



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALEM UCU GRAFİT ELEKTROTLARIN MODİFİYE EDİLMESİ İLE BAZİK ALKOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN ANOT KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI

Mehmet KEPENEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Haziran–2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KALEM UCU GRAFİT ELEKTROTLARIN MODİFİYE EDİLMESİ İLE BAZİK ALKOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN ANOT KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI

Mehmet KEPENEK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan GÜLCE

2011, 101 Sayfa

Jüri
Danışman: Prof. Dr. Handan GÜLCE
Başkan: Doç. Zafer YAZICIGİL
Üye: Doç. Dr. Mustafa TABAKÇI

Bu çalışmada, metanol ve etanol gibi küçük molekül kütleli alkollerin bazik ortamdaki elektrokatalitik yükseltgenmesi için katalitik anot elektrotlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır.
Küçük molekül kütleli alkollerin elektrokatalitik yükseltgenmesi, doğrudan alkol yakıt hücrelerindeki uygulamalarından dolayı önemli bir prosestir. Karbon elektrotlarda alkollerin elektrokimyasal yükseltgenmesi, karbon materyallerinin yüksek yüzey alanına sahip olması ve yakıt hücresi elektrotlarında platin katalizör destek materyali olarak kullanılabilmesinden dolayı daha çok dikkat çekicidir.

Bu tez çalışmasında, katalitik elektrotların hazırlanmasında polivinilferrosen ile modifiye edilmiş kalem ucu grafit (KUG) elektrotlar kullanılmıştır. Alkollerin elektrokatalitik yükseltgenmesi, kaplanmamış KUG elektrotlarda, polivinilferrosen ile kaplanmış KUG elektrotlarda ve polivinilferrosen ile kaplanmış ve Pt biriktirilmiş KUG elektrotlarda, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Alkollerin elektrokimyasal yükseltgenmesi için kullanılan elektrodun modifiye edilmesi, polimer film kalınlığı, Pt biriktirilmesi, alkollerin derişimi, elektrolit derişimi, gerilim tarama hızı ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Bazik ortamda alkollerin elektrokimyasal yükseltgenmesi için optimum koşullar belirlenmiştir. PVF kaplanmış ve Pt biriktirilmiş KUG elektrodun alkollerin yükseltgenmesinde iyi bir katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca, hazırlanan elektrotların SEM görüntüleri alınarak morfolojik analizleri de yapılmıstır. SEM sonuçları da KUG elektrot yüzeyinin PVF ile kaplandığını ve PVF kaplanmış KUG elektrotta Pt partiküllerinin biriktirildiğini kanıtlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Etanol yakıt hücresi, Kalem ucu grafit elektrot, Metanol yakıt hücresi, Modifiye elektrotlar, PVF modifiye edilmiş kalem ucu elektrot.

ABSTRACT

MS THESIS

THE PREPARATION OF ANODE CATALYSTS FOR THE ALKALINE FUEL CELLS USING MODIFIED PENCIL GRAPHITE ELECTRODES

Mehmet KEPENEK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Handan GÜLCE

2011, 101 Pages

Jury
Advisor: Prof. Dr. Handan GÜLCE

Doç. Zafer YAZICIGİL
Doç. Dr. Mustafa TABAKÇI

The aim of this study is to develop new modified electrodes for electrocatalytic oxidation of some low molecular weight alcohols, such as methanol and ethanol.

The electrocatalytic oxidation of low molecular weight alcohols have been the essential subject for extensive studies in view of its importance in fuel cell application. The electrochemical oxidation of alcohols on carbon electrodes has received more attention because of the use of high surface area carbon materials as platinum catalyst supports in fuel cell electrodes.

The electrocatalytic oxidation of small alcohol molecules is an important process because of its important application in the direct alcohol fuel cell, which is considered as the most feasible fuel cell in future electrical powered vehicles. Direct alcohol fuel cells attract much attention because they can directly, continuously convert the chemical energy of alcohol to electrical energy with high power density, high energy conversion efficiency, and very low environmental intrusion.

To prepare the electrocatalytic electrodes which were developed in this thesis, polyvinylferrocene modified pencil graphite (KUG) electrodes were used. Electrocatalytic oxidation of some alcohols were studied various electrodes, bare KUG electrode, polyvinylferrocene modified KUG electrode, polyvinylferrocene modified Pt incorporated KUG electrodes, using cyclic voltammetry. The effects of various parameters such as the modification of electrode substrate, Pt loading, thickness of the polymer film, concentration of alcohols, concentration of the electrolyte, potential sweep and temperature were investigated. The optimum conditions were determined for electrooxidation of alcohols in alkaline media. The results indicated that the Pt incorporated PVF coating on the KUG electrode can significantly improve the electrochemical performance for oxidation of alcohols.

Additionally, the morphological analysis of the prepared catalytic electrodes was carried out by using SEM. Also from SEM results, we observed that the KUG electrode was coated with PVF and Pt particles were incorporated in PVF matrix.

Keywords: Ethanol fuel cell, Graphite pencils electrodes, Methanol fuel cell, Modified electrode, Polyvinylferrocene Modified electrode

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, sıkıntılarımı paylaşarak cesaretlendiren, öğrencisi olmakla gurur duyduğum ve duyacağım tez danışmanım, Sayın Hocam Prof. Dr. Handan GÜLCE'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince her zaman bana güç veren, yardım eden, sıkıntılarımı paylaşan Sayın Hocam Prof. Dr. Ahmet GÜLCE'ye, iyi dileklerini ve desteklerini her an yanımda hissettiğim hocalarımdan Arş. Grv. Eda TAĞA AKGÜL ve Arş. Grv. Dr. Özlem GÖKDOĞAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Hayatımın her anında yanımda olan ve beni destekleyen, varlıklarını benden hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet KEPENEK
KONYA–2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Yakıt Pilleri 2
1.2. Modifiye Elektrotlar 5
1.3. Bazik Çözeltilerde Metanol için Önerilen Elektrokimyasal Yükseltgenme Mekanizması 8
1.3. Bazik Çözeltilerde Etanol için Elektrokimyasal Yükseltgenme Mekanizması .. 9

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **11**

2.1. Alkollerin Elektrokimyasal Yükseltgenmesi 11
2.2. Polivinilferrosen Modifiye Elektrotlar 18
2.3. Kalem Grafit Elektrotlar 22

3. MATERYAL VE METOT **25**

3.1. Materyal 25
3.1.1. Elektrokimyasal hücre 25
3.1.2. Kullanılan aletler 25
3.1.3. Kullanılan elektrotlar 25
3.1.4. Kullanılan çözücünün saflaştırılması 26
3.1.5. Vinilferrosenin kimyasal polimerizasyonu 26
3.1.6. Dönüşümlü voltametrik yöntem ile alkollerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi 26
3.1.7. Kalem ucu grafit elektrodun PVF ile modifiye edilmesi 27
3.1.8. PVF ile modifiye edilmiş elektrotta platin biriktirilmesi 27
3.2. Kullanılan Deneysel Yöntemler 27
3.2.1. Dönüşümlü voltametri 27
3.2.2. Taramalı elektron mikroskobu 29

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **31**

4.1. Etanolün Elektrokimyasal Yükseltgenmesinin İncelenmesi 31
4.1.1. KUG elektrotta etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelemesi 31
4.1.2. PVF-KUG elektrotta etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi 37
4.1.3. PVF-Pt-KUG elektrotta etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi 45
4.2. Metanolün Elektrokimyasal Yükseltgenmesinin İncelenmesi 54

4.2.1. KUG elektrotta metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi 54
4.2.2. PVF-KUG elektrotta metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi 60
4.2.3. PVF-Pt- KUG elektrotta metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi 69
4.3. Elektrotların Boş Çözelti Voltamogramlarının İncelenmesi 78
4.4. Elektrot yüzeylerinin morfolojik incelenmesi 79

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 83

KAYNAKLAR 87

ÖZGEÇMİŞ 92

KISALTMALAR

AFC	: Alkali yakıt hücresi
DMYP	: Doğrudan metanol yakıt pili
MCFC	: Erimiş karbonat yakıt pili
KUG	: Kalem ucu grafit elektrot
PVF	: Polivinilferrosen
PVF-KUG	: PVF kaplanmış kalem ucu grafit elektrot
PVF-Pt-KUG	: PVF kaplı Pt biriktirilmiş kalem ucu grafit elektrot
PEMYP	: Proton değişimli membran yakıt pili
PAFC	: Fosforik asit yakıt pili
SOFC	: Katı oksit yakıt pili

1. GİRİŞ

Dünya da enerji tüketimi, nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak hızla artmaktadır. Artan enerji talebinin yanı sıra fosil enerji rezervleri de hızla azalmaktadır. Fosil yakıtların yakılması ile meydana gelen karbondioksit, karbonmonoksit, azot oksitler, metan, kükürtdioksit gibi gazların sürekli salınmasından dolayı meydana gelen küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunları oluşmaktadır. Ayrıca, her yıl azalan orman kaynaklarını da dikkate aldığımızda, havaya salıverilen karbondioksitin de uygun bir şekilde absorbe edilmediği görülmektedir. Halen dünya birincil enerji üretiminde petrol % 40; doğalgaz % 23; kömür % 22,5; hidrolik % 7; nükleer % 6,5 ve diğerleri % 1'lik paylara sahiptir. Söz konusu yakıtların kirlilikten sorumlu olma yüzdeleri; petrol için % 44, kömür için % 35 ve doğalgaz için % 21'dir. 1999'da 22,5 milyar ton civarında olan atmosfere bırakılan karbondioksit miktarının 2010'da 28,6 milyar ton, 2020'de 35,4 milyar ton olacağı tahmin edilmektedir (Kurtcephe ve ark. 2006).

2010 yılı başında Dünya'da ham petrol rezervi; 181,7 milyar tondur. Rezervler ve yeni buluşlar üretim ve tüketim ile birlikte değerlendirildiğinde, dünyada 46 yıllık süre için ham petrol arz sorunu görülmemektedir (D.E.K.T.M.K. Enerji raporu, 2010).

Ayrıca dünya nüfusundaki hızlı artış beklenenden daha fazla enerji açığını doğurmuştur. Bu açığın kapatılması için birçok nükleer, termik, jeotermal, kojenarasyon santralleri ve barajlar kurulmuştur. Fakat bu sistemlerin boyutları, çevre üzerindeki olumsuz etkileri, bölgesel olarak uygulanamamaları, işletme şartları vb. gibi faktörler dezavantajlarıdır. Bu tip dezavantajları bulunmayan yakıt pilleri ihtiyaç duyulan enerjiyi sağlayabilecek cihazlardır. Yakıt pilleri sistem itibarı ile bir akü bataryasına, çalışması prensibi ile de içten yanmalı motorlara benzer. Akü bataryası gibi kutuplarından elektrik enerjisi alınmasına rağmen bu enerjiyi akü bataryası gibi depolanmış olan enerjiden değil ürettiği enerjiden verir. Aynı içten yanmalı motora yakıt verilip akü ile bir jeneratörden elektrik elde edilmesine benzer. Burada benzin verildiği sürece elektrik elde edilirken sonuçtaki egzoz gazı, gürültüsü, aşınan parçaları da önemli dezavantajlardandır. Yani yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elemanlardır. Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinin (DMYP) teorik olarak çalışma prensibi, anotta sulu metanol çözeltisinin katotta oksijenin elektrokimyasal reaksiyona girmesine dayanır. Bu reaksiyon sonucunda karbondioksit ve su meydana gelir. Çalışma prensibi olarak Proton Değişimli Membran Yakıt Piline

benzeyen DMYP çeşitli farklarla PEMYP den ayrılmaktadır. Ayrıca elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılan yakıt hücrelerine Alkali Yakıt Hücresi denilmektedir (AYH). Alkali yakıt hücresi, hidrojen moleküllerinin yakıt elekrodunda elektron vererek hidrojen iyonları formuna dönüşmesi ile çalışır.

Günümüzde rezervleri azalan, çevreyi kirleten fosil enerji kaynaklarının yerine doğa ile dost, yenilenebilir kaynakların kullanımı gündeme gelmiştir. Bu kaynaklar sırasıyla; güneş, rüzgâr, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi, gelgit enerjisi, sıcaklık gradyent enerjisi ve akıntı enerjisi), biyokütle ve hidrojen enerji kaynaklarıdır (Karaosmanoğlu ve ark., 2003).

1.1. Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri kullandığı yakıtı yakmadan enerjisini doğrudan kimyasal yolla elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Yakıt pilleri kullandıkları yakıtın türüne, çalışma sıcaklığına ve elektrolit tipine göre sınıflandırılırlar. Yakıt pilleri, yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın dolaylı veya doğrudan beslenmesine, kullanılan elektrot ve elektrolit cinsine, operasyon sıcaklığına bağlı olarak çeşitli kombinasyonları da oluşturulabilir.

Yakıt pillerinin en büyük problemi, yakıt olarak kullandıkları hidrojenin depolanmasıdır. Bu problemin aşılabilmesi için yapılan çalışmalar tanklarda gaz ve sıvı olarak depolama, hidrojen taşıyıcı hidrokarbonlarda (metanol gibi) kimyasal depolama, bazı metal alaşımlarıyla reaksiyona girdirerek metal-hidrürleri şeklinde depolama ve katı nano yapılarda depolama şeklinde sıralanabilir. Bu çalışmalar içerisinde en uygun olanı taşıyıcı hidrokarbonlarla depolamadır. DMYP, metanolü yakıt oksijeni ise oksitleyici olarak kullanarak çalışan bir yakıt pili çeşididir. Çizelge 1.1'de yakıt pillerinin içerdikleri elektrolit ve çalışma sıcaklıklarına göre sınıflandırılması verilmiştir. Çizelge 1.2'de ise elektrolit ve çalışma sıcaklıklarına göre sınıflandırılan yakıt pillerinin sahip oldukları güç ve uygulama alanlarına göre sınıflandırılması verilmiştir (Karaosmanoğlu ve ark.2003).

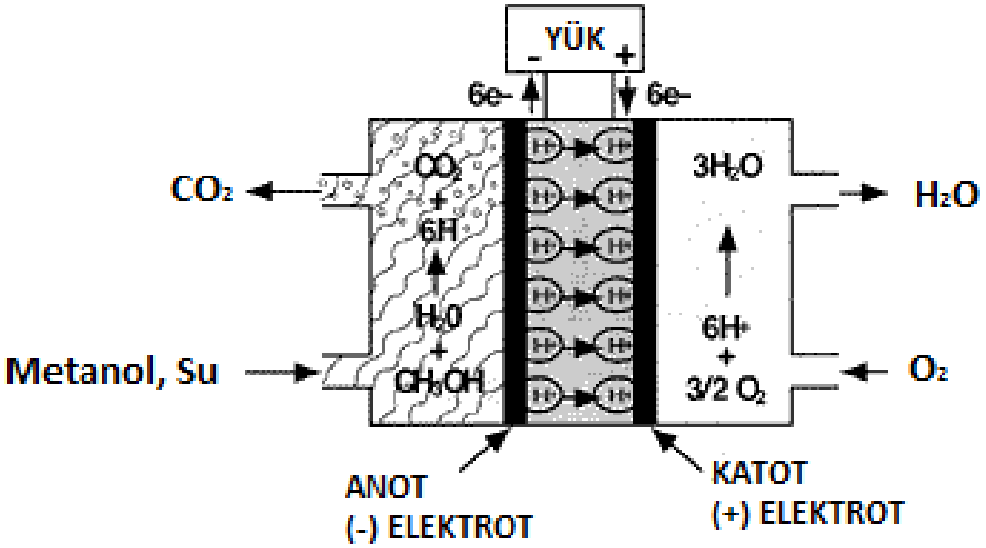
YAKIT PİLİ ÇEŞİDİ	ELEKTROLİT	ÇALIŞMA SICAKLIĞI (°C)
Alkali Yakıt Pili	KOH	50–90
Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)	Polimer	0–125
Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMYP)	Sülfürik Asit veya Polimer	50–120
Fosforik Asit Yakıt Pili(PAFC)	Orto Fosforik Asit	190–210
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (MCFC)	Li/K Karbonat Karışımı	630–650
Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)	Stabilize Zirkonyum	900–1000

Çizelge 1. 1. Çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırma

Düşük Güçlü	0–5 KW	Mikro Uygulama veya Konut	PEM, SOFC
	5–10 KW	Konut veya Site	
Orta Güçlü	10–100 KW	Site	AFC, PEM
	50–300 KW	Ticari	SOFC, PAFC, MCFC
Büyük Güçlü	250kW-10MW	Güç Santralleri	PAFC, MCFC, SOFC

Çizelge 1. 2. Elde edilme güce ve kullanım alanlarına göre sınıflandırma

Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMYP): PEMYP yakıt pillerinin bir çeşidi olmakla beraber, bir ön reformlaşmaya ihtiyaç duyulmadan metanolün doğrudan kullanımına imkân tanıyan bir yapıya sahiptir. Şekil 1.3'de doğrudan metanol yakıt hücresinin çalışma şekli gösterilmiştir (DTI Enerji). Metanol, anotta CO_2 ve hidrojen iyonlarına dönüşür. Bu aşamadan sonra hidrojen iyonları standart PEMYP yakıt pillerinde izledikleri yoldan oksijen ile reaksiyona girer. DMYP tipi yakıt pillerinde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



,Şekil 1.3 Doğrudan metanol yakıt hücresi

Anot : $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$

Katot : $3/2\ O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$

Toplam : $CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Yakıt pilinin avantajları;

- ✓ Yakıt pili termal enerji sistemlerine göre daha yüksek verimle çalışır. Termal sistemlerden elektrik üretiminde sistemin verimi "Carnot Çevrimi Kriterleri"nden etkilenirken, yakıt pili sistemlerinde bu etkileşim yoktur. Termal sistemlerde elektrik üretimindeki verim %35-40'ı geçemezken, yakıt pili sistemlerinde %70'e yakın verimle çalışılmaktadır.
- ✓ Yakıt pilinde meydana gelen emisyon miktarı, diğer yakıtlara göre ihmal edilecek kadar azdır. Yan ürün olarak sadece su oluşmaktadır. Yakıt pillerinde CO, NOx, yanmamış hidrokarbonlar ve kirletici diğer maddeler oluşmazken, oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot oksitler, hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO_2 oluşur. Çevre kirliliği ve insan sağlığı için birçok yasal kısıtlamaların uygulandığı bu zamanda, diğer teknolojilerde maliyeti çok fazla arttırmaktayken, bu sistemin çevre dostu olması çok değerli bir alternatif yakıt olmasına neden olmaktadır.
- ✓ Hareketli aksamın bulunmadığı yakıt pillerinde sistem, gürültü kirliliği oluşturmamaktadır.

- ✓ Yakıt pilleri istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilebilir. Basit bir yapıya sahiptirler. Büyüklüklerine göre 10 W'tan 4,5 KW'a kadar olan bir güç yelpazesine sahiptirler. Boyutları bir el çantasında taşınabilecek kadar küçük veya buzdolabı kadar büyük olabilmektedir.
- ✓ Modülerdirler. Gerekli görülen her yerde kullanılabilir ve yerleştirilebilirler.
- ✓ Yakıt pili sistemlerinde yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir.
- ✓ Yakıt pilleri dayanıklı ve güvenli sistemlerdir.

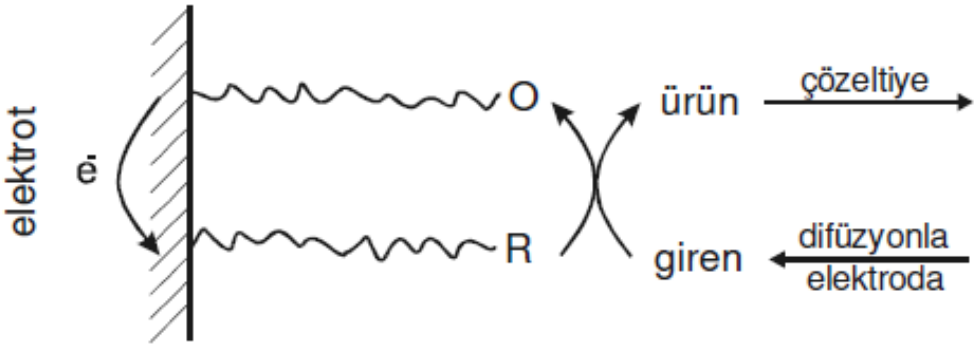
Yakıt pilinin dezavantajları ise;

- ✓ Yakıt pili kullanımı, çok fazla bilgi ve ileri teknoloji gerektiren bir sistemdir.
- ✓ Diğer sistemlerden daha pahalı bir sistemdir.
- ✓ Uygulamalarının tam verimle gerçekleşmesi için uzun zamana ve çok paraya ihtiyaç vardır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003)

1.2. Modifiye Elektrotlar

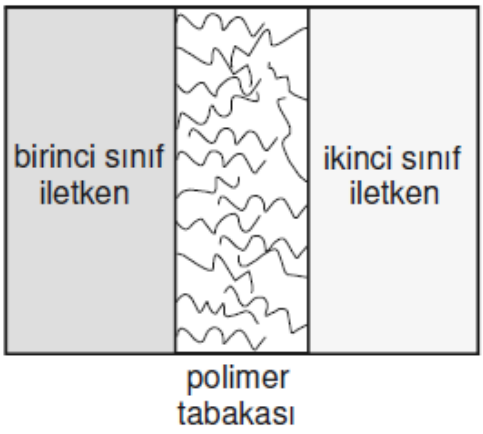
Modifiye elektrotların bulunuşu ve çeşitli kimyasal çalışmalarda kullanımı iletken polimerden daha eskidir.Çelikkan modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, Şekil 1.4'de gösterildiği gibi kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçimlilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrodun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak modifiye edici madde ya iletken olmalıdır ya da elektrodun iletkenlik özelliklerini yitirmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır.

Modifiye edici malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılırken inorganik madde olarak da ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri kullanılır. Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma ve elektroanalitik kimya gibi birçok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1. 4 Polimer filmle modifiye edilmiş elektrottaki yük alışverişi

Modifiye film elektrotlarından biri olan polimer filmi elektrotlarının ayırt edici özelliği, polimer filmlerinin elektrokimyasal reaktif merkezler içeriyor olmasıdır. Elektrokimyasal aktif merkezler, elektrot ile substrat arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler. Elektrot yüzeyi belirli bir kalınlıktaki polimer filmi ile kaplanmış bu tip bir elektrot, elektrokimyasal bir sisteme sahiptir. Bu tür elektrotlarda birinci sıra iletken olarak genelde bir metal, ikinci sıra iletken olarak da genelde bir çözelti ve bu ikisinin arasında elektrokimyasal olarak aktif bir polimer tabakası bulunmaktadır. Bu polimer tabakası genelde elektronik ve iyonik iletkenlik özelliklerinin her ikisine de sahiptir. Çözeltideki türlere elektronların transferi iki ara yüz (metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzleri) dâhilinde ve filmin içinde olduğu düşünülen bir reaksiyon vasıtası ile gerçekleşir. Bu konuyla ilgili olarak Murray (1984), bir redoks polimer filmi elektrodunu, birden fazla tek tabaka içeren moleküler bir kaplamaya sahip herhangi bir iletken olarak tarif etmiştir. Her bir tabakanın da elektroaktif merkez gibi davranacağını söylemiştir. Bu açıdan bakıldığında, tek bir tabaka polimerik madde ile kaplı olan elektrotlarda polimer, ayrı bir faz halinde bulunmadığından polimer film elektrotları kategorisine girmezler. Tek tabaka filmleri, kuvvetlice adsorplanmış bir molekülün oluşturduğu tabaka gibidir. (Murray ve ark. 1984)



Şekil 1. 5 Metal-polimer ve polimer-çözelti ara yüzlerinin şematik gösterimi

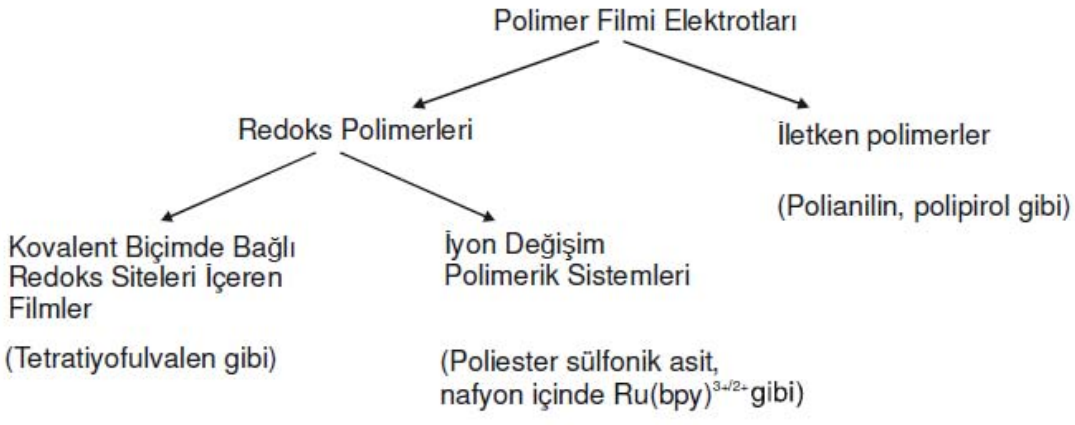
Polimer elektrotlarındaki film kalınlığı μm hatta nm seviyesindedir. Polimer film elektrotları genelde kimyasal yapılarına ve daha az dikkate alınsa da yüzey tabakasının içinden geçen yük dağılımının muhtemel modellerine göre sınıflandırılır. Buna göre polimer filmler;

— Redoks polimerleri,

— İletken polimerler,

olmak üzere iki gruba ayrılır.

Redoks polimerler: Uzaysal yönlenmiş halde indirgenebilir veya yükseltgenebilir redoks merkezleri bulunan polimerlerdir. Kısmen yükseltgenmiş merkezleri bulunanları yüksek elektronik iletkenliğe sahiptirler. Redoks merkezleri polimer zincirine ya kovalent bağla ya da elektrostatik olarak bağlı olabilirler.



Şekil 1. 6 Polimer film elektrotlarının sınıflandırılması

İletken polimerler: Polikonjuge, poliaromatik ve poliheterosiklik moleküllerden oluşan ve doping edilmiş hallerinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan

polimerlerdir. Yük taşınımının farklı olmasıyla redoks polimerlerinden ayrılırlar. İletken polimer sistemlerinin durumunu ifade eden genel bir sistem henüz keşfedilmemiştir. Bu tip filmlerdeki yük taşınma hızıyla ilgili veriler, sonuca varmak için yeterli değildir. Bilgideki bu yetersizliklerin, bu tip elektrotların farklı ve alışılmadık durumlarına, özellikle de elektrokimyasal olarak yapısının değişmesiyle iletkenliğinde de büyük değişme göstermesine ve yaygın biçimde kullanılan tekniklerin kabul edebilirliğinin dışında kalan hızlı elektronik yük taşınmasından kaynaklandığına inanılmaktadır.

1.3. Bazik Çözeltilerde Metanol için Önerilen Elektrokimyasal Yükseltgenme Mekanizması

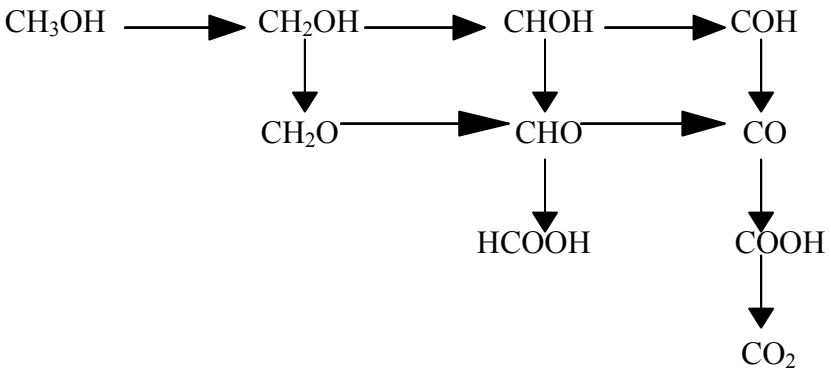
Metanolün yükseltgenmesi kompleks bir prosestir. Doğrudan metanol yakıt pillerinde önerilen toplam anot reaksiyonu sonucunda karbondioksit ve su oluşmaktadır.

$$CH_3OH + 6OH^- \rightarrow CO_2 + 5H_2O + 6e^-$$

Bu reaksiyonda görüldüğü gibi 1 mol metanol için $6e^-$ üretilmektedir. Ayrıca bu reaksiyonda oluşan CO_2'in bazik elektrolit yüzeyinde hidroksit ile reaksiyona girmekte ve karbonat oluşmaktadır:

$$2OH^- + CO_2 \rightarrow CO_3^{-2} + H_2O$$

Bu mekanizmada karbonat (CO_3^{-2}) oluşumu ile elektrolit bir süre sonra aktivitesini kaybetmekte ve ömrü oldukça kısalmaktadır. Ayrıca formaldehit, formik asit ve CO gibi kararlı reaksiyon ara ürünleri oluşmaktadır.



