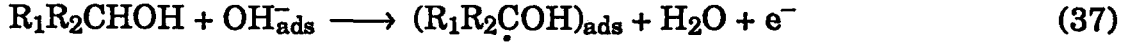
OH^- iyonlarının adsorpsiyonu kısmi yük geçişi ile olur. Bununla birlikte olası bir alternatif reaksiyon mekanizması daha önerilir.



Hidrojen kopmasından sonraki her bir basamak ortaya çıkarılan ölçüm sonuçları ile aydınlatılmıştır. Buna göre aşağıdaki eşitlikte toplam reaksiyon verilmiştir.

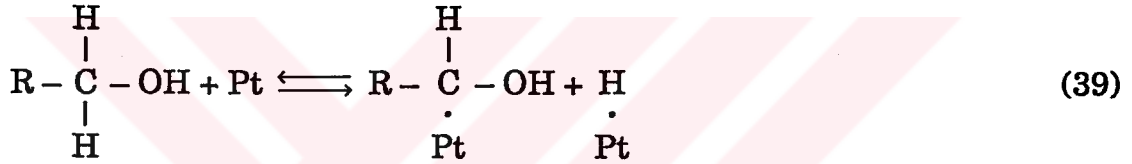


Sekonder alkollerde ise oksidasyon basamaklı şöyle yürümektedir.



Doygun alifatik alkollerle yapılan çalışmalar, altın elektrotta asidik ortamda alkol oksidasyonunun olmadığını gösterir (Breiter 1963, Bilgiç ve Kabasakaloğlu 1985, Pastor et al 1993). Asidik ortamda alkol oksidasyonunun pratikçe cereyan etmemesi Pt üzerindeki alkol oksidasyon mekanizmasının geçerli olduğu varsayılarak şöyle açıklanabilir.

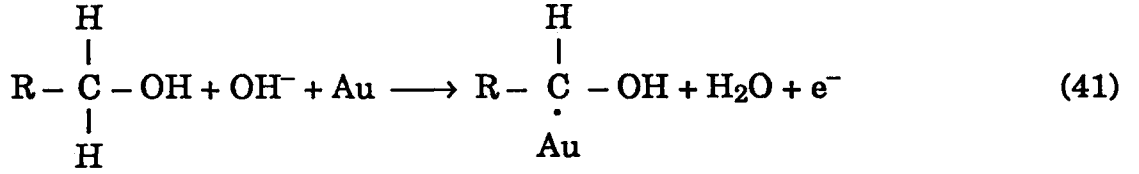
Plâtin üzerinde alkol oksidasyonu şöyledir. Birinci basamakta



denklemine göre disosiyatif adsorpsiyon sonra ikinci basamakta



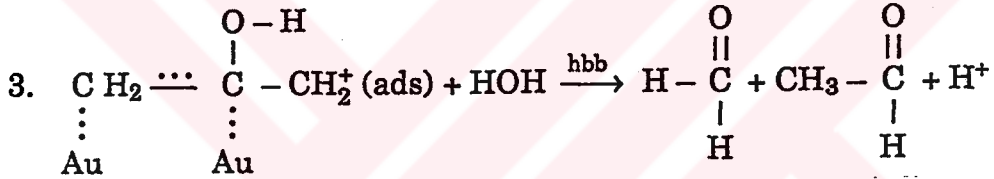
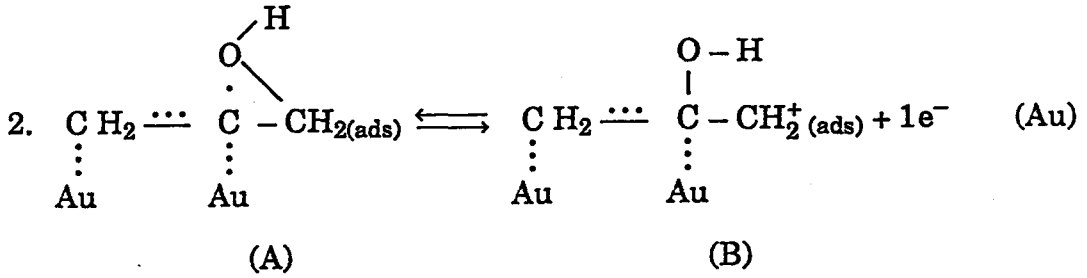
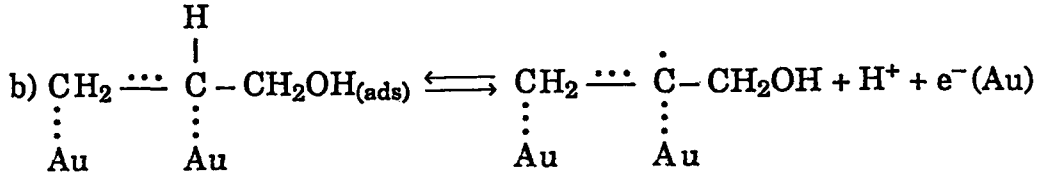
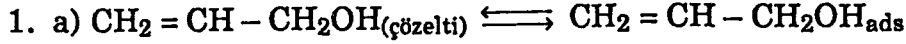
denklemine göre hidrojen deşarj olur. İkinci basamak hız belirleyicidir (Flinn and Schuldiner 1974). (39) reaksiyonunun hızlı olabilmesi için metal yüzeyinde hidrojen adsorpsiyonuna elverişli yerlerin bulunması gerekir. Altın soy metaller içinde en az hidrojen adsorpladığından hidrojen adsorpsiyon tepeleri gözlenmez. Bu nedenle altın üzerinde disosiyatif adsorpsiyon olmadığından alkol oksidasyon reaksiyonu da gerçekleşmez. Ancak ortamda H · radikalleri tutan bir iyon varsa reaksiyon olabilir. Bu iyon da bazik ortamdaki OH⁻ dir. Asitli ortamda altın üzerinde yürümeyen alkol oksidasyonunun bazik ortamda gerçekleşmesinin nedeni OH⁻ ile H · radikalinin aşağıdaki denkleme göre reaksiyon vermesidir.



Ancak altın doymamış bileşiklerin oksidasyonunda iyi bir elektrokatalitik etki gösterir. Bu durum daha önce de belirtildiği gibi (Bölüm 1.) Au 'nun dolu d orbitalleri ile doymamış organik bileşiğin antibağlı π orbitalleri arasındaki yeni bağların oluşumuyla açıklanabilir. Celdran and Gonzalez - Velasco (1981) altın elektrotta allil alkol oksidasyonunu asidik ortamda incelemiştir. Bu çalışmada lineer potansiyel tarama ve döner disk elektrodu yardımıyla hız belirleyen basamak incelenmiş, reaksiyon mekanizması aydınlatılmış ve elektroliz ürünlerinin analiziyle son ürünler belirlenmiştir. Allil alkol derişimi, potansiyel tarama hızı, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesiyle elde edilen kinetik veriler yardımıyla incelenen reaksiyon mekanizmasında;

1. a) Adsorpsiyon, hızlı ve dengede;
b) elektrokimyasal oksidasyon (1. yük transferi) hızlı, dengede
2. İkinci yük transferi hızlı; dengede
3. Su molekülleriyle kimyasal reaksiyon yavaş ve hız belirleyen basamak (hbb)

olarak önerilmiştir. Bu ifadeler aşağıdaki eşitliklerle gösterilmiştir.



Bu çalışmada, reaksiyon ürünlerinin belirlenmesi amacıyla H_2SO_4 çözeltilisinde allil alkol elektroliz edilmiş, elektroliz ürünleri olarak n-propanol, etanol, çok az miktarda isopropanol, glükol aldehit ve asetaldehit (allil alkol ile birlikte) belirlenmiştir. Asetaldehitin varlığı ince tabaka kromatografisi ile de doğrulanmıştır.

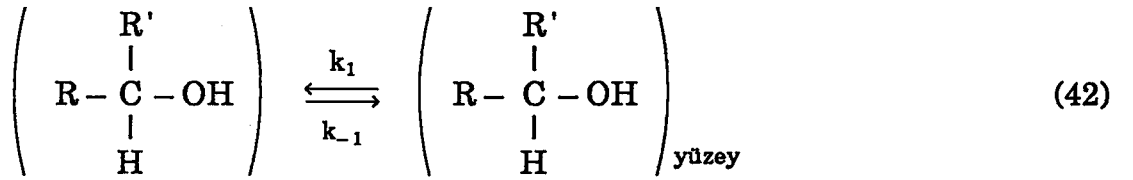
Beltowska – Brzezinska et al (1984) 0,02 M sulu NaF çözeltisinde bütan-1-ol'ün altın elektrottaki adsorpsiyonunu yedi ayrı bütanol derişiminde inceleyerek altının çift tabaka kapasitesini elektrot potansiyelinin fonksiyonu olarak belirlemiştir. Çalışmada adsorpsiyonun Frumkin izotermine uyduğu da gösterilmiştir.

Alifatik alkollerin altın elektrotta oksidasyonunun incelendiği bir başka çalışma Bilgiç ve Kabasakaloğlu (1985) tarafından yapılmıştır. Oda

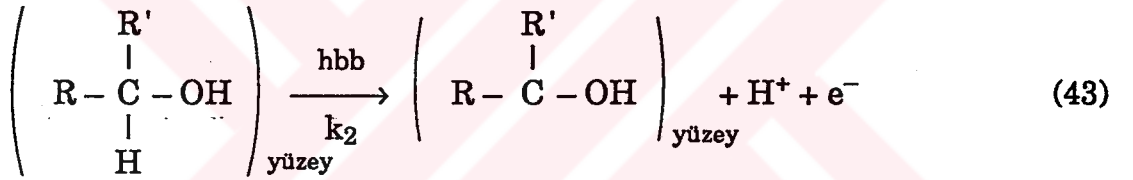
sıcaklığında 1 N NaOH çözeltisinde dönüşümlü (siklik) voltametri yöntemiyle propanol-1, bütanol-1, propanol-2, bütanol-2 gibi primer ve sekonder alkollerin akım – potansiyel eğrilerine alkol derişiminin ve potansiyel tarama hızının etkisinin incelendiği bu çalışmada kinetik parametreler belirlenerek reaksiyon mekanizması aydınlatılmıştır. Araştırmacılar alkol oksidasyonunun altın yüzey oksit filminin oluşma potansiyelinden önce başladığını, alkol derişiminin artmasıyla akımın arttığını, anodik bölgede gözledikleri iki tepeden ilkinin alkol derişimine bağlı olarak artmasından alkol oksidasyonu ile ilgili olduğu sonucuna varmışlardır. İkinci tepe sadece 1 N NaOH içinde elde edilen eğrideki altın yüzeyinde anodik oksit filminin oluştuğu tepe ile çakışmaktadır. Özellikle yüksek tarama hızlarında ve düşük derişimlerde elde ettikleri eğriler altın oksit bölgesinde 1 N NaOH içinde elde edilen eğri ile birlikte seyreder. Tarama hızı düşer, derişim artarsa, oksit redüksiyonundan sonra yeniden anodik akımın geçtiği görülmüştür. Katodik bölgede anodik akımın geçmeye başladığı potansiyel aralığı, altın üzerinde alkol oksidasyonunun olduğu aralıktır. Bilgiç ve Kabasakaloğlu (1985) alkol oksidasyonu üzerine OH grubunun bağlı olduğu karbon atomunun etkisini belirlemek için propanol-1 ve propanol-2 ile yaptıkları deney sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Bütün bulgular propanol-2 içinde geçerli olmakla birlikte, anodik bölgedeki birinci tepe akımı daha büyüktür. Yani, propanol-2 propanol-1 'e göre daha hızlı reaksiyon verir. Zincir uzunluğunun artmasıyla da oksidasyon hızının arttığı propanol-1 ile bütanol-1 ve propanol-2 ile bütanol-2 için akım büyüklüklerinin karşılaştırılmasıyla kolayca anlaşılabilir. Çalışılan bütün alkoller için $i - v^{1/2}$ grafiklerinden düşük derişimlerde i 'nin $v^{1/2}$ ile lineer değiştiği, alkol derişiminin artmasıyla değişimin lineerlikten saptığı görülür. Yani Bölüm 2.2.2 de belirtildiği gibi seyreltik çözeltilerde olay irreversibl difüzyon kontrollü olduğu halde, çözelti derişikleştikçe bir başka

mekanizma cereyan eder. Çalışma da ayrıca 5 mVs^{-1} gibi düşük tarama hızları için $\log i - E$ grafiklerinden Tafel eğimleri (250 mV) belirlenmiş, $\log i - \log C$ grafiklerinden de reaksiyon mertebesinin alkole göre 1 olduğu bulunmuştur. Bilgiç ve Kabasakaloğlu (1985) bu sonuçlara göre aşağıdaki reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir.

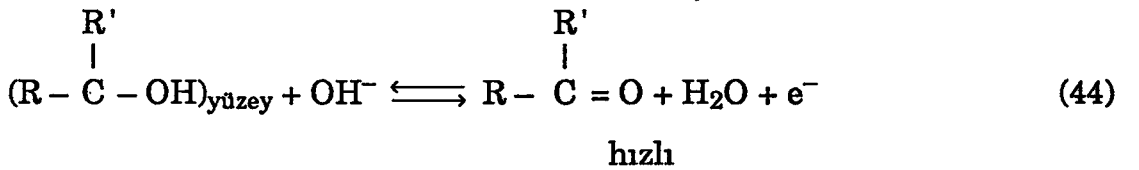
1. basamak



2. basamak



3. basamak



C-H bağının kopması nedeniyle 2. basamak hız belirleyen basamak (hbb) tır. Bu basamak için hız ifadesi

$$\overleftarrow{v}_2 = \overleftarrow{k}_2 \theta_{\text{alkol}} \cdot \exp(\alpha_e F \Delta\phi / RT) \quad (45)$$

şeklindedir. Burada \overleftarrow{k}_2 hız sabitini, θ_{alkol} , elektrot yüzeyinin alkol ile kaplanma kesri, α_e etkin transfer katsayısı, F Faraday sabiti, $\Delta\phi$ mutlak potansiyel farkı, R ve T ise sırayla gaz sabiti ve mutlak sıcaklığı gösterir.

Altın oksit oluşumu alkol varlığından etkilenmediğinden 3. basamak hızlıdır. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu düşünülerek

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K \cdot C_{\text{alkol}} \quad (46)$$

$\theta \cong K \cdot C_{\text{alkol}}$ yazılabilir. Bu ifade (47) eşitliğinde yerine konulursa

$$\overset{\leftarrow}{v}_2 = \overset{\leftarrow}{k}_2 K C_{\text{alkol}} \exp(\alpha_e \phi_T/RT) \quad (47)$$

şeklini alır. Bu ifadede reaksiyon mertebesi alkole göre 1, OH⁻ 'a göre sıfır olup, deneysel sonuçlarla uygunluktur.

Holze and Beltowska – Brzezinska (1985, 1986) tarafından yapılan çalışmalarda 0,02 M NaF çözeltisinde farklı derişimlerde çeşitli primer ve sekonder alkollerin altın üzerindeki reversibl adsorpsiyonu, elektrot potansiyeline karşı diferansiyel kapasitenin belirlenmesiyle (tensametik yöntemle) incelenmiştir. Bu çalışmalarda incelenen bütün alkoller için adsorpsiyonun Frumkin izotermine uyduğu $\theta - (\ln C - \ln \frac{\theta}{1-\theta})$ değışimlerinin lineer olmasından anlaşılır. Hesaplanan adsorpsiyon serbest enerjileri (ΔG_{ad}), alkol molekülünün zincir uzunluğunun artmasıyla artmaktadır. Bu bulgu da, bazik ortamda altın elektrotta alkollerin anodik oksidasyon çalışmalarında önceden önerilen reaksiyon mekanizmalarını destekler. Akım yoğunlukları da artan C atomları sayısına bağılı olarak artar. Örneğin; C atomu sayısının her artışında akım yoğunluklarının oranı 2 olmaktadır ($i_{\text{ox}}/i_{\text{ox}(x-1)} = 2$). Bu oran sekonder alkoller için daha yüksek olup, $i_{\text{sekonder}}/i_{\text{primer}} = 2,5 \pm 0,3$ dür.

Oco'n et al (1986) bazik çözeltilerde polikristalin altın elektrotta n-propanolün oksidasyon mekanizmasını araştırmışlardır. Oksidasyonun OH ile kaplı altın yüzeyinde n-propanol moleküllerinin adsorpsiyonundan sonra gerçekleştiğini ve propanal oluşumuna kadar devam ettiğini deney-

sel olarak göstererek propiyonik asidin son ürün olması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu araştırmacılar 1 M KOH ve KOH + Propanol koşullarında farklı tarama hızlarında elde ettikleri akım – potansiyel eğrilerini karşılaştırarak propanol oksidasyonuna hızın etkisini incelemişlerdir. Örneğin katodik taramada 50 mVs^{-1} den daha büyük hızlarda propanol oksidasyonuna ait pik görülmezken, 5 mVs^{-1} lik tarama hızında bu pik belirir. Bu sonuç diğer bir çok araştırmacının çalışmalarıyla uygunluktur (Beltowska – Brzezinska 1979, 1980, Bilgiç ve Kabasakaloğlu 1985). 25°C da pH 14 'te farklı propanol derişimleri için elde edilen Tafel eğimleri 137 – 140 mV olup $\log i - \log C$ değişiminden reaksiyon mertebesi propanole göre 1 olarak bulunmuştur.