Şekil 1. 7 Doğrudan metanol yakıt pili anodunda gerçekleşen metanolün yükseltgenme basamakları.

Metanol formaldehite yükseltgenir;

$$CH_3OH \rightarrow CH_2O + 2H^+ + 2e^-$$

Daha sonra metanol, formik asite dönüşür;

$$CH_2O + H_2O \rightarrow HCOOH + 2H^+ + 2e^-$$

Son olarak da formik asit karbondioksiti oluşturmaktadır;

$$HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

Metanolün CO_2 e yükseltgenmesi için reaktif moleküllerden (H_2O ve OH^-) oksijen atomu transfer edilmelidir. Bu aynı zamanda yükseltgenme prosesini sınırlayan basamaktır. Metanolün yükseltgenmesinde bir ara ürün olarak oluşan karbonmonoksit'in yükseltgenmesi ise en zor basamaktır. Metanolün direkt olarak ayrışmaması ve yukarıdaki reaksiyonların enerjiye ihtiyaç duyması ve doğrudan metanol yakıt pilindeki verim düşüklüğünün en önemli nedenlerini oluşturmaktadır (Javier ve ark., 2006).

1.3. Bazik Çözeltilerde Etanol için Elektrokimyasal Yükseltgenme Mekanizması

Etanolün yükseltgenme reaksiyon mekanizması için Tripkovic tarafından reaktif ara ürünlerin ve zehirlenmiş türlerin oluşumunu içeren çift yönlü bir mekanizma (A ve B) önerilmiştir.

Etanol $\rightarrow$ Reaktif ara ürünler $\rightarrow$ Asetaldehit ya da asetik asit (A)

$\downarrow$

Zehirleyen türler $\rightarrow CO_2$ (B)

Bu öneriye göre A yolu aşağıdaki şekilde açıklanmıştır. Etanol molekülü ilk olarak aktif merkezlere adsorplanır (Reaksiyon 1) ve CH_3CO_{ad} oluşturmak üzere OH_{ad} (Reaksiyon 2) türleri ile reaksiyona girmektedir. Sonuç olarak meydana gelen CH_3CO_{ad} tekrar OH_{ad} türleri ile reaksiyona girerek CH_3COO^- oluşumuna neden olan CH_3COOH oluşturur (Reaksiyon 5). B yolu ise karbonat oluşturmak üzere zehirleyen türleri oluşturan CO_{ad} ile OH_{ad}/ OH^- reaksiyonunu içermektedir (Reaksiyon 6). Dehidrojenasyon ara ürünlerinin yükseltgenmesi, hız belirleyen basamak olarak önerilmiştir (Jiang L. ve ark, 2010).

$$CH_3CH_2OH_{sol} \rightarrow CH_3CH_2OH_{ad} \quad (1)$$

$$OH^- \rightarrow OH_{ad} + e^- \quad (2)$$

$$CH_3CH_2OH_{ad} + 3OH_{ad} \rightarrow CH_3CH_2OH_{ad} \quad (3)$$

$$CH_3CO_{ad} + OH_{ad} \rightarrow CH3COOH \quad (4)$$

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O \quad (5)$$

$$CO_{ad} + 2OH_{ad} + 3OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2H_2O + e^- \quad (6)$$

Bu çalışmada metanol ve etanol gibi düşük molekül kütleli alkollerin elektrokatalitik yükseltgenmesi için modifiye elektrotlar geliştirilmiştir. Alkollerin

elektrokimyasal yükseltgenmesi, öncelikle kaplanmamış kalem grafit elektrotta, polivinilferrosen ile kaplanmış kalem grafit elektrotta ve polivinilferrosen ile kaplanmış ve platin biriktirilmiş kalem grafit elektrotta dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Alkollerin yükseltgenmesinde en iyi katalitik aktivitenin gözlemlenebildiği koşulları oluşturmak amacı ile polimer film kalınlığı, metal biriktirilmesi, alkollerin derişimi ve elektrolit türü gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Alkollerin Elektrokimyasal Yükseltgenmesi

Metanolün yükseltgenme reaksiyonuna, adsorplanmış OH_{ads} türlerinin ve elektrolitteki anyonların etkisini araştırmak için çeşitli bazik ortamlarda platin elektrotta metanolün elektroyükseltgenmesi araştırılmıştır. Reaksiyon kinetiği ve mekanizmasını açıklamak için dönüşümlü voltametri, kararlı ve yarı kararlı hal polarizasyonları ayrıca elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Sulu bazik sistemlerde metanolün yükseltgenme reaksiyon aktivitesini pH ya da elektrot yüzeyini kaplayan OH türlerinin değiştirdiği gözlemlenmiştir. Aktivite NaOH > Na_2CO_3> $NaHCO_3$ şeklinde azalmıştır (Eileen ve ark., 2003).

Javier ve araştırma grubu altın nanoparçacıkları üzerinde metanolün yükseltgenmesini bazik ortamda dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelemişlerdir. 0,1 M NaOH çözeltisinde metanolün yükseltgenme 0,3 V'ta başlamış ve 0,8 V'ta akımlar maksimum değerine ulaşmıştır. 1,0 M NaOH çözeltisinde yükseltgenme akımları 0,1 V'a kadar daha düşük potansiyellerde ölçülmüştür. Akımlar metanolün yükseltgenmesinde beklenen sınırlayıcı difüzyon akımlarından daha küçük olmasına rağmen, dönen disk deneyleri kullanılarak yükseltgenme akımlarının kısmi olarak difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Bu, nanoparçacıkların küçük bir fraksiyonunun yükseltgenmede aktif olduğunu göstermiştir. Formatın yükseltgenmede son ürün, formaldehitin ise aktif bir ara ürün olduğu önerilmiştir.

Elektrot yüzeyine biriktirme yöntemiyle hazırlanan Pt-Rh alaşımlarının etanolün yükseltgenmesinde katalitik aktivitelerini karşılaştıran bir çalışma yapılmıştır. Pt, etanol yükseltgenmesinde C-C bağını kırabilecek yeterli aktiviteye sahip değildir. Bu nedenle CO_2 üreten ve yüksek katalitik aktivite gösteren çeşitli bimetalik ve trimetalik alaşımlar araştırılmıştır (Gupta ve Datta, 2006).

Etanolün elektroyükseltgenmesinde sol-gel metodunu kullanarak katalizör gelişiminde bazı ilerlemeler kaydedilmiştir. Sol-gel metodu, çok aktif yüzey alanına sahip olan karbon üzerine Pt dağıtılmasıyla oluşturulan substrat üzerine farklı metal oksitler biriktirerek uygulanır. Rutenyum ve iridyum oksitler modifiye edici olarak kullanılmışlardır ve substrat üzerindeki platin miktarıyla ilgili toplam kütleleri %25 oranındadır. Katalizör davranışı polarizasyon eğrileriyle değerlendirilmiştir ve sonuçlar ticari olarak kullanılan katalizörlerle karşılaştırılmıştır. Deneysel verilere göre sol-gel materyallerinin çok iyi performans gösterdiği ifade edilmiştir (Calegaro ve ark., 2006).

Ye ve çalışma grubu (2007), bazik ortamda, 2-propanolün yükseltgenmesi için elektro katalizör olarak Pd ve Au araştırmışlar ve yaygın olarak kullanılan Pt katalizörü ile karşılaştıran bir çalışma yapmışlardır. Pd elektrotta 2-propanolün yükseltgenme akım yoğunluğu Pt elektrottan daha yüksektir. Pd elektrotta 2-propanolün yükseltgenme başlangıç potansiyeli Pt elektroda göre daha negatif değerdedir. Sonuçlar bazik ortamda Pd'nin 2-propanolün yükseltgenme ve 2-propanolün elektroyükseltgenme aktivitesi için Pt ve Au'dan daha iyi bir elektrokatalizör olduğunu göstermiştir. Bu çalışma bazik ortamda 2-propanolün elektroyükseltgenmesi için Pd'nin iyi bir seçim olabileceğini öngörmüştür.

(TEMPO) 2,2,6,6-tetrametil piperidin-1-oksil asetonitril (CH_3CN) ve 1-bütil-3-metil-imidazolyum hekzaflorofosfat ([BMIm][PF_6]) ortamında elektrokimyasal olarak kararlı bir katyonuna ($TEMPO^+$) yükseltgenmiştir. Her iki ortamda da düşük tarama hızlarında tam olarak bir elektronlu tersinir indirgenme çifti dönüşümlü voltamogramlarda karakterize edilmiştir. $TEMPO^+$'nun indirgenmiş formu 2,6-lutidin varlığında benzil alkol (BA) ile tekrar eden kimyasal reaksiyonlarda katalitik olarak yeniden üretilmiştir. [BMIm][PF_6]'da CH_3CN'ye göre redoks akımlarının büyük oranda önlendiği gözlemlenmiştir. TEMPO'nun yarı tersinir indirgenme reaksiyonuna ait heterojen elektron-transfer hız sabiti (k^o_{app}) Pt elektrotta [BMIm][PF_6]'da ve CH_3CN'de sırasıyla $1{,}9\times10^{-3}$ cm s^{-1} ve $4{,}5\times10^{-2}$ cm s^{-1} olarak belirlenmiştir. Kronoamperometri ile 2,6-lutidin ve CH_3CN varlığında TEMPO ile benzil alkolün katalitik yükseltgenmesi için homojen hız sabiti, yaklaşık olarak $5{,}53\times10^{1}$ $M^{-1}s^{-1}$ ve [BMIm][PF_6]'ya ait değer $2{,}91\times10^{1}$ $M^{-1}s^{-1}$ olarak bulunmuştur (Herath ve Becker, 2007).

Otomo ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, doğrudan alkol yakıt pillerinin oldukça yüksek sıcaklıkta çalışması nedeniyle yüksek sıcaklığın performansa etkisi araştırılmıştır. Orta bir sıcaklık bölgesinde yaklaşık 250˚C'da alkollerin elektroyükseltgenmesine sıcaklığın etkisini değerlendirmek için karbon destekli Pt'de etanol ve metanolün elektroyükseltgenmesi üzerine karşılaştırmalı bir kinetik çalışma, proton iletken katı elektrolit CsH_2PO_4 ile üretilen tek bir hücrede yapılmıştır. 250˚C'da etanolün akım yoğunluğu düşük potansiyellerdeki metanolün yükseltgenmesiyle karşılaştırılmıştır. Orta sıcaklık bölgesinde metanolün yükseltgenmesine ait görünür aktivasyon enerjisi, 200–500 mV'da 80 ile 60 kJ mol^{-1}, etanolün yükseltgenmesinde ise 200–700 mV'da 60 ile 35 kJ mol^{-1} arasında değişmektedir. Sonuçlar metanolün yükseltgenme reaksiyon mekanizmasının oda sıcaklığından 250˚C dolayına sıcaklık artışıyla değiştiğini göstermiştir. Orta sıcaklıkta hız belirleyici basamağa ait mümkün

mekanizma tartışılmıştır. Etanol açısından, asetaldehit gibi ara ürünlerin elektroyükseltgenmesi orta sıcaklık değerlerinde dahi hızlandırılamamıştır. Asetaldehitin yükseltgenmesinin orta sıcaklık değerlerinde Pt/C'da etanolün toplam elektroyükseltgenmesindeki hız belirleyici basamak olduğu sonucuna varılmıştır (Otomo ve ark., 2007).

Huang ve ark. (2007), tarafından yapılan bir çalışmada, ilk olarak Pt_3Te_x/C nanokatalizörü hazırlanmış ve etanolün yükseltgenmesinde katalitik performansı araştırılmıştır. Pt_3Te/C nanopartikülleri X-ray difraktometresi (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve enerji dağıtıcı X-ray spektroskopisi (TEM-EDX) ile karakterize edilmiştir. Pt_3Te/C katalizörü Te varlığında platin alaşımının tipik fcc yapısına sahiptir. Partikül büyüklüğü yaklaşık 2,8 nm'dir. Farklı atomik oranlarda sentezlenen katalizörler arasında, Pt_3Te/C katalizörü en yüksek anodik pik akım yoğunluğuna sahiptir. Dönüşümlü voltamogramlar Pt_3Te/C, ticari PtRu/C ve Pt/C katalizörlerinin anodik akım yoğunluğunun sırasıyla 1002, 832 ve 533 A g^{-1} olduğunu göstermiştir. Akım-zaman eğrisinde, Pt_3Te/C katalizöründe anodik akımın bu bildirilen katalizörlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Pt_3Te/C katalizörünün düzgün nanopartiküllere ve sentezlenen katalizörler arasında en iyi aktiviteye sahip olduğu ve oda sıcaklığında etanolün yükseltgenmesinde ticari PtRu/C ve Pt/C katalizörlerden daha iyi olduğu gösterilmiştir.

Farklı yapısal suya sahip TiO_2 nanotüpler (TNT) farklı sıcaklıklar altında ısı uygulanarak elde edilmiştir. Etanolün yükseltgenmesinde, Pt/C katalizörü ile birlikte katalizleyen TNT'lerdeki yapısal suyun rolü sistematik olarak çalışılmıştır. Dönüşümlü voltametri ve sıyırma voltametri teknikleri fazla yapısal suyun zehirleyen türlere karşı Pt/C'nun toleransını arttırarak daha tercih edilebilir olduğunu göstermiştir. Kronoamperometri eğrileri ve tekrarlanan dönüşümlü voltamogramlar TNT'lerdeki daha az suyun aslında daha yüksek katalitik aktiviteye ve etanolün yükseltgenmesinde Pt/C katalizörünün daha iyi kararlılığa neden olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar analiz edilmiş ve daha az yapısal suya sahip katalizör katmanındaki etanol transferine ve bi-fonksiyonel mekanizmanın dengesine özgü olduğuna yorumlanmıştır (Song ve ark., 2007).

Liu ve arkadaşlarının (2007), yaptığı bir çalışmada, ilk olarak etanolün elektroyükseltgenmesi için yavaş elektrokimyasal kinetik proseslerinin elektrokimyasal ortamı değiştirerek yükseltilebileceği bildirilmiştir. Eu^{3+} katyonu varlığında Pt elektrotta etanolün elektroyükseltgenmesi çalışılmıştır. Dönüşümlü voltametrik deney sonuçları

etanolün elektroyükseltgenmesine ait pik akım yoğunluklarının Eu^{3+} varlığında arttığını göstermiştir. Artışa neden olan mekanizmanın ilk analizi verilmiştir. Bu artış, CO yükseltgenmesine ait pik potansiyelinin Eu^{3+} çözeltisi eklendikten sonra başlangıç potansiyelinin negatif olarak yön değiştirdiğini gösteren CO'in sıyırma voltametrisi yöntemi ile incelenmiştir.

Antolini (2007), tarafından yapılan bir çalışmada, bazı düşük molekül ağırlıklı alkoller üzerinde yakıt pillerinin çalışma performansı karşılaştırılarak doğrudan alkol yakıt pillerinde, etanolün metanol yerine kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Doğrudan alkol yakıt pillerinin performansını arttırmak için etanolün elektroyükseltgenmesinde platinden daha aktif anot katalizörleri geliştirmek büyük önem taşımaktadır. Ayrıca bu çalışmada katalizörlerin kimyasal ve fiziksel karakteristikleri arasındaki ilişkilere (katalizör bileşimi, alaşımlanma durumu ve oksitlerin varlığı) ve etanolün yükseltgenme reaksiyonundaki aktivitelerine dikkat çekilerek doğrudan alkol yakıt pilleri için anot ve katot materyalleri olarak test edilen katalizörlere genel bir bakış sunulmuştur.

Çok duvarlı karbon nanotüpler üzerine yüksek oranda dağıtılan kontrollü büyüklükteki Pt nanopartiküller (Pt/MWCNTs) hazırlamak için hidrotermal bir metot geliştirilmiştir. Pt nanopartiküllerin büyüklüğü sentezlerdeki pH'a göre değişmektedir. 3,0, 4,2 ve 9,1 nm büyüklüğündeki Pt nanopartiküller sırasıyla pH 13, 12 ve 10'da elde edilmiştir. Pt/MWCNT kompozitler üretildikten sonra, metanolün elektroyükseltgenmesinde kronoamperometri ve dönüşümlü voltametrinin farklı özellikleri bulunmuştur. Sonuçlar daha küçük çapta Pt biriktirilen Pt/MWCNT nanokompozitlerin metanolün yükseltgenmesinde daha yüksek elektrokatalitik aktivite sergilediğini göstermiştir. X-Ray difraksiyonu (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve X-Ray foto elektron spektroskopisi (XPS) karakterizasyonuyla büyüklüğe bağlı aktiviteler belirlenmiştir (Chen ve Lu, 2007).

Kim ve Park (2007), tarafından yapılan bir çalışmada, karbon destekleri ve iletken polimer destekleri üzerine Pt-Ru nanopartiküllerinin elektrokimyasal biriktirilmesi ve elektro katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Ortalama 3–8 nm büyüklüğündeki Pt-Ru katalizörler potansiyel taramalı kaplama metoduyla destekler üzerinde biriktirilmiştir. Biriktirilen katalizörlerin içeriği kaplama zamanını arttırarak yükseltilmiştir. Polianilin ve karbon siyahı katalizör desteği olarak karşılaştırılmış ve seçilmiştir. Pt-Ru destek katalizörünün partikül çapı ve morfolojik yapısı transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve X-ray difraksiyonu (XRD) kullanılarak

değerlendirilmiştir. Metanolün yükseltgenmesinde Pt-Ru destek katalizörünün elektrokimyasal davranışı metanol çözeltisinde, kronoamperometri ve karakteristik akım-voltaj eğrilerine göre araştırılmıştır. Sonuç olarak, elektrokimyasal aktivitenin kaplama zamanının artmasıyla arttığı, 24 dakikada maksimuma ulaştığı ve sonra azaldığı bulunmuştur. Polianilin destekli katalizörün spesifik akım yoğunluğu karbon siyahı destekli olandan daha yüksektir. Arttırılmış elektrokatalitik aktivitenin polianilinin daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmasıyla, katalizörün arttırılan elektrokimyasal yüzey alanıyla ya da daha yüksek iyon difüzyonu davranışıyla ilgili olduğu kanısına varılmıştır.

Platin, küçük organik moleküllerin elektrokimyasal yükseltgenmesinde üzerinde en çok araştırma yapılan katalizördür. Bu, metal aktif kısımlara adsorplanarak doğrudan alkol yakıt pillerinin verimini azaltan CO'in gideriminde ve organik bileşiklerin yükseltgenmesinde etki göstermektedir. Etanol, doğrudan alkol yakıt pili sistemleri için ideal bir yakıttır ancak yükseltgenme sonunda CO_2 oluşumu nedeniyle problemler oluşturmaktadır. Bu çalışmada Pt-Rh/C katalizörünün CO_2 oluşumu üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca diferansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisi tekniği Pt-Rh/C katalizörünün Pt/C katalizörüne göre etanolün yükseltgenmesini artırdığını göstermiştir. Etanolün CO_2'e yükseltgenmesinde faradaik akım verimi Pt/C'de 0,08'den 0,5 V'a $Pt_{47}Rh_{53}$/C katalizöründe 0,7 V'a artmıştır. Pt-Rh/C elektrotlarında elektronik etkilerin etanolün yükseltgenme mekanizmasında anahtar bir yol oynadığı sonucuna varılmıştır (Bergamaski ve ark., 2008).

Maiyalagan (2008), tarafından yapılan bir çalışmada, Pt nanopartikül dağıtılmış poli(o-fenilendiamin) (PoPD) nanotüp elektrotların elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu bildirilmiştir. Elektrotların morfolojisi, transmisyon elektron mikroskobu (TEM), atomik kuvvet mikroskobu(AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Metanolün yükseltgenmesinde katalitik aktivite ve kararlılık, dönüşümlü voltametre ve kronoamperometri kullanılarak çalışılmıştır. Sonuçlar poli(o-fenilendiamin) (PoPD) nanotüp elektrotların metanolün yükseltgenmesinde Pt nanopartiküllerin katalitik aktivitesini önemli oaranda arttırdığını göstermiştir. Elde edilen sonuçlar daha yüksek aktivite için, Pt partiküllerinin dağıtımının katalitik cevap ile bağlantılı olduğunu kanıtlamıştır. Kronoamperometrik cevap ticari 20 wt.% Pt/C (E-TEK) elektrot ile karşılaştırıldığında nanotüp destekli elektrodun daha iyi aktivite ve kararlılığa sahip olduğunu doğrulamıştır. Poli(o-enilendiamin)'nin nanotübüler morfolojisi metanolün katalitik merkezlere daha

kolay erişimini sağlayan Pt partiküllerin etkin dağılımına yardım etmektedir. Pt partiküller modifiye edilmiş poli(o-fenilendiamin) nanotüplerin metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesinde ve elektroaktivitesinde büyük bir artışa neden olduğu bulunmuştur.

Camsı karbon elektrotlarda Pd'nin ikili ve dörtlü kompozit filmlerini, çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNT) ve Ni, 1 M KOH ortamında metanolün yükseltgenmesinde elektrokatalizörler olarak araştırılmıştır. Pd eklenen çok az miktardaki (%1–5) çok duvarlı karbon nanotüplerin elektrodun elektrokatalitik aktivitesini oldukça arttırdığını gözlemişlerdir. Pd-%1 çok duvarlı karbon nanotüp'e %1 Ni ilavesi ile görünür elektrokatalitik aktivite 1,4–1,7 kat oranında artmıştır. Araştırılan elektrotlar arasında Pd-%1 MWCNT-%1 Ni kompozit elektrotu çok yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahiptir. Elektrotların elektrokatalitik aktivitesinin artması elektronik özelliklerinin yanı sıra gelişmiş geometrisine yorumlanmıştır (Singh ve ark., 2009).

Su ve araştırma (2009), grubu bazik ortamda Pd elektrotta etanole göre 2-propanolün yükseltgenme aktivitesini çalışmışlardır. Alkolün elektroyükseltgenme aktivitesini ölçmek için görünür aktivasyon enerjisi (Ea) ve yük miktarı kullanılmıştır. 2-propanol için alkolün elektroyükseltgenmesi esnasında yük miktarı etanole göre çok daha yüksek bulunmuştur. 2-propanolün Ea değerinin -0,45 ve -0,375 potansiyel aralığında etanolden daha düşük olduğu gözlenmiş bu sonuç ise 2-propanolün etanolden çok daha iyi elektroyükseltgenme aktivitesi göstermesi nedeniyle doğrudan alkol yakıt hücreleri için kullanımını destekler nitelikte olduğu kanısına varılmıştır.

Metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi Ni-P ve Ni-Cu-P destekli karbon elektrotlarda 0,1 M KOH çözeltisinde çalışılmıştır. Dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılmıştır. Oluşan numunelerin katalitik aktivitesi elektrotta biriktirme parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Bu parametreler biriktirme süresi, pH ve sıcaklıktır. Taramalı elektron mikroskobu, Ni-P yüzeyinin düz, küçük gözenekli ve sıkı bir yapıda olduğunu göstermiştir. Biriktirme çözeltisine eklenen bakırdan sonra oluşan katalizörlerde EDX analizleri ile nikel ve fosfor miktarının azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca Ni–Cu–P/C katalizörlerinin katalitik performansı arttırdığı gözlenmiştir. Bu sonuç, bakır hidroksit/nikel oksihidroksit türlerinin oluşumuna yorumlanmıştır. γ—NiOOH fazının oluşumu engellemiş ve β-NiOOH yapısı dengelenmiştir. Yükseltgenme akımlarının tarama hızının kareköküne karşı lineer

olarak değişimi difüzyon kontrollü bir davranış göstermiştir (Abdel Hameed ve ark., 2010).

Bazik doğrudan alkol yakıt pillerinde alkolün daha hızlı yükseltgenme ve oksijenin daha hızlı indirgenme reaksiyon kinetiği gümüş, nikel ve palladyum gibi daha ucuz metal katalizörlerin kullanımı ile mümkün olabilmektedir. Bazik doğrudan alkol yakıt pilleri asidik doğrudan alkol yakıt pillerine göre daha düşük teknoloji gerektirmektedir. Hidrojen ve alkolü yakıt olarak kullanan bazik yakıt pilleri hakkında destek bir araştırma, bazik elektrolitlerde artan karbonlu tür problemini önleyen bazik anyon değiştirici membran geliştirilmesinden dolayıdır. Bu çalışma metanol, etanol ve etilen glikolü yakıt olarak kullanan bazik doğrudan alkol yakıt pilleri için katalizörler, bazik doğrudan alkol yakıt pilleri için membranlar ve bazik doğrudan alkol yakıt pil test sistemini içermektedir (Antolini ve Gonzalez 2010).

Pt/C, Bi/C ve PtBi/C (Pt:Bi atomik oranları 90:10, 70:30 ve 50:50) elektrokatalizörleri $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ve $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$'ın borhidrür ile indirgenmesinden, karbon desteği ise Vulcan XC72'de oluşmuştur. Elde edilen elektrokatalizörler enerji dağıtıcı X-ray, X-ray difraksiyon, TEM ve dönüşümlü voltametri ile karakterize edilmiştir. Etanolün elektroyükseltgenmesinde elektrokatalizörlerin aktivitesi kronoamperometri ile çalışılmıştır. PtBi/C elektrokatalizörlerinin performansının Pt/C ile karşılaştırıldığında çok daha iyi olduğu bulunmuştur, ancak Bi/C aktivite göstermemiştir. Ayrıca bazik ortamdaki etanolün elektroyükseltgenmesi için PtBi/C elektrokatalizörlerinin performansı asidik ortamda elde edilen sonuçlardan çok üstün olmuştur (Marcelo ve ark., 2010).

Jiang ve çalışma grubu (2010), karbon destekli Pt ve PtSn'yi poliol modifiye metodu ile hazırlayarak etanolün elektroyükseltgenme reaksiyonunda Pt/C ve PtSn/C katalizörlerinin elektrokatalitik aktivitesi ve kararlılığını 0,01 M etanol ve 0,1 M NaOH ortamında potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemlerle araştırmışlardır. Her iki katalizör için bazik çözeltilerde, etanolün elektroyükseltgenme reaksiyon (EER) akımları asidik çözeltilerden daha yüksek ve bazik çözeltilerdeki EER'nin başlangıç potansiyeli asidik çözeltilere göre daha az pozitif değer olmuştur. PtSn/C ile Pt/C karşılaştırıldığında asidik ortamda önemli bir gelişme olsa dahi bazik ortama göre ihmal edilebilir durumda olmuştur. PtSn/C katalizörlüğünde EER'nin görünür aktivasyon enerjileri 21–33 kj mol^{-1} değerleri arasında çıkmıştır. Pt/C katalizöründe ise aynı şartlarda az bir değişim ile 25–42 kj mol^{-1} değerlerinde çıkmıştır. Tafel eğimleri, düşük aşırı potansiyel ve yüksek aşırı potansiyel olarak iki kısımda incelenmiştir. Tafel eğimi,

düşük aşırı potansiyelde her iki katalizör için 120 mV dec^{-1} değerindedir ve hem OH_{ad} ve hem de etoksi adsorpsiyonu Temkin tipi mekanizma ile açıklanmıştır. Yüksek aşırı potansiyelde ise yüzeyde oksit oluşumundan dolayı Tafel eğimi her iki katalizör için 300 mV dec^{-1} değerindedir. Bu ise yüzeyde oksit türlerin oluşumuna dayanmaktadır

2.2. Polivinilferrosen Modifiye Elektrotlar

Ferrosen, tersinir bir elektron aktarımıyla, kolaylıkla ferrosenyum katyonuna yükseltgenebilen fonksiyonel bir moleküldür. Vinilferrosenin, ferrosen içeren doymamış bileşiklerden radikal homo ve kopolimerizasyonuyla sentezlendiği bulunmuştur (Aso ve ark., 1969).

İletken bir polimer olan polivinilferrosenin elektrokimyasal cevabına elektrolit ortamının etkisi incelenmiştir. Cam elektrot (ITO) üzerine kaplanan filmlerin redoks davranışını araştırmak için dönüşümlü voltametri kullanılmıştır. Filmler sodyum, lityum ve tetrabütil amonyum perklorat ($NaClO_4$, $LiClO_4$ ve TBAP), tetrabütil amonyum hekzaflorofosfat ve tetrafloroborat ($TBAPF_6$, $TBABF_4$) gibi farklı tuzları içeren susuz (propilen karbonat ve tetrametilen sülfon) elektrolit ortamlarında hazırlanmıştır. $NaClO_4$ ve $LiClO_4$ sulu elektrolit çözeltileri literatürdeki verilerle karşılaştırmak için çalışılmıştır. Kullanılan farklı elektrolitler için tersinir sistemlerdeki bazı kriterler test edilmiştir. Propilen karbonat ve tetrametilen sülfon elektrolit çözeltileri kullanılarak aynı filmlerin 3 ay sonra da dönüşümlü voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, filmin kullanılan çözücüye göre çözücü hassasiyeti etkisine ve yük yoğunluğundaki değişime sahip olduğunu göstermiştir (Schlindwein ve ark., 2000).

Perklorat, tetrafloroborat ve hekzaflorofosfat karşıt iyonlarının polivinilferrosenin cevabına etkisi elektrokimyasal quartz mikrobalans (EQCM) yöntemi ile araştırılmıştır. $PVF^{+}ClO_4^{-}$ filmi 0,1 M sodyum perklorat, 0,1 M sodyum hekzaflorofosfat ve 0,1 M sodyum tetrafloroborat çözeltilerinde hazırlanmıştır. Dönüşümlü voltametrik EQCM deneyleri ile filmdeki kütle ve yük değişimi belirlenmiştir. Bütün çözeltilerde ilk döngüde tüketilen yük ve toplam kütle değişimi devam eden potansiyel döngülerinden daha büyük çıkmıştır, daha sonra ise ihmal edilebilir değişimde olmuştur. Bu ilk yükseltgenme döngüsünde üretilen PVF'nin bir ya da fazla yükseltgenmiş formları neticesinde oluşmuştur ve iki muhtemel mekanizmanın detayları verilmiştir. Filmin yükseltgenme derecesi kinetik olarak kontrollü ve sırasıyla tetrafloroborat/ perklorat/ hekzaflorofosfat karşıt iyon şeklinde değişmiştir. Bütün karşıt iyonlarda yüksek potansiyel tarama hızlarında daha az film yükseltgenmiştir. En yüksek potansiyel tarama hızında (0,08 V/s) yükseltgenmiş film yapısına çözeltiden

giren su miktarı tetrafloroboratta perklorattan ya da hekzafloroborattan daha fazladır. Daha düşük tarama hızlarında bu farklılıklar vardır ancak daha az gözlenmiştir. Kinetik olarak kontrol edilebilen durumlarda filmdeki serbest hacimdeki azalma filme giren toplam karşıt iyon miktarını ve çözücüyü sınırlar (Bruckenstein ve ark., 2000).

Gülce ve çalışma grubunun (2002), alkol tayini ile ilgili gerçekleştirdikleri bir çalışmada Pt elektrot üzerine $PVF^{+}ClO_4^{-}$ filmi kaplanarak alkol oksidaz enziminin tutuklanması sağlanmıştır. Enzimatik reaksiyonlar sonucu üretilen H_2O_2'in elektroyükseltgenmesinden gelen akım cevabı doygun kalomel elektroda karşı +0,7 V'da ölçülmüştür. Optimum pH'ın 30^{o}C'da 8,0 olduğu çalışmada enzim elektrot hassaslığının metanol > etanol > *n*-butanol > benzilalkol sırasında azaldığı bulunmuştur. Doğrusal çalışma aralığının metanol için 3,7 mM, *n*-butanol için 6,2 mM ve benzil alkol için 5,2 mM olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan bu alkol sensörünün tayin limitinin literatürde belirtilenlerden daha iyi olduğu ve redoks polimerinin (PVF^{+}) alkol oksidazın tutuklanması için uygun olduğu ifade edilmiştir.

Gülce ve çalışma grubunun (2002), yaptığı başka bir çalışmada ise laktoz tayini için gerçekleştirdiği çalışmada yine Pt elektrot üzerine $PVF^{+}ClO_4^{-}$ filmi kaplanmış, β galaktosidaz ve GOD enzimlerinin birlikte tutuklanması sağlanmıştır. Geliştirilen enzim elektro dunun cevabı doygun kalomel elektroda karşı +0,7 V'da, enzimatik reaksiyonlar neticesinde üretilen H_2O_2'in elektroyükseltgenmesine göre bulunmuştur. Elektrot akım cevabı (μA) 0,5 mM'dan daha düşük laktoz derişiminin tayinine imkân vermiştir. pH 7,8'de elektrot cevabının maksimum düzeyde olduğu, askorbik asit gibi engelleyicilerden etkilenmediği belirtilmiştir.

$PVF^{+}ClO_4^{-}$ matriksinin Pt elektrot yüzeyine kaplanarak galaktoz tayininin gerçekleştirildiği çalışmada galaktoz oksidaz enzimi tutuklanmış, doygun kalomel elektroda karşı +0,7 V'da akım cevabına bakılmıştır. Cevap zamanının 30–40 saniye, doğrusal çalışma aralığının 40 mM galaktoz olduğu bulunmuştur. Cevap zamanının literatürde belirtilenlerden daha hızlı, doğrusal çalışma aralığının daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (Gülce ve ark., 2002).

Polivinilferrosen perklorat Pt elektrot yüzeyine kaplanarak kolin oksidaz enzimi tutuklanmış enzim elektrot hazırlanarak kolin tayini gerçekleştirilmiştir. Kolin oksidaz, kolinin betaine yükseltgenmesini katalizlemekte ve H_2O_2 üretilmektedir. Polinilferrosenyum merkezleri tarafından katalizlenen H_2O_2'in yükseltgenme akımı ölçülmüştür. Kolin derişiminin, tutuklanan enzim miktarının, çalışma pH'ının ve sıcaklığın enzim elektrodun cevabına etkileri araştırılmıştır. Ayrıca girişim yapan

türlerin etkileri de araştırılmıştır. Cevap zamanının 60–70 saniye, doğrusal çalışma aralığının üst sınırının 1,2 mM kolin derişimi olduğu bulunmuştur. Minimum substrat derişiminin tespit edilebilen akımı $4{,}0\times10^{-6}$ M kolin derişimi olduğu bulunmuştur. Bu immobilize enzim sisteminin görünür Michaelis-Menten sabiti ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 2,32 mM ve 38,91 kJ/mol dür (Gülce ve ark., 2003).

Pt elektrot üzerine $PVF^{+}ClO_4^{-}$ matriksi kaplanmış, kolin oksidaz ve asetilkolin oksidaz enzimlerinin tutuklanması ile yeni bir enzim elektrot geliştirilmiştir. Geliştirilen enzim elektrodunun cevabı doygun kalomel elektroda karşı +0,7 V' da, enzimatik reaksiyonlar neticesinde üretilen H_2O_2 nın elektroyükseltgenmesine göre bulunmuştur. Polimerik film kalınlığının, sıcaklığın, substrat ve enzim derişiminin enzim elektrot cevabına etkileri araştırılmıştır. Optimum pH 25^{o}C'da 7,4 olarak bulunmuştur. Cevap zamanının 30–50 saniye, doğrusal çalışma aralığının üst sınırı 1,2 mM kolin ve asetilkolin derişimi ve tespit edilebilen akım $1{,}0\times10^{-6}$ M substrat derişimi olduğu bulunmuştur. Görünür Michaelis-Menten sabiti ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 1,74 mM ve 14,92 kJ/mol dür. Ayrıca girişim yapan türlerin etkileri ve enzim elektrotların kararlılığı araştırılmıştır (Şen ve ark., 2004).

Kimyasal olarak modifiye edilmiş camsı karbon elektrotlarla anodik sıyırma voltametri yöntemi ile klorür iyonu içeren çözeltilerde altın tayini yapılmıştır. Camsı karbon elektrot polivinilferrosen içeren metilen klorür çözeltisine daldırılmış ve sonra çözücünün buharlaşması ile yüzeyin polimerle kaplanması sağlanmıştır. Altının tetra halo kompleksleri olan, tetrakloroaurat(III) ve tetrabromoaurat(III) iyonlarının; polimer kaplanmış elektrodun altın(III) iyonu içeren bu çözeltilerde bekletilmesi sırasında metalik altına indirgendiği bulunmuştur. Bu reaksiyondan, metalik altının anodik sıyırmadan önce katodik elektrolize gerek duyulmadan önderiştirilmesinin yapılabileceği bulunmuştur. Önderiştirme süresi, film kalınlığı ve girişim yapabilecek Cu(II) iyonları bulunma etkileri araştırılmıştır (Kavanoz ve ark., 2004).

O_2'nin elektrokimyasal indirgenmesi, kaplanmamış (GC) camsı karbon elektrotta ve polivinilferrosen (PVF) kaplı GC elektrotta, 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisi ve farklı pH'larda fosfat tampon çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmalarda dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılmıştır. 0,1 M $NaClO_4$ çözeltisinde ve pH'ın 6'dan büyük olduğu fosfat tampon çözeltilerinde PVF kaplı GC elektrotta SCE'ye karşı -0,55 V ve -0,8 V'da oksijenin indirgenmesine ait iki pik, GC elektrotta SCE'ye karşı -0,83 V'da oksijenin indirgenmesine ait tek pik gözlemlenmiştir. PVF kaplı GC elektrotta gözlenen iki pikin O_2'nin iki basamakta 4

elektronlu olarak indirgenmesine ait olduğu tespit edilmiştir. Birinci pikin O_2'nin H_2O_2'e iki elektronlu indirgenmesine, ikinci pikin ise H_2O_2'in H_2O'ya 2 elektronlu olarak indirgenmesine ait olduğu bulunmuştur (Gökdoğan ve ark., 2006).

Pt elektroda kaplanan $PVF^+ClO_4^-$ filmine kolestrol oksidaz enzimi immobilize edilerek serbest kolestrol tayini için yeni bir enzim elektrodu geliştirilmiştir. Amperometrik ölçümler SCE'ye karşı 0,7 V potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Enzim derişiminin etkisi, polimer film kalınlığı, çalışma sıcaklığı, çözünmüş oksijen gazı ve çözelti pH'sı çalışılmıştır. Enzim elektrot sistemi için aktivasyon enerjileri ve görünür Michaelis–Menten sabiti hesaplanmıştır. Biyosensörün kararlılığı, duyarlılığı ve lineer çalışma aralığı belirlenmiştir (Cem ve ark., 2007).

Polivinilferrosen ve polipirol (PVF/PPy) iletken polimer kompozitleri yükseltgeyici olarak $FeCl_3$ kullanılarak PVF varlığında polipirolün kimyasal olarak polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentez ortamı olarak asetik asit (CH_3COOH) ve borik asit (H_3BO_3) kullanılmıştır. PVF/PPy kompozit özellikleri üzerine sentez ortamının etkisi araştırılmıştır. PVF/PPy kompozit ve homopolimerleri FTIR, termogravimetrik analizler (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), ve enerji dağıtıcı spektroskopi (EDS) gibi teknikler ile karakterize edilmiştir. İletkenlik ölçümleri four-probe tekniği ile yapılmıştır. PVF ile pirol etkileşiminden dolayı PVF/PPy-H_3BO_3 (1.19 S cm^{-1}) ve PVF/PPy-CH_3COOH ($4.5x10^{-1}$ S cm^{-1}) kompozitlerinin iletkenlikleri PPy- H_3BO_3 ($2.1x10^{-2}$ S cm^{-1}) ve PPy- CH_3COOH ($1.2x10^{-2}$ S cm^{-1}) hompolimerlerine göre daha yüksek bulunmuştur. Bütün homopolimer ve kopolimerlerinin kararlılıkları termogravimetrik analizler ve ısıtma-soğutma döngüsü sırasında alınan iletkenlik ölçümleri ile araştırılmıştır. Sıcaklık ile artan bütün numunelerin iletkenlikleri artan sıcaklık ile elektriksel davranışlarında kararlılık göstermiştir. Numunenin TGA analizleri kompozitlerin homopolimerlerden ya da PVF'den daha kararlı olduğunu göstermiştir. Numunelerin magnetik duyarlılık değerleri PVF/PPy-H_3BO_3 hariç negatiftir. Kompozitlerin morfolojisindeki değişim SEM ile araştırılmıştır (Şen ve ark., 2008).

Yijun ve Xiangqun (2008), tarafından yapılan bir çalışmada, saf iyonik sıvılarda (IL) ve 0,1 M iyonik sıvıların sulu çözeltilerinde poli(vinilferrosen) (PVF)'nin iyon-çözücü mekanizmasının sistematik elektrokimyasal karakterizasyonu bildirilmiştir. Bu çalışmada tek solvatasyonun ve IL'nin iyonik özelliklerinin önemli bir şekilde engelleyicileri ve PVF redoks değişiminin iyon-çözücü transfer mekanizmalarını etkilediği gösterilmiştir. PVF'nin hem faradayik hem de faradayik olmayan

proseslerinin saf IL çözeltilerinde tek tersinmez engelleyici etkisini açıklamak için kullanıldığı kare bir model vurgulanmıştır. Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalans tekniği 0,1 M 1-bütil-3-metil imidazolyum tetrafloroborat ve 0,1 M metansülfonat IL içerisinde PVF redoks proseslerini karakterize etmek için kullanılmıştır. Bu çözeltilerin arasındaki farklar dönüşümlü voltamogramlar ile gözlemlenmiştir. Sonuçlarda 0,1 M metansülfonat IL çözeltisinde güçlü IL-polimer etkileşiminin var olduğu ve sadece anyonların değil IL moleküllerinin de PVF matriksini etkilediği önerilmiştir. Katyonlar daha sonra, PVF'nin yükseltgenmesinde aşırı olan pozitif yükü dengelemek için PVF matriksinden taşınmıştır. IL'nin sadece bir elektrolit olmadığı aynı zamanda PVF redoks değişim prosesinde bir çözücü olduğu kanıtlanmıştır. Dağılım, dipol tümevarım, dipol yönlendirme, hidrojen bağları ya da iyonik/ yük-yük etkileşimlerini içeren PVF ve IL arasındaki etkileşimlerin çeşitli tipleri PVF redoks dinamiğini önemli oranda değiştirmektedir. Bu nedenle IL'nin yapısal ve kimyasal özelliklerindeki büyük farklılık ve diğerlerinden ayıran özellikleri IL-polimer etkileşimlerini açıklamayı, iletken polimerleri rahatlatma proseslerini ve çeşitli uygulamalar için redoks değişim mekanizmalarını dinamik olarak kontrol etmeyi sağlamaktadır.

Erdem ve çalışma grubu (2009), polimerin yükseltgenmesine bağlı olarak DNA'ya elektrokimyasal olarak duyarlı polivinilferrosenyum (PVF^{+}) modifiye edilmiş bir elektrot geliştirmişlerdir. Deneysel parametreler; polimer film kalınlığı, DNA immobilizasyon zamanı ve DNA derişimi, daha hassas ve duyarlı elektrokimyasal sinyaller elde etmek amacıyla araştırılmıştır. Optimizasyon çalışmalarından sonra DNA hibritleşmesini incelemişlerdir (Erdem ve ark., 2009).

2.3. Kalem Grafit Elektrotlar

Yazma amaçlı kullanılan yenilenebilir grafit kalemler son yıllarda elektrot olarak çok tercih edilmeye başlanmıştır. Bu çalışmada basit bir teknoloji (low tech) ile düşük maliyetli üretilen ve yenilenebilir olan bu yazı yazma gereçlerinin, ticari olarak kullanılan ileri teknoloji (high tech) ürünleri, karbon elektrotlarla eşit düzeyde performans gösterdiği ve bu grafit kalemlerin civa ile kaplanan ince film şartları altında anodik sıyırma voltametrisine kolayca adapte edilebildiği gösterilmiştir. Grafit kalemler yapısında polimer ve kil bulundurmasından dolayı civa filmi yokken çok az miktarda akıma yol açmaktadır. Bu problem ise civa film elektrot yerinde hazırlandığında giderilebilmektedir. AC ve DC voltametresi çalışmaları yenilenebilir kalem elektrodun voltametrik karakteristiğini göstermek amacıyla hekzasiyanoferrat(II)'ın

yükseltgenmesinde ve kadmiyum ile kurşunun sıyırma voltametrisi çalışmalarında gerçekleştirilmiştir. Sıyırma voltametrisi verilerinin camsı karbon elektrottaki sonuçlar ile karşılaştırıldığında yüksek kalitede performans gösterdiği bulunmuştur (Bond ve ark., 1997).

Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile Cd(II), Pb(II) ve Zn(II)'nun eşzamanlı tayininde, bizmut film elektrotlar için bir substrat olarak kullanılan, ucuz ve tek kullanımlık kalem ucu grafitin kullanımı bildirilmiştir. Bizmut film elektrot kalem grafit substratta metal katyonların -1,4 V'da indirgenmesi ve bizmut filminin eş zamanlı olarak biriktirilmesi ile oluşturulmuştur. Daha sonra önderiştirilen metaller kare dalga formu kullanılarak -1,4 V ile 0 V aralığında potansiyel taraması ile yükseltgenmiştir. Her bir metalin yükseltgenmesinden oluşan sıyırma akımları numuneki her metalin derişimi ile ilgilidir. Üç metalin eş zamanlı tayininden elde edilen parametreler az miktarda bu metalleri içeren gerçek numunelerde voltametrik sensör olarak incelenebilmesi açısından araştırılmıştır. Bu seçilen şartlarda 10 dk önderiştirme süresi ile tayin limiti 0,3 g/L Cd, 0,4 g/L Zn ve Pb ve bu değerler kalem ucu bizmut film elektroda nafyon kaplanarak daha da azaltılabilmektedir. Son olarak kalem ucu bizmut film elektrotlar musluk suyundaki Pb ve Zn tayininde, atomik absorpsiyon spektrometresi ile istatistiksel kabullere uygun olarak başarılı bir şekilde uygulanabilmiştir (Demetriades ve ark., 2004).

Gao ve ark. (2004), kalem grafit elektrotta (PGE) kare dalga ve dönüşümlü voltametri ile trepibuton'nun voltametrik davranışını incelenmişlerdir. Tersinir pik çifti 1,81-6,80 pH aralığında 1,06 ve 1,24 V'da gözlemlenmiştir. Bu iki pik trepibutonun protonlu ve protonsuz iki farklı kimyasal formunda protonsuz olarak bir elektron transferine yorumlanmıştır. Katodik pikler benzoil gruplarındaki karbonil gruplarının bir elektronlu indirgenmesine ve anodik pikler serbest radikallerin bir elektronlu yükseltgenmesine aittir. Buna ek olarak trepibuton konsantrasyonu yüksek olduğu zaman diğer tersinir pik 1,81–3,00 pH aralığında 0,39–0,26 V da gözlemlenmiştir. Transfer edilen iki elektron ve iki proton trepibuton serbest radikalinin dimerleşmesinden dolayı oluşmaktadır. B-R tamponunda (pH 1.81) 1,06 V da ki yükseltgenme piklerine dayanarak trepibuton'nun tayini için kare dalga voltametri yöntemi önerilmiştir. 20 ng mL^{-1} tayin sınırı ile 0,24-10 lg mL^{-1} aralığında lineer bir bağıntı elde edilmiştir. PGE yenilenebilir bir elektrot yüzeyi olduğu için, herhangi bir ek işlem yapmaksızın çok iyi tekrarlanabilirlik ve yüksek hassasiyet göstermiştir. Önerilen

yöntem ilaç formülasyonlarında trepibutonun tayininde uygulanmıştır (Gao ve ark., 2004).

Levent ve ark. (2009), kalem grafit elektrotta susuz misel ortamında dönüşümlü, diferansiyel puls ve kare dalga voltametrisi yöntemleri ile nikotinin elektrokimyasal yükseltgenmesini araştırmışlardır. Bileşimin düşük pozitif potansiyellerde asidik ve nötral ortam için bir ya da bazik ortam için iki tersinmez yükseltgenme basamağı olduğunu gözlemlemişlerdir. pH, tarama hızı, sürfaktant eklemesi ve diğer değişkenlere göre, cevabı değerlendirmişlerdir. 2 mM sodyum dodesilsülfat içeren fosfat tamponunda (pH 7,0) kare dalga modu ile +0,84 V'da çok kararlı voltametrik pikler elde edilmiştir. Sistem 2,0 μM (0,33mgL^{-1}) tayin sınırı ile 7,6–107,5 μM aralığındaki nikotin derişimini belirlemekte kullanılabilmiştir. Önerilen yöntem ticari olarak kullanılan farklı marka sigaralarda nikotinin belirlenmesi için uygulanabilmiştir (Levent ve ark., 2009).

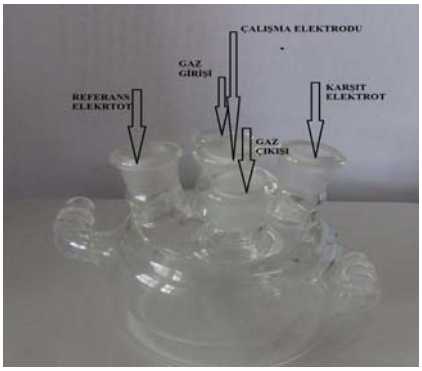
Ds-DNA-modifiye kalem grafit elektrotta amilorit ile ds-DNA arasındaki etkileşime dayalı olarak amiloridin tayini için hassas bir elektrokimyasal prosedür önerilmiştir. Asetat tamponunda (pH 4,8) ve kalem grafit elektrotta adsorptif sıyırma voltametrisi ile ds-DNA'nın immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. Amilorit ile etkileşimden önce ve sonra guanin ve adeninin yükseltgenme sinyalini ölçmek için diferansiyel puls voltametrisi kullanılmıştır. Amiloridin hassas tayini için adenin ve guaninin yükseltgenme sinyalindeki azalma gözlemlenmiştir. Optimum şartlar altında, adenin ve guaninin yükseltgenme sinyalindeki lineer bağıntı 0,5 μmol/L tayin limiti ile 0,75-240 μmol/L amilorit derişiminde gözlemlenmiştir. Tekrarlanan 10 ölçümdeki standart sapmalar 1,0 ve 10,0 μmol/L amilorit derişimleri için sırasıyla % 4,7 ve % 5,3'tür. Diferansiyel puls voltametrisi ile birleştirilen UV görünür bölge ölçümleri ds-DNA ve amiloridin etkileşimi için en makul mekanizmanın önerilmesini sağlamıştır. Amiloridin tayininde girişim yapan maddelerin etkisi çalışılmıştır. Son olarak ds-DNA-modifiye kalem grafit elektrot biyosensörü tatmin edici sonuçları ile ürin numuneleri ve tabletlerdeki amiloritlerin tayininde uygulanabilmiştir (Mirmomtaz ve ark., 2009).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı, beş girişi bulunan, ceketli bir cam hücrede gerçekleştirildi (Sekil 3.1). Beş girişin üç tanesine; kalem ucu grafit çalışma elektrodu, Pt levha karşıt elektrodu ve Ag/AgCl karşılaştırma elektrodu yerleştirildi. Diğer iki girişin birine gaz giriş musluğu diğerine gaz çıkış musluğu takılmıştır.



Şekil 3.1. Elekrokimyasal Hücre

3.1.2. Kullanılan aletler

Potansiyostat	: CHI 660 A Electrochemical Analyser
Azot Tüpü	: Bursan A.Ş. (%99,99)
Manyetik Karıştırıcı	: Snijides
SEM	: EVO/LS10 ZEISS Tungsten Lamba
Sıcaklık sirkülatörü	: Spectra P

3.1.3. Kullanılan elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde çalışma elektrodu olarak 60 mm uzunluğunda 2B 0,7 mm BQ-CERAMICS marka Kore yapımı kalem ucu grafit (KUG) elektrot, referans elektrodu olarak sulu Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak platin levha elektrot kullanılmıştır. Her çalışmada yeni KUG elektrot kullanılmıştır.

3.1.4. Kullanılan çözücünün saflaştırılması

Bu çalışmada, polimer çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan metilen klorür (Merck) önce H_2S0_4 ile daha sonra destile su ve %5'lik Na_2CO_3 ile son olarak da destile su ile tekrar yıkandı. Metilen klorüre, $CaCl_2$ eklenerek ön destilasyon yapıldı. İki kez de P_2O_5 üzerinden destillenerek arıtıldı (Smith ve ark., 1976).

3.1.5. Vinilferrosenin kimyasal polimerizasyonu

Polimerizasyon için Carius tüpü kullanılmıştır. 4,24 g vinilferrosen (Aldrich), 5,00 mL benzen ve katalizör olarak 0,0328 g AIBN (azobisizobutironitril) azot atmosferinde Carius tüpüne konulmuştur. Elde edilen çözelti birkaç kez sıvı azotta dondurulup eritilerek gazsızlaştırılmış ve benzen ortamdan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra tüp vakumda kapatılarak 70°C'da 24 saat süre ile polimerizasyon yapılmıştır. Tüpün ağız kısmı kırılmış ve PVF, benzende çözülerek dışarı alınmıştır. Çözelti, içinde saf metil alkol bulunan behere aktarılarak PVF çöktürülmüştür. Birkaç kez benzende çözme ve metil alkolde çöktürme işlemleri tekrarlanmıştır. Elde edilen çökelek süzülerek ayrılmış ve vakum etüvünde 24 saat 60°C'da kurutulmuştur (Smith ve ark. 1976).

3.1.6. Dönüşümlü voltametrik yöntem ile alkollerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi

Metanol ve etanolün elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametrik yöntemi ile incelenmiştir. Çalışmaların başlangıcında pozitif ve negatif potansiyellere gidilerek destek elektrolite göre uygun potansiyel aralığı araştırılmıştır. Yapılan çalışmaların hepsinde çalışma elektrodunun 20 döngü ve kararlı hal voltamogramları kaydedilmiştir. Böylece çalışma elektrodunun daha kararlı hale getirilmesi sağlanmıştır. En son tek döngü voltamogramı kaydedilerek kararlı hal dönüşümlü voltamogramı elde edilmiştir.

Kaplanmamış kalem ucu grafit, polivinilferrosen ile kaplanmış kalem ucu grafit ve polivinilferrosen ile kaplanmış üzerine platin biriktirilmiş kalem ucu grafit elektrotların, metanol ve etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerine elektrokatalitik aktivitesi araştırılmıştır. Bu nedenle maksimum aktivitenin gözlemlendiği durum için PVF derişimi ve kaplama süresi, Pt derişimi ve kaplama

süresi, alkolün derişimi, sıcaklık, gerilim tarama hızı ve KOH derişim parametreleri çalışılarak optimum çalışma ortamının bulunması sağlanmıştır.

3.1.7. Kalem ucu grafit elektrodun PVF ile modifiye edilmesi

Çalışma elektrodunun polivinilferrosen (PVF) ile kaplanması daldırma kurutma yöntemiyle yapılmıştır. KUG (Kalem Ucu Grafit) elektrot, belirli derişimdeki PVF çözeltisine daldırılıp belirli bir süre bekletilerek elektrodun polimer film ile kaplanması sağlanmıştır. PVF kaplanmış kalem ucu grafit elektrot, PVF-KUG elektrot olarak tanımlanmıştır.