Oco'n et al (1986) pik akımlarının tarama hızının kareköküne oranının tarama hızıyla değişimini ($i_p/v^{1/2} - v$) inceliyerek reaksiyonun irreversibl yük transferi koşullarında yürüdüğünü göstermişlerdir. Bu çalışmaya göre yüksek propanol derişimlerinde ve farklı tarama hızlarında anodik bölgede sadece bir pik elde edilir, pik akımı tarama hızıyla bir maksimum değere kadar artar. Ancak 120 mVs^{-1} lik bir hızdan sonra pik akımı hız ile azalır. Bu durum propanolün yavaş oksidasyonu ile açıklanmıştır. Deneysel bulgular şöyle özetlenmiştir.

a) n - Propanol altında asidik çözeltide oksitlenmez.

b) Elde edilen akım - potansiyel eğrilerinde iki Tafel bölgesi bulunur. 1. potansiyel bölgesinde belirlenen Tafel eğimi pH 14 için 138; pH 12,5 için ise 78 mV dolayındadır. Tafel eğimi pH ile lineer olarak değişir. Yüksek potansiyelerde 180 mV değerinde tek bir Tafel eğimi vardır. Bu da Beltowska – Brzezinska (1980) sonuçlarıyla uygunluktur.

c) $i_p = f(C_n - \text{propanol})$ ve $\log i_p = f(\log v)$ eğrileri n-propanol adsorpsiyonunun reaksiyon mekanizmasında önemli rol oynadığını göstermektedir.

rir. Propanol adsorpsiyonu altın üzerinde Au – OH oluşumundan sonra gerçekleşir.

d) Reaksiyon mertebesi propanole göre 1 dir. Potansiyel aralığından bağımsızdır ($E = 760 - 940$ mV) (MSE).

e) Reaksiyon mertebesi OH^- iyonlarına göre 1 'den küçük olup, potansiyel ile lineer değişir. Bu deneysel bulgu, daha pozitif potansiyelerde Au – OH üzerinde daha polarize O – H olmasıyla açıklanmıştır.

f) Önerilen mekanizmaya göre hız belirleyen basamak kimyasaldır. Akım fonksiyonu irreversibl bir reaksiyonun tipik özelliğine uyar.

h) Düşük propanol derişimleri ve tarama hızlarında sadece bir pik görülür. Düşük hızda oksidasyon için yeterli zaman vardır, adsorbe ara ürünler giderek artar. Bu ürünler oksit oluşumunu inhibe edebilir. Bu nedenle görülen pik alkol oksidasyonuna ait olup, herhangi bir oksit piki ortaya çıkmaz. Tarama hızı artarsa Au – OH oluşumunda OH iyonları elimine edilir, adsorbe ara ürünler yeterince oluşamaz ve oksidasyon piki olarak ikinci pik görülür. Bu sonuç daha hızlı taramalarla da ispatlanmıştır; ilk pik kritik bir hızdan sonra kaybolur, ikinci pik hızla büyür.

i) n-propanol oksidasyonu ile n-propanal ve propanoik asit oluşmaktadır.

Önerilen reaksiyon mekanizması, hız bağıntıları ve kinetik eşitlikler çalışmada verilmiştir (Oco'n et al 1986).

Hernan et al (1987) bazik ortamda normal ve kare dalga potansiyel taraması ile aktive edilmiş altın elektrotta metanol oksidasyonunu karşılaştırmalı olarak incelemişler ve aktive olmayan ve aktive altın elektrotta metanol oksidasyonunun asidik ortamda gerçekleşmediğini göstermişlerdir. Böylece doygun alifatik alkoller için tipik bir özellik olan altın üzerin-

de asidik ortamda gerçekleşmeyen oksidasyon bu araştırmacılar tarafından da ispatlanmıştır. Bu çalışmaya göre aktive olmayan polikristalin altın elektrotla bazik ortamda metanol oksidasyonu OH^- ile kısmi kaplanmanın olduğu potansiyel değerinde başlar ve pik maksimumu $-0,25 \text{ V}$ 'ta (MSE) belirir. Pik akımı (i_p), pH ve metanol derişimiyle orantılı olarak artmakta, (E_p) pik potansiyeli ise pH artışıyla daha katodiğe kaymaktadır. Bu çalışmada $1,25 \text{ M}$ den yüksek metanol derişimlerinde 5 mVs^{-1} lik tarama hızında katodik bölgede bir redüksiyon piki görülmemiştir. Metanol derişiminin azalıp tarama hızının artmasıyla altın oksitlerin elektrokimyasal redüksiyonuna ait katodik pik görülür. Katodik tarama sırasında oksit redüksiyonundan sonra gözlenen anodik pik, metanol oksidasyonu için anodik tarama sırasında ortaya çıkan pik ile aynı potansiyel aralığında olup, bu bulgular Bilgiç ve Kabasakaloğlu (1985) nun propanol oksidasyonu için elde ettikleri sonuçlarla uygunluktadır. Hernan et al (1987) 25°C da pH 14 'te 5 mVs^{-1} 'lik tarama hızıyla çeşitli metanol derişimleri için elde ettikleri akım – potansiyel eğrilerinden Tafel eğimini 271 olarak belirlemişlerdir. $\log i - \log C_{\text{MeOH}}$ grafiğinden belirlenen reaksiyon mertebesi metanol derişimine göre 1 olup $\log i - \log C_{\text{OH}^-}$ değışiminden belirlenen reaksiyon mertebesi OH^- a göre 0,5 dir ve $4 - 50^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $\log i - \frac{1}{T}$ değışimi incelenerek, hem aktive olmayan hem de aktive elektrotlar için ΔH^\ddagger (aktivasyon enerjisi), ΔS^\ddagger (entropisi) ve ΔG^\ddagger (Gibbs enerjisi) hesaplanmıştır.

Bu çalışmaya göre verilen deneysel hız eşitlikleri aşağıdaki şekildedir.

$$i_u = n F k_u C_{\text{MeOH}} C_{\text{OH}^-}^{0,5} \cdot \exp [\alpha_u F E/RT] \quad (48)$$

$$i_a = n F k_a C_{\text{MeOH}} C_{\text{OH}^-}^{0,3} \cdot \exp [\alpha_a F E/RT] \quad (49)$$

Burada u ve a indisleri sırayla aktive olmayan ve aktive elektrotları belirtir. α_u ve α_a ise sırayla aktive olmayan ve aktive elektrotta metanol oksidasyonu için Tafel eğimlerinden elde edilen anodik transfer katsayılarıdır.

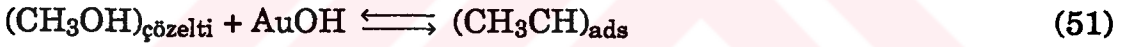
Hernan et al (1987) deneysel bulgularına dayanarak hem aktive olmayan hem de aktive elektrotlar için aşağıdaki reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir.

1. basamak



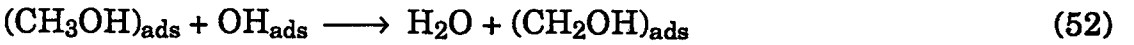
(Bu basamakta altın üzerinde OH ile kaplanma ve kısmi yük transferi olur. $\delta < 1$)

2. basamak



(Au – OH üzerinde metanol adsorpsiyonu gerçekleşir.)

3. basamak



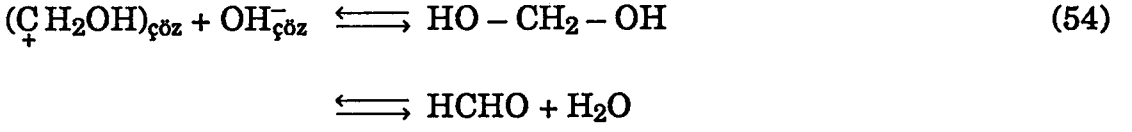
(Bu basamakta adsorbe metanol ve adsorbe OH arasında reaksiyon olur. Bu reaksiyon kimyasal bağın kopmasıyla gerçekleşir ve hız belirleyen basamak (hbb) olduğu varsayılır.)

4. basamak



(Elektron transferi bu basamakta olur.)

5. basamak



Bundan sonraki basamaklar metanolün metanoik aside oksidasyonu ve sonunda CO₂ ile suyun oluşumudur. 3. basamak hız belirleyen basamak olup, bu mekanizma ile ilgili kinetik eşitlikler çıkarılmıştır (Hernan et al 1987).

Alonso and Gonzalez – Velasco (1988) altın elektrotta yine bazik ortamda bir diol olan 1,3-propanediol'ün elektrooksidasyon mekanizmasını incelemişlerdir. Dönüşümlü voltametrik yöntemle yapılan bu çalışmada elde edilen akım – potansiyel eğrileri 1,3-propanediol oksidasyonunun elektrot yüzeyinin OH⁻ iyonlarıyla kaplandığı potansiyel aralığında gerçekleştiğini gösterir. Daha anodik potansiyellerde oksidasyon hızı artar ve altın oksitlerin oluşmaya başladığı potansiyelde maksimum değere ulaşır. Katodik taramada 5 x 10⁻² M 'dan daha düşük diol derişimlerinde sadece altın oksitlerin redüksiyon pikleri görülür. Potansiyelin artmasıyla altın oksidin redüksiyonu da irreversibl olur ve azalan akım yoğunlukları nedeniyle 1,3 - propanediolu'ün oksidasyonu daha katodik potansiyellerde gerçekleşir .

Alonso and Gonzalez – Velasco (1988) pH = 13 te 25°C da 5 mVs⁻¹ lik potansiyel tarama hızında 10⁻³ – 10⁻¹ M diol derişim aralığında çalışmışlardır. Bu eğrilerden 1,3-propanediol'ün derişiminin artmasıyla pik potansiyellerinin daha anodiğe kaydığı gözlenir. Bu de elektrot yüzeyinde diol adsorpsiyonunu gösterir. Yüzey adsorbe OH⁻ ile kaplandıkça akım azalır ve maksimum akım yoğunluğuna ulaşmak için daha anodik potansiyeller gerekir.

OH^- derişiminin yani pH 'ın artması oksidasyonu kolaylaştırır ve böylece oksidasyon daha katodik potansiyelerde gerçekleşir. pH 11,68 – 13,80 aralığında 2×10^{-2} M 'lık bir diol derişiminde 5 mVs^{-1} lik hızla elde edilen eğrilerin pik akımının pH ile 12,56 pH değerine kadar arttığı, daha yüksek pH 'larda ise sınır akımına ulaşıldığı gözlenmiştir. Yüzeyin OH^- ile kaplanmasındaki artış (θ_{OH^-}) elektroaktif maddelerle kaplanma kesrini azaltır ve sonuç olarak oksidasyon hızı da azalır.

Araştırmacılar 1,3-propanediol'ün oksidasyon mekanizmasını aydınlatmak için ara ürün ve reaksiyon ürünlerini belirleyici çalışmalar yapmışlardır. Diol, 0,1 M KOH ortamında 5×10^{-2} M derişiminde, – 1, 20 ile – 0,23 V aralığında $0,20 \text{ Vs}^{-1}$ lik potansiyel tarama hızıyla elektroliz edilmiş ve ince tabaka kromatografisi, nükleer magnetik rezonans (NMR) ve infrared spektroskopisiyle (IR) çalışılmıştır.

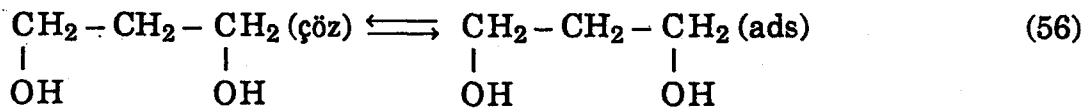
Alonso and Gonzalez – Velasco (1988) 'nun bu çalışma için önerdikleri mekanizma şöyledir.

1. basamak



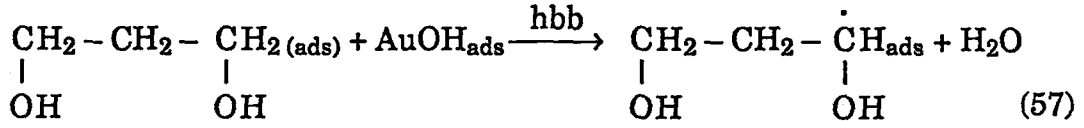
Mekanizmada ikinci basamak 1,3-propanediol'ün elektrot yüzeyine difüzyonu ve bu adsorpsiyon Langmuir izotermine göre gerçekleşir.

2. basamak

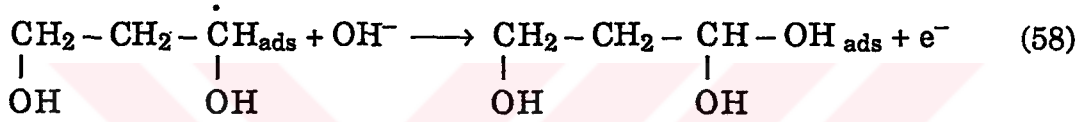


3. basamakta ise adsorbe alkolün adsorbe AuOH ile etkileşmesiyle Temkin izotermine göre adsorbe dehidrojen radikali oluşur.

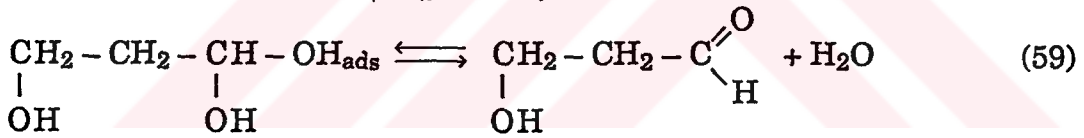
3. basamak



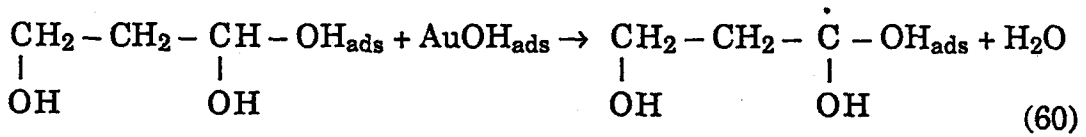
4. basamak



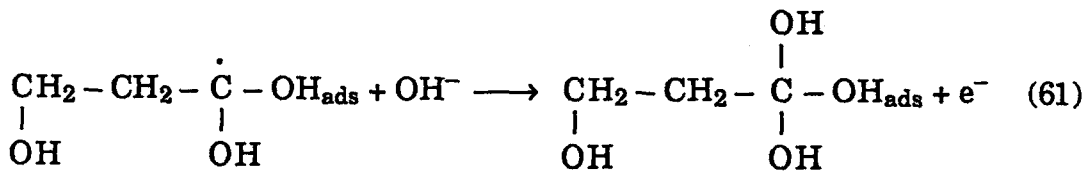
5. basamak



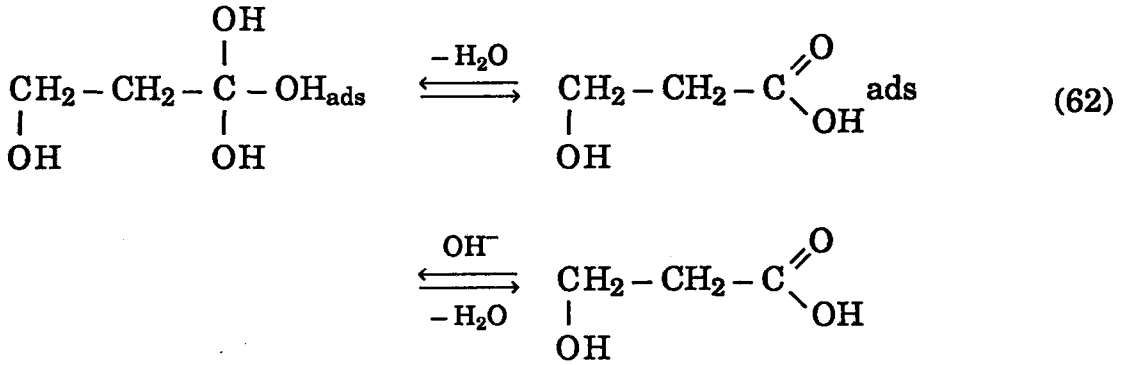
6. basamak



7. basamak



8. basamak



Oksidasyon 3. karbona bağı hidrojenin kopmasıyla gerçekleşir. Son ürün 1,3-propanedioik asittir, ancak çalışmada bu ürün belirlenmemiştir.

Brzostowska – Smolska (1994) çeşitli derişimlerde hekzanol-1 çözeltileriyle altın elektrodun diferansiyel kapasitesini elektrot potansiyelinin fonksiyonu olarak incelemiştir. Çözeltideki hekzanol-1 derişimi arttıkça katodik adsorpsiyon-desorpsiyon pikleri azalmaktadır. Bu çalışmaya göre elektrot yüzeyinin hekzanol-1 ile kaplanması maksimum adsorpsiyon potansiyelinin yakınında gerçekleşir.