3.1.8. PVF ile modifiye edilmiş elektrotta platin biriktirilmesi

PVF ile modifiye edilen elektrotta platin biriktirilmesi için $PtBr_2$ çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti, $PtBr_2$ (Merck) den belirli miktarda tartılarak ve hacimce % 15 HBr (% 47, d=1,50) çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır. Kalem ucu grafit elektrot önce optimum koşulları belirlenmiş olan PVF ile kaplanmış daha sonra belirli derişimdeki $PtBr_2$ çözeltisinde belirli bir süre bekletilerek aşağıdaki reaksiyona göre Pt elektrot yüzeyinde biriktirilmiştir.

$$Pt^{+2} + 2PVF^{0} \rightarrow Pt^{0} + 2PVF^{+}$$

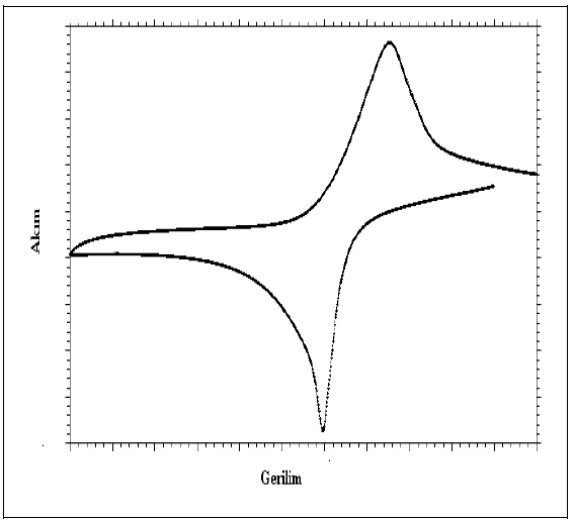
Elde edilen modifiye elektrot PVF-Pt-KUG elektrot olarak adlandırılmıştır.

3.2. Kullanılan Deneysel Yöntemler

3.2.1. Dönüşümlü voltametri

Bu yöntem, karşılaştırma elektroduna göre çalışma elektrodunun geriliminin belirli bir gerilim programına uyacak şekilde değiştirilmesiyle uygulanır. Gerilim programı bir başlangıç gerilimi (E1) değerinden başlar. Zamanla doğrusal olarak değişen ileri yöndeki gerilim değerine (E2) ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilir. Yeniden E başlangıç değerine ulaşıldığında gerilim programı tamamlanır. İleri ve geri yöndeki tarama hızları genellikle aynıdır. Ancak istenildiğinde farklı tarama hızları da uygulanabilir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında çalışma ve karşıt elektrotlar arasında geçen akım kaydedilirse pik şeklinde bir akım-gerilim eğrisi elde edilir. Bu pik

çözeltideki elektroaktif maddenin yükseltgenmesine (ya da indirgenmesine) karşıdır. Gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde yükseltgenmiş elektroaktif türün yeniden indirgenmesine (ya da yükseltgenmesine) karşı gelen bir geri pik gözlenir (Şekil 3.2). Gerilim programı ardı ardına uygulandığında ise çok döngülü dönüşümlü voltamogram elde edilir.



Şekil 3. 2 Dönüşümlü voltamogram

Bu sistemde çalışma elektroduna uygulanan gerilim elektroaktif maddenin yükseltgenme gerilimine ulaşınca yükseltgenme olayı başlar. Elektrot yüzeyini çevreleyen kısımdaki madde tüketilir. Bu nedenle akımda hızlı bir artış gözlenir. Bu sırada çalışma elektrodu civarında bir difüzyon tabakası oluşur ve çözeltiden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla madde aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızından çok daha küçük olduğunda voltamogramın tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı olarak incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile gidip gitmediğini, indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde yer alan türlerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkündür. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar elektron ve kütle aktarım hızlarına, elektrot yüzeyinde ve çözeltide oluşan bağlaşık kimyasal tepkimelere bağlı olarak değişik şekiller alırlar.

Dönüşümlü voltametrinin yararlı bir yönü de değişik tarama hızlarında uygulanabilmesidir. Böylece elektrot tepkimesiyle oluşan ara ürünlerin kararlılıklarıyla ilgili görüşler belirlenir. Bağlaşık kimyasal tepkimelerle ya da başlangıçta oluşan ara ürünlerin yeniden yükseltgenmesine karşı gelen iki veya daha çok elektron aktarımını

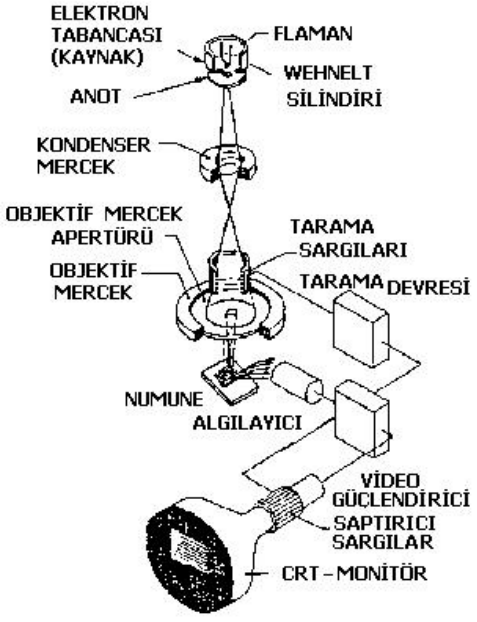
içeren voltametrik yükseltgenmeler, düşük tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarda gözlenebilir. Ayrıca gerilim tarama hızını arttırarak kimyasal adımlar saf dışı edilebilir ve böylece ilk ürünün ya da katyon radikalinin indirgenme pikini gözlemek olanağı doğar (Adams, 1969).

3.2.2. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıclarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Çalışma prensibi şu şekildedir:

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.3). Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır.



Şekil 3. 3 SEM'in Şematik Görünümü

Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır.

Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (İ.Ü. Ç.Müh., Çevre mikrobiyoloji uygulama 4).

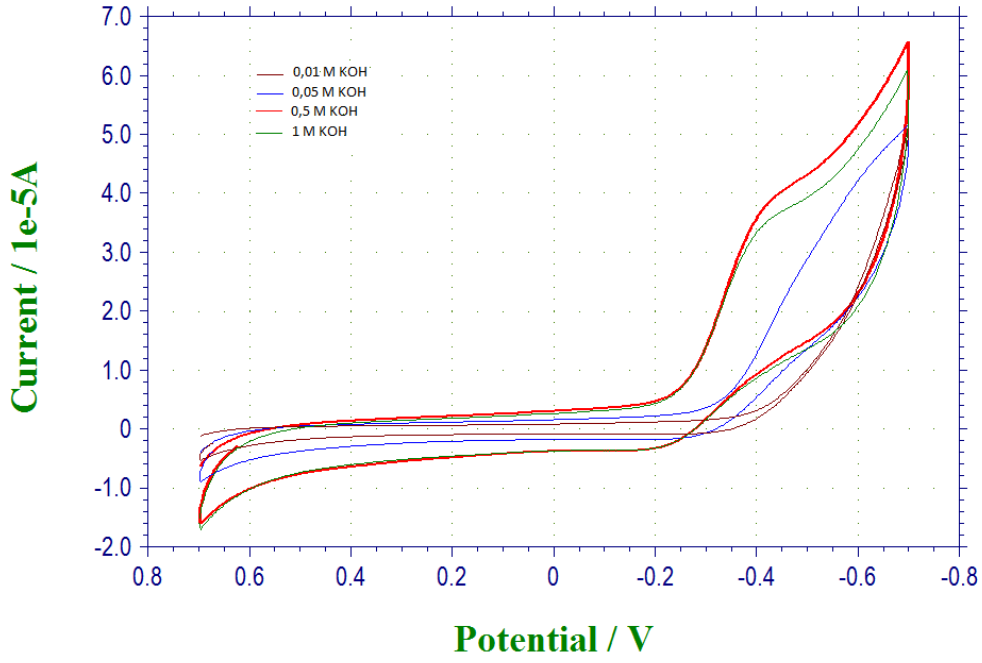
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Etanolün Elektrokimyasal Yükseltgenmesinin İncelenmesi

4.1.1. KUG elektrotta etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelemesi

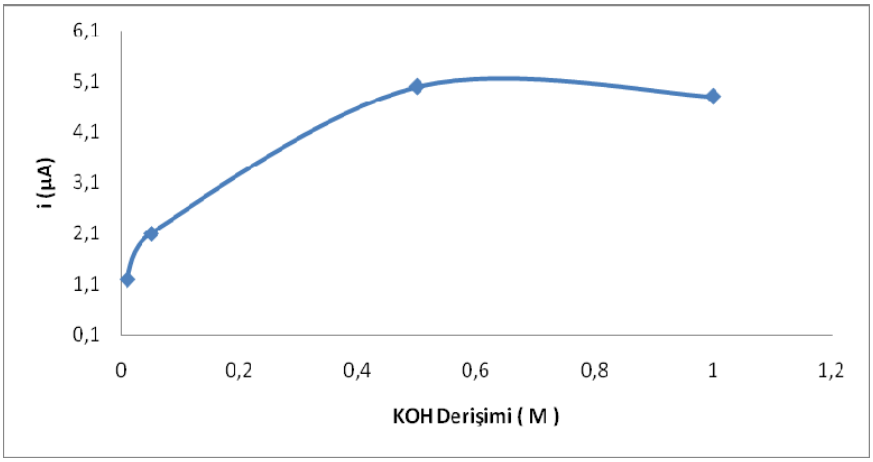
4.1.1.1. KUG elektrotta KOH destek elektrolit derişiminin etkisi

Kaplanmamış KUG elektrotta destek elektrolit olarak belirlenen farklı KOH derişimlerinde etanolün elektroyükseltgenmesi araştırılmıştır. İlk olarak etanol derişimi 5,0 M olarak sabit tutulmuş, elektrokimyasal hücreye konularak çalışma ortamı N_2 gazı ile doygun hale getirilmiştir. Hücreye Ag/AgCl referans elektrodu, Pt karşıt elektrodu ve kaplanmamış KUG elektrot yerleştirilmiş, farklı derişimlerdeki KOH destek elektrolit ortamında etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesi incelenmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.1.1'de karşılaştırılmıştır. Voltamogramlardan görüldüğü üzere modifiye edilmemiş KUG elektrotta etanolün yükseltgenmesine ait karakteristik yükseltgenme pikleri gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.1.1 N_2 gazı ile doygun 5,0 M etanol ortamında KUG elektrotta farklı KOH derişimleri için elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

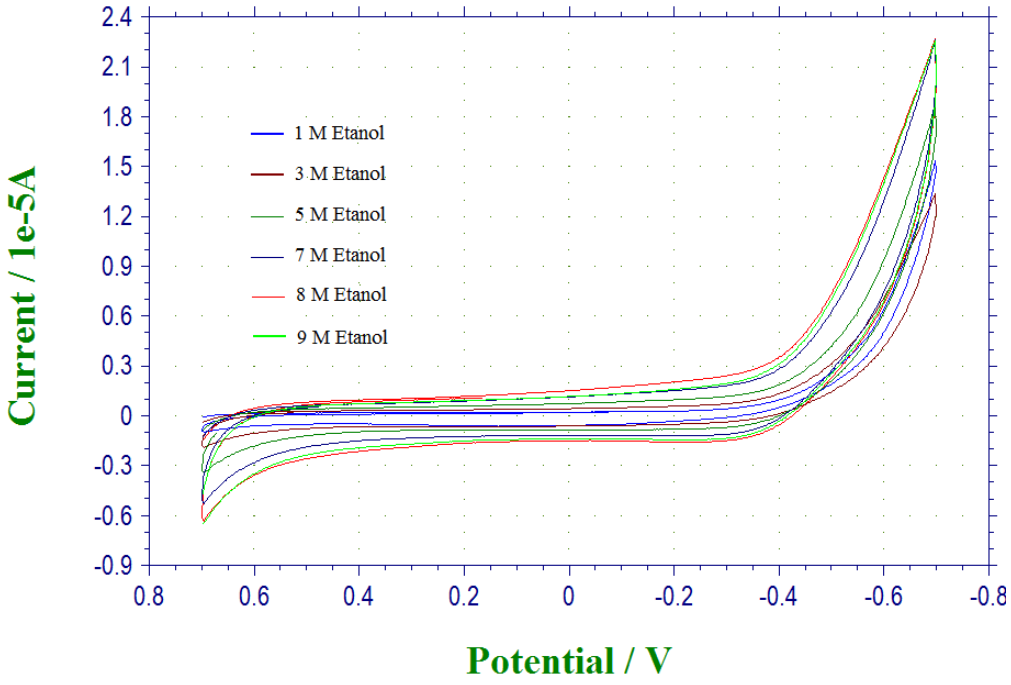
Çözeltide bulunan OH^- iyonları elektrot yüzeyine tutunarak OH_{ads} türlerini oluşturduğundan önerilen yükseltgenme reaksiyon mekanizmalarına göre OH_{ads} türleri yükseltgenme reaksiyon basamağında gereklidir (Javier ve ark., 2006). Bu nedenle daha düşük KOH derişimlerinde (0,01 M KOH) yüzeyde bulunan OH_{ads} türlerinin miktarı yüksek KOH derişimlerine nazaran daha az olduğundan yüksek KOH derişimlerinde elde edilen akım yoğunlukları daha fazladır. Yapılan çalışmalardan elde edilen dönüşümlü voltamogramlar kullanılarak, KOH derişimi ile akımların değişimi incelendiğinde KOH derişimleri için elde edilen akım değerlerinin artan KOH derişimi ile arttığı ve 1 M KOH derişiminde ise az miktarda düşüş olduğu Şekil 4.1.2'de gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise aktif merkezlerin yeterince OH_{ads} ile kaplanması ve elektrot yüzeyinde belirli bir doygunluğa erişmesinden kaynaklanmış olabilir. Elektrokimyasal aktivitenin en iyi gözlemlendiği derişim olarak 0,5 M KOH derişiminin olduğuna karar verilerek kaplanmamış KUG elektrotta diğer parametrelerin incelenmesinde 0,5 M KOH derişimi kullanılmıştır.



Şekil 4.1.2 N_2 gazı ile doygun 5,0 M etanol ortamında ve KUG elektrotta farklı KOH derişimlerinde elde edilen pik akımlarının KOH derişimi ile değişimi.

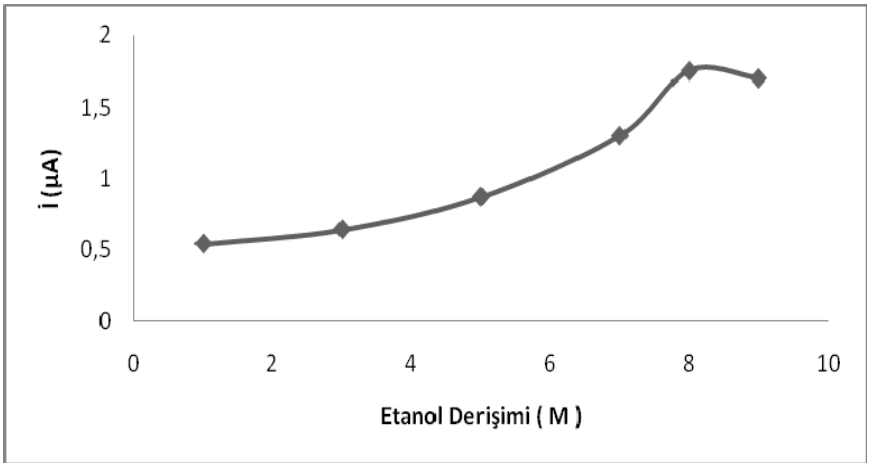
4.1.1.2. KUG elektrotta etanol derişiminin etkisi

KOH derişimi etkisinin incelendiği çalışmada belirtilen 0,5 M KOH hücreye konulduktan sonra üzerine farklı derişimlerde etanol ilave edilerek ortam N_2 gazı ile doyurulmuştur. Gerekli elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra farklı derişimlerdeki etanolün elektroyükseltgenmesi incelenmiştir. Sonuçlardan etanolün elektroyükseltgenmesine ait karakteristik yükseltgenme pikleri gözlenemediğinden 0,2 V potansiyelindeki akım değerleri ölçülmüştür. Alkol derişimindeki artış ile akım yoğunluklarında artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1.3 N_2 gazı ile doygun 0,5 M KOH ortamında KUG elektrotta farklı etanol derişimleri için elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

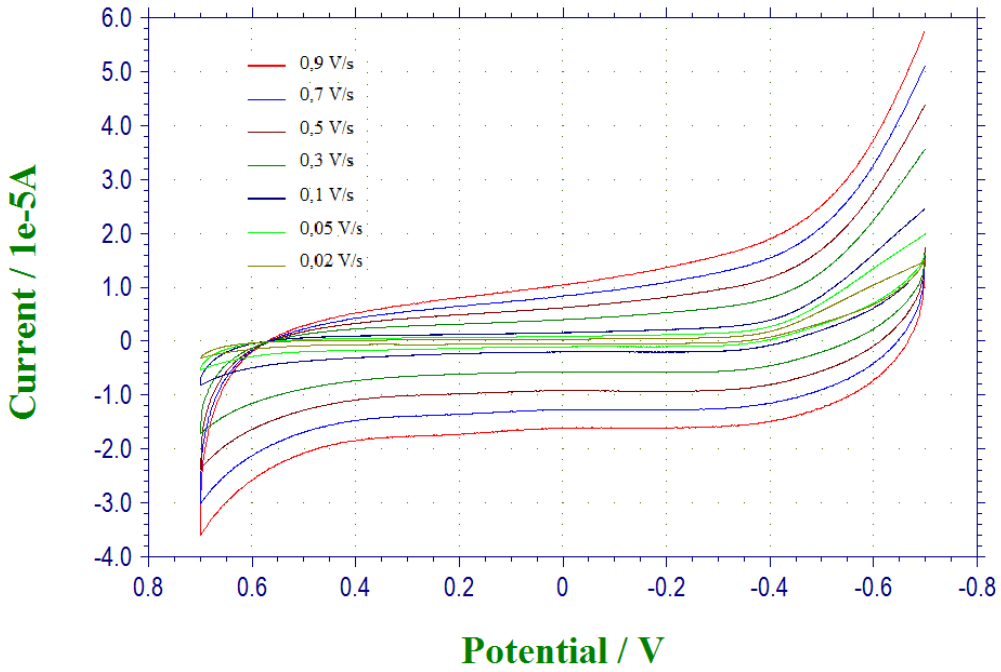
Elde edilen kararlı hal voltamogramları karşılaştırıldığında akım değerlerinin etanol derişimi ile arttığı 8 M etanol derişiminden sonra akım değerlerinde önemli bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu değişimde etanolün yüzeyde adsorplanması doygunluğa ulaşmaktadır, adsorplanacak yüzey kalmadığından akım değerininde artış olmamaktadır. Elektrokimyasal aktivitenin en iyi gözlemlendiği derişimin 8,0 M etanol derişimi olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.1.3). Yapılan çalışmalardan kararlı hal voltamogramları kullanılarak elde edilen pik akımlarının etanol derişimi ile değişimi Şekil 4.1.4'de verilmiştir.



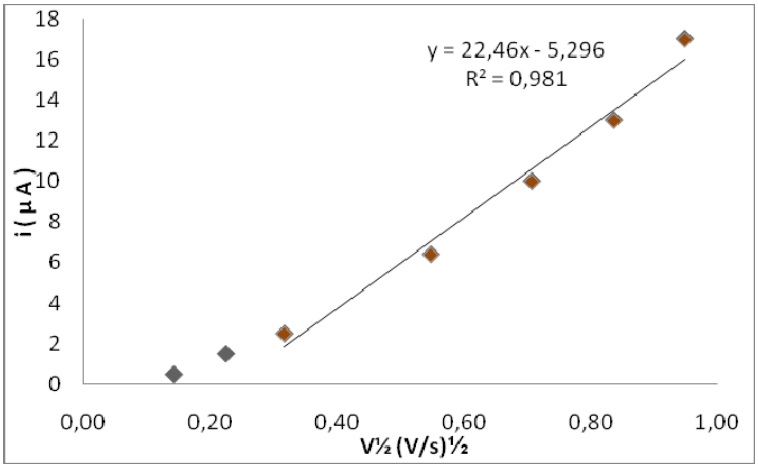
Şekil 4.1.4 N_2 gazı ile doygun 0,5 M KOH ortamında KUG elektrotta farklı etanol derişimlerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramların pik akımlarının etanol derişimi ile değişimi.

4.1.1.3. KUG elektrotta gerilim tarama hızının etkisi

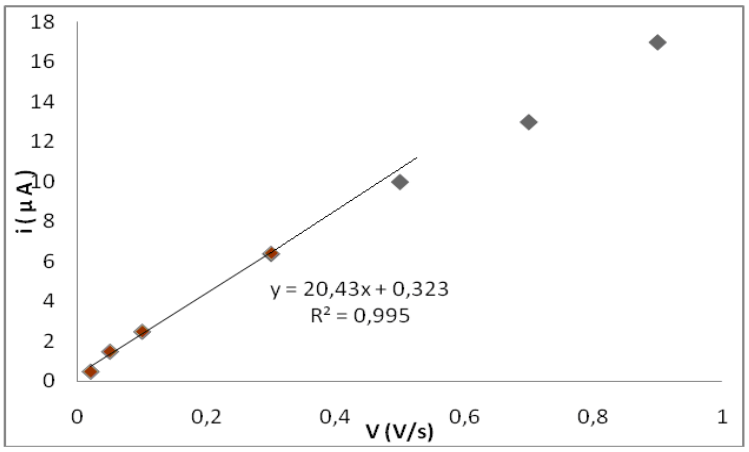
Etanol derişiminin incelendiği çalışmada belirtilen 8,0 M etanol ve 0,5 M KOH hücreye konulmuş N_2 gazı ile doygun hale getirilmiştir. Gerekli elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra kaplanmamış KUG elektrotta etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesine gerilim tarama hızının etkisi incelenmiştir. Gerilim tarama hızının artması ile elektrokimyasal aktivitenin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.1.5). Daha düşük gerilim tarama hızlarına karşı elde edilen akım değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Doğrusal bağıntı, elektrokimyasal prosesin KUG elektrot üzerine adsorpsiyonunun kontrollü olduğunu; oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir. Daha yüksek gerilim tarama hızlarında, gerilim tarama hızının kare köküne karşı elde edilen akım değerleri arasında elde edilen doğrusal ilişki ise elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.1.6 ve Şekil 4.1.7).



Şekil 4.1.5 N_2 ile doygun 0,5 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında KUG elektrotta farklı tarama hızlarında edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).



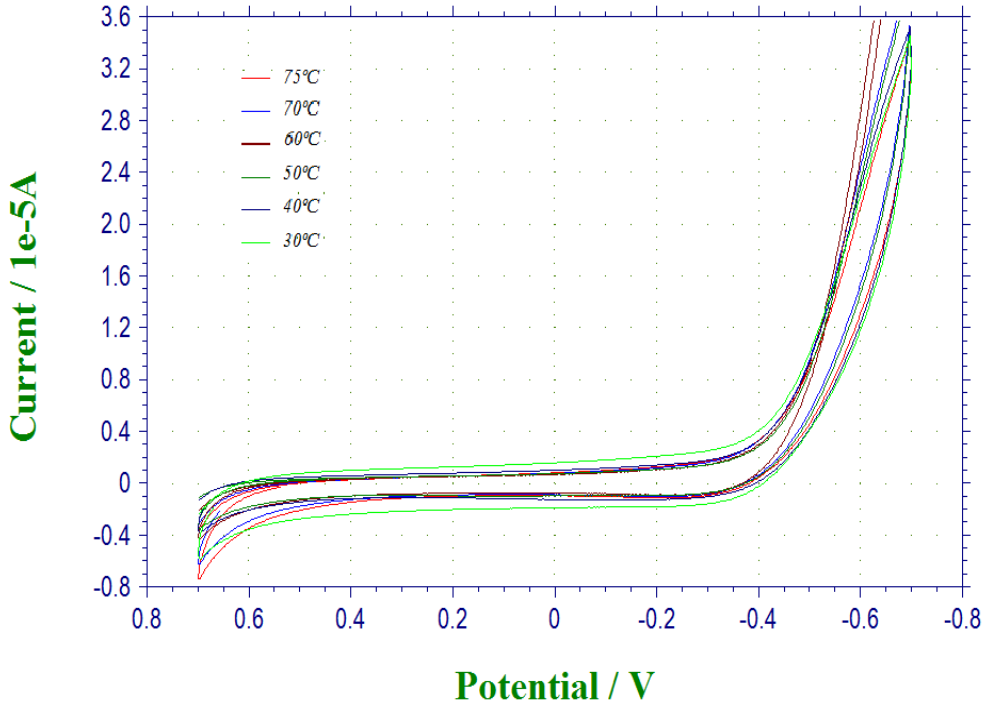
Şekil 4.1.6 N_2 ile doygun 8,0 M etanol ve 0,5 M KOH ortamında KUG elektrotta elde edilen pik akımlarının tarama hızınızın kareköküne karşı değişimi.



Şekil 4.1.7 N_2 ile doygun 8,0 M etanol ve 0,5 M KOH ortamında KUG elektrotta elde edilen pik akımlarının tarama hızına karşı değişimi.

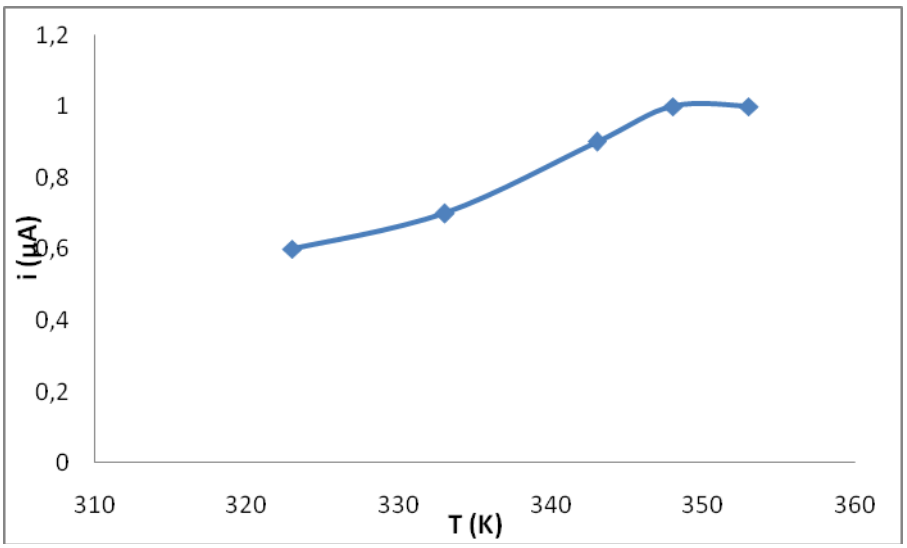
4.1.1.4. KUG elektrotta sıcaklık değişiminin etkisi

Kaplanmamış KUG elektrot için elde edilen optimum çalışma ortamı olan 0,5 M KOH ve 8,0 M etanol hücreye konulup N_2 gazı ile doyurulmuştur. Sıcaklık çalışmasının yapılabilmesi için ceketli elektrokimyasal hücreye sirkülatör bağlantıları yapılmıştır. Etanolün elektroyükseltgenmesine sıcaklığın etkisi incelendiğinde elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1.8'de gösterilmiştir. Şekil 4.1.9'da görüldüğü üzre 50°C sıcaklık değerine kadar yükseltgenme akımlarında bir değişiklik olmadığından 50°C'dan yukarıdaki sıcaklık değerlerinden elde edilen edilen pik akımları dikkate alınmıştır.

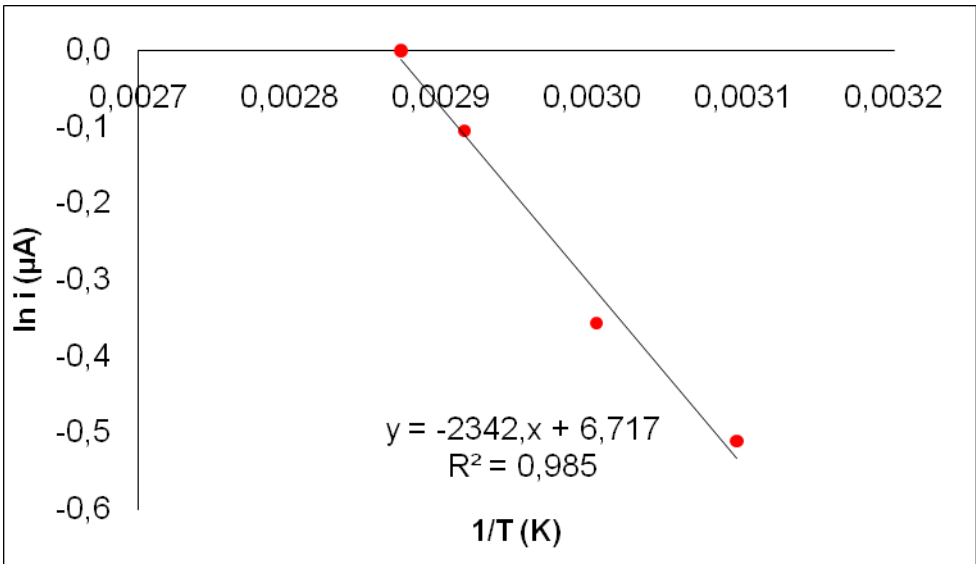


Şekil 4.1.8 N_2 ile doygun 0,5 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

Reaksiyon hızının sıcaklıkla artış gösterdiği aralıktaki deneysel veriler kullanılarak etanolün elektroyükseltgenme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi (Ea) Arrhenius eşitliğinden ($I=Ae^{-Ea/RT}$) yararlanılarak bulunmuştur. Bu amaçla ln I ile 1/T arasındaki doğrusal bağıntının eğiminden sıcaklık değerleri için Ea değeri 17,7 kJ/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.1.10).



Şekil 4.1.9 KUG elektrotta 8,0 M etanol ve 0,5 M KOH ortamında pik akımlarının sıcaklık ile değişimi.

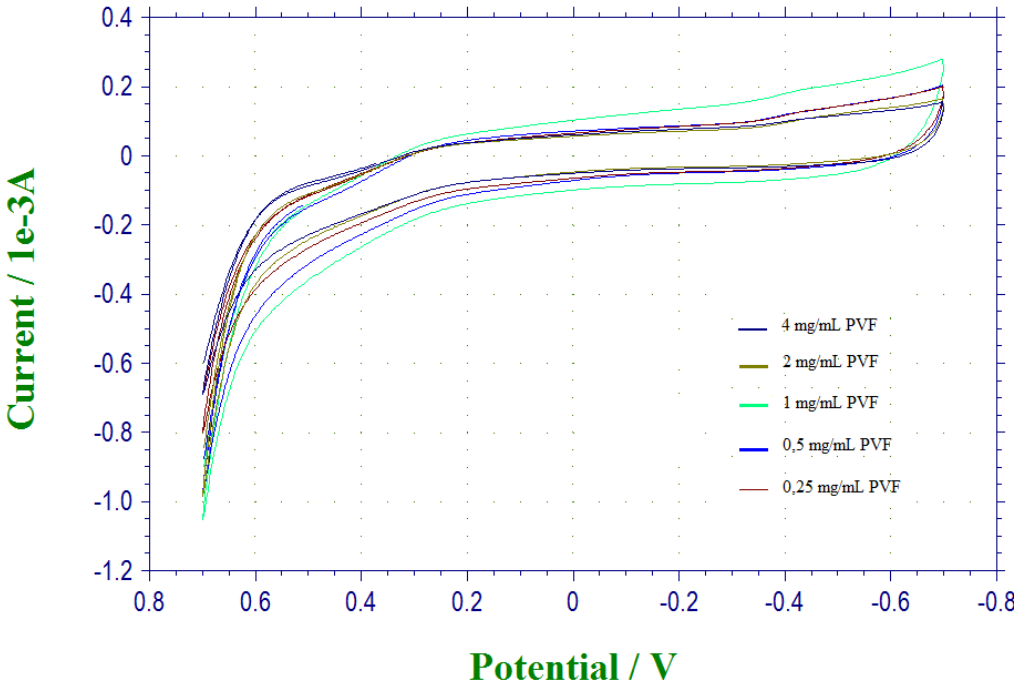


Şekil 4.1.10 N2 ile doygun 8,0 M etanol ve 0,5 M KOH ortamında KUG elektrotta sıcaklık değerleri için elde edilen Arrhenius grafiği .

4.1.2. PVF-KUG elektrotta etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi

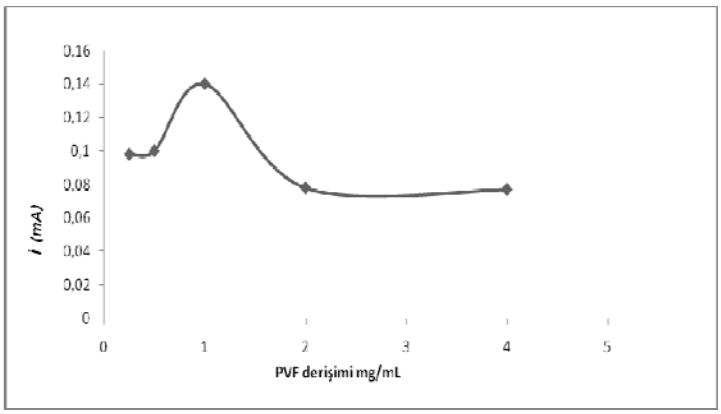
4.1.2.1. PVF-KUG elektrotta PVF film kalınlığının etkisi

Çalışmanın bu kısmında modifiye elektrottan biri olarak tanımladığımız PVF modifiye edilmiş KUG elektrodun, kaplanmamış KUG elektrotta yapılan çalışmalara paralel olarak etanolün elektrokimyasal yükseltgenme aktivitesine etkisi araştırılmıştır. Öncelikle KUG elektrodun PVF ile modifiye edilmesi gerekmektedir. Kaplanmamış KUG elektrot belirli derişimdeki PVF çözeltisine daldırılır ve belirli bir süre bekletilir daha sonra çözeltiden çıkarılır ve kurutulur. Hazırlanan PVF-KUG elektrodun yüzeyinde oluşan filmin kalınlığını ise PVF derişimi ve kaplama süresi belirlemektedir. Bu nedenle uygun PVF derişimini bulmak amacıyla bazı deneysel parametreler sabit tutulmuş PVF derişimleri değiştirilmiştir. Bu deneysel parametreler PVF kaplama süresi 5 dakika, etanol derişimi 5,0 M ve 1,0 M KOH destek elektrolit derişimi olarak alınmıştır. Bu şartlarda hazırlanan hücre, N_2 gazı ile doyurulduktan sonra farklı derişimlerde PVF ile kaplanmış KUG elektrotta etanolün elektroyükseltgenmesi incelenmiştir. Şekil 4.1.11'de PVF-KUG elektrodun kararlı hal voltamogramları gösterilmiştir.



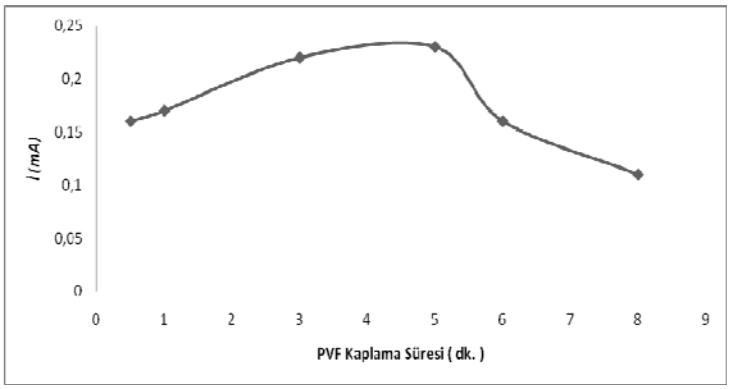
Şekil 4.1.11 N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M etanol ortamında farklı derişimlerinde PVF ile kaplanan KUG elektrotta elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik akımlarının PVF derişimi ile değişimi incelenmiş ve Şekil 4.1.12'de gösterilmiştir. Elektrokatalitik aktivitenin en iyi olduğu PVF derişimi 1 mg/mL olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1.12 N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M etanol ortamında PVF-KUG elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramların pik akımlarının PVF derişimi ile değişimi

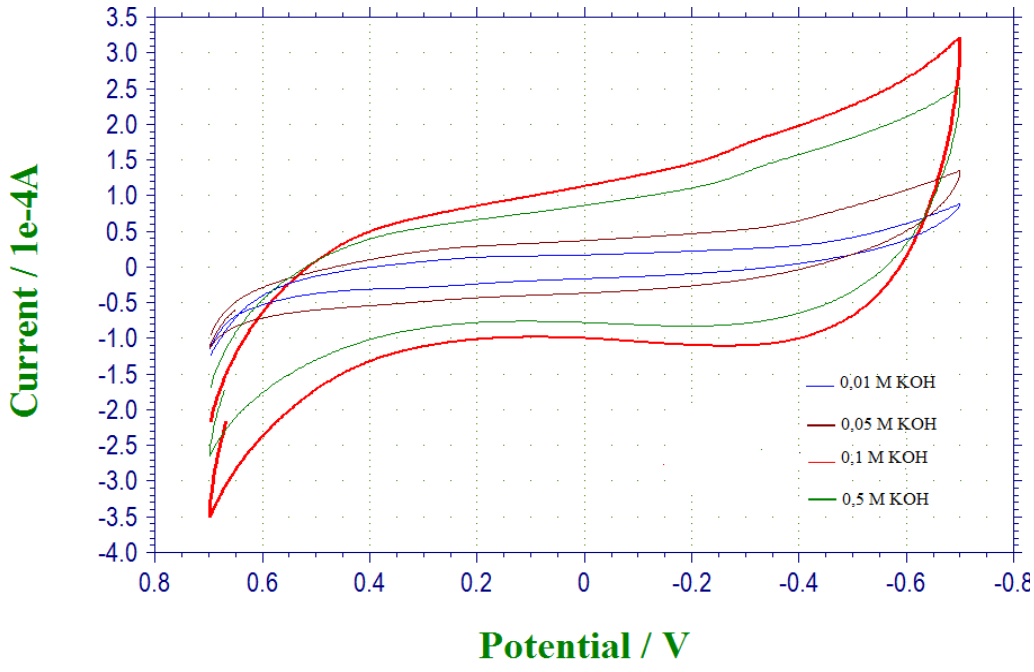
PVF film kalınlığını aynı zamanda kaplama süresi etkilemektedir. Bir önceki deneyde bulunmuş olan optimum PVF derişimi kullanılarak bu defa kaplama süresi değiştirilmiştir. Yine etanol derişimi 5,0 M ve KOH derişimi 1,0 M olarak sabit tutulmuş, uygun derişim olan 1 mg/mL PVF kullanılarak farklı kaplama sürelerinde etanolün elektroyükseltgenmesi araştırılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik akımlarının PVF kaplama süresi ile değişimi incelenerek uygun PVF kaplama süresi olarak 5 dakika bulunmuştur (Şekil 4.1.13).



Şekil 4.1.13 N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M etanol ortamında 1 mg/mL PVF ile kaplanan PVF-KUG elektrotlarda elde edilen pik akımlarının PVF kaplama süresi ile değişimi.

4.1.2.2. PVF-KUG elektrotta KOH derişiminin etkisi

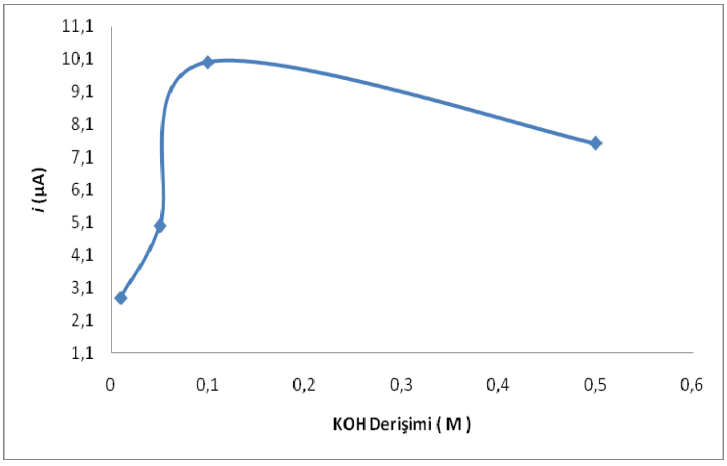
Bu çalışmada 1 mg/mL PVF çözeltisi ve 5 dakika kaplama süresi kullanılarak hazırlanan PVF-KUG elektrotta, etanol derişimi 5,0 M kullanılmış ve etanolün elektroyükseltgenmesine KOH derişiminin etkisi araştırılmıştır. Farklı derişimlerde hazırlanan KOH ve 5,0 M etanol hücreye konularak N_2 gazı ile doygun hale getirilmiştir.



Şekil 4.1.14 N_2 ile doygun 5,0 M etanol ve farklı KOH derişimlerinde PVF-KUG elektrotta elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

Optimum şartlarda hazırlanmış PVF-KUG elektrot hücreye yerleştirilerek gerekli elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra farklı KOH derişimleri için dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.1.14). KUG elektrodun davranışına benzer

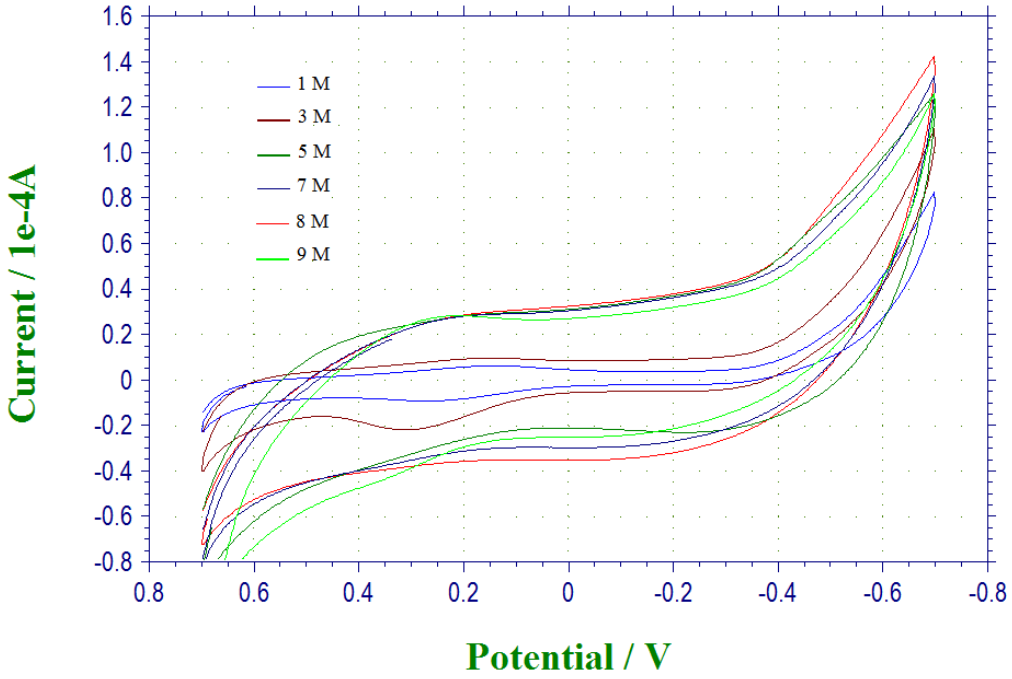
olarak PVF-KUG elektrotta etanolün yükseltgenmesine ait karakteristik yükseltgenme pikleri gözlemlenmemiştir. Çözeltide bulunan OH^- iyonları elektrot yüzeyine tutunarak OH_{ads} türlerini oluşturduğundan önerilen yükseltgenme reaksiyon mekanizmalarına göre OH_{ads} türleri yükseltgenme basamağında gereklidir. Voltamogramlara bakıldığında 0,01 M KOH derişimi için en düşük akım yoğunluğu gözlenmektedir. Daha düşük KOH derişimlerine (0,01 M KOH) nazaran yüksek KOH derişimlerinde elde edilen akım yoğunluklarında artış görülmüş ancak 0,5 M KOH derişiminde akım yoğunluğunda az miktarda düşüş elde edilmiştir. Bunun sebebi ise aktif merkezlerin yeterince OH_{ads} ile kaplanmasından ve OH_{ads} türlerinin elektrot yüzeyinde belirli bir doygunluğa erişmesinden kaynaklanmış olabilir. Sonuçlara göre elektrokimyasal aktivitenin en iyi gözlemlendiği derişim olarak 0,1 M KOH derişiminin olduğuna karar verilerek PVF-KUG elektrotta diğer parametrelerin incelenmesinde 0,1 M KOH kullanılmıştır. PVF-KUG elektrotta farklı KOH derişimleri için elde edilen pik akımlarının KOH derişimi ile değişimi Şekil 4.1.15'te gösterilmiştir.



Şekil 4.1.15 PVF-KUG elektrotta farklı KOH derişimlerinde elde edilen pik akımlarının KOH derişimi ile değişimi.

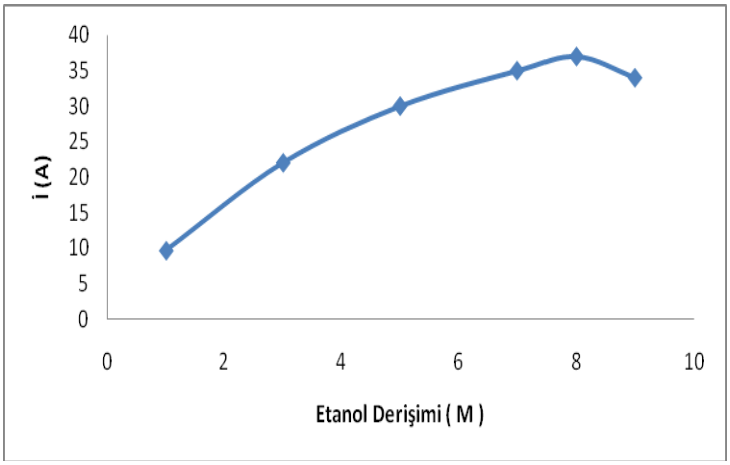
4.1.2.3. PVF-KUG elektrotta etanol derişiminin etkisi

Bir önceki çalışmada en iyi destek elektrolit derişiminin 0,1 M olduğuna karar verilmişti ve böylece bu derişimdeki destek elektrolit kullanılarak, optimum şartlarda hazırlanmış olan PVF-KUG elektrotta etanolün elektroyükseltgenmesi üzerine etanol derişiminin etkisi araştırılmıştır. Hücreye 0,1 M KOH ve farklı derişimlerde etanol konularak N_2 gazı ile doyurulmuştur. Uygun koşullarda hazırlanan PVF-KUG elektrot hücreye yerleştirilip gerekli elektrot bağlantıları yapılarak her derişim çalışması için ayrı ayrı dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir.



Şekil 4.1.16 N_2 ile doygun 0,1 M KOH ortamında PVF-KUG elektrotta farklı etanol derişimleri için elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

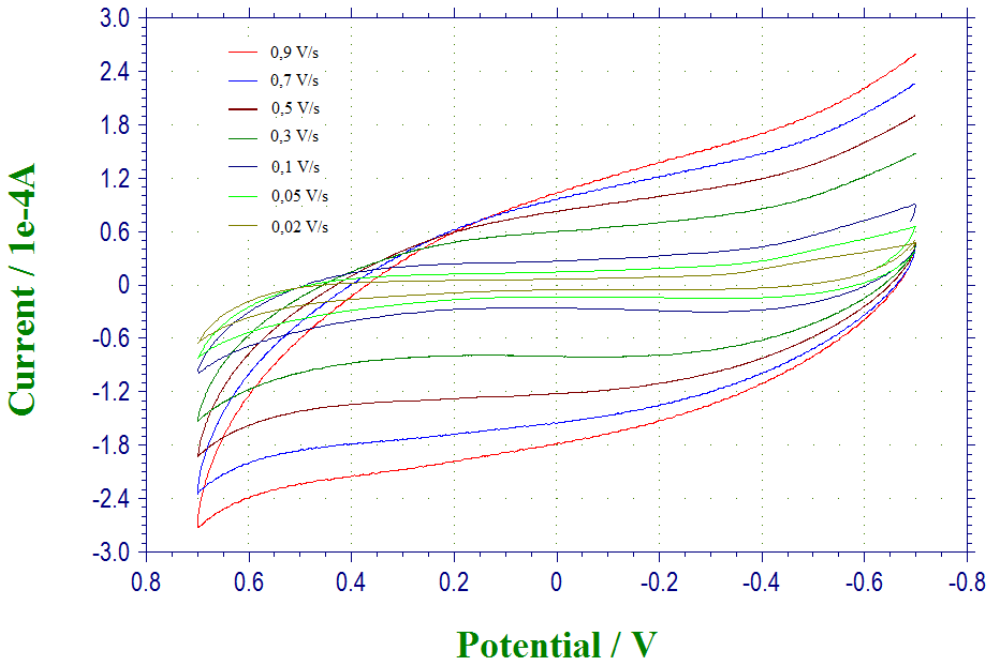
Şekil 4.1.16 da görülen voltamogramlarda 8 M etanol derişimine kadar pik akımları etanol derişimi ile artmakta fakat 8 M etanol erişiminden sonra, etanolün adsorplanacak yüzey bulamamasından dolayı akımda hafif azalma görülmüştür. Kararlı hal voltamogramları karşılaştırıldığında en iyi etanol derişimi 8,0 M olarak bulunmuştur (Şekil 4.1.16). PVF-KUG elektrotta etanol derişiminin bulunması için yapılan çalışmada, elde edilen voltamogramlara göre pik akımlarının etanol derişimi ile değişimi Şekil 4.1.17'de verilmiştir.



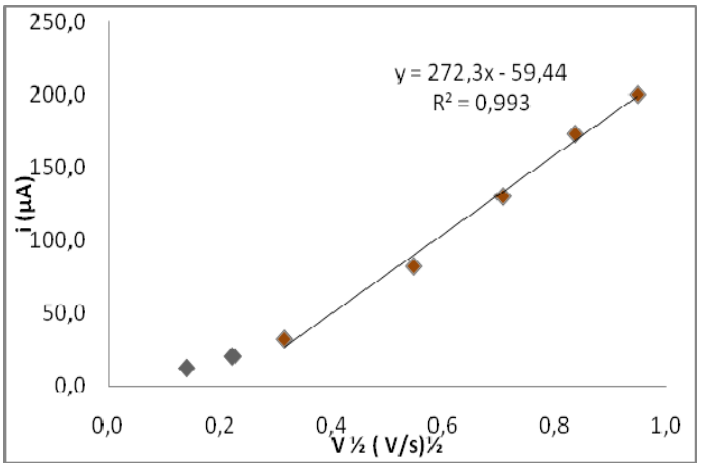
Şekil 4.1.17 N_2 ile doygun 0,1 M KOH ortamında PVF-KUG elektrotta farklı etanol derişimleri için elde edilen pik akımlarının etanol derişimi ile değişimi.

4.1.2.4. PVF-KUG elektrotta gerilim tarama hızının etkisi

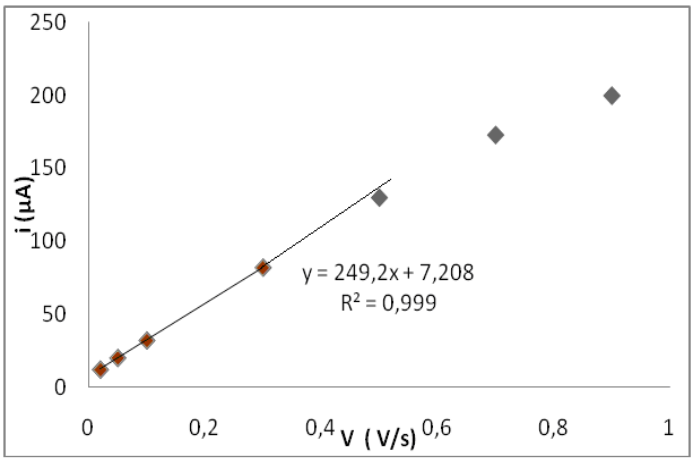
Etanol derişimi, KOH derişimi ve film kalınlığı gibi parametreler hakkında yapılan çalışmalar ile en uygun çalışma şartları oluşturulmuştur. Buna göre 0,1 M KOH 8,0 M etanol hücreye konularak N_2 gazı ile doygun hale getirilmiştir. Uygun şartlarda hazırlanan PVF-KUG elektrot hücreye yerleştirilerek etanolün elektroyükseltgenmesine gerilim tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Gerilim tarama hızının artması ile elektrokimyasal aktivitenin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.1.18). Daha düşük gerilim tarama hızlarına karşı elde edilen akım değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Doğrusal bağıntı, elektrokimyasal prosesin PVF-KUG elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu; oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir. Daha yüksek gerilim tarama hızlarında, gerilim tarama hızının kare köküne karşı elde edilen akım değerleri arasında elde edilen doğrusal ilişki ise elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.1.19 ve Şekil 4.1.20).



Şekil 4.1.18 N_2 ile doygun 0,1 M KOH ve 8 M etanol ortamında PVF-KUG elektrotta farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).



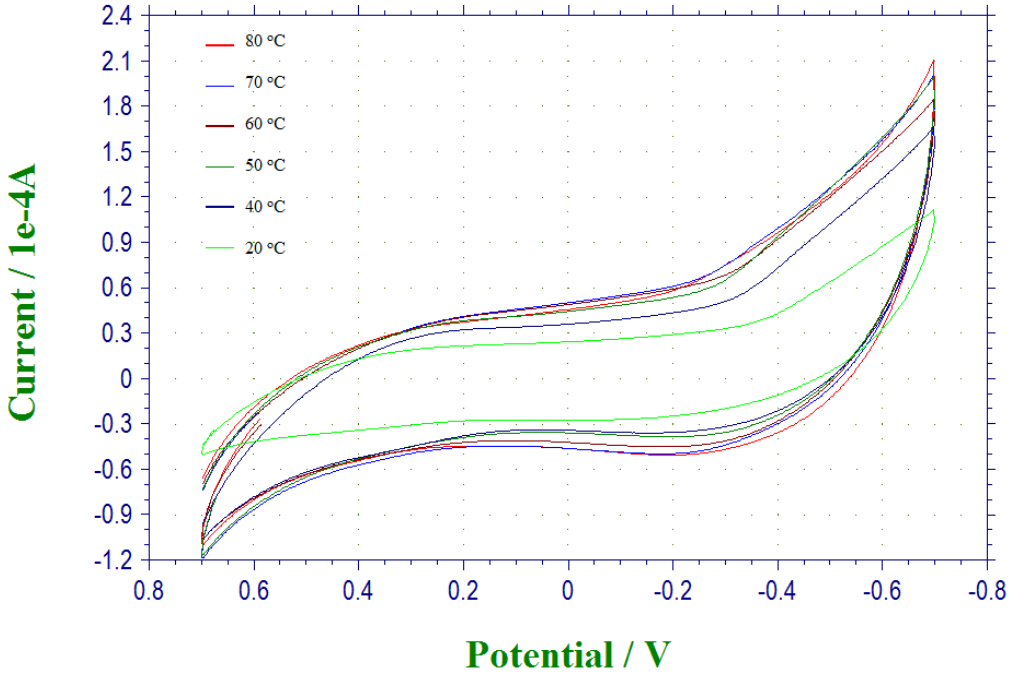
Şekil 4.1.19 N_2 ile doygun 0,1 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında PVF-KUG elektrotta elde edilen pik akımlarının tarama hızının kareköküne karşı değişimi.



Şekil 4.1.20 N_2 ile doygun 0,1 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında PVF-KUG elektrotta elde edilen pik akımlarının tarama hızına karşı değişimi.