Enea and Ango (1989) dönüşümlü voltametri ile Pt ve Au elektrotlarda C₂ – C₆ lineer poliollerin elektrokatalitik oksidasyonunu incelemiştir. Deneyler; çeşitli derişimler, tarama hızları ve sıcaklıklarda yapılmıştır. Pik akım yoğunlukları OH grubunun sayısına ve sterik düzenlenmelerine bağlıdır. Adsorpsiyon üzerine zincir uzunluğu, OH gruplarının durumu, moleküler yapının etkisi Pt ve Au elektrotlarda poliollerin oksidasyonu karşılaştırılarak incelenmiştir. Enea and Ango (1989) bazik ortamdaki çalışmaları sonucu elde ettikleri deneysel bulgulardan şu sonuçları çıkarmışlardır.

1. Pt için pozitif yöndeki ilk oksidasyon piki Au dan 0,3 – 0,5 V

daha negatif potansiyelerde görülür. Pt yüzeyinde poliollerin dissosiyatif adsorpsiyonu önemlidir.

2. Altın üzerinde poliollerin adsorpsiyon ve oksidasyonu plâtininkinden daha pozitif potansiyelerde görülür ve pik akım yoğunlukları daha büyüktür. Akım yoğunlukları $n_{OH} \leq 4$ 'e kadar OH grubu sayısıyla artar.

3. Poliollerin stereokimyasal özellikleri elektrokatalitik oksidasyonlarına etkir. Zincirin her iki tarafında OH grubu içeren polioller yani polar olmayan ve polar yüzeylerin karışımı zincirin aynı tarafında OH grubu içerenlerden daha az adsorplanır ve daha az oksitlenir.

4. $i - v^{1/2}$ nin lineer değişimi ve aktivasyon entalpisinin $12 - 18 \text{ kJmol}^{-1}$ gibi küçük değerleri elektrooksidasyonun difüzyon kontrollü olduğunu gösterir.

5. Aynı derişimde poliollerle çalışıldığında; fonksiyonel grupların sayısı ve durumu, zincir uzunluğu gibi faktörler elektrokatalitik oksidasyonu daha iyi aydınlatırlar.

Altın elektrotta diollerin oksidasyonunu inceleyen bir diğer çalışma Holze et al (1990) tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar 1,3 1,4 ve 2,3 bütanediol'ün adsorpsiyonunu $0,02 \text{ M NaClO}_4$ ortamında tensametik yöntemle incelemiştirlerdir. Bu çalışmada 2,3 bütanediol'ün adsorpsiyon serbest entalpisinin 1,3 ve 1,4 bütanediol için bulunan değerlerden yüksek ve pH 13 de 2,3 bütanediolün elektrooksidasyonunun diğer iki izomerinden daha hızlı olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon hızı, moleküldeki iki OH grubu arasındaki uzaklığa büyük ölçüde bağlıdır. Yakın OH grubunun rezonans etkisi sonucunda C - H bağı daha kolay kopmakta ve radikal ara ürünün kararlılığı artmaktadır. İki OH grubu arasında uzaklık

ğın artmasıyla ise hız azalmaktadır.

Altın üzerinde asidik ortamda az sayıdaki çalışmalardan biri de Pastor et al (1993) tarafından yapılmıştır. Bu araştırmacılar n-propanol (n-PrOH), allil alkol (AA) ve propargil alkol (PA) gibi üç karbon içeren bağ sayıları farklı alkollerle çalışarak reaksiyon ürünlerini belirlemişlerdir. Çalışmalarında elektrooksidasyon reaksiyonlarına alkol yapısının etkisini üç ayrı alkol için dönüşümlü voltametrik yöntemle diferansiyel elektrokimyasal kütle spektrometresinden oluşan kombine bir sistem kullanarak farklı deneysel koşullarda incelemişlerdir. n-PrOH 'un asidik ortamda reaksiyon vermediğini göstermişler aksine doymamış alkollerin CO₂ ve doymamış aldehitler verdiğini ispatlamışlardır.

Altın üzerinde sadece PA elektrokimyasal redüklenebilir ve 0,40 V 'un altındaki potansiyellerde propilen, propin ve AA oluşur.

Holze et al (1994) altında dönüşümlü voltametri ile bazik çözeltilerde 2-propen-1-ol, 2-propin-1-ol, 2-büten-1,4-diol ve 2-bütün-1,4-diol gibi doymamış alkollerin elektrooksidasyonunu çeşitli alkol derişimlerinde elektrot/çözelti ara yüzeyinin diferansiyel kapasitelerini de belirleyerek incelemişlerdir.

Bütün bu araştırmalara göre altın üzerinde alkol oksidasyon mekanizması oldukça karışiktır ve daha pek çok çalışmanın yapılması gerekir.

3. DENEL KISIM

Bu çalışmada, H_2SO_4 ortamında farklı derişimlerdeki krotıl alkol çözeltilerinde altın elektrodun sıcaklık, potansiyel tarama hızı ve pH değişimine bağlı olarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Dönüşümlü (siklik) voltametrik yöntem kullanılmıştır.

3.1. Kullanılan Su ve Kimyasal Maddeler

Çözeltiler iki defa destillenmiş su (iletkenlik suyu) ile hazırlanmıştır. Saf su bazik ortamda potasyum permanganat çözeltilisinden geçirilerek çözünmüş oksijen ve karbondioksit uzaklaştırılmış böylece olabildiğince saf çözeltilerle çalışılmıştır.

H_2SO_4 , % 95 – 98 saflıkta olup yoğunluğu $d = 1,84$ tür ve Merck firmasından temin edilmiştir.

Krotıl alkol, % 97 saflıktadır ve $d = 0,8555$ olup Sigma firmasından temin edilmiştir.

3.2. Deney Elektrodu

Johnson Matthey firması tarafından tel haline getirilmiş % 99,999 luk altın elektrot kullanılmıştır. 1 mm çapındaki altın tel, nokta kaynağı ile platin tele kaynatılmış, platin diğer ucundan gümüş kaynağı ile bakır olan dış bağlantı teline tutturulmuştur. Bu tel ucu rodajlı bir pyreks borunun içine sokularak altın ve platin ek yeri ve platinin bir kısmı eriyen cama gömülerek sadece altının çözeltiye temas etmesi sağlanmıştır (Şekil 3.1.).

3.3. Deney Hücresi

Deneylerde Şekil 3.2. de görülen üç bölmeli pyreks camından yapılmış hücre kullanılmıştır. Orta bölmede deney elektrodu olarak altın elektrot, diğer bölmelerde ise, referans elektrot olarak Tacussel, S 09405 tipi kalomel elektrot, yardımcı elektrot olarak ise platin kullanılmıştır. Ayrıca deney hücresi, sıcaklığa bağlı deneyleri yapmak amacıyla bir cam ceketle sarılmıştır.

3.4. Elektrodun Ön İşlemi

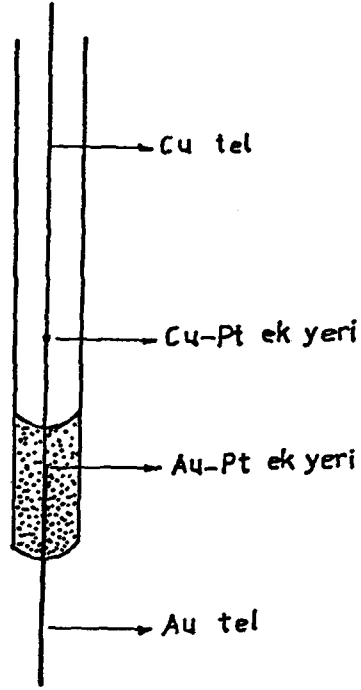
Deneylerin tekrarlanabilirliğini sağlamak için elektrot yüzeyinde bulunan adsorbe safsızlıkların giderilmesi ve düzgün bir yüzey hazırlanması gerekir. Bu amaçla elektrot her deneyden önce 1 N H₂SO₄ içinde 1400 mV ta (SCE) 10 dakika oksitlenmiş, daha sonra 50 mV ta (SCE) 10 dakika redüklenmiştir.

3.5. Kullanılan Aygıtlar

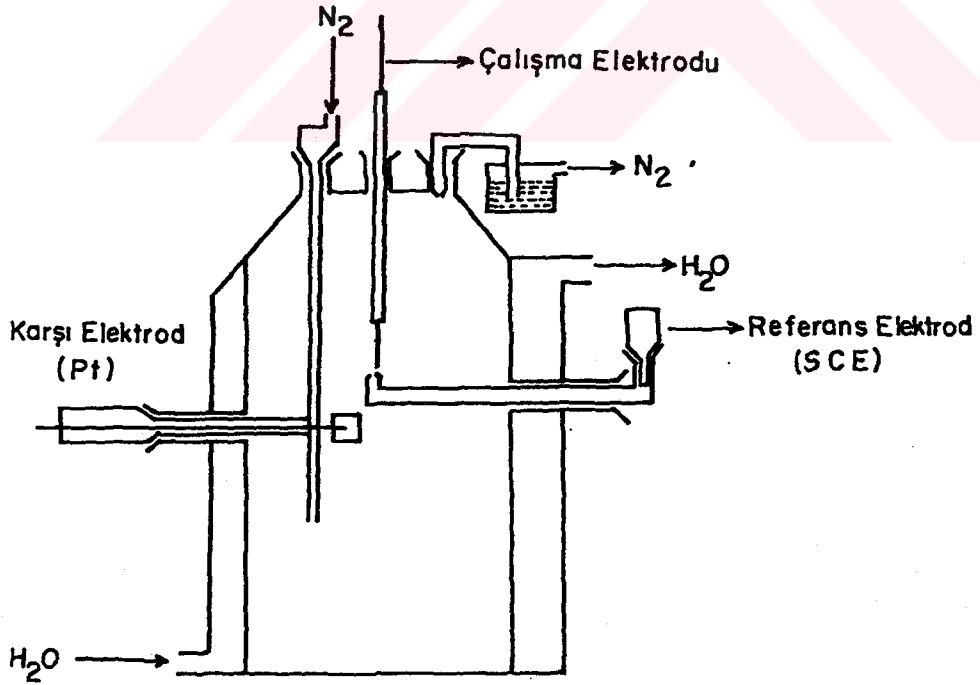
Akım – potansiyel eğrilerini elde etmek için kullanılan aygıtlar şunlardır.

- a) Potansiyostat: Tacussel, type PRT 10 – 05, Serie C, No: 4331
- b) Kaydedici: Tacussel, type EPL 2, Serie B1, No: 36071
- c) Milivoltmetre: Tacussel, type S6NK₃, Serie A, No: 35026
- d) Potansiyometre: Knick, Labor – pH Meter, type pH 70, No: 2487
- e) Termostat: Nüve BM 101

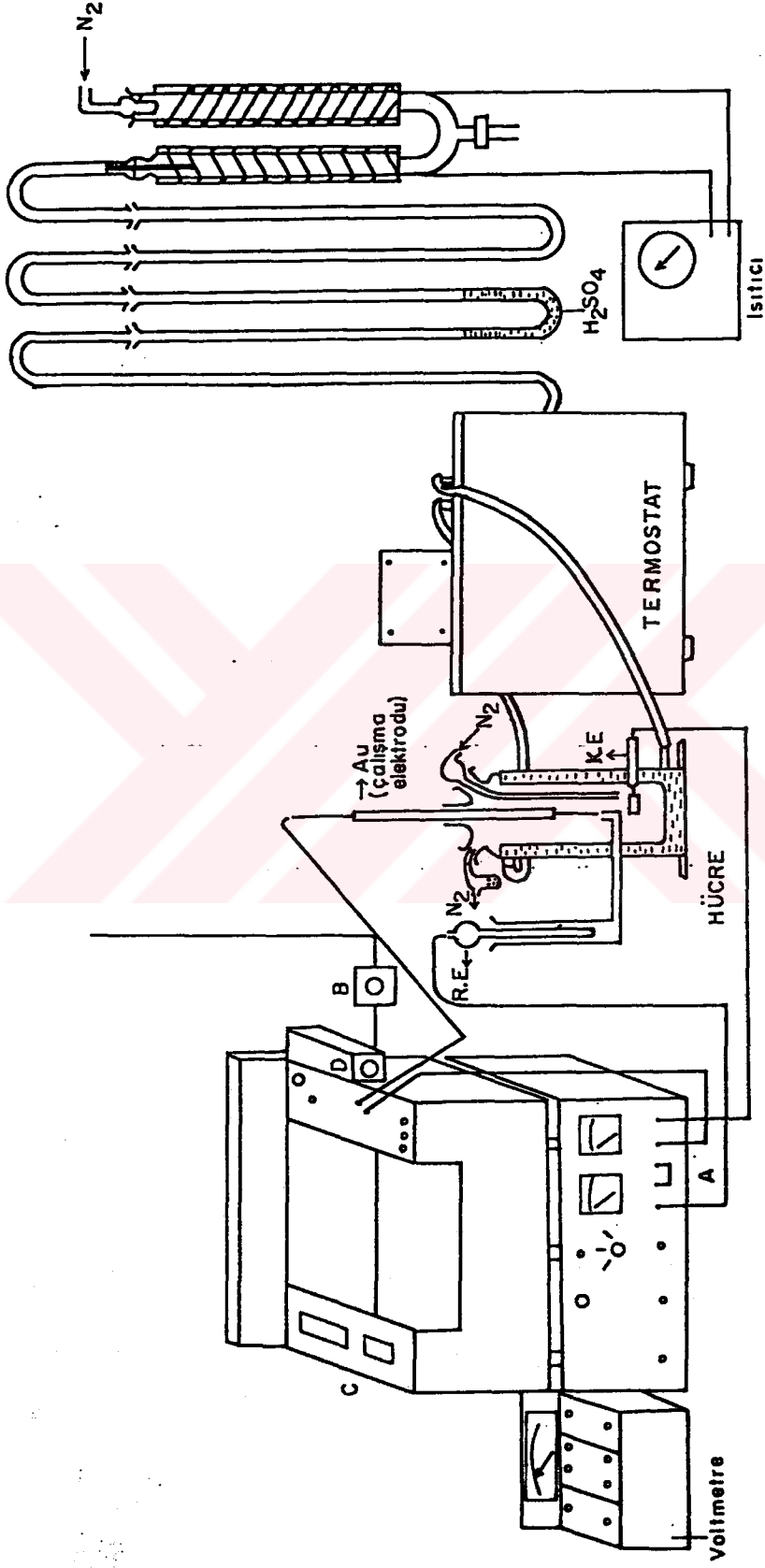
Kullanılan devrenin blok şeması Şekil 3.3. de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Altın Elektrot



Şekil 3.2. Deney hücresi



Şekil 3.3. Kullanılan devrenin blok şeması.

Potansiyostat (A) potansiyeli istenilen değerde sabit tutar. Hız kutusu (B), kaydedici ve potansiyostata bağlanmıştır. Potansiyostat, kağıdı döndüren motor (C), kaydediciye bağlı potansiyometre (D) ve hız kutusu birlikte çalışırlar. Böyle bir kombine sistem yardımıyla potansiyel tarama hızı $1 - 100 \text{ mVs}^{-1}$ aralığında değiştirilebilir. Bu çalışmada 2.5, 5, 10, 25, 50 ve 100 mVs^{-1} lik potansiyel tarama hızlarında deneyler yapılmıştır.

3.6. Deneylerin Yapılışı ve Eğrilerin Elde Edilişi

n işlem görmüş olan elektrot, deney çözeltisine daldırılmış ve deneyden önce 20 dakika süreyle BASF R3-11 katalizörü üzerinden N_2 gazı geçirilerek zeltideki oksijenin uzaklaştırılması sağlanmıştır. lmler sırasında da N_2 gazı geçirilmeye devam edilmiştir. Çalışmada dönüşümlü (siklik) voltametrik yöntem kullanılmış, deneylere elektrodun denge potansiyelinden başlanarak akım - potansiyel eğrileri ard arda üç çevrim için elde edilmiş, burada ikinci çevrim eğrileri değerlendirilmiştir. Ayrıca her deney en az üç defa tekrarlanmış ve bunların ortalaması alınmıştır. Deneysel verilerdeki bütün potansiyel değerleri doygun kalomel elektroda (SCE) göredir.

3.7. Deney Sonuçları

Bu alışma altın elektrotla $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ortamında doymamış bir alkol olan krotil alkol (2 buten-1-ol) ile yapılmıştır. Akım - potansiyel eğrilerine alkol derişimi, potansiyel tarama hızı, sıcaklık, pH gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bu nedenle her deneyden önce altının $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ içindeki referans eğrisi elde edilmiştir (şekil 3.4.). 22°C sıcaklık ve 50 mVs^{-1} potansiyel tarama hızıyla farklı krotil alkol (KA) derişimlerinde elde edilen akım - potansiyel eğrileri şekil 3.5 ve şekil 3.6 da verilmiştir. Derişime bağlı olarak elde edilen akım - potansiyel eğrilerinin altının $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ içindeki referans eğrisiyle uygunluk gösterdiği, derişimin art-

masıyla anodik bölgedeki akımın arttığı, katodik bölgede ise azaldığı görülmektedir. Şakil 3.7 ve 3.8'de altın elektrodun $1\text{NH}_2\text{SO}_4+01\text{ MKA}$ ortamında 2.5 mVs^{-1} ve diğer tarama hızlarında elde edilen akım - potansiyel eğrileri görülmektedir. Hıza bağlı olarak akım büyüklükleri artmaktadır.