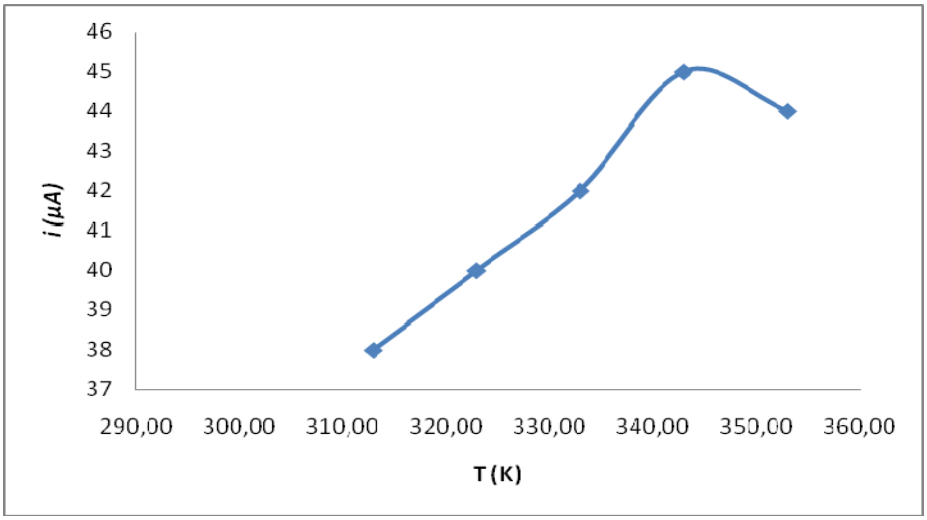
4.1.2.5. PVF-KUG elektrotta sıcaklık değişiminin etkisi

Hücre ortamına ilave edilen 0,1 M KOH ve 8,0 M etanol, N_2 gazı ile doygun hale getirildikten sonra uygun şartlarda hazırlanan PVF-KUG elektrot hücreye yerleştirilerek etanolün elektroyükseltgenmesine sıcaklık değişiminin etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.1.21). Artan sıcaklık ile yükseltgenme pik akımlarında artış gözlemlenmiştir.

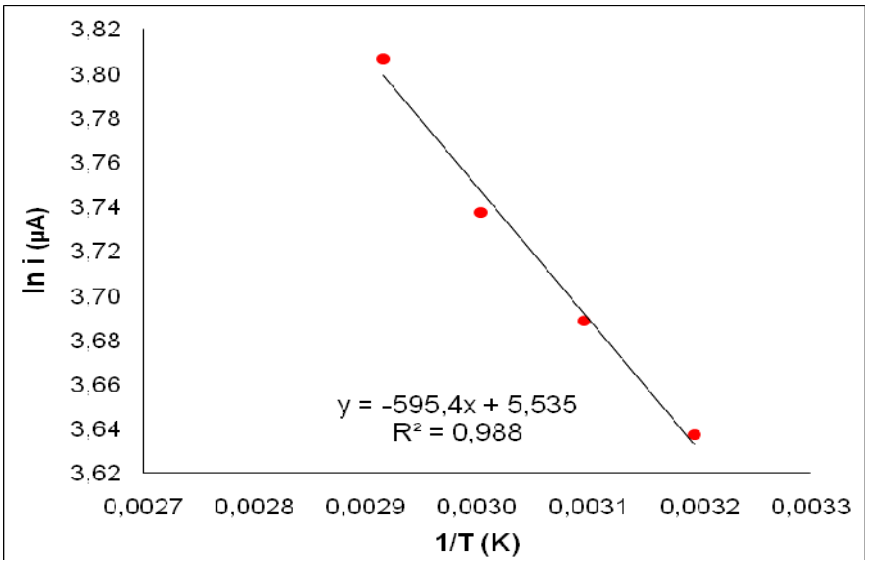


Şekil 4.1.21 N_2 ile doygun 0,1 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında PVF-KUG elektrotta farklı sıcaklıklar için elde edilen voltamogramların karşılaştırması(v:0,1 V/s).

KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen pik akımlarının sıcaklık ile değişimi Şekil 4.1.22'de verilmiştir. Reaksiyon hızının sıcaklıkla artış gösterdiği aralıktaki deneysel veriler kullanılarak etanolün elektroyükseltgenme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi (Ea) Arrhenius eşitliğinden ($I=Ae^{-Ea/RT}$) yararlanılarak bulunmuştur. Bu amaçla ln I ile 1/T arasındaki doğrusal bağıntının eğiminden Ea değeri 6,6 kJ/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.1.23).



Şekil 4.1.22 PVF-KUG elektrotta 8,0 M etanol ve 0,1 M KOH ortamında pik akımlarının sıcaklık ile değişimi.

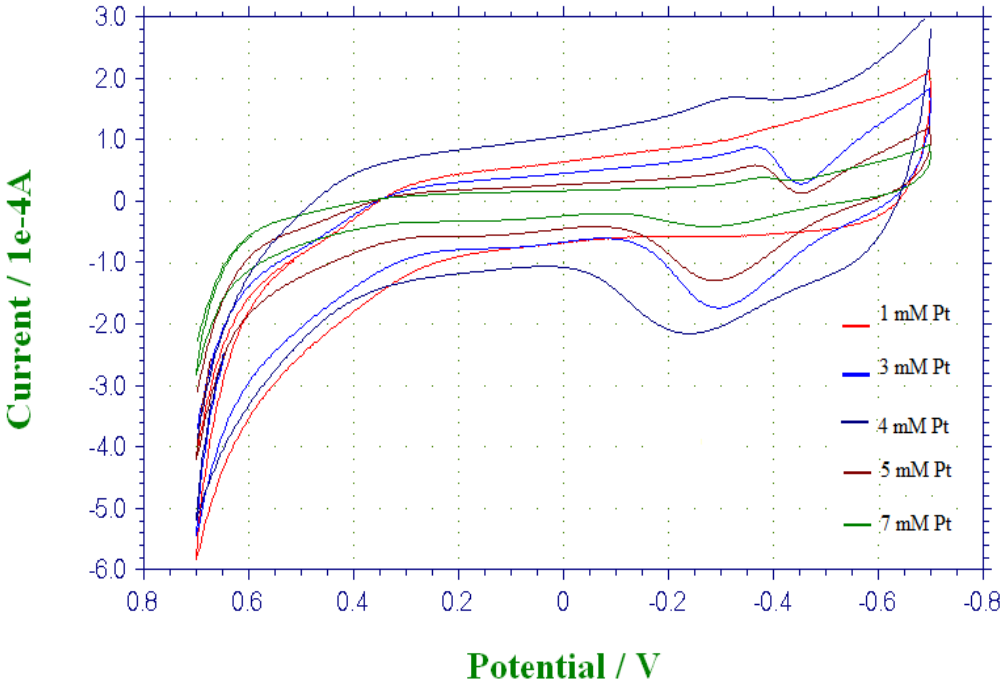


Şekil 4.1.23 N_2 ile doygun 0,1 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında PVF-KUG elektrotta elde edilen Arrhenius grafiği.

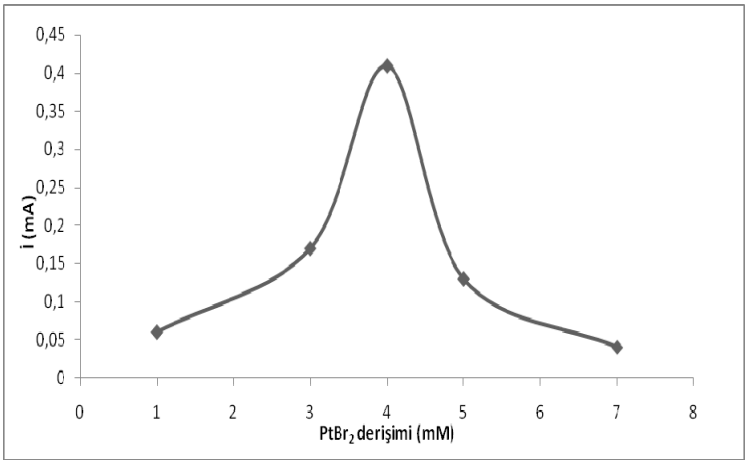
4.1.3. PVF-Pt-KUG elektrotta etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi

4.1.3.1. PVF-Pt-KUG elektrotta Pt derişimi ve Pt biriktirme süresinin İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında daha önceden tanımladığımız gibi modifiye elektrotlardan biri olan PVF-Pt-KUG elektrot hazırlanarak bu modifiye elektrodun etanolün yükseltgenmesine elektrokatalitik aktivitesi araştırılmıştır. PVF-Pt-KUG elektrodun hazırlanmasında ilk olarak KUG elektrot önceden çalışma değerleri bulunmuş olan 1 mg/mL PVF çözeltisine daldırılmış, 5 dakika bekletilmiş ve yüzeyde PVF filminin oluşması sağlanmıştır. Daha sonra belirli derişimdeki $PtBr_2$ çözeltisine daldırılmış ve belirli bir süre bekletilmiş böylece PVF filminin üzerine Pt birikmesi sağlanmıştır. PVF-Pt-KUG elektrotta optimum çalışma şartlarının belirlenmesi için etanol derişimi 5,0 M, KOH derişimi 1,0 M ve Pt biriktirme süresi 5 dakika olarak sabit tutulmuş farklı derişimlerde $PtBr_2$ çözeltileri hazırlanarak etanolün elektroyükseltgenmesine $PtBr_2$ derişiminin etkisi incelenmiştir. Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en uygun $PtBr_2$ derişiminin 4 mM olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.1.24). PVF-Pt-KUG elektrotta farklı $PtBr_2$ derişimleri için elde edilen pik akımlarının $PtBr_2$ derişimi ile değişimi Şekil 4.1.25'te gösterilmiştir.



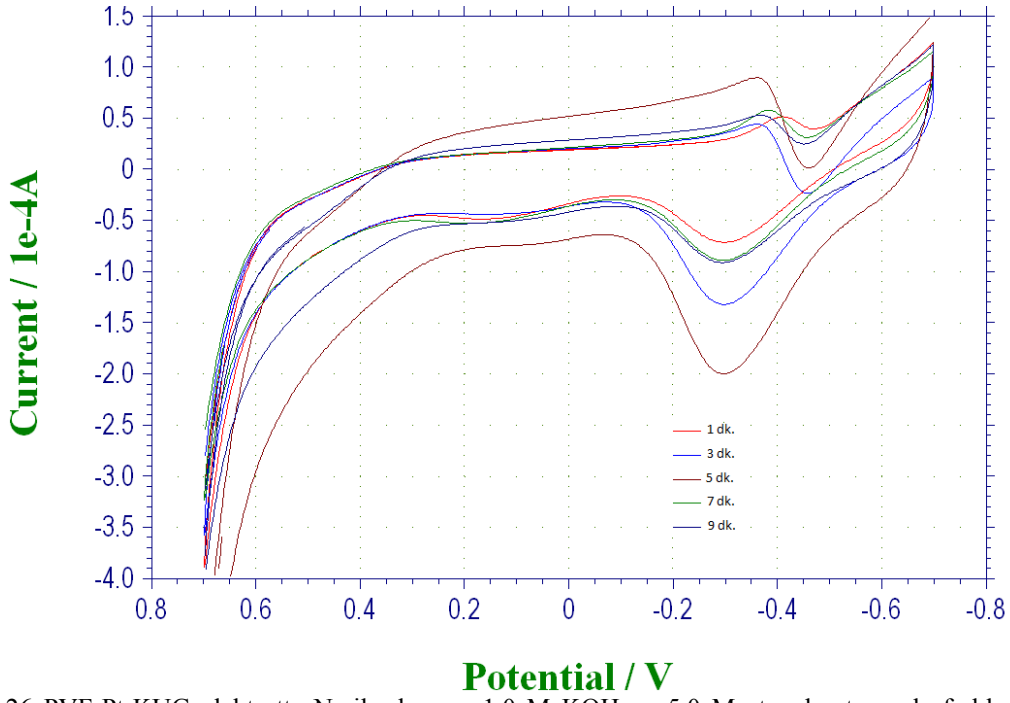
Şekil 4.1.24 N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M etanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı Pt derişimleri için elde edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).



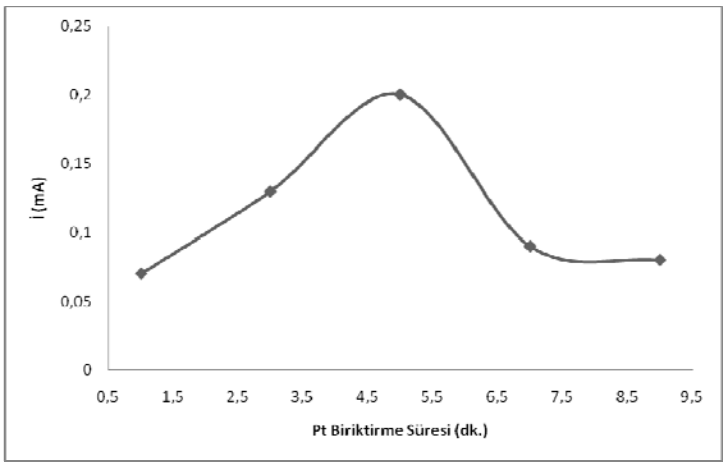
Şekil 4.1.25 N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M etanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta elde edilen pik akımlarının Pt derişimi ile değişimi.

Katalitik aktiviteyi yüzeyde biriken Pt miktarı dolayısı ile Pt biriktirme süreside etkilemektedir. Bu amaçla en iyi katalitik aktivitenin gözlemlendiği değer olarak karar verilen 4,0mM $PtBr_2$ çözeltisine ek olarak Pt biriktirme süresinin etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesine etkisi araştırılmıştır. Farklı Pt biriktirme sürelerinin etkisini incelemek için 1,0M KOH ve 5,0M etanol derişimi sabit tutulmuş, optimum koşullarda hazırlanan PVF-KUG elektrot 4mM $PtBr_2$ çözeltisine daldırılmış ve farklı sürelerde bekletilerek elde edilen PVF-Pt-KUG elektrodun dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. Elde edilen voltamogramlardan görüldüğü üzere Pt biriktirme süresi

olarak 5 dakika bulunmuştur (Şekil 4.1.26). Elde edilen pik akımlarının Pt biriktirme süreleri ile değişimi incelenmiş Şekil 4.1.27'de verilmiştir. PVF-KUG elektrotta elektrokimyasalyükseltgenmeye ait pik akımı $PtBr_2$ derişimi ve süresi arttıkça artış gözlemlenmektedir.



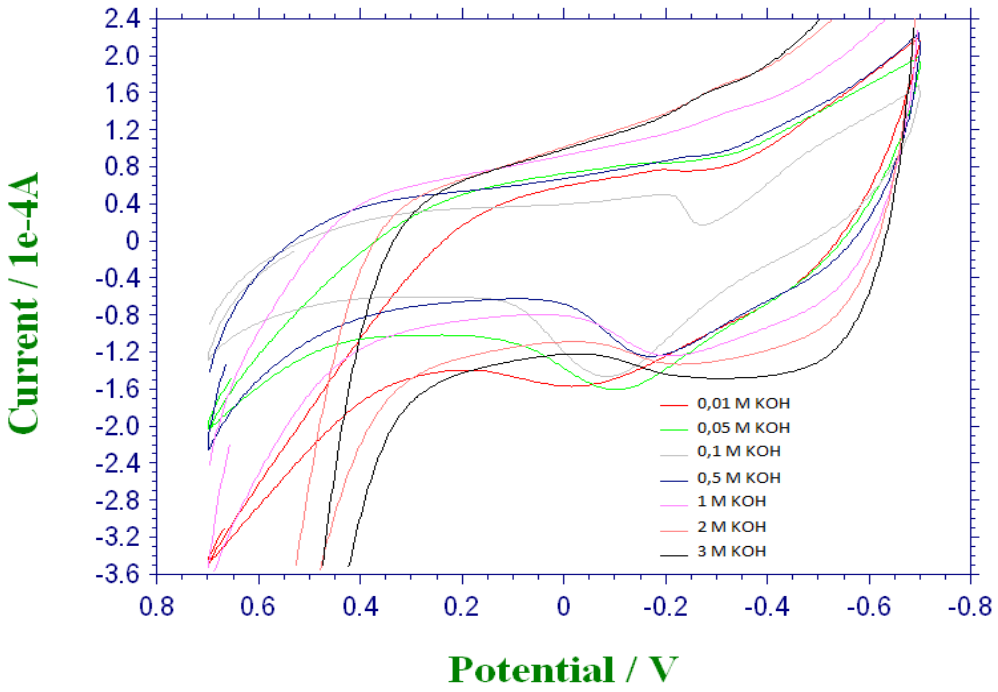
Şekil 4.1.26 PVF-Pt-KUG elektrotta N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M etanol ortamında farklı Pt biriktirme süreleri için elde edilen voltamogramların karşılaştırması (v:0,1 V/s).



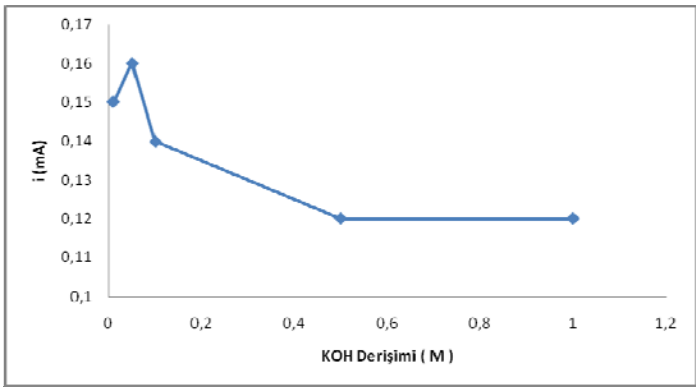
Şekil 4.1.27 PVF-Pt-KUG elektrotta N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5 M etanol ortamında elde edilen pik akımlarının Pt biriktirme süreleri ile değişimi.

4.1.3.2. PVF-Pt-KUG elektrotta KOH derişiminin etkisi

PVF-Pt-KUG elektrot için belirlenmiş olan hazırlanma şartları uygulanarak 5,0 M etanol ortamında ve farklı KOH derişimlerinde etanolün elektroyükseltgenmesine KOH derişiminin etkisi incelenmiştir. Farklı elektrolit derişimleri için elde edilen kararlı hal voltamogramlarına bakıldığında KOH derişiminin etanolün elektroyükseltgenmesini önemli oranda değiştirdiği açıkça görülmektedir. Daha düşük KOH derişimlerinde (0,01–0,05–0,1 M) etanolün ileri ve geri yöndeki yükseltgenmesine ait pikler gözlenmesine rağmen yüksek KOH derişimlerinde bu karakteristik pikler geniş ve yayvan bir biçime dönüşüp görülememektedir. Daha önce bahsedildiği gibi yüzeyde biriken aşırı OH^- iyonları katalitik aktif merkezlere etanolün ulaşımını engellemiş olabileceğinden yükseltgenme reaksiyon mekanizmasını sınırlamış olabilir. 0,01 M KOH derişimi için etanolün geri yöndeki yükseltgenme pik maksimumu -0,05 V'da gözlenirken artan KOH derişimi ile daha negatif değerlere kaydığı bulunmuştur. Sonuçlara göre en iyi elektrolit derişiminin 0,05 M olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.1.28). PVF-Pt-KUG elektrotta farklı KOH derişimlerinde elde edilen pik akımlarının KOH derişimi ile değişimi Şekil 4.1.29'da gösterilmiştir.



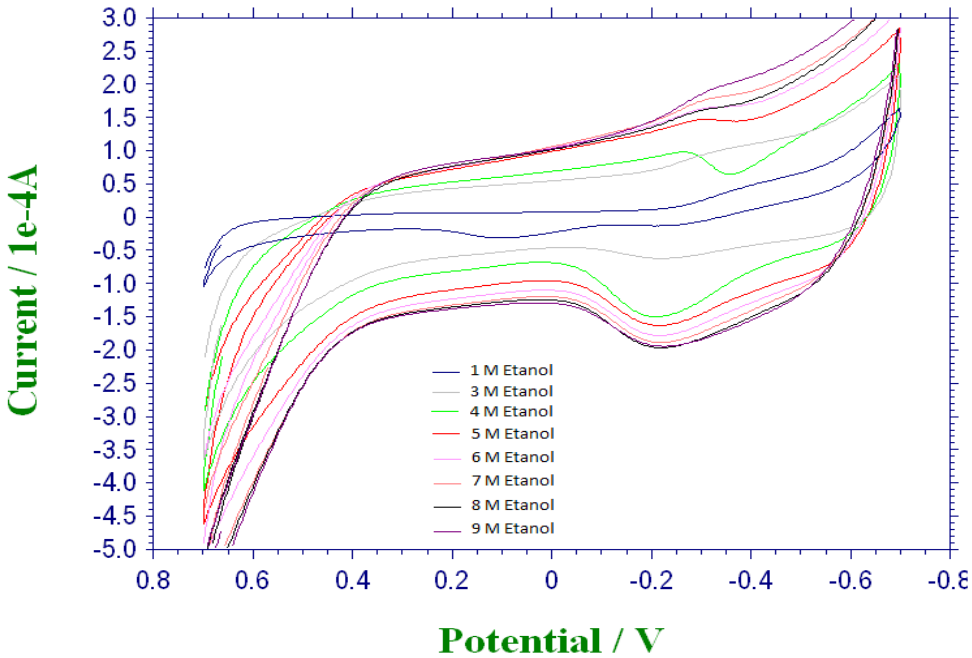
Şekil 4.1.28 N_2 ile doygun 5,0 M etanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı KOH derişimlerinde edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).



Şekil 4.1.29 N_2 ile doygun 5,0 M etanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı KOH derişimleri için elde edilen pik akımlarının KOH derişimleri ile değişimi.

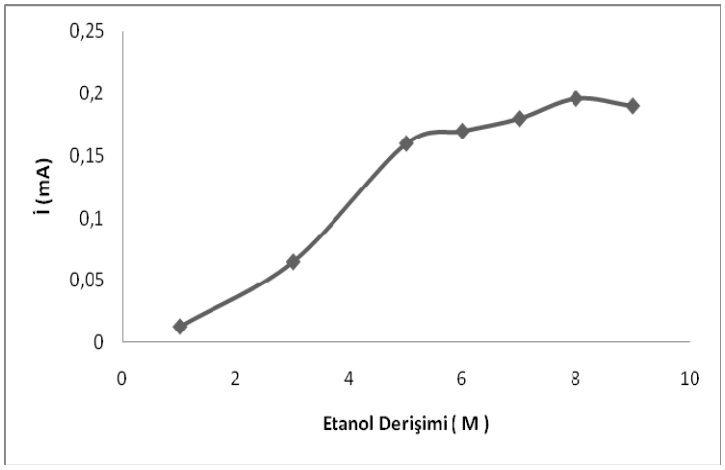
4.1.3.3. PVF-Pt-KUG elektrotta etanol derişiminin etkisi

Daha önce belirlenen 0,05 M KOH kullanılarak, uygun hazırlanma şartlarında modifiye edilen PVF-Pt-KUG elektrotta etanolün elektroyükseltgenmesine etanol derişiminin etkisi araştırılmıştır. Şekilde görülen voltamogramlarda 8 M etanol derişimine kadar pik akımları etanol derişimi ile artmakta fakat 8 M etanol erişiminden sonra, etanolün adsorplanacak yüzey bulamamasından dolayı akımlardada hafif azalma görülmüştür. Farklı etanol derişimleri için elde edilen kararlı hal voltamogramları karşılaştırılmış ve en iyi etanol derişiminin 8,0 M olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.1.30). PVF-Pt-KUG elektrotta farklı etanol derişimlerinde elde edilen pik akımlarının etanol derişimi ile değişimi Şekil 4.1.31'de verilmiştir.



Şekil 4.1.30 N_2 ile doygun 0,05 M KOH ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı etanol derişimlerinde elde edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).

Literatürde önerilen yükseltgenme reaksiyon mekanizmalarına göre etanolün yükseltgenme prosesinde etoksil (CH_3CO_{ads}) ve hidroksil (OH_{ads}) türlerinin yarışmalı adsorpsiyonu önemlidir. Daha düşük etanol derişimlerinde etoksil (CH_3CO_{ads}) türleri yüzeyde yeteri kadar bulunmadığı için hidroksil (OH_{ads}) türlerini daha az engelleyebilmektedir. Etanol derişimi arttıkça yüzeyde CH_3CO_{ads} türlerinin adsorpsiyonu hızlanabilmektedir ve yükseltgenme reaksiyonuna ait pik yüksekliği ortaya çıkmaktadır. Elektrot yüzeyine kaplanan CH_3CO_{ads} türleri belirli bir değere kadar artmakta (etanol derişimi 8,0 M ulaştığı zaman) ve yüzeyde baskın hale gelmektedir. Böylece OH_{ads} türlerinin adsorpsiyonuda eş zamanlı olarak engellenmektedir. Sonuç olarak yüzeye etkin kaplanan CH_3CO_{ads} türleri ve yetersiz kaplanan OH_{ads} türleri arasında yarış başlamaktadır. CH_3CO_{ads} türleri ile OH_{ads} türleri arasındaki bu adsorpsiyon dengesizliği, artan metanol derişimlerine karşılık akım yoğunluklarında belirli bir seviyede kalmakta ya da azalmaktadır (Liang ve ark., 2009).

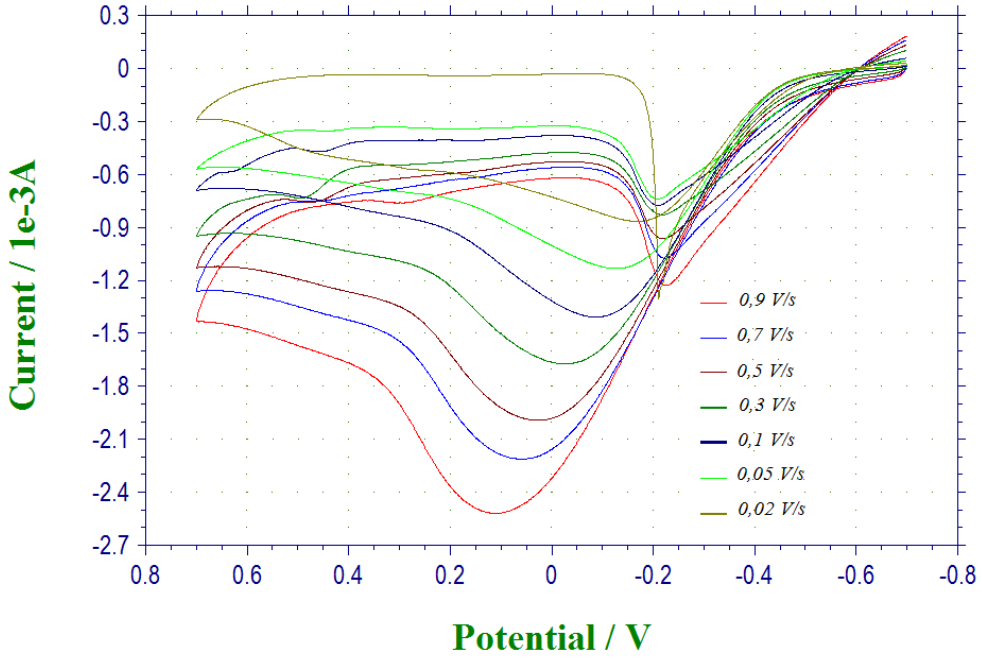


Şekil 4.1.31 N_2 ile doygun 0,05 M KOH ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı etanol derişimlerinde elde edilen pik akımlarının etanol derişimi ile değişimi.

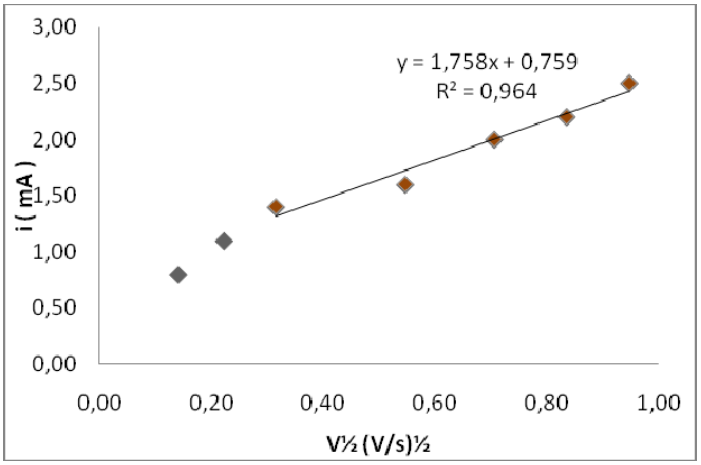
4.1.3.4. PVF-Pt-KUG elektrotta gerilim tarama hızının etkisi

PVF-Pt-KUG elektrotta 0,05 M KOH ve 8,0 M etanol derişimi olarak çalışma ortamı koşulları belirlenmişti. Buna ek olarak çalışma elektrodu için uygun modifiye koşulları kullanılarak etanolün yükseltgenme reaksiyonuna gerilim tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Gerilim tarama hızının artması ile elektrokimyasal aktivitenin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.1.32). Daha düşük gerilim tarama hızlarına karşı elde edilen akım değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Doğrusal bağıntı, elektrokimyasal prosesin PVF-Pt-KUG elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu ve oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir. Daha yüksek gerilim

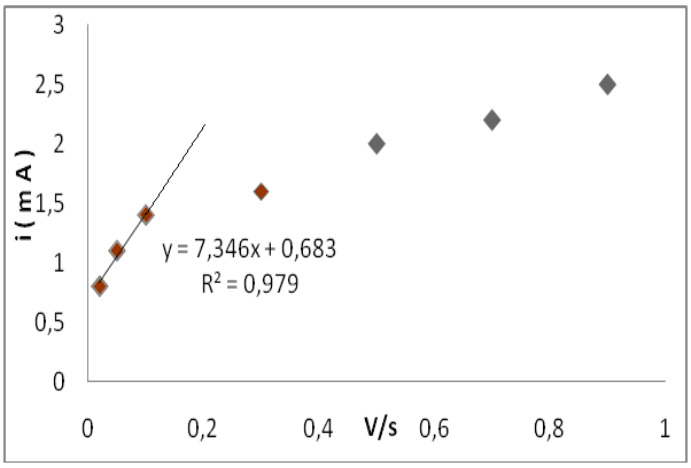
tarama hızlarında, gerilim tarama hızının karekköküne karşı elde edilen akım değerleri arasında elde edilen doğrusal ilişki ise elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.1.33 ve Şekil 4.1.34).



Şekil 4.1.32 N_2 ile doygun 0,05 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).



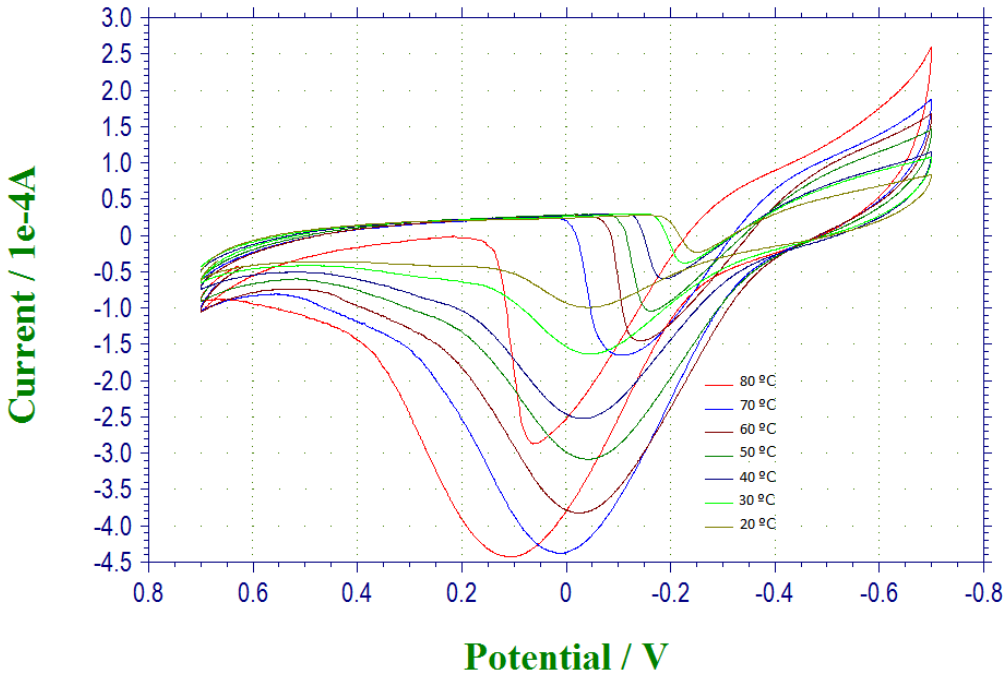
Şekil 4.1.33 PVF-Pt-KUG elektrotta 0,05 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında farklı tarama hızlarında elde edilen pik akımlarının gerilim tarama hızının karekökü ile değişimi.



Şekil 4.1.34 PVF-Pt-KUG elektrotta 0,05 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında farklı tarama hızlarında elde edilen pik akımlarının tarama hızı ile değişimi.

4.1.3.5. PVF-Pt-KUG elektrotta sıcaklık değişiminin etkisi

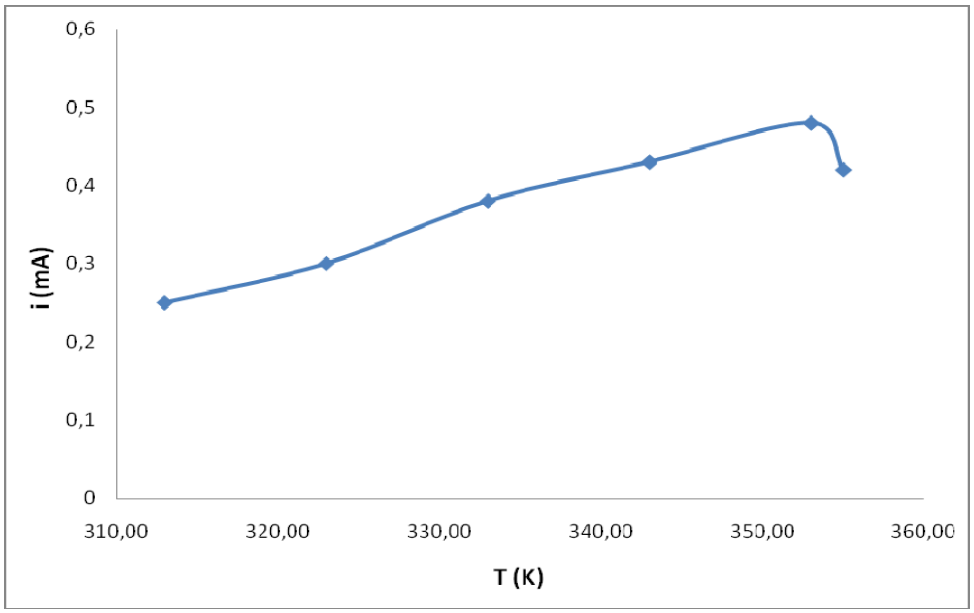
Hücre ortamına ilave edilen 0,05 M KOH ve 8,0 M etanol, N_2 gazı ile doygun hale getirildikten sonra uygun şartlarda hazırlanan PVF-Pt-KUG elektrot hücreye yerleştirilerek etanolün elektroyükseltgenmesine sıcaklık değişiminin etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.1.35). Artan sıcaklık ile PVF-Pt-KUG elektrodun elektrokatalitik aktivitesinde artışa bağlı olarak yükseltgenme pik akımlarında artış gözlemlenmiştir.



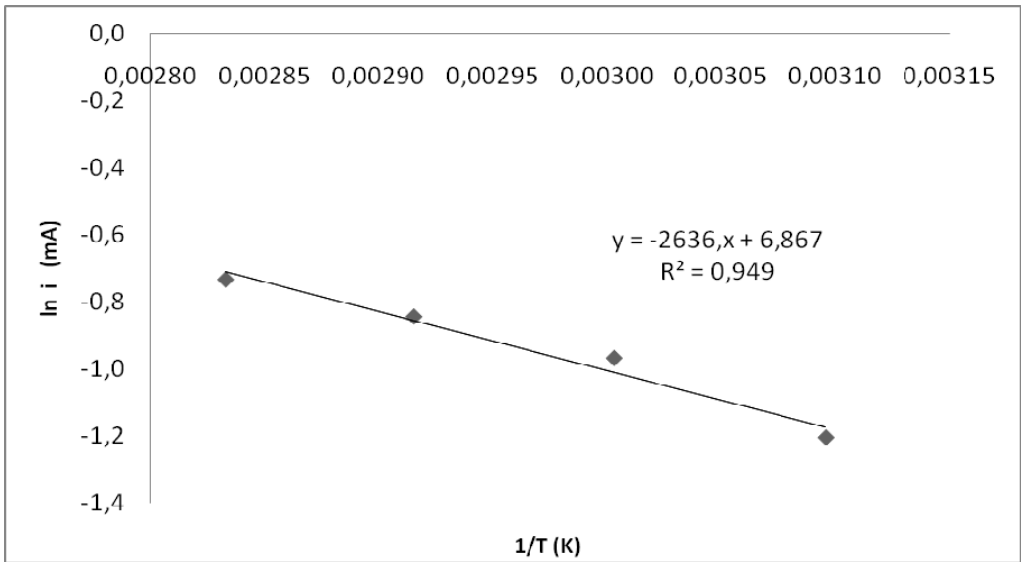
Şekil 4.1.35 N_2 ile doygun 0,05 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramların karşılaştırması (v:0,1 V/s).

Reaksiyon hızının sıcaklıkla artış gösterdiği aralıktaki deneysel veriler kullanılarak etanolün elektroyükseltgenme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi (Ea) Arrhenius eşitliğinden ($I=Ae^{-Ea/RT}$) yararlanılarak bulunmuştur. Bu amaçla ln I ile 1/T arasındaki doğrusal bağıntının eğiminden Ea değeri 21,4 kJ/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.1.37). Ayrıca PVF-Pt-KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen pik akımlarının sıcaklık ile değişimi Şekil 4.1.36'da verilmiştir.

80°C sıcaklıkta elde edilen yükseltgenme akım yoğunluğunda azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuç iki faktöre yorumlanmıştır. Aktif materyal kaybından dolayı katalitik aktivitenin bozulmasından ve sıcaklık arttıkça alkol miktarındaki azalma ile alkol derişimindeki değişimden kaynaklanmaktadır. Alkol su karışımının azeotrop oluşturmadığı düşünüldüğünde 80°C sıcaklıkta etanol buharlaşmaktadır (etanolün kaynama noktası 78,4°C'dir). Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda alkol derişimindeki kayıptan dolayı yükseltgenme akım yoğunluklarında azalma beklenen bir sonuçtur. 80°C'nin aşağısında etenolün yükseltgenme akımlarındaki artış sıcaklık ile yükseltgenme reaksiyon kinetiğinin hızlanması olarak yorumlanmıştır (Ganesh ve ark., 2011).



Şekil 4.1.36 N_2 ile doygun 0,05 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen pik akımlarının sıcaklık ile değişimi.



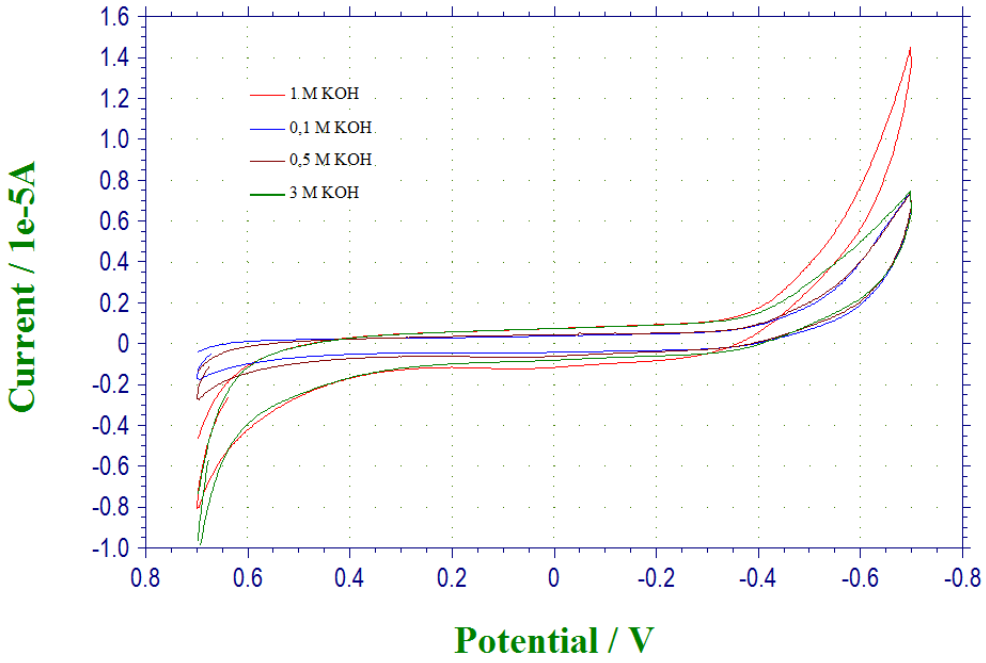
Şekil 4.1.37 N_2 ile doygun 0,05 M KOH ve 8,0 M etanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta elde edilen Arhenius grafiği.

4.2. Metanolün Elektrokimyasal Yükseltgenmesinin İncelenmesi

4.2.1. KUG elektrotta metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi

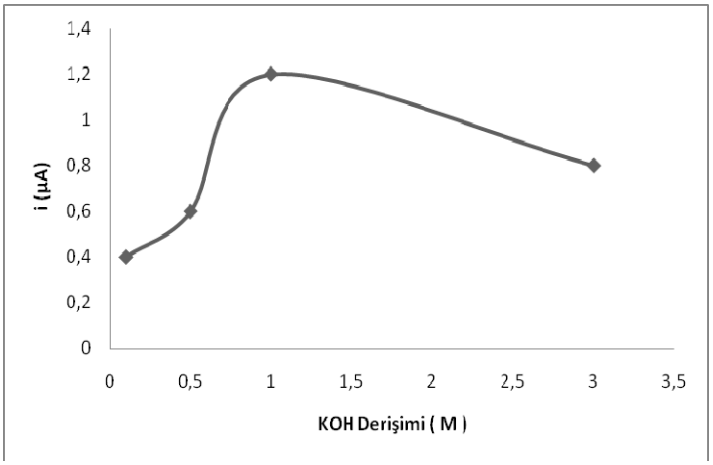
4.2.1.1. KUG elektrotta KOH destek elektrolit derişiminin etkisi

Kaplanmamış KUG elektrotta destek elektrolit olarak belirlenen farklı KOH derişimlerinde metanolün elektroyükseltgenmesi araştırılmıştır. İlk olarak metanol derişimi 5,0 M olarak sabit tutulmuş, elektrokimyasal hücreye konularak çalışma ortamı N_2 gazı ile doygun hale getirilmiştir. Hücreye Ag/AgCl referans elektrodu, Pt karşıt elektrodu ve kaplanmamış KUG elektrot yerleştirilmiş, farklı derişimlerdeki KOH destek elektrolit ortamında metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesi incelenmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.2.1'de karşılaştırılmıştır. Voltamogramlardan görüldüğü gibi KUG elektrot yükseltgenme reaksiyonunu gerçekleştirebilmek için yeterli katalitik aktiviteyi sağlayamadığı için metanolün karakteristik yükseltgenme pikleri görülememiştir. KUG elektrotta metanolün yükseltgenme reaksiyon davranışına KOH derişim etkisinin, etanol için yapılan KOH derişim çalışması sonuçlarına benzer bir şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 4.2.1 N_2 gazı ile doygun 5,0 M metanol ortamında KUG elektrotta farklı KOH derişimleri için elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

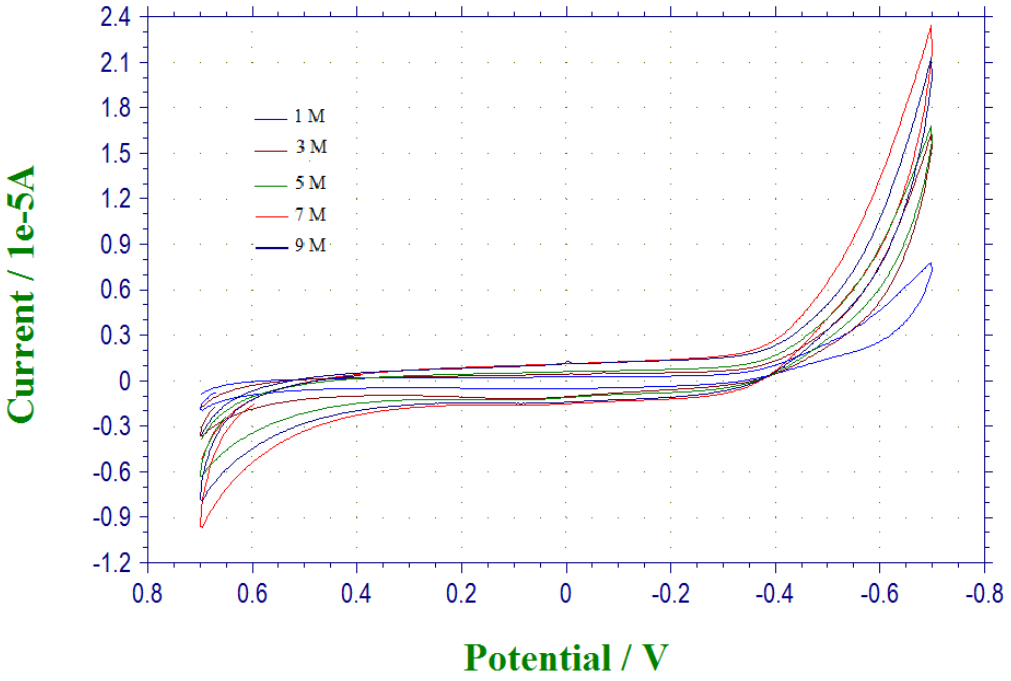
Elektrokimyasal aktivitenin en iyi gözlemlendiği derişim olarak 1 M KOH derişiminin olduğu belirlenerek kaplanmamış KUG elektrotta diğer parametrelerin incelenmesinde 1 M KOH kullanılmıştır. KOH derişiminin artması ile KUG elektrodun yükseltgenmesine ait akımlarının arttığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen dönüşümlü voltamogramlar kullanılarak, KOH derişimi ile pik akımlarının değişimi incelenmiştir (Şekil 4.2.2).



Şekil 4.2.2 N_2 gazı ile doygun 5,0 M metanol ortamında ve KUG elektrotta farklı KOH derişimlerinde elde edilen pik akımlarının KOH derişimi ile değişimi

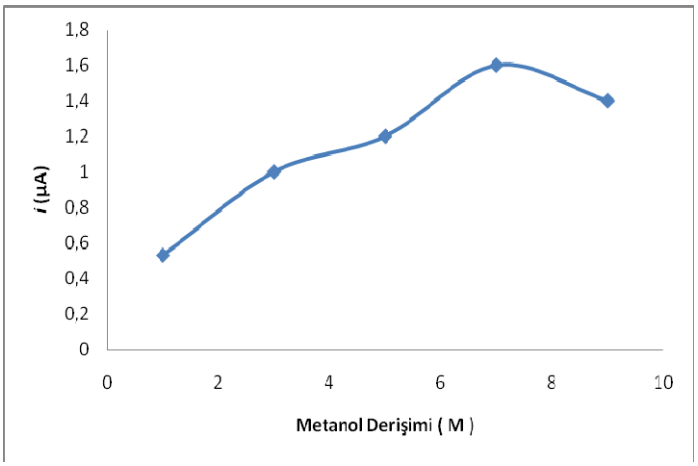
4.2.1.2. KUG elektrotta metanol derişiminin etkisi

KOH derişimi etkisinin incelendiği çalışmada karar verilen 1 M KOH hücreye konulduktan sonra üzerine farklı derişimlerde metanol ilave edilerek ortam N_2 gazı ile doyurulmuştur. Gerekli elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra farklı derişimlerdeki metanolün elektroyükseltgenmesi incelenmiştir. Sonuçlardan metanolün elektroyükseltgenmesine ait karakteristik yükseltgenme pikleri gözlenemediğinden KUG elektrodun yükseltgenme reaksiyonunu gerçekleştirebilecek yeterli katalitik aktiviteyi sağlayamadığı düşünülmüştür. Alkol derişimindeki artış ile akım yoğunluklarında artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2.3 N_2 gazı ile doygun 1 M KOH ortamında KUG elektrotta farklı metanol derişimleri için elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

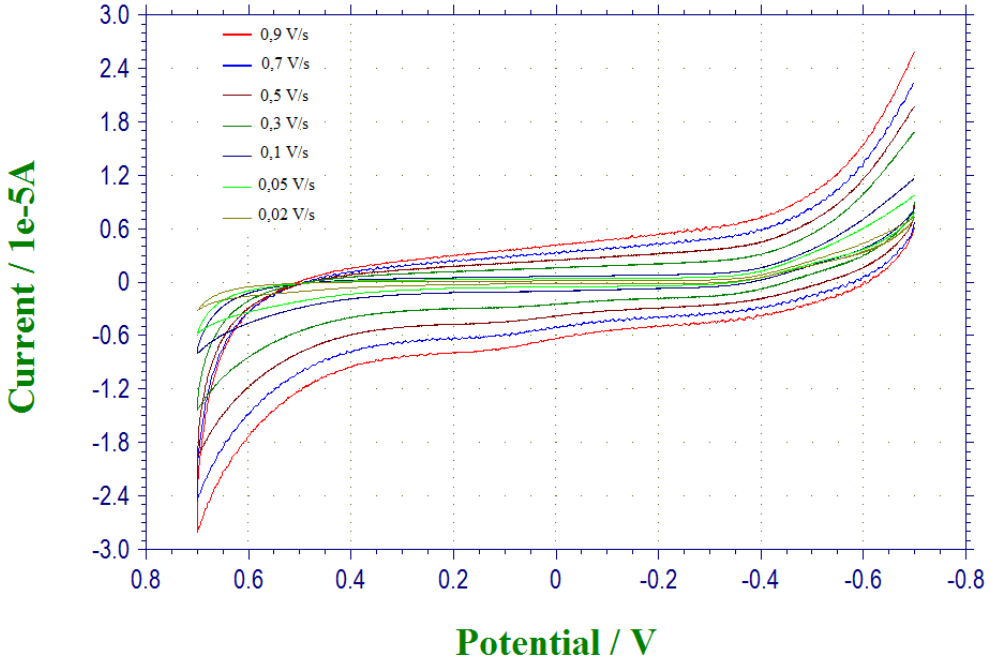
Elde edilen kararlı hal voltamogramları karşılaştırılarak elektrokimyasal aktivitenin en iyi gözlemlendiği derişimin 7,0 M metanol derişimi olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.2.3). Metanol derişiminin artması ile KUG elektrodun yükseltgenmesine ait akımların arttığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalardan kararlı hal voltamogramları kullanılarak elde edilen pik akımlarının metanol derişimi ile değişimi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.2.4'te verilmiştir.



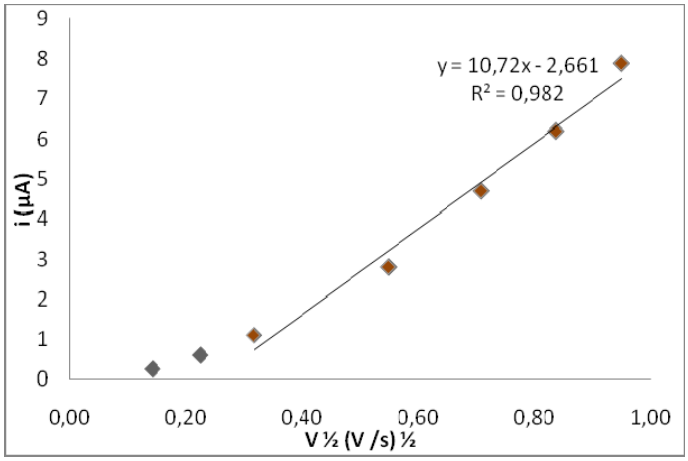
Şekil 4.2.4 N_2 gazı ile doygun 1 M KOH ortamında KUG elektrotta farklı metanol derişimlerinde elde edilen dönüşümlü voltamogramların pik akımlarının metanol derişimi ile değişimi.

4.2.1.3. KUG elektrotta gerilim tarama hızının etkisi

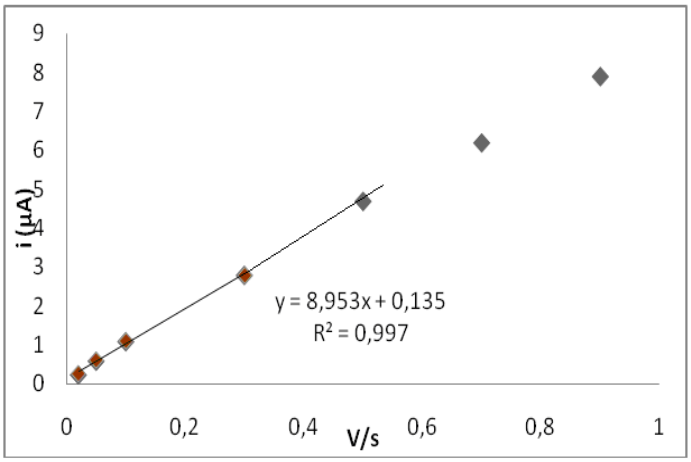
Metanol derişiminin incelendiği çalışmada karar verilen 7,0 M metanol ve 1 M KOH hücreye konulmuş N_2 gazı ile doygun hale getirilmiştir. Gerekli elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra kaplanmamış KUG elektrotta metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesine gerilim tarama hızının etkisi incelenmiştir. Gerilim tarama hızının artması ile elektrokimyasal aktivitenin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.2.5). Daha düşük gerilim tarama hızlarına karşı elde edilen akım değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Doğrusal bağıntı, elektrokimyasal prosesin KUG elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu ve oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir. Daha yüksek gerilim tarama hızlarında, gerilim tarama hızının kare köküne karşı elde edilen akım değerleri arasında elde edilen doğrusal ilişki ise elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.2.6 ve Şekil 4.2.7).



Şekil 4.2.5 N_2 ile doygun 1 M KOH ve 7,0 M metanol ortamında KUG elektrotta farklı tarama hızlarında edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).



Şekil 4.2.6 N_2 ile doygun 7,0 M metanol ve 1 M KOH ortamında KUG elektrotta elde edilen pik akımlarının tarama hızının karekköüne karşı değişimi.

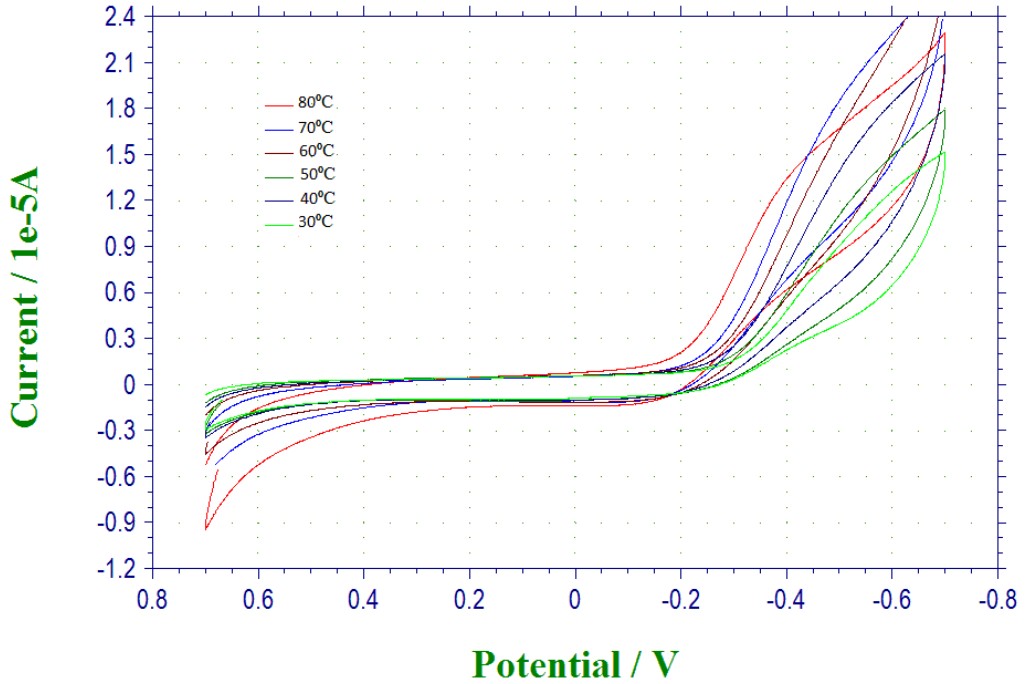


Şekil 4.2.7 N_2 ile doygun 7,0 M metanol ve 1 M KOH ortamında KUG elektrotta elde edilen pik akımlarının tarama hızına karşı değişimi.