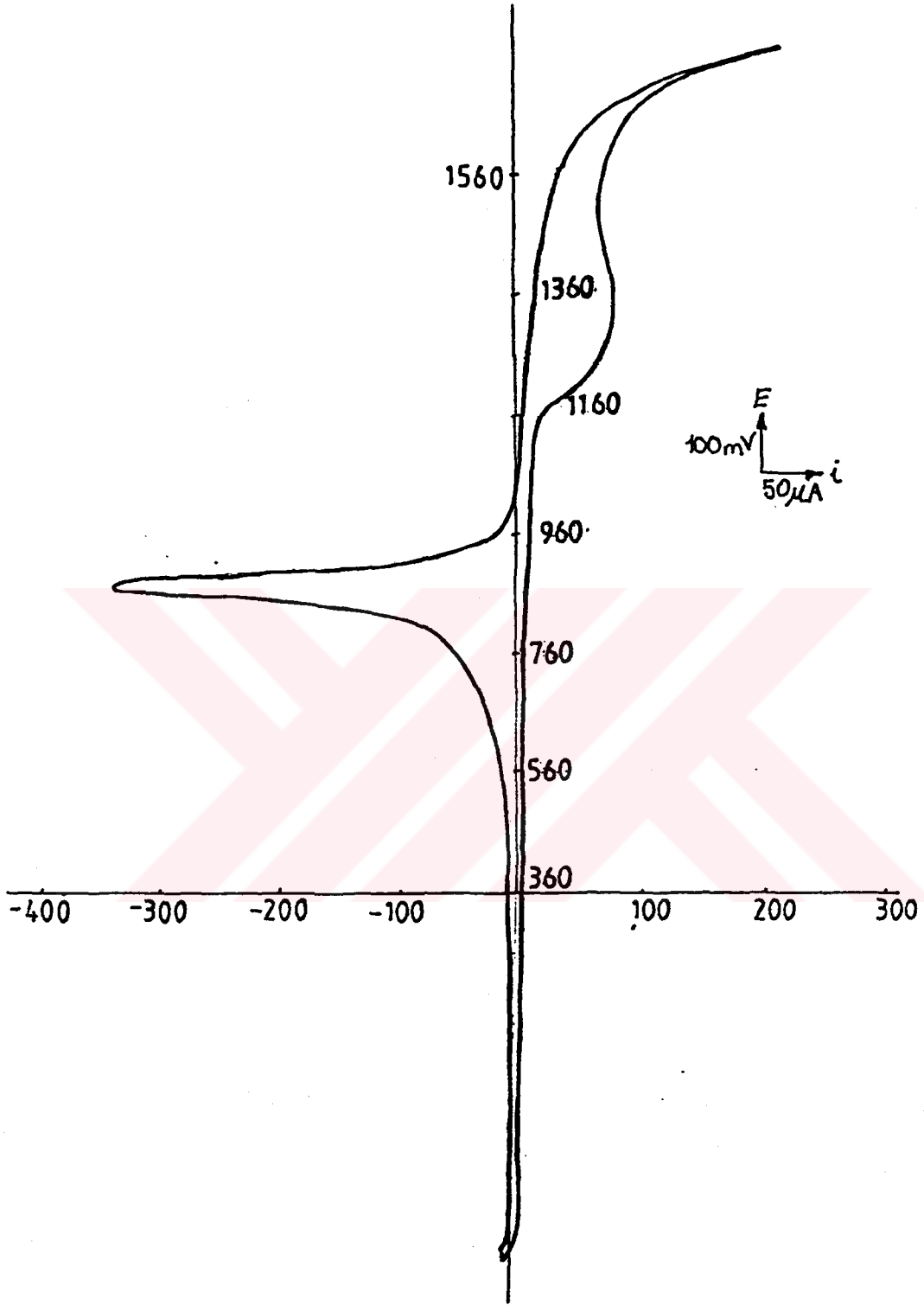
Alkol oksidasyon hızına sıcaklığın etkisi 10 mVs^{-1} lik tarama hızında 22°C , 35°C , 45°C , 55°C ve 65°C da elde edilen akım - potansiyel eğrilerinden görülmektedir (Şekil 3.9.). Sıcaklık arttıkça anodik bölgedeki akımlar artmakta, 35°C den itibaren de eğrilerin şekli değişmektedir.

Akım - potansiyel eğrilerine derişim, potansiyel tarama hızı ve sıcaklığın yanı sıra pH etkisi de incelenmiştir. pH 'ın 0.77 , 1.77 , 2.77 ve 3.77 değerleri için dört ayrı derişimde, 2.5 , 5 , 10 , 25 , 50 , 100 mVs^{-1} potansiyel tarama hızlarında ve 22°C , 35°C , 45°C , 55°C ve 65°C sıcaklıklarda ayrı ayrı deneyler yapılarak akım yoğunlukları derişim, potansiyel tarama hızı ve sıcaklığa bağlı olarak bulunmuştur. Burada 22°C , 45°C ve 65°C sıcaklıklar ve 2.5 , 10 , 50 mVs^{-1} lik hızlar için dört ayrı pH 'da derişime bağlı olarak elde edilen akım yoğunluğu değerleri Çizelge 3.1 - 3.3 'de verilmiştir. pH 'ın artmasıyla akım yoğunluklarında gözlenen bu artışlar çalışılan bütün derişimler, potansiyel tarama hızları ve sıcaklıklar için de gözlenmiştir.

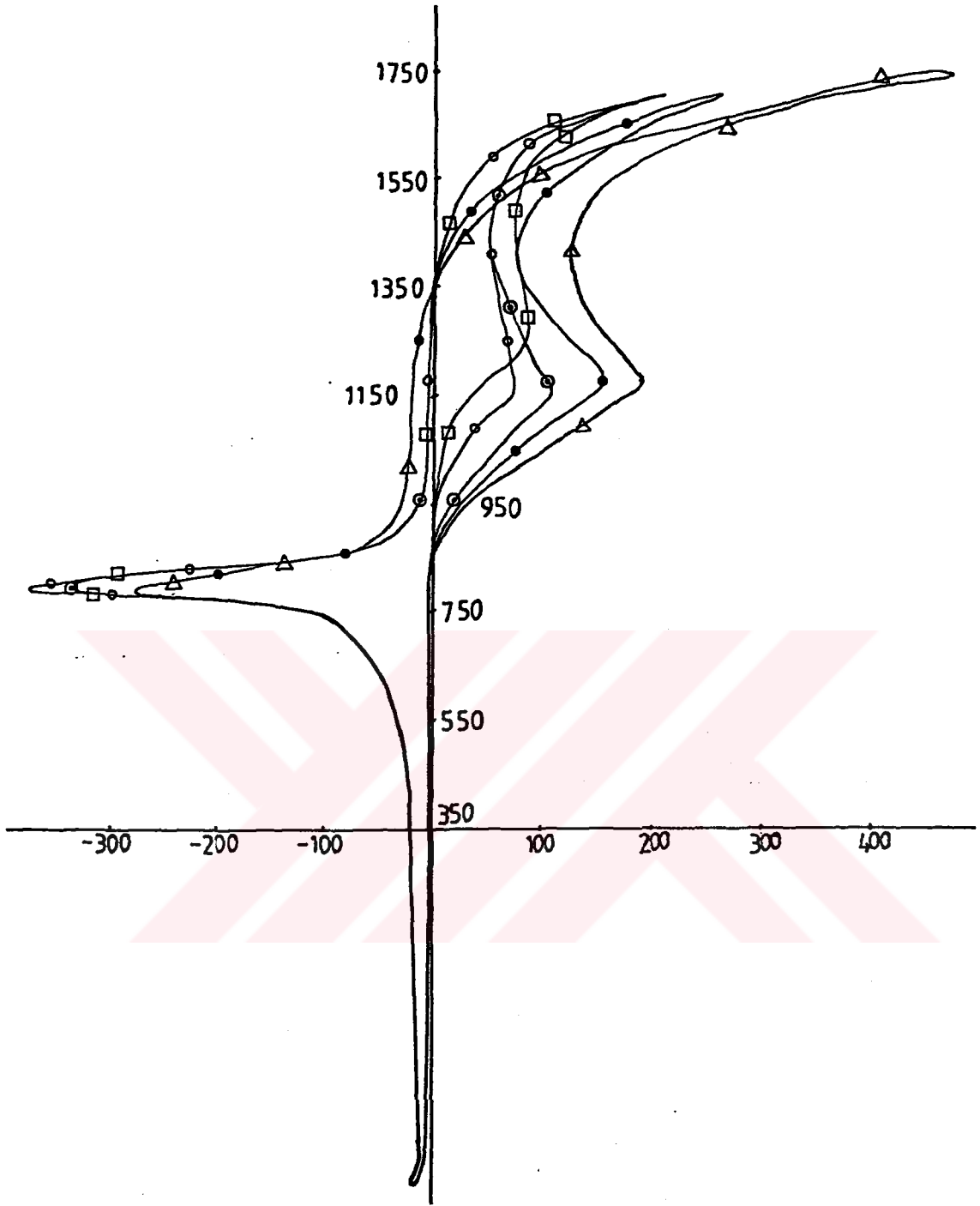
Şekil 3.10 - Şekil 3.12 de $\text{pH} = 0.77$ de üç ayrı sıcaklık ve dört ayrı KA derişimi için elde edilen $i_p - \sqrt{v}$ değişimi görülmektedir. Eğrilerin incelenmesinden görüldüğü gibi potansiyel tarama hızının artmasıyla akım yoğunlukları büyümektedir.

Şekil 3.13 - Şekil 3.15 de sabit sıcaklık ve sabit potansiyel tarama hızlarında $i_p - C$ değişimi gösterilmiştir. Bu şekillere göre düşük tarama hızlarında ve derişimlerde lineer artış vardır. Derişim arttıkça $i_p - C$ değişimi lineerlikten sapmaktadır.

Şekil 3.16 da $i_p/\sqrt{v} - v$ değişiminin sadece düşük derişimindeki KA çözeltileri için bir doğru şeklinde değiştiği görülmektedir. Alkol derişimi arttıkça $i_p/\sqrt{v} - v$ ile eksponansiyel olarak azalmaktadır.

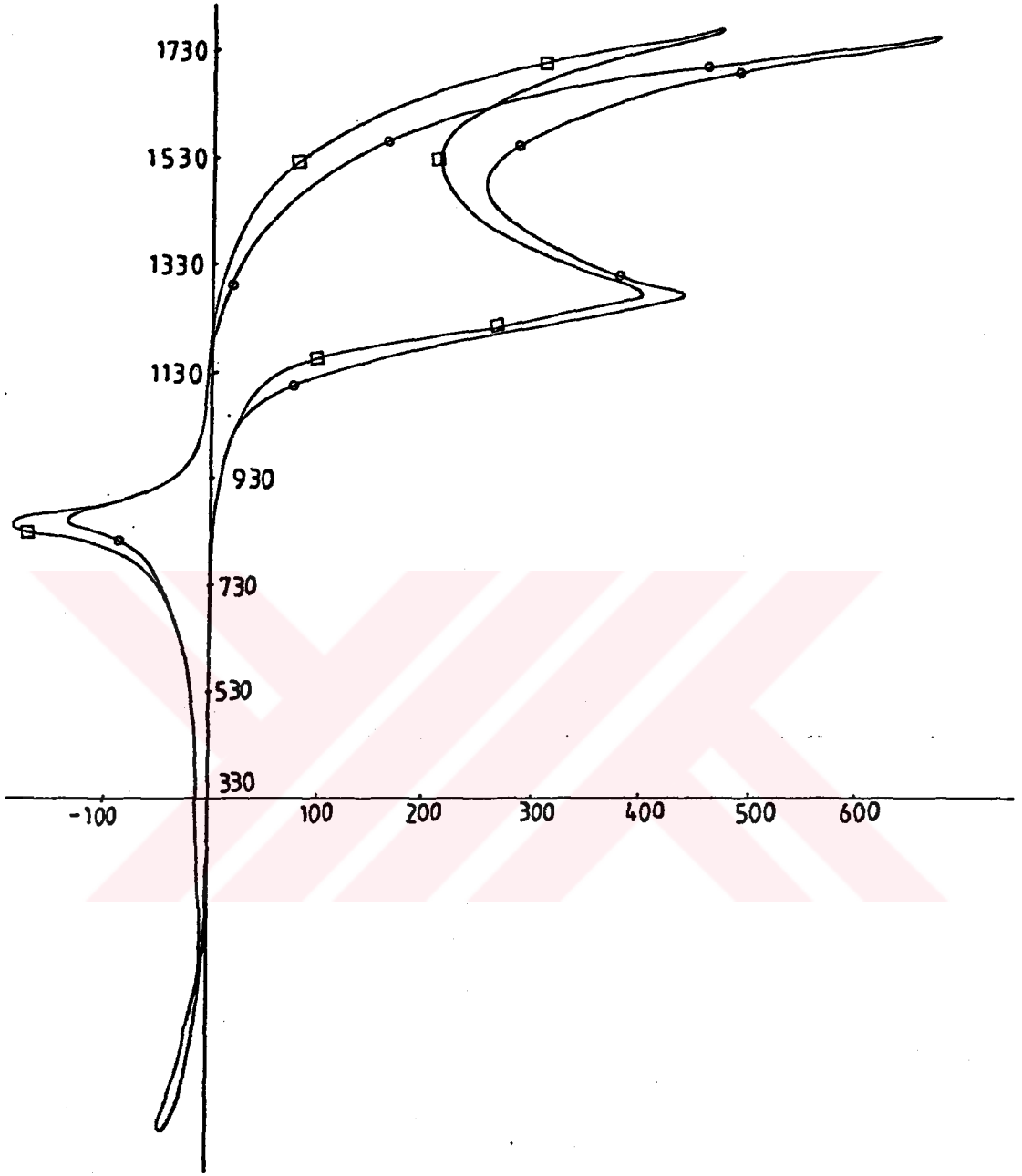


Şekil 3.4. 22°C ve 50 mVs⁻¹ tarama hızıyla elde edilen altının 1 N H₂SO₄ içindeki referans eğrisi.



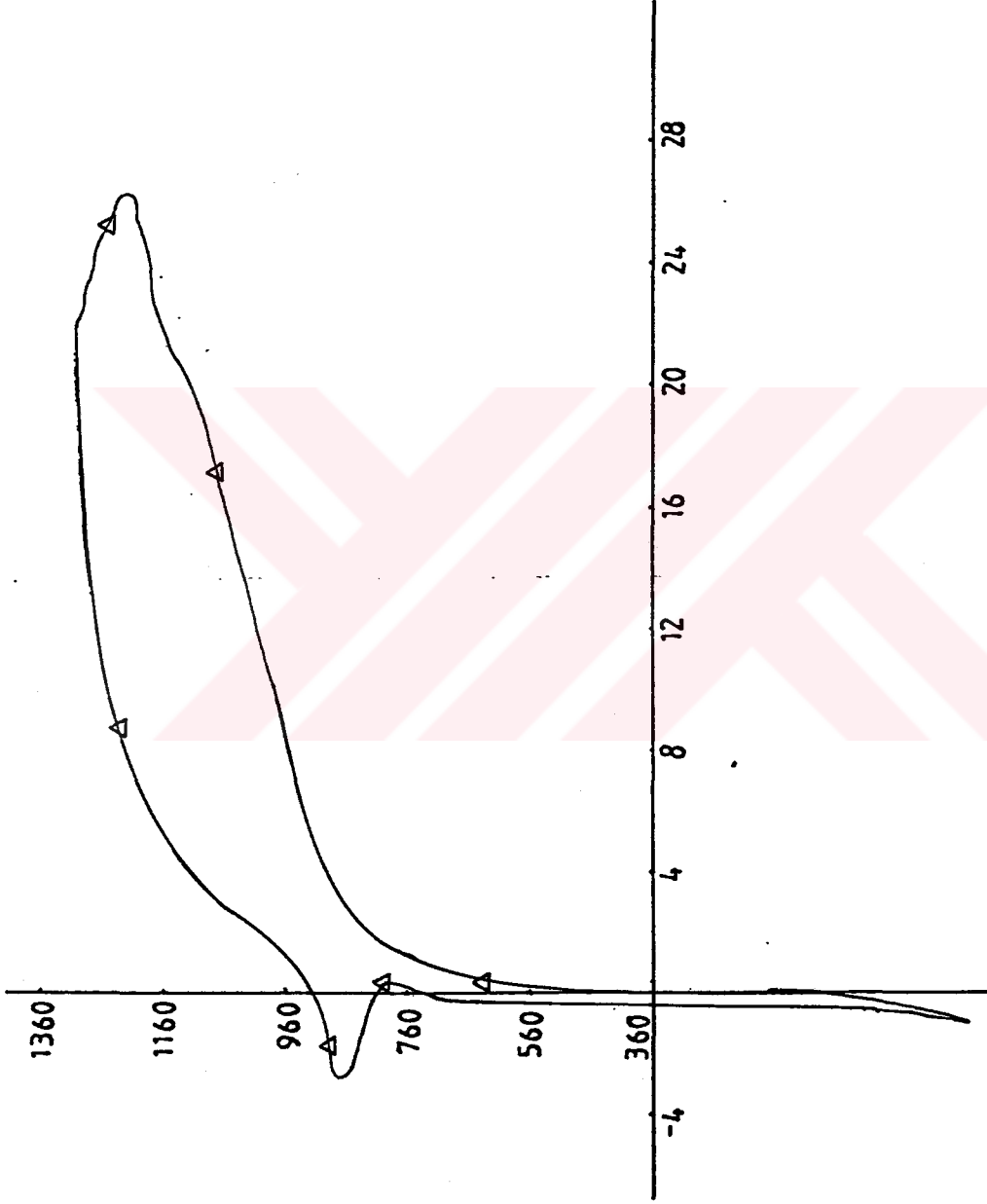
Şekil 3.5. Altın elektrodun farklı derişimlerdeki akım – potansiyel eğri-
leri

- $-1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, ○ $-10^{-4} \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$
 ⊙ $-10^{-3} \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$, ● $-10^{-2} \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$
 Δ $-0,1 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

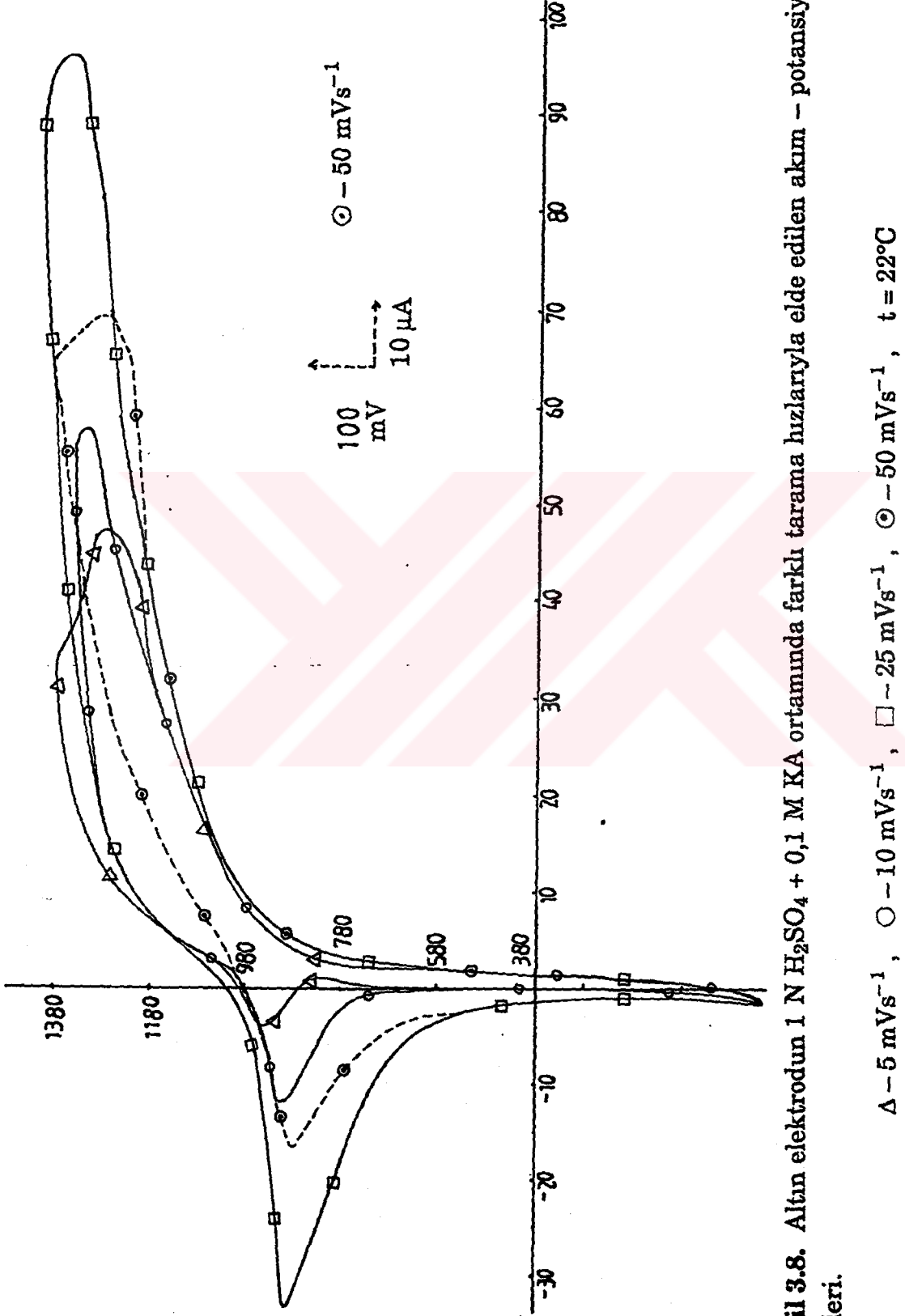


Şekil 3.6. Altın elektrodun farklı derişimlerde KA çözeltilerindeki akım – potansiyel eğrileri

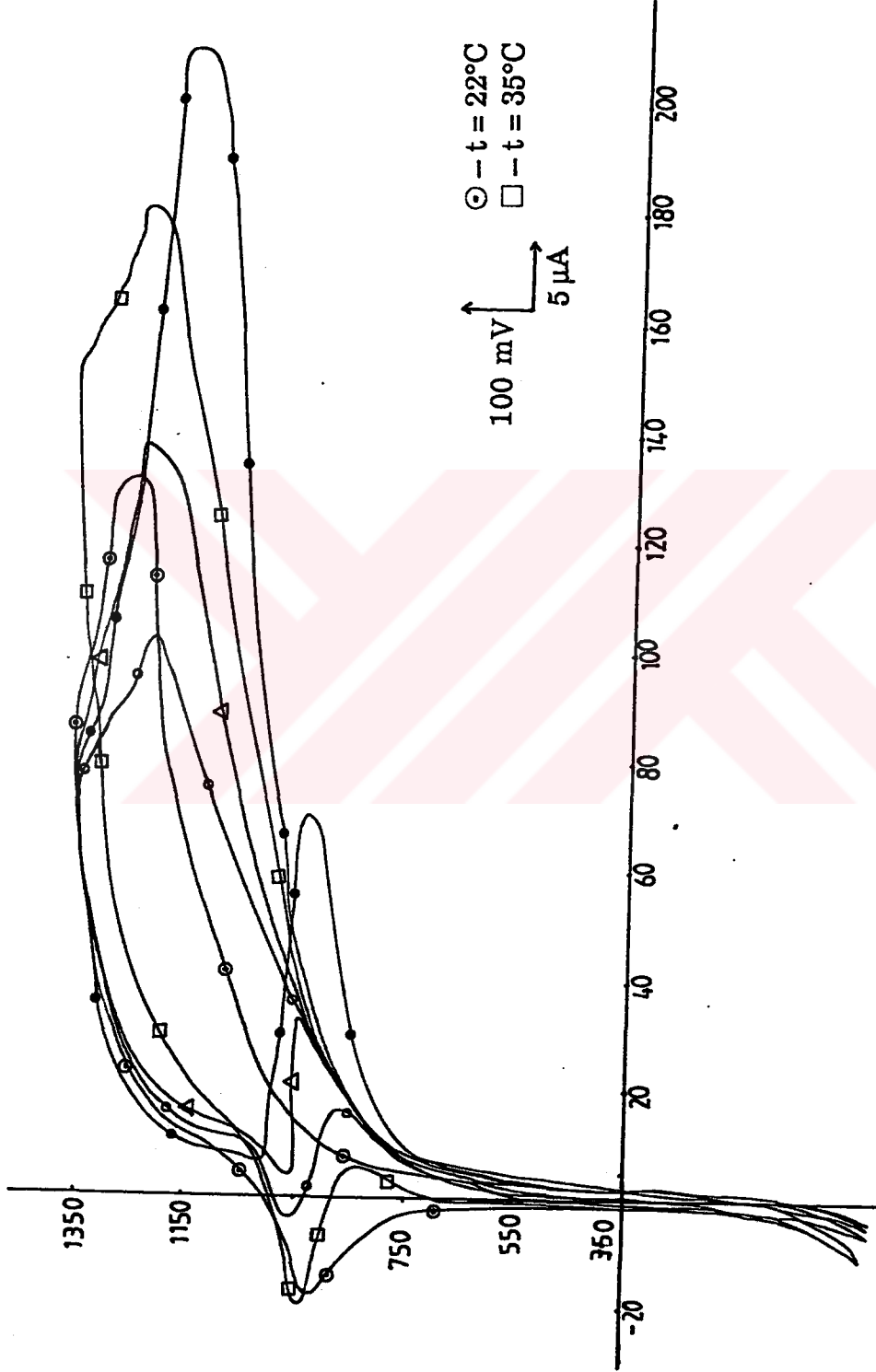
□ – 0,3 M KA + 1 N H₂SO₄ , ○ – 0,5 M KA + 1 N H₂SO₄



Şekil 3.7. Altın elektrodun 1 N H₂SO₄ + 0,1 M KA ortamında 2,5 mVs⁻¹ lik tarama hızıyla elde edilen akım - potansiyel eğrisi. t = 22°C



Şekil 3.8. Altın elektrodun 1 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1$ M KA ortamında farklı tarama hızlarıyla elde edilen akım - potansiyel eğrileri.



Şekil 3.9. Altın elektrodun 1 N H₂SO₄ + 0,1 M KA ortamında 10 mVs⁻¹ lik tarama hızıyla farklı sıcaklıklar için elde edilmiş akım - potansiyel eğrileri.

○ - t = 22°C, □ - t = 35°C, ○ - t = 45°C, Δ - t = 55°C, ● - t = 65°C, v = 10 mVs⁻¹

Çizelge 3.1. Dört ayrı alkol derişiminde 22°C, 45°C ve 65°C sıcaklıklar-
da ve $2,5 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızıyla elde edilen akım – potansi-
yel eğrilerinden bulunan akım yoğunluklarının pH ile deği-
şimi.

	i_p (μA)	i_p (μA)	i_p (μA)	i_p (μA)
$t = 22^\circ\text{C}$	0,01 M KA + 1 N H_2SO_4	0,1 M KA + 1 N H_2SO_4	0,3 M KA + 1 N H_2SO_4	0,5 M KA + 1 N H_2SO_4
pH = 0,77	24	26	38	72
pH = 1,77	28	33	49	87
pH = 2,77	37	42	65	110
pH = 3,77	47	51	94	130

	i_p (μA)	i_p (μA)	i_p (μA)	i_p (μA)
$t = 45^\circ\text{C}$	0,01 M KA + 1 N H_2SO_4	0,1 M KA + 1 N H_2SO_4	0,3 M KA + 1 N H_2SO_4	0,5 M KA + 1 N H_2SO_4
pH = 0,77	32	36	54	85
pH = 1,77	39	45	60	93
pH = 2,77		56	74	125
pH = 3,77		72	110	140

	i_p (μA)	i_p (μA)	i_p (μA)	i_p (μA)
$t = 65^\circ\text{C}$	0,01 M KA + 1 N H_2SO_4	0,1 M KA + 1 N H_2SO_4	0,3 M KA + 1 N H_2SO_4	0,5 M KA + 1 N H_2SO_4
pH = 0,77	38	42	68	102
pH = 1,77	44	56	75	113
pH = 2,77		62	91	145
pH = 3,77		80	123	160

Çizelge 3.2. Dört ayrı alkol derişiminde 22°C, 45°C ve 65°C sıcaklıklarında ve 10 mVs⁻¹ tarama hızıyla elde edilen akım – potansiyel eğrilerinden bulunan akım yoğunluklarının pH ile değişimi.

	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)
$t = 22^\circ\text{C}$	0,01 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,1 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,3 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,5 M KA + 1 N H ₂ SO ₄
pH = 0,77	41	56,5	76	112
pH = 1,77	54	66	80	120
pH = 2,77	65	81	110	141
pH = 3,77		94	125	162

	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)
$t = 45^\circ\text{C}$	0,01 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,1 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,3 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,5 M KA + 1 N H ₂ SO ₄
pH = 0,77	78	102	115	140
pH = 1,77	84	116	126	169
pH = 2,77		110	147	190
pH = 3,77		140	175	241

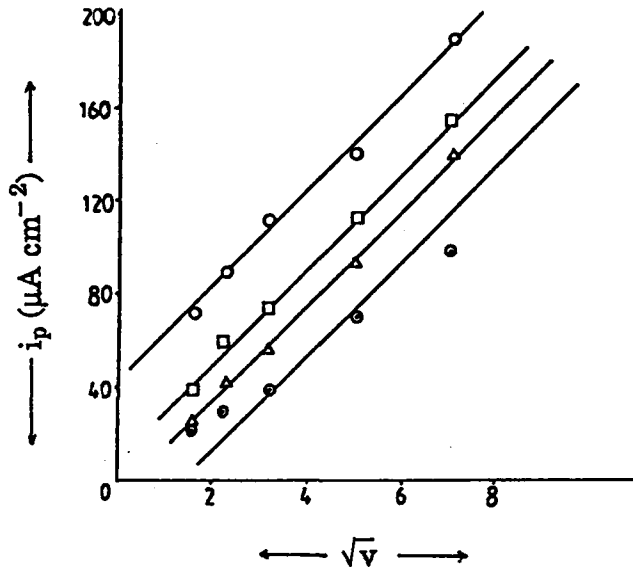
	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)
$t = 65^\circ\text{C}$	0,01 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,1 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,3 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,5 M KA + 1 N H ₂ SO ₄
pH = 0,77	110	208	295	371
pH = 1,77	158	223	316	390
pH = 2,77		255	338	412
pH = 3,77		290	375	443

Çizelge 3.3. Dört ayrı alkol derişiminde 22°C, 45°C ve 65°C sıcaklıklarında ve 50 mVs⁻¹ tarama hızıyla elde edilen akım – potansiyel eğrilerinden bulunan akım yoğunluklarının pH ile değişimi.

	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)
$t = 22^\circ\text{C}$	0,01 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,1 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,3 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,5 M KA + 1 N H ₂ SO ₄
pH = 0,77	100	140	158	178
pH = 1,77	128	162	173	240
pH = 2,77	136	170	186	258
pH = 3,77	146	190	212	282

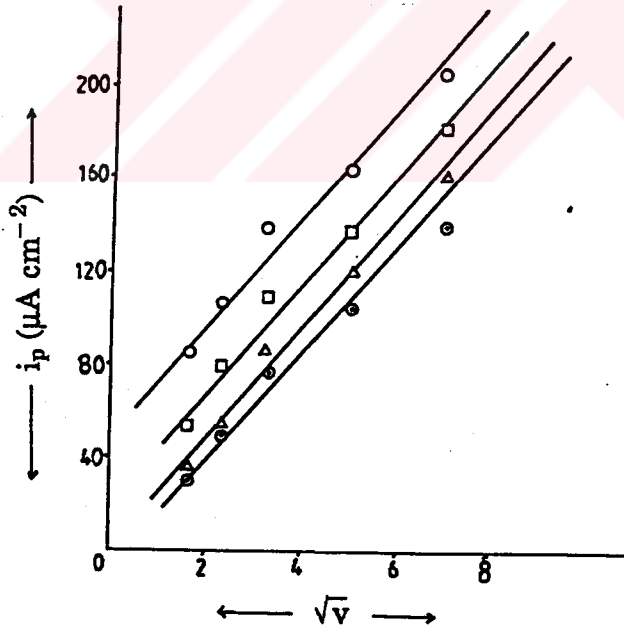
	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)
$t = 45^\circ\text{C}$	0,01 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,1 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,3 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,5 M KA + 1 N H ₂ SO ₄
pH = 0,77	96	132	148	160
pH = 1,77	158	175	210	252
pH = 2,77		200	264	281
pH = 3,77		220	290	322

	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)	i_p (μ A)
$t = 65^\circ\text{C}$	0,01 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,1 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,3 M KA + 1 N H ₂ SO ₄	0,5 M KA + 1 N H ₂ SO ₄
pH = 0,77	150	226	332	394
pH = 1,77	170	281	345	410
pH = 2,77		299	373	435
pH = 3,77		340	396	460



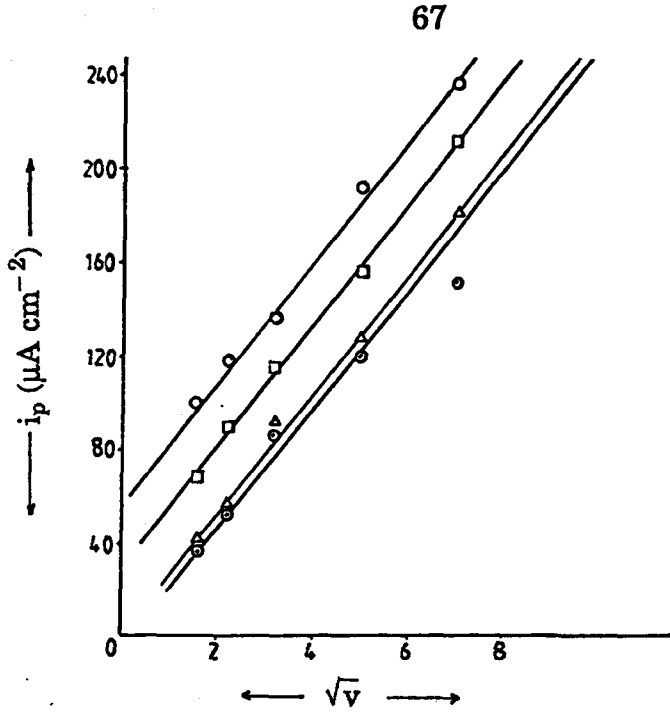
Şekil 3.10. $t = 22^\circ\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ ortamında anodik tepe akımının potansiyel tarama hızının kare kökü ile değişimi.