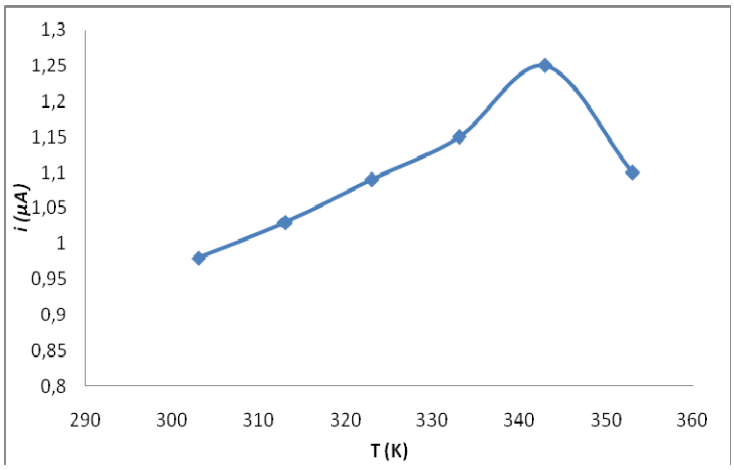
4.2.1.4. KUG elektrotta sıcaklık değişiminin etkisi

Kaplanmamış KUG elektrot için elde edilen optimum çalışma ortamı olan 1 M KOH ve 7,0 M metanol hücreye konulup N_2 gazı ile doyurulmuştur. Sıcaklık çalışmasının yapılabilmesi için ceketli elektrokimyasal hücreye sirkülatör bağlantıları yapılmıştır. Metanolün elektroyükseltgenmesine sıcaklığın etkisi incelendiğinde elde edilen voltamogramlara göre artan sıcaklık ile yükseltgenme pik akımlarında artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.2.8).

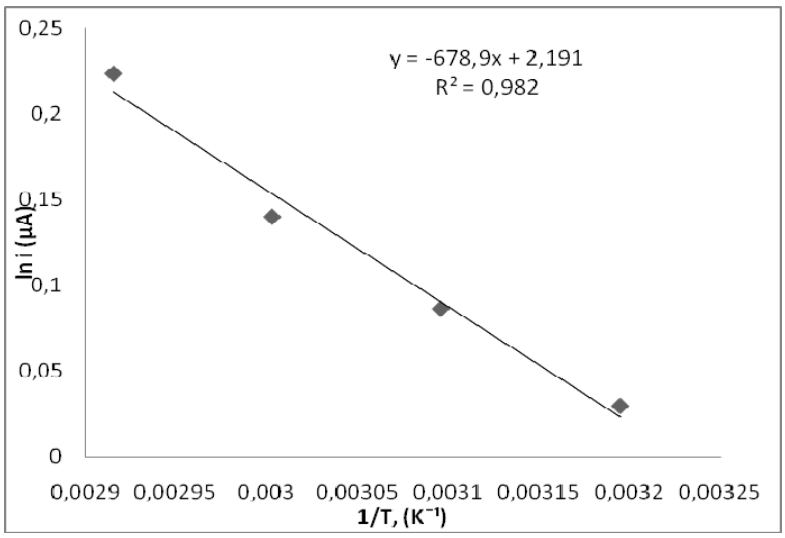
Reaksiyon hızının sıcaklıkla artış gösterdiği aralıktaki deneysel veriler kullanılarak metanolün elektroyükseltgenme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi (Ea) Arrhenius eşitliğinden yararlanılarak bulunmuştur. Bu amaçla 1/T'ye karşı lni değerleri grafiğe geçirildiğinde Ea değeri 5,1 kJ/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.2.9). Ayrıca KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen pik akımlarının sıcaklık ile değişimi Şekil 4.2.10'da verilmiştir.



Şekil 4.2.8 N_2 ile doygun 1 M KOH ve 7,0 M metanol ortamında KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).



Şekil 4.2.9 KUG elektrotta 7,0 M metanol ve1 M KOH ortamında pik akımlarının sıcaklık ile değişimi.



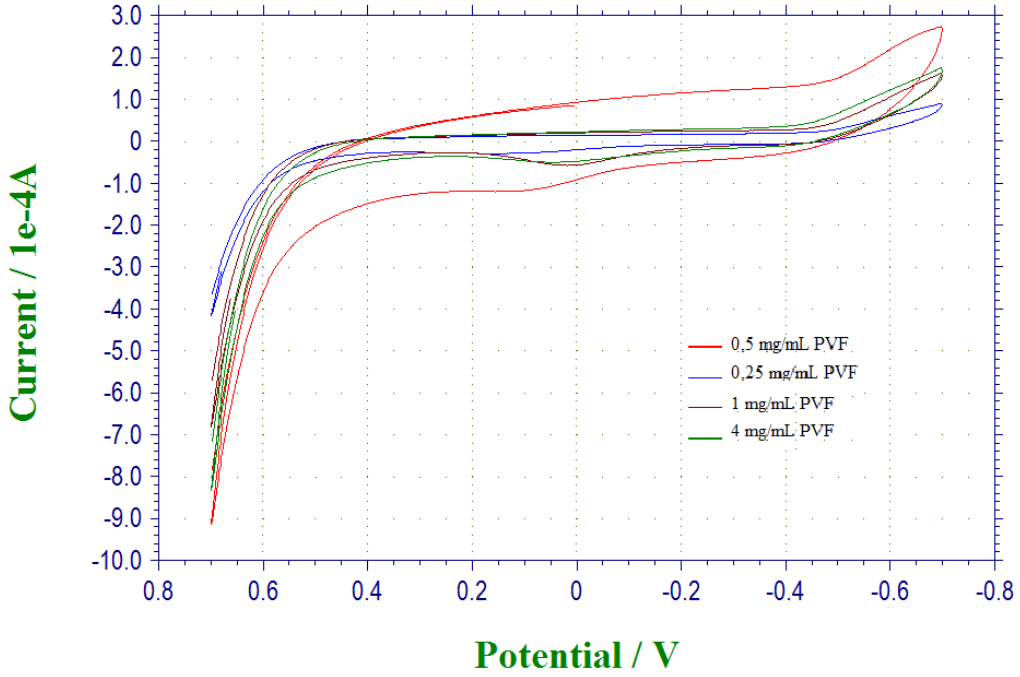
Şekil 4.2.10 N_2 ile doygun 7,0 M metanol ve 1 M KOH ortamında KUG elektrotta elde edilen Arrhenius grafiği.

4.2.2. PVF-KUG elektrotta metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi

4.2.2.1. PVF-KUG elektrotta PVF film kalınlığının etkisi

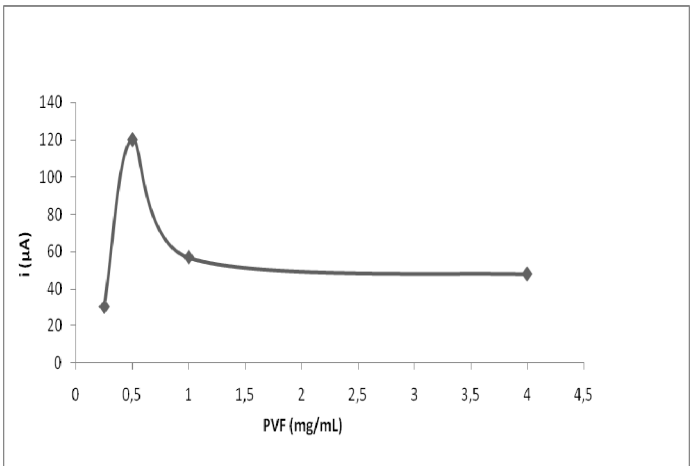
Çalışmın bu kısmında modifiye elektrottan biri olarak tanımladığımız PVF modifiye edilmiş KUG elektrodun, kaplanmamış KUG elektrotta yapılan çalışmalara paralel olarak metanolün elektrokimyasal yükseltgenme aktivitesine etkisi araştırılmıştır. Öncelikle KUG elektrodun PVF ile modifiye edilmesi gerekmektedir. Kaplanmamış KUG elektrot belirli derişimdeki PVF çözeltisine daldırılır ve belirli bir süre bekletilir daha sonra çözeltiden çıkarılır ve kurutulur. Bu şekilde hazırlanan olan

PVF-KUG elektrodun yüzeyinde oluşan filmin kalınlığını ise PVF derişimi ve kaplama süresi belirlemektedir. Bu nedenle uygun PVF derişimini bulmak amacıyla bazı deneysel parametreler sabit tutulmuş PVF derişimleri değiştirilmiştir. Bu deneysel parametreler PVF kaplama süresi 5 dakika, metanol derişimi 5,0 M ve 1,0 M destek elektrolit KOH derişimi olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda hazırlanan hücre, N_2 gazı ile doyurulduktan sonra farklı derişimlerde PVF ile kaplanmış KUG elektrotta metanolün elektroyükseltgenmesi incelenmiştir. Şekil 4.2.11'de PVF-KUG elektrodun kararlı hal voltamogramları gösterilmiştir. KUG elektrodun PVF derişimi ile elektrokimyasalyükseltgenme pik akımlarının artğı gözlemlenmiştir.



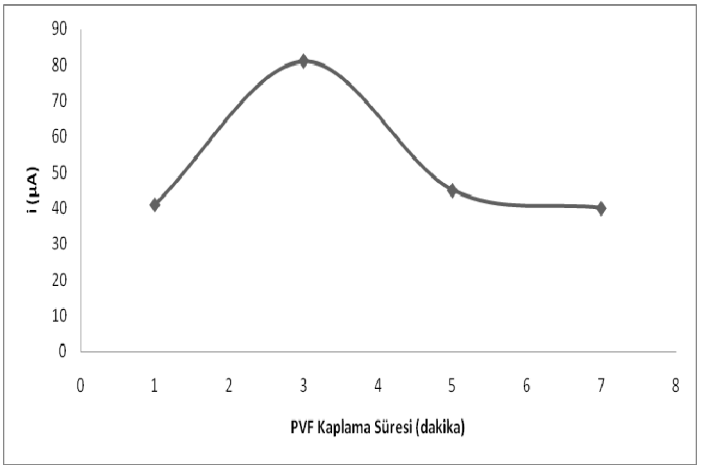
Şekil 4.2.11 N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında farklı derişimlerinde PVF ile kaplanan KUG elektrotta elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik akımlarının PVF derişimi ile değişimi incelenmiş ve Şekil 4.2.12'de gösterilmiştir. Elektrokatalitik aktivitenin en iyi olduğu PVF derişimi olarak 0,5 mg/mL bulunmuştur.



Şekil 4.2.12 N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında PVF-KUG elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramların pik akımlarının PVF derişimi ile değişimi

PVF film kalınlığını aynı zamanda kaplama süresi etkilemektedir. Bir önceki deneyde bulunmuş olan optimum PVF derişimi kullanılarak bu defa kaplama süresi değiştirilmiştir. Yine metanol derişimi 5,0 M ve KOH derişimi 1,0 M olarak sabit tutulmuş, uygun derişim olan 0,5 mg/mL PVF kullanılarak farklı kaplama sürelerinde metanolün elektroyükseltgenmesi araştırılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik akımlarının PVF kaplama süresi ile değişimi incelenerek uygun PVF kaplama süresi olarak 3 dk bulunmuştur (Şekil 4.2.13).

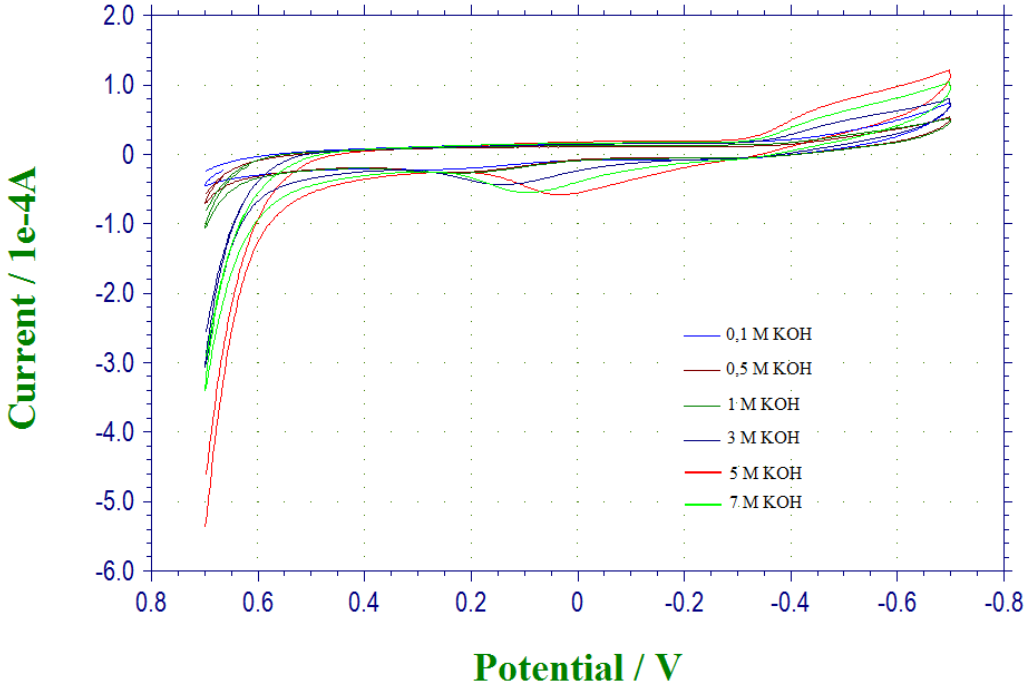


Şekil 4.2.13 N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında 0,5 mg/mL PVF ile kaplanan PVF-KUG elektrotlarda elde edilen pik akımlarının PVF kaplama süresi ile değişimi.

4.2.2.2. PVF-KUG elektrotta KOH derişiminin etkisi

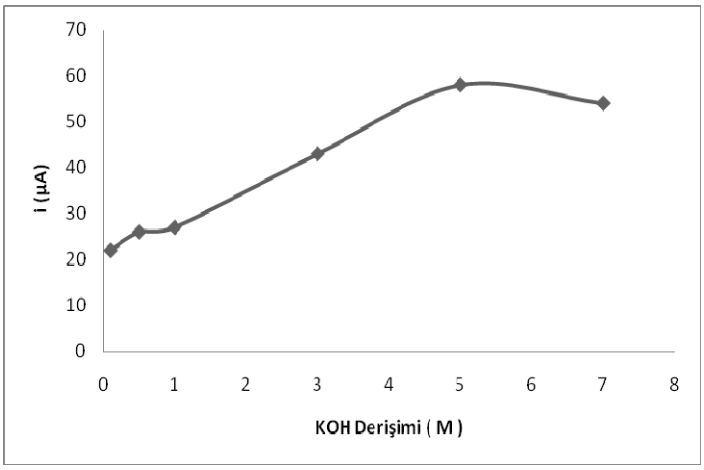
Bu çalışmada 0,5 mg/mL PVF çözeltisi ve 3 dk kaplama süresi kullanılarak hazırlanan PVF-KUG elektrotta, metanol derişimi 5,0 M kullanılmış ve metanolün elektroyükseltgenmesine KOH derişiminin etkisi araştırılmıştır. Farklı derişimlerde

hazırlanan KOH ve 5,0 M metanol hücreye konularak N_2 gazı ile doygun hale getirilmiştir. Optimum şartlarda hazırlanmış PVF-KUG elektrot hücreye yerleştirilerek gerekli elektrot bağlantıları yapıldıktan sonra farklı KOH derişimleri için dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.2.14). PVF-KUG elektrotta metanolün ileri ve geri yöndeki yükseltgenme pik akımlarının artan KOH derişimi ile arttığı ve yükseltgenme pik maksimumlarının elde edildiği potansiyel değerlerinin daha negatife kaydığı gözlemlenmiştir. Karşılaştırılan kararlı hal voltamogramlarından en iyi elektrolit derişimi olarak 5 M KOH derişimi bulunmuştur



Şekil 4.2.14 N_2 ile doygun 5,0 M metanol ve farklı KOH derişimlerinde PVF-KUG elektrotta elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

PVF-KUG elektrotta farklı KOH derişimleri için elde edilen pik akımlarının KOH derişimi ile değişimi incelenmiş ve Şekil 4.2.15'de gösterilmiştir.



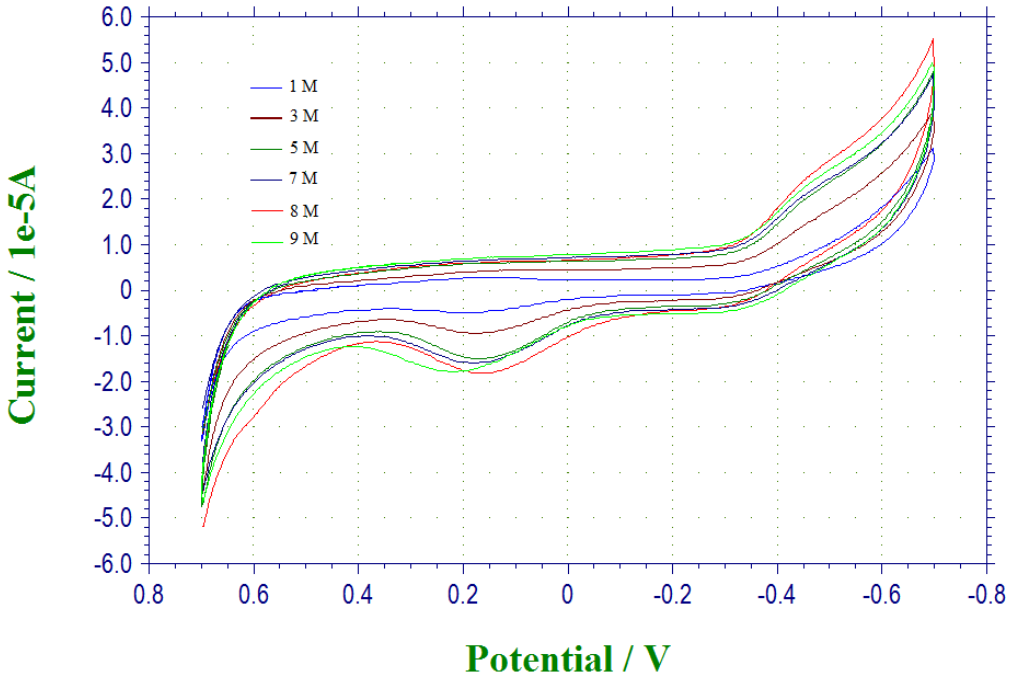
Şekil 4.2.15 PVF-KUG elektrotta farklı KOH derişimlerinde elde edilen pik akımlarının KOH derişimi ile değişimi.

4.2.2.3. PVF-KUG elektrotta metanol derişiminin etkisi

Bir önceki çalışmada en iyi destek elektrolit derişiminin 5 M olduğuna karar verilmişti. Böylece bu derişimdeki destek elektrolit kullanılarak, optimum şartlarda hazırlanmış olan PVF-KUG elektrotta metanolün elektroyükseltgenmesi üzerine metanol derişiminin etkisi araştırılmıştır. Hücreye 5 M KOH ve farklı derişimlerdeki metanol konularak N_2 gazı ile doyurulmuştur. Uygun koşullarda hazırlanan PVF-KUG elektrot hücreye yerleştirilip gerekli elektrot bağlantıları yapılarak her derişim çalışması için ayrı ayrı dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre düşük etanol derişimlerinde (0,5 M) PVF/PVF^+ redoks çiftine ait pikler gözlenmesine rağmen artan etanol derişimi ile PVF/PVF^+ redoks çiftine ait katodik pikin, yüzeye adsorplanan metanol moleküllerinin PVF'in PVF^+ ya yükseltgenmesine paralel olarak daha yüksek potansiyellerde yükseltgenmesi sonucu gözlenemediği düşünülmektedir. 3,0 M'dan daha yüksek metanol derişimlerinde ise elde edilen akım yoğunluklarında az farkla artış gözlemlenmiş, 8,0 ile 9,0 M metanol derişimlerinde ise akım yoğunluklarında yaklaşık aynı değerler elde edilmiştir. Bunun sebebi ise aktif merkezlerin yüzeye adsorplanan metanol molekülleri ile doygunluğa erişmesinden, aktif merkezleri zehirleyen CO gibi türlerden ya da adsorplanmış karbonlu türler ile OH_{ads} arasındaki yarışmalı prosesten kaynaklanmış olabilir.

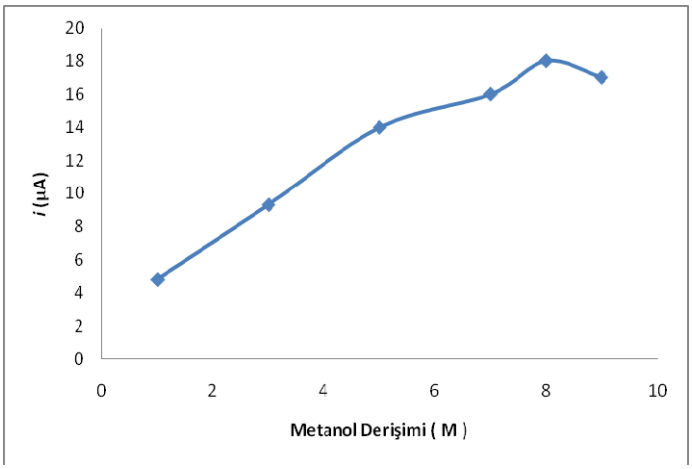
Daha sonra elde edilen kararlı hal voltamogramları karşılaştırılmış pik akımları metanol derişimi ile birlikte artmakta fakat 8 M metanol derişiminden sonra hafif azalmaktadır. Voltamogramları karşılaştırılarak etanol derişimi 8,0 M olarak

bulunmuştur (Şekil 4.2.16). Metanol derişimi artması ile elektrokimyasalyükseltgenme pik akımlarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2.16 N_2 ile doygun 5 M KOH ortamında PVF-KUG elektrotta farklı metanol derişimleri için elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması (v:0,1 V/s).

PVF-KUG elektrotta metanol derişiminin bulunması için yapılan çalışmada, elde edilen voltamogramlara göre pik akımlarının etanol derişimi ile değişimi incelenmiştir ve Şekil 4.2.17'de verilmiştir.

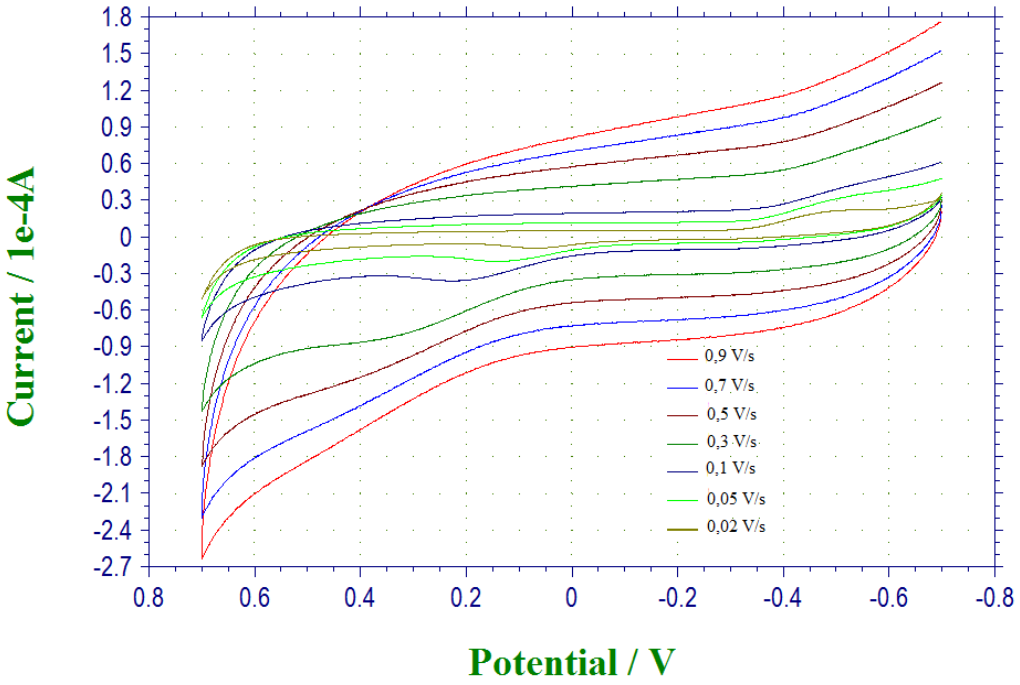


Şekil 4.2.17 N_2 ile doygun 5 M KOH ortamında PVF-KUG elektrotta farklı metanol derişimleri için elde edilen pik akımlarının etanol derişimi ile değişimi.

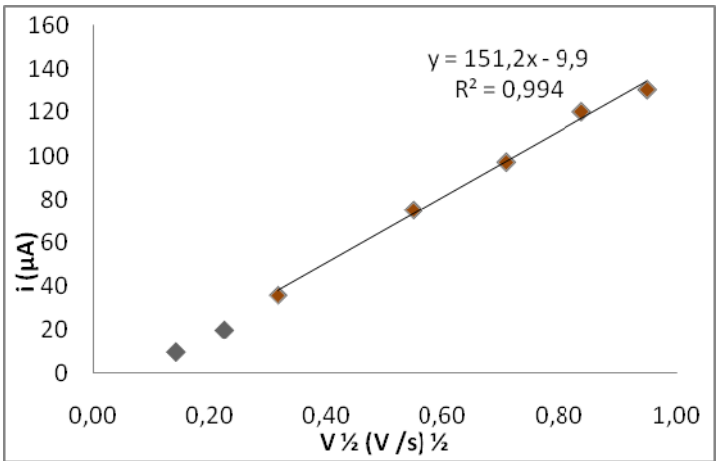
4.2.2.4. PVF-KUG elektrotta gerilim tarama hızının etkisi

Metanol derişimi, KOH derişimi ve film kalınlığı gibi parametreler hakkında yapılan çalışmalar ile uygun çalışma şartları oluşturulmuştur. Buna göre 5 M KOH, 8,0

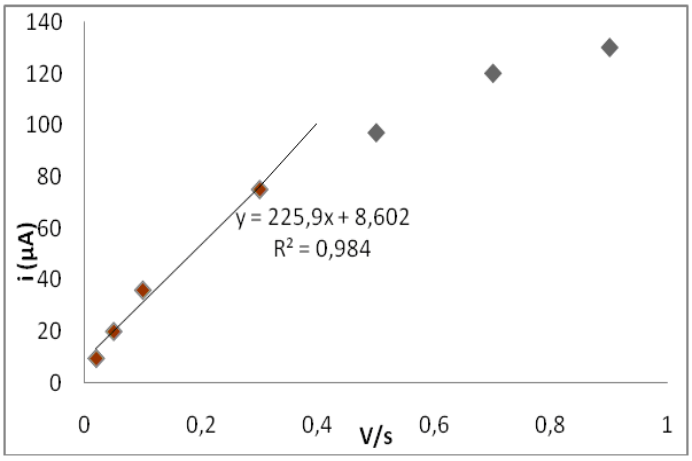
M metanol hücreye konularak N_2 gazı ile doygun hale getirilmiştir. Uygun şartlarda hazırlanan PVF-KUG elektrot hücreye yerleştirilerek metanolün elektroyükseltgenmesine gerilim tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Gerilim tarama hızının artması ile elektrokimyasal aktivitenin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.2.18). Daha düşük gerilim tarama hızlarına karşı elde edilen akım değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Doğrusal bağıntı, elektrokimyasal prosesin PVF-KUG elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu; oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir. Daha yüksek gerilim tarama hızlarında, gerilim tarama hızının kare köküne karşı elde edilen akım değerleri arasında elde edilen doğrusal ilişki ise elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.2.19 ve Şekil 4.2.20).



Şekil 4.2.18 N_2 ile doygun 5 M KOH ve 8 M metanol ortamında PVF-KUG elektrotta farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).