- – $10^{-2} \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ Δ – $0,3 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$
 □ – $0,1 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ⊙ – $0,5 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$



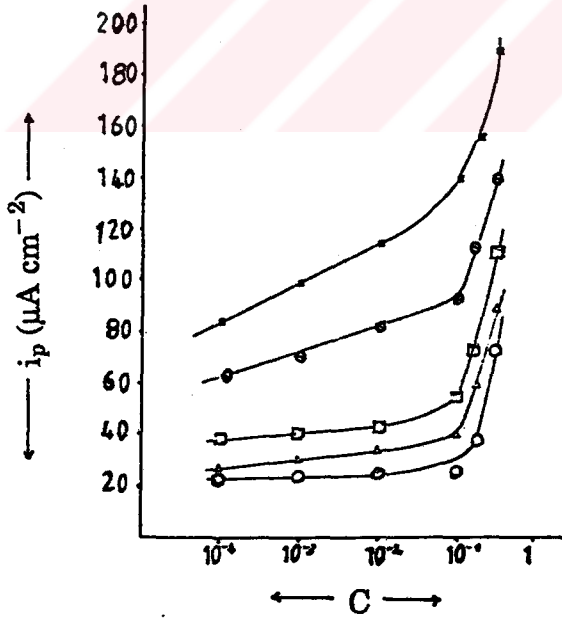
Şekil 3.11. $t = 45^\circ\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ ortamında anodik tepe akımının potansiyel tarama hızının kare kökü ile değişimi.

- – $10^{-2} \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ Δ – $0,3 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$
 □ – $0,1 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ⊙ – $0,5 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$



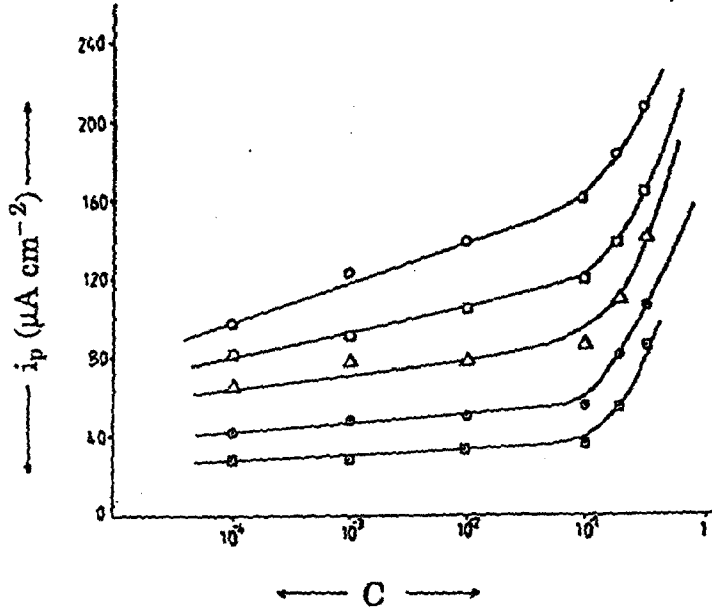
Şekil 3.12. $t = 65^\circ\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ ortamında anodik tepe akımının potansiyel tarama hızının kare kökü ile değişimi.

- - $10^{-2} \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ Δ - $0,3 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$
 □ - $0,1 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ⊙ - $0,5 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$



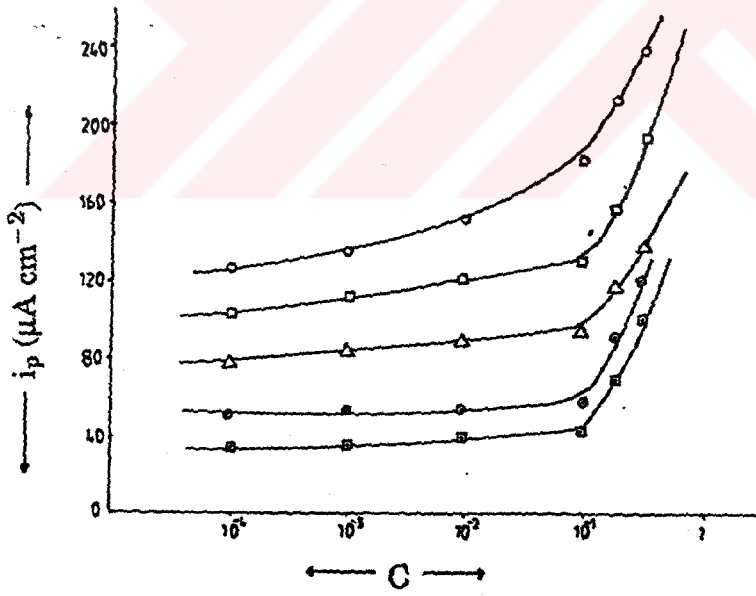
Şekil 3.13. $t = 22^\circ\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ ortamında farklı tarama hızlarında anodik tepe akımının alkol derişimi ile değişimi.

- - $v = 2,5 \text{ mVs}^{-1}$ Δ - $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ □ - $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$
 ⊙ - $v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ ■ - $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$



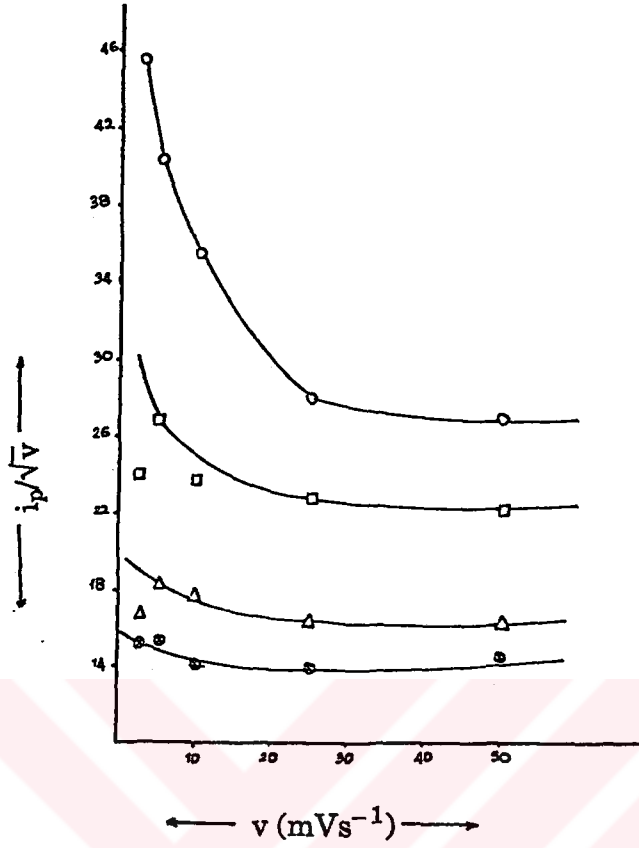
Şekil 3.14. $t = 45^\circ\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ ortamında farklı tarama hızlarında anodik tepe akımının alkol derişimi ile değişimi.

- $\square - v = 2,5 \text{ mVs}^{-1}$ $\odot - v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ $\Delta - v = 10 \text{ mVs}^{-1}$
 $\square - v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ $\circ - v = 50 \text{ mVs}^{-1}$



Şekil 3.15. $t = 65^\circ\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ ortamında farklı tarama hızlarında anodik tepe akımının alkol derişimi ile değişimi.

- $\square - v = 2,5 \text{ mVs}^{-1}$ $\odot - v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ $\Delta - v = 10 \text{ mVs}^{-1}$
 $\square - v = 25 \text{ mVs}^{-1}$ $\circ - v = 50 \text{ mVs}^{-1}$



Şekil 3.16. $t = 22^{\circ}\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ ortamında altın elektrotla farklı potansiyel tarama hızlarıyla elde edilen $i_p/\sqrt{v} - v$ değişimi.

⊗ - $10^{-2} \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

Δ - $0,1 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

□ - $0,3 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

○ - $0,5 \text{ M KA} + 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

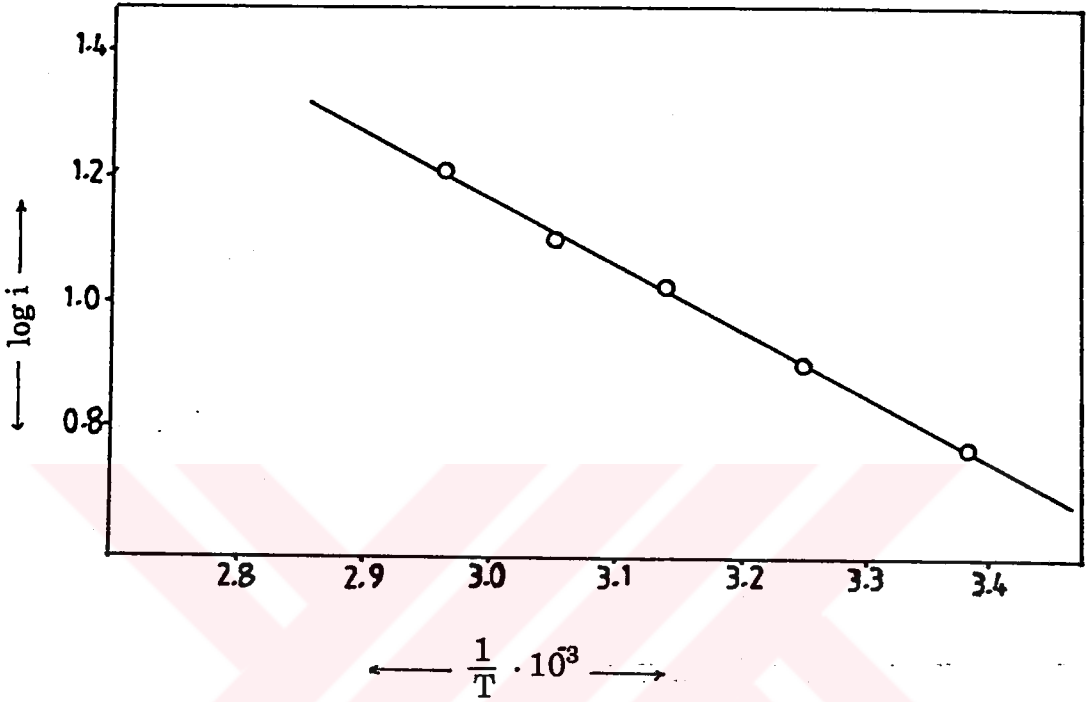
Alkollerin soy metaller üzerindeki anodik oksidasyonu, yakıt pili teknolojisindeki büyük önemi dolayısıyla pek çok araştırmanın konusu olmuştur.

Alkol derişimi, potansiyel tarama hızı, sıcaklık ve pH gibi parametrelerin değiştirilmesiyle asidik ortamda krotil alkolün altın elektrottaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Alkol oksidasyonu, altının yüzey oksit filminin oluşma potansiyelinden önce başlar, alkol derişimi arttıka akım da orantılı olarak artar. 1 N H₂SO₄ içinde elde edilen akım – potansiyel eğrisi incelenecek olursa bu fark görülebilir. Derişimin 10⁻⁴ M ve daha büyük değerleri için akım maksimumu daha katodik potansiyellere kaymaktadır (şekil 3.5.).

şekil 3.7. ve 3.8. de sırayla 2,5 mVs⁻¹ ve 5, 10, 25 ve 50 mVs⁻¹ lik hızlar için elde edilen eğrilerde, hıza bağlı olarak akım büyüklüklerinin arttığı görülmektedir. Yüksek hız ve düşük alkol derişimlerinde katodik bölgede elde edilen eğri altının 1 N H₂SO₄ içindeki eğrisine benzer. Tarama hızı düşer, derişim artarsa oksit redüksiyonundan sonra tekrar anodik akım geçmeye başlar. Katodik bölgede anodik akımın geçmeye başladığı potansiyel aralığı, altın üzerinde alkol oksidasyonunun olduğu aralıktır. 22°C 'da 2,5 mVs⁻¹ ve 5 mVs⁻¹ lik hızlarda akım – potansiyel eğrilerinin şekli değişmekte, diğer hızlarda ise farklılık görülmemektedir (şekil 3.7 ve 3.8). Bu durum Bilgiç ve Kabasakaloğlu (1985), Oco'n et al (1986) tarafından alkol oksidasyonunun gerçekteştiği bazik ortamda yapılan deney sonuçlarıyla da uygunluktur.

Alkol oksidasyon hızına sıcaklığın etkisi şekil 3.9 'da görülmektedir. Sıcaklığın olayı hızlandırdığına ait bir diğer bulgu da $\frac{1}{T} - \log i$ değişimleridir (şekil 4.1.). pH = 0,77 için 1 N H₂SO₄ + 0,1 M KA derişiminde 22°C, 35°C, 45°C, 55°C ve 65°C için bulunan akım yoğunlukları için Ar-

henius bağıntısı ($i = A \cdot e^{-E_a/RT}$) na göre hesaplanan E_a aktivasyon enerjisi 20286 J mol^{-1} değerindedir (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M KA}$ ortamında $\text{pH} = 0,77$ için $\frac{1}{T} - \log i$ değişimi. $E = 850 \text{ mV}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$

Bu değişim pH 'ın 1,77, 2,77 ve 3,77 değerleri için de incelenmiş ve artan pH ile aktivasyon enerjisinde düşme belirlenmiştir (Çizelge 4.1.).

Çizelge 4.1. $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M KA}$ derişiminde artan pH ile belirlenen E_a değerleri.

pH	E_a (Aktivasyon enerjisi) J mol^{-1}
0,77	20286
1,77	19147
2,77	18235
3,77	18007

Bu durum pH 'ın artmasıyla alkol oksidasyonunun kolaylaştığını gösterir. Bu sonucu destekleyen bir diğer bulgu da Şekil 4.2 de verilmiştir. 2,5 mVs⁻¹ ve 5 mVs⁻¹ lik hızlar için elde edilen pH – log i değişiminden de görüldüğü gibi krotil alkolün düşük pH 'larda yavaş olan oksidasyonu pH 'ın artmasıyla az da olsa katalizlenmektedir. Çünkü düşük pH'larda ortamda H. radikalleri tutulamaz. Ancak ortam bazikleştikçe H. radikalleri artan OH⁻ iyonları ile tutulabilir. Celdran and Gonzalez – Velasco (1981) da altın elektrotta asidik elektrolitlerde allil alkol oksidasyonunun pH 'ın artmasıyla hızlandığını göstermişlerdir. Burada elde edilen sonuçlar altın elektrotta alkol oksidasyon hızının pH 'a bağlı olarak inceleyen diğer araştırmacıların sonuçlarıyla da uygunluktur (Beltowska – Brzezinska 1980, Gonzalez – Velasco et al 1987). Tepkimenin optimum koşulları 2,5 mVs⁻¹ ve 5 mVs⁻¹ gibi düşük hız, yüksek sıcaklık ve artan pH değerleridir. Ancak bu koşullarda alkol oksitlenerek oksidasyon ürünlerini oluşturmaktadır. Düşük sıcaklık ve pH 'larda 10 mVs⁻¹ , 25 mVs⁻¹ ve 50 mVs⁻¹ gibi yüksek tarama hızlarında bile tepkime son derece yavaş ilerlemektedir.

İrreversibl diffüzyon kontrollü reaksiyonlarda maksimum akım,

$$i_p = 3 \cdot 10^5 n \left(\frac{RT}{b'F} \right)^{1/2} D^{1/2} V^{1/2} C \quad (1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada b' terimi n hız belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısı ise,

$$b' = \frac{RT}{\alpha n a F} \quad (2)$$

eşitliği ile belirlenir. n bir alkol molekülü başına aktarılan elektron sayısıdır. (1) denklemine göre tepe akımı tarama hızının karekökü ile orantılı artmaktadır. Bu durum deneysel verilere ait Şekil 3.10 ve 3.12 deki $i_p - \sqrt{v}$ değişiminde görülmektedir. Değişimlerin lineer olması olayın irreversible diffüzyon kontrollü olduğunu gösterir. Bu sonuç literatür verileriyle uygunluktur. (Beltowska – Brzezinska 1979, Bilgiç ve Kabasaka-

loğlu 1985).

$i_p/\sqrt{v} - v$ değişiminin doğru şeklinde olması olayın düşük derişimdeki KA çözeltileri için diffüzyon kontrollü olduğunu gösterir. Çünkü diffüzyon kontrollü reversibl ve irreversibl elektrokimyasal tepkimeler için i_p/\sqrt{v} nin v ile çizgisel değişmesi gerektiği Bölüm 2.2. de açıklanmıştır. Alkol derişiminin artmasıyla çizgisellikten sapma, yüksek derişimlerde farklı bir mekanizmanın yürüdüğünü gösterir.

Düşük tarama hızı ile elde edilmiş akım – potansiyel eğrileri kararlı hal yöntemiyle elde edilmiş akım – potansiyel eğrileri gibi alınabilir. Şekil 4.3. ve 4.4. de 1 N H₂SO₄ + çeşitli derişimlerde KA içinde 2,5 mVs⁻¹ ve 5 mVs⁻¹ hızla elde edilen eğrilerden bulunan log i – E değerleri verilmiştir.

Doğruların eğimi $(\frac{dE}{d \log i})$ Tafel eğimi olup, değeri yaklaşık 240 mV 'a eşittir.

1 N H₂SO₄ + 0,1 M KA içinde farklı pH 'larda ve saabit sıcaklıkta 2,5 mVs⁻¹ ve 5 mVs⁻¹ lik hızla elde edilen eğrilerden bulunan log i – E değişimleri Şekil 4.5 ve 4.6 da görölmektedir. Bu doğrular birbirine paralel olup $(\frac{dE}{d \log i})$ Tafel eğimi yaklaşık 240 mV 'tur.

pH = 0,77 için altın elektrotla 1 N H₂SO₄ ortamında beş ayrı krotil alkol derişimi için log i – log C değişimleri sıcaklığa bağlı olarak verilmiştir (Şekil 4.7.). Bu grafikten $(\frac{d \log i}{d \log C})_{E, pH = 0,29}$ bulunmuştur. Bu değişim diğer üç pH için de incelenmiş olup benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Red → Ox + ne şeklindeki ve elektron transferli basit bir elektrooksidasyon reaksiyonu için

$i_a = i_0 e^{\beta F \eta / RT}$ şeklinde yazılabilir. β simetri faktörü 0,5 alınırsa Tafel denklemi,

$$\eta = -a + \frac{0,120}{n} \log i \quad (3)$$

şeklini alır. Görüldüğü gibi $n = 1$ ise Tafel eğimi 120 mV 'dur.

Yüksek Tafel eğimi iki enerji engelli model ile açıklanabilir. Eğer birinci ve ikinci enerji engelleri için söz konusu potansiyel farkı $\Delta\phi_1$ ve $\Delta\phi_2$ ise toplam potansiyel farkı,

$$\Delta\phi_T = \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 \text{ dir.} \quad (4)$$

Bu durumda kinetik eşitlik,

$$i = i_0 e^{\alpha e \Delta\phi_T / RT} \quad (5)$$

şeklinindedir. Burada αe efektif transfer katsayısı β_1 ve β_2 her bir enerji engelinin simetri faktörü olup

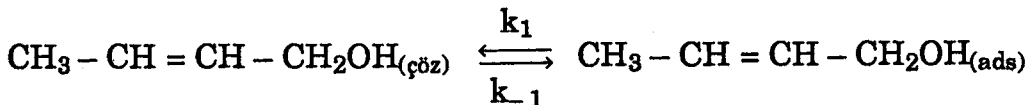
$$\alpha e = \frac{\beta_1 \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \quad (6)$$

şeklinde olduğu kabul edilebilir . $\beta_1 = \beta_2 = 0,5$ genel değeri kullanılırsa son eşitlikten efektif transfer katsayısı αe 0,25 olarak bulunur. $\alpha e = 0,25$ ise Tafel eğimi 240 mV olmalıdır.

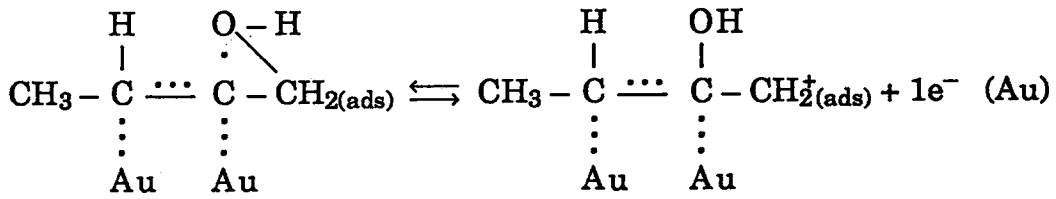
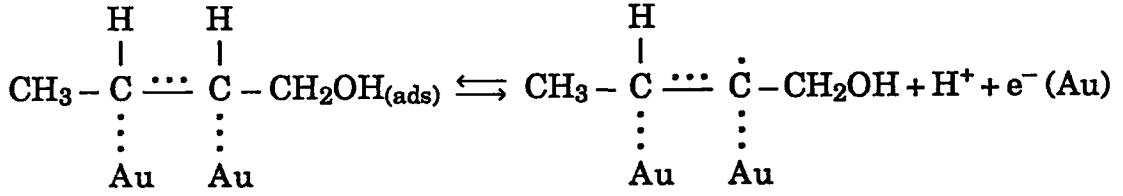
Alkol reaksiyondan önce yüzeye diffüzyonla gelir (düşük tarama hızı ve düşük derişimlerde $i_p \propto C$ ve $i_p \propto \sqrt{v}$ değişimi). Yüzeyde adsorpsiyondan sonra radikal oluşumu ve bu radikal üzerinden aldehit oluşumu ve bunun aside oksidasyonu gerçekleşir.

Buna göre önerilen mekanizma şöyledir.

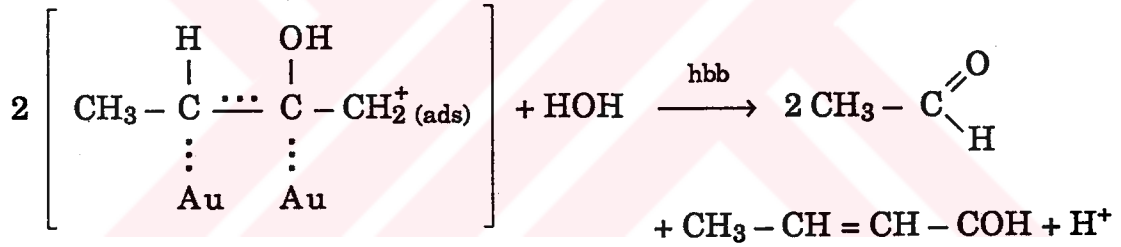
1. basamak krotil alkolün elektrot yüzeyinde adsorpsiyonudur.



2. basamak elektrokimyasal bir basamaktır. Radikal üzerinden yüzeyde adsorbe ara ürün oluşur.



3. basamak ise hız belirleyen basamak olup, tepkimenin toplam hızı bu basamak ile kontrol edilir.

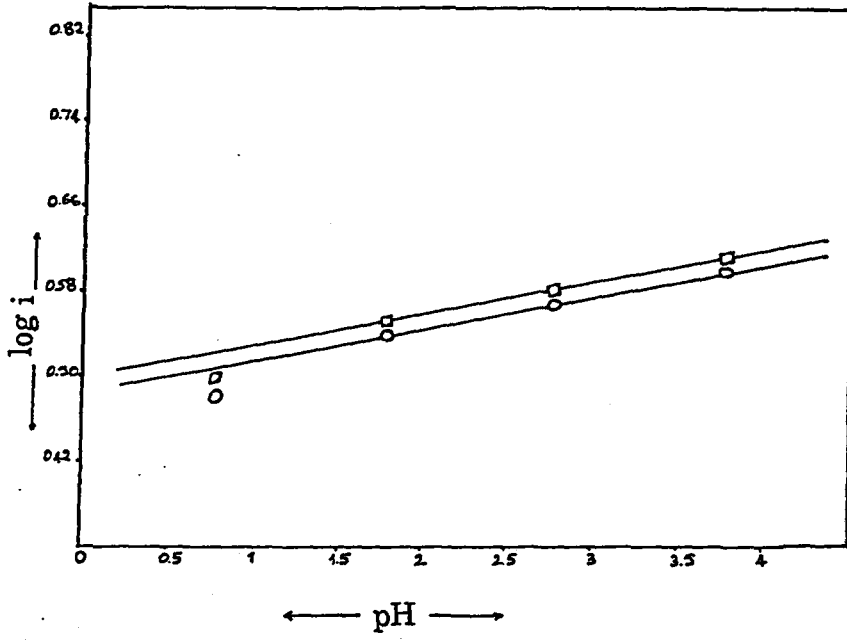


Tepkime sonunda asetaldehit ($\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$) ve kroton aldehit

($\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$) oluşur, ancak oluşan kroton aldehit kısa

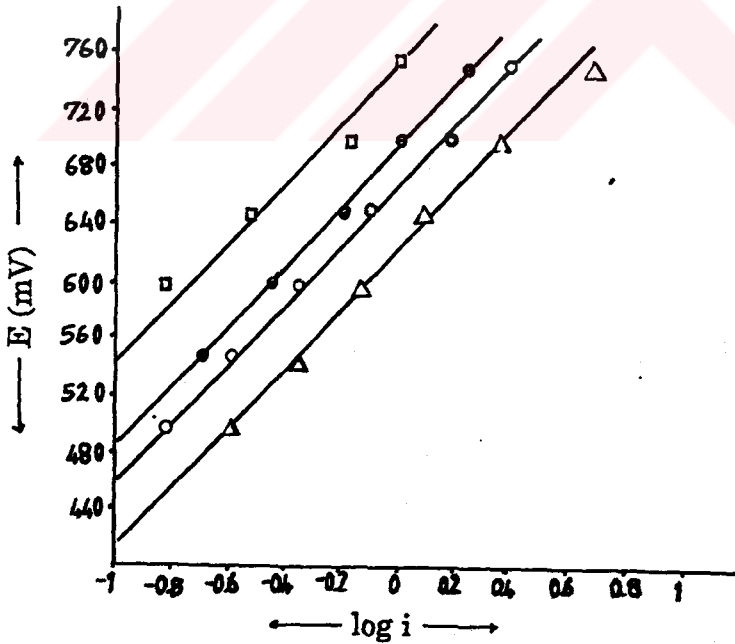
ömürlüdür hemen krotonik aside ($\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$) yükselt-

genir. Krotil alkolün krotonaldehit üzerinden krotonik aside oksidasyonu Hernan et al (1987) tarafından yapılan benzer çalışma ile de uygunluktur. Bu araştırmacılar altın elektrotla bazik ortamda metanol oksidasyonunu incelemişler ve metanolün formaldehit üzerinden metanoik aside dönüştüğünü belirtmişlerdir.



Şekil 4.2. Farklı hızlarda altın elektrodun 1 N H_2SO_4 + 0,1 M KA ortamındaki pH - log i değişimi.

○ - $v = 2,5 \text{ mVs}^{-1}$, □ - $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$, $t = 22^\circ\text{C}$



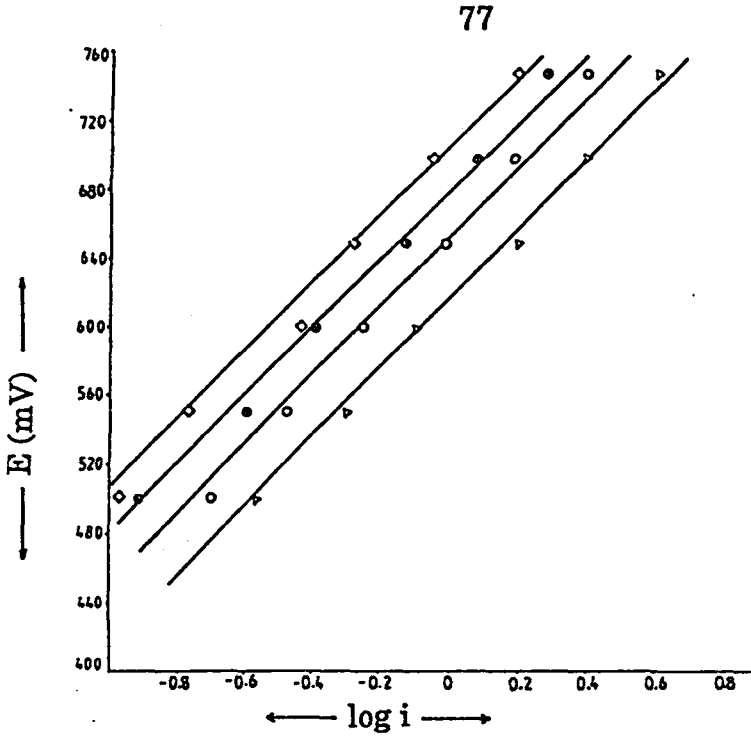
Şekil 4.3. 1 N H_2SO_4 + XM KA içinde $2,5 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızıyla elde edilen eğrilerden bulunan log i - E değişimi.

□ - 10^{-2} M KA + 1 N H_2SO_4

⊗ - 0,1 M KA + 1 N H_2SO_4

○ - 0,3 M KA + 1 N H_2SO_4

Δ - 0,5 M KA + 1 N H_2SO_4



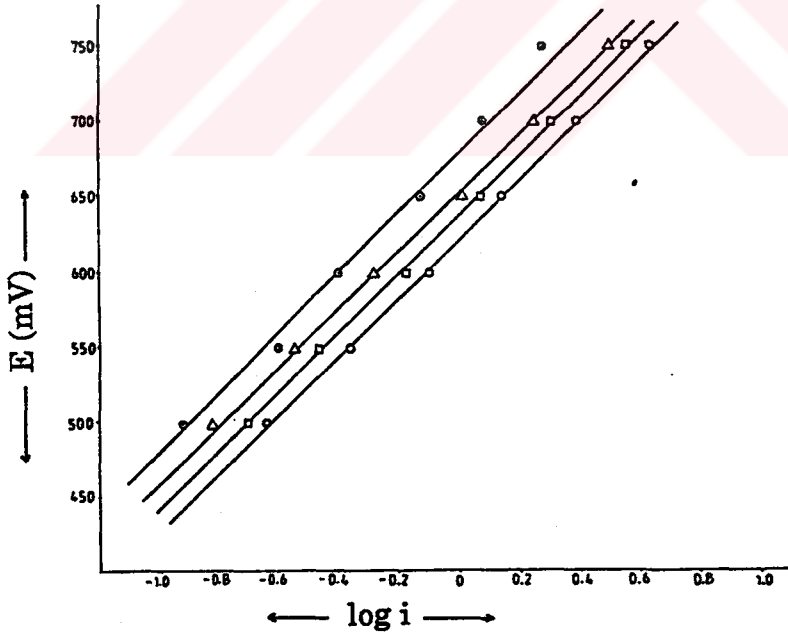
Şekil 4.4. 1 N H_2SO_4 + XM KA içinde 5 mVs^{-1} hızla elde edilen eğri-lerden bulunan $\log i - E$ değişimi.

□ - 10^{-2} M KA + 1 N H_2SO_4

⊙ - 0,1 M KA + 1 N H_2SO_4

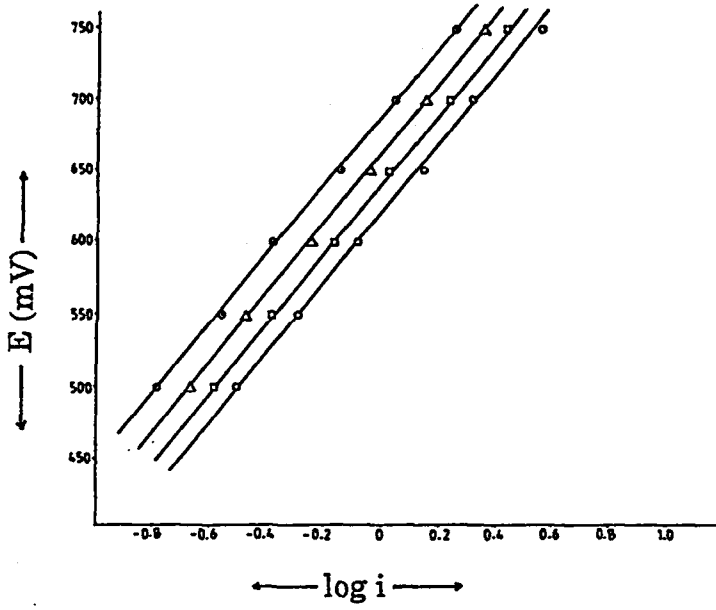
○ - 0,3 M KA + 1 N H_2SO_4

△ - 0,5 M KA + 1 N H_2SO_4



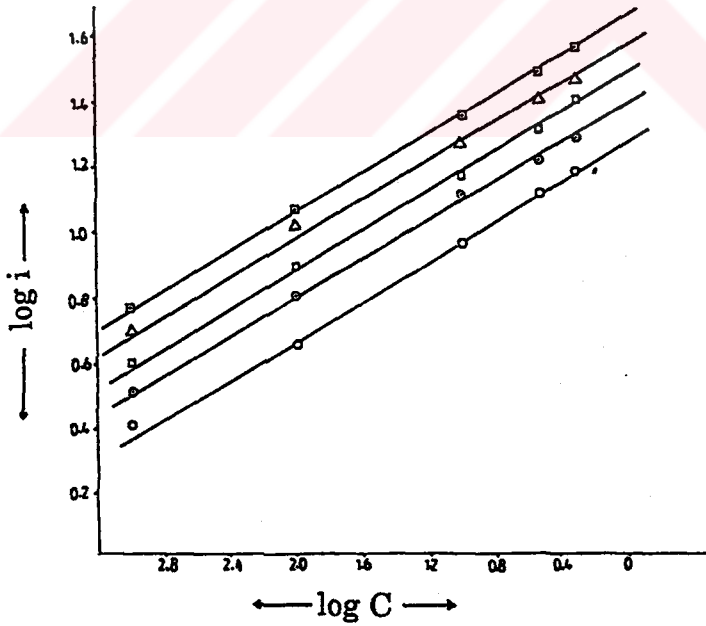
Şekil 4.5. $t = 22^\circ\text{C}$ de 1 N H_2SO_4 + 0,1 M KA içinde farklı pH'lar için $2,5 \text{ mVs}^{-1}$ lik hızla elde edilen eğrilerden bulunan $\log i - E$ değişimi.

⊙ - pH = 0,77, △ - pH = 1,77, □ - pH = 2,77, ○ - pH = 3,77



Şekil 4.6. $t = 22^\circ\text{C}$ de $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ M KA}$ içinde farklı pH'lar için 5 mVs^{-1} lik hızla elde edilen eğrilerden bulunan $\log i - E$ değişimi.

⊙ - pH = 0,77, Δ - pH = 1,77, \square - pH = 2,77, ○ - pH = 3,77



Şekil 4.7. $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 + X \text{ M KA}$ içinde farklı sıcaklıklar için elde edilen $i - E$ eğrilerinden bulunan $\log i - \log C$ değişimi.

$v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, $E = 960 \text{ mV}$

○ - $t = 22^\circ\text{C}$, ⊙ - $t = 35^\circ\text{C}$, \square - $t = 45^\circ\text{C}$, Δ - $t = 55^\circ\text{C}$, \square - $t = 65^\circ\text{C}$

Önerdiğimiz mekanizmada hız belirleyen basamaktaki tepkime ürünlerini belirlemek için ince tabaka kromatografisi, gaz kromatografisi ve UV spektroskopisi ile çalışılmıştır.

İnce tabaka kromatografisi ile çalışmalarda ilk olarak ayrılacak karışım için uygun çözücü seçimi yapılmıştır. Bu amaçla çözme güçlerinin artışına göre toluen, benzen, aseton, eter, hekzan ve karbontetraklorür gibi çözücüler saf halde veya karışımları denenmiştir.

Altın elektrot ile 1 N H₂SO₄ + 0,1 M KA ortamında maksimum akım yoğunluğunun gözleendiği potansiyelde oda sıcaklığında 1 dakika ve 12,5 saat sürelerde elektroliz yapılmış ve buradan alınan örnek, suyundan uzaklaştırılmak için organik faza çekilmiş ve NaHCO₃ ile nötralleştirilmiştir.

Elektroliz ürünleri olarak oluşması muhtemel alkol, aldehit ve asitler deney tüplerine standart madde olarak alınmış ve uygun çözücü seçiminde kullanılmıştır.

Bu amaçla, hazırlanmış tabakanın alt ucuna ince bir kapilerle standart numuneden birkaç damla bırakılmış ve tabakada burası işaretlenmiştir. Bu tabaka daha sonra geliştirme tankına konularak çözücünün yürümesi izlenmiştir. Çözücünün yürüdüğü uzaklık belirlendikten sonra kurularak ayrılan maddeler I₂ ile görünür hale getirilmiştir.

$$R_f = \frac{\text{Maddenin ilerlediği uzaklık}}{\text{Çözücünün ilerlediği uzaklık}}$$

Bu işlemler herbir çözücü için denenmiş ve oluşması muhtemel ürünler için en uygun sonuçları aseton vermiştir. Daha sonra elektroliz numunesinden alınan örnek, aynı yöntemle tabaka üzerine bırakılmış ve aseton içerisinde asetaldehit (veya bütanol), kroton aldehit ve krotonik asit ile aynı R_f değerlerini vermiştir. Buna göre elektroliz ürünleri izopropanol

veya bütanol (eser miktarda), asetaldehit, kroton aldehit ve krotonik asittir. Bulguları doğrulamak için gaz kromatografisi ile de çalışılmıştır. Bunun için uygun bir kolon seçilip (SE 30) belirlenen standartların $40^{\circ}\text{C} - 210^{\circ}\text{C}$ arasında kaçınıcı saniyede hangi pikleri verdiği gözlenmiştir. Bu belirlemelerden sonra kolona elektroliz numunesi enjekte edilmiş ve aynı sıcaklıklar arasında hangi ürünlerin oluştuğu, pikler yardımıyla belirlenmiştir. Elektroliz numunesinden gözlenen pikler standart asetaldehit, kroton aldehit ve krotonik asit pikleriyle uygunluktadır.

Ürün belirleme çalışmasında UV spektrometresinden de faydalandığımızı daha önce belirtmiştik. Ancak oluşması muhtemel ürünler spektrometrede aynı absorban aralığında görüldüğü için pikler üstüste çakışmış, bu pikler birbirinden ayırmak mümkün olamamıştır. Dolayısıyla oluşan ürünler hakkında bu yöntemden yararlanılamamıştır.

Bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir.

Doymamış bir alkol olan krotil alkol altın elektrotta asidik ortamda oksitlenebilir.

1. Alkol derişimi, sıcaklık ve pH 'ın artmasıyla oksidasyon hızı artar.
2. Düşük sıcaklık ve pH 'larda $2,5$ ve 5 mVs^{-1} lik potansiyel tarama hızlarında eğrilerin şekli değişir ve oksidasyon gerçekleşir .
3. Seyreltik krotil alkol çözeltilerinde $i_p - \sqrt{v}$ ve $i_p - C$ değişimleri (1) denklemine göre lineer olduğundan tepkime irreversibl diffüzyon kontrollüdür.
4. Çeşitli koşullarda yapılan deneylerden bulunan $E - \log i$ grafiklerinden Tafel eğimleri hesaplanmış ve 240 mV dolayında bulunmuştur.
5. Çeşitli analiz yöntemleriyle belirlenen tepkime ürünleri asetaldehit (veya bütanol), kroton aldehit ve krotonik asittir.

KAYNAKLAR

- Alonso, C. and Gonzalez – Velasco, J. 1988. Study of the electrooxidation of 1, 3 propanediol on a gold electrode in basic medium. *J. App. Electrochem.*, 18 (6), 538 – 545
- Bagotsky, V. S. and Vassilev, Y.B. 1967. Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode. *Electrochim. Acta*, 12 (11), 1323 – 1343
- Baumann, F. and Shain, I. 1957. Behaviour of rotating gold microelectrodes. *Anal. Chem.*, 29 (2), 303 – 306
- Beltowska – Brzezinska, M. 1979. Untersuchungen zur anodischen oxidation der alkohole an gold in alkalischer lösung. *Electrochim. Acta*, 24 (4), 409 – 413
- Beltowska – Brzezinska, M. 1980. Untersuchungen zur mechanismus der elektrochemischen oxidation von alkoholen an gold. *Electrochim. Acta*, 25 (3), 267 – 271
- Beltowska – Brzezinska, M. und Vielstich, W. 1977. Der kinetische isotopieeffekt bei der electrochemischen oxidation von alkoholen. *Electrochim. Acta*, 22 (7) 1313 – 1314
- Beltowska – Brzezinska, M., Dutkiewicz, E. and Skoluda, P. 1984. The adsorption of butan-1-ol on polycrystalline gold electrode from 0,02 M NaF aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.*, 181 (2), 235 – 244
- Bilgiç, S. ve Kabasakaloğlu, M. 1985. Anodic oxidation of propanol on gold electrode. *Chimica Acta. Turcica*, 13, 420 – 432

- Bockris, J.O.M. and Reddy, K. N. 1970. Modern Aspect of Electrochemistry. Newyork .
- Brzostowska – Smolska, M. 1994. On the adsorption of hexanol-1 on polycrystalline gold from KF methanolic solutions. *Electrochim. Acta*, 33 (9), 1013 – 1014
- Breiter, M. W. 1963. Comparative voltammetric study of methanol oxidation and adsorption on noble metal electrodes in perchloric acid solutions. *Electrochim. Acta*, 8 (7), 973 – 983
- Burke, L.D. and Cunnane, V. J. 1986. Possible importance of adions in both the binding of Lewis Bases and the electrocatalytic oxidation of dissolved organics at gold electrodes in aqueous media. *J. Electroanal. Chem.*, 210 (1), 69 – 94.
- Burke, L.D., O'Leary, W.A. 1988. Electro-oxidation of formaldehyde at silver anodes – role of submonolayer hydroxy complexes in noble metal electrocatalysis. *J. Electrochem. Soc.*, 135 (10), 1965 – 1970
- Celdran, R. and Gonzalez – Velasco, J. 1981. The oxidation of allyl alcohol on Au – electrode in acidic electrolytes. *Electrochim. Acta*, 26 (6), 763 – 770
- Czerwinski, and Sobkowski, 1980. The adsorption of chlorobenzene on the gold electrode. *Electrochim. Acta*, 25 (11), 1313 – 1316
- Dahms, H. and Green, M. 1963. The adsorption of aromatic hydrocarbons at the gold electrode interface. *J. Electrochem. Soc.*, 110 (10), 1075 – 1080
- Delahay, P. 1965. Double layer and electrode kinetics. Interscience, p. 50, New York.

- Delahay, P. 1963. Theory of irreversible waves in oscillographic polarography. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (6), 1190 – 1196
- Enea, O. and Ango, J. P. 1989. Molecular structure effects in electrocaatalysis – I. Oxidation of polyols (C₂ – C₆) on Pt and Au electrodes. *Electrochim. Acta*, 34 (3), 391 – 397
- Flinn, D. R. and Schuldiner, S. 1974. The rate of hydrogen discharge reaction on platinum in sulfuric acid solution. *Electrochim. Acta*, 19 (3), 421 – 425
- Frumkin, A., Damaskin, B. and Bagotskaya, I. 1974. Potentials of zero charge, Interaction of metals with water and adsorption of organic substances – I. Potentials of zero charge and hydrophilicity of metals. *Electrochim. Acta*, 19 (2), 69 – 74
- Frumkin, A. Damaskin, B., Bagotskaya, I. and Grigoryev, N. 1974. Potentials of zero charge, Interaction of metals with water and adsorption of organic substances – I. Potentials of zero charge and hydrophilicity of metals. *Electrochim. Acta*, 19 (2), 75 – 81
- Hernan, E. G., Alonso, C., Gonzalez – Velasco, J. 1987. On mechanistic differences in methanol oxidation in basic medium induced by the activation of gold electrodes. *J. App. Electrochem.*, 17 (5) 868 – 876
- Holze, R. and Beltowska – Brzezinska, M. 1985. On the adsorption of aliphatic alcohols on gold. *Electrochim. Acta*, 30 (7), 937 – 939
- Holze, R. and Beltowska – Brzezinska, M. 1986. On the adsorption of aliphatic alcohols on gold. Part II. *J. Electroanal. Chem.*, 201 (3), 387 – 398

- Holze, R., Luczak, T. and Beltowska – Brzezinska, M. 1990. A comparative study of adsorption and electrooxidation of isomer butanediols on a gold electrode. *Electrochim. Acta*, 35 (11) 1345 – 1350
- Holze, R. Luczak, T. and Beltowska – Brzezinska, M. 1994. The electro-oxidation of unsaturated alcohols on a gold electrode. *Electrochim. Acta*, 39 (7), 991 – 994
- Johnson, J. W., Agrawal, A.K. and James, W. J. 1974. The electrochemical oxidation of 1, 3-butadiene on Pt and Au – I. Steady - State kinetics. *Electrochim. Acta*, 19 (4), 713 – 723
- Johnson, J. W. Reed, J. L. and James, W. J. 1967. The mechanism of the electrooxidation of acetylene on gold. *Electrochim. Acta*, 114 (6), 572 – 578
- Kalcheva, S.V., Sokolova, E.I. and Raicheva, S.N. 1975. The effect of length and the type of the carbon chain of the aliphatic aldehydes on the process of their electrooxidation. *J. Electroanal. Chem.*, 61 (2), 325 – 331
- Lamy, C. 1984. Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solutions. *Electrochim. Acta*, 29 (11), 1581 – 1588
- Nicholson, M. M. 1954. Diffusion currents. *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (9) 2539 – 2545
- Nicholson, R.S. and Shain, I. 1964. Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems. *Anal. Chem.*, 36 (4) 7706 – 723

- Niki, K. and Shirato, T. 1973. Adsorption of organic compounds at solid electrodes conductivity measurements of the thin gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 42 (1), 7 – 10
- Oco'n, P., Alonso, C. Celdra'n, R. and Gonzalez – Velasco, I. 1986. Study of the electrooxidation of n-propanol on an Au electrode in basic medium. *J. Electroanal. Chem.*, 206 (2), 179 – 196
- Orellana, R.C., Martins, M.E., Arvia, A. J. 1979. Potentiodynamic oxidation of absorbed and adsorbed hydrogen atoms on gold promoted by the dynamic ageing of the oxygen containing layer. *Electrochim. Acta*, 24 (3), 469 – 471
- Oxley, J. E., Johnson, G. K. and Buzalski, B. T. 1964. The anodic oxidation of methanol: open – circuit transient reactions. *Electrochim. Acta*, 9 (5), 897, – 910
- Parpot, P. Kokoh, K. B., Beden, B. and Lamy, C., 1993. Electrocatalytic oxidation of saccharose in alkaline medium. *Electrochim. Acta*, 38 (12), 1679 – 1683
- Pastor, E., Schmidt, V. M., Iwasita, T., Arevalo, M. C., Gonzalez, S. and Arvia, A. J. 1993. The reactivity of primary C₃ - alcohols on gold electrodes in acid media. A comparative study based on DEMS data. *Electrochim. Acta*, 38 (10), 1337 – 1344
- Raicheva, S. N., Kalcheva, S.V., Christov, M.V. and Sokolova, E. I. 1974. Mechanism of the electrooxidation of ethyl alcohol and acetaldehyde on a smooth platinum electrode – I. contribution of the chemical and electrochemical reactions to the overall anodic process. *Electrochim. Acta*, 55 (2), 213 – 222

- Raicheva, S.N., Christov, M.V. and Sokolova, E.I. 1981. Effect of the temperature on the electrochemical behaviour of aliphatic alcohols. *Electrochim. Acta*, 26, (11), 1669 – 1676
- Randles, J.E.B. 1948. A cathode ray polarograph, Part II. The current – voltage curves. *Trans. Farad. Soc.*, 44 (2), 327 – 338
- Sobkowski, J. and Cinak, J. 1971. The heat of methanol adsorption on platinum black. *J. Electroanal. Chem.*, 30 (3), 499 – 501
- Sokolova, E.I. 1975. Einfluss der natur der alkohole auf den mechanismus ihrer elektrooxidation. *Electrochim. Acta*, 20 (5), 323-330
- Sokolova, E.I. 1979. Zur electrooxidation Zweiwertiger alkohole. *Electrochim. Acta*, 24 (2), 147 – 155.
- Srinivasan, S. and Gileadi, E. 1966. The potential - sweep a theoretical analysis method. *Electrochim. Acta*, 11 (2), 321 – 335.
- Trasatti, S. 1978. Charge of maximum adsorption of organic compounds at electrodes separation of induced and permanent dipole effects. *J. Electroanal. Chem.*, 91 (1), 1 – 9.
- Üneri, S. 1979. *Elektrokimya*. A.Ü. Yayınları. Ankara.
- Will, F. G. und Knorr, C. A., 1960. Untersuchung des Auf-und Abbaues von Wasserstoff-und Sauerstoffbelegungen an Platin mit einer neuen instationären methode. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 64 (2), 258 – 270.
- Williams, K.R. 1966. *An Introduction to Fuel cells*, Elsevier Publishing Co, New York.
- Yeager, E. and Salkind, A. J. 1972. *Techniques of Electrochemistry*., p. 198

YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
KURUMANTASTON MERKEZİ

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Çorlu'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Çorlu'da tamamladı. 1987 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne girdi ve 1991 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 1992 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı.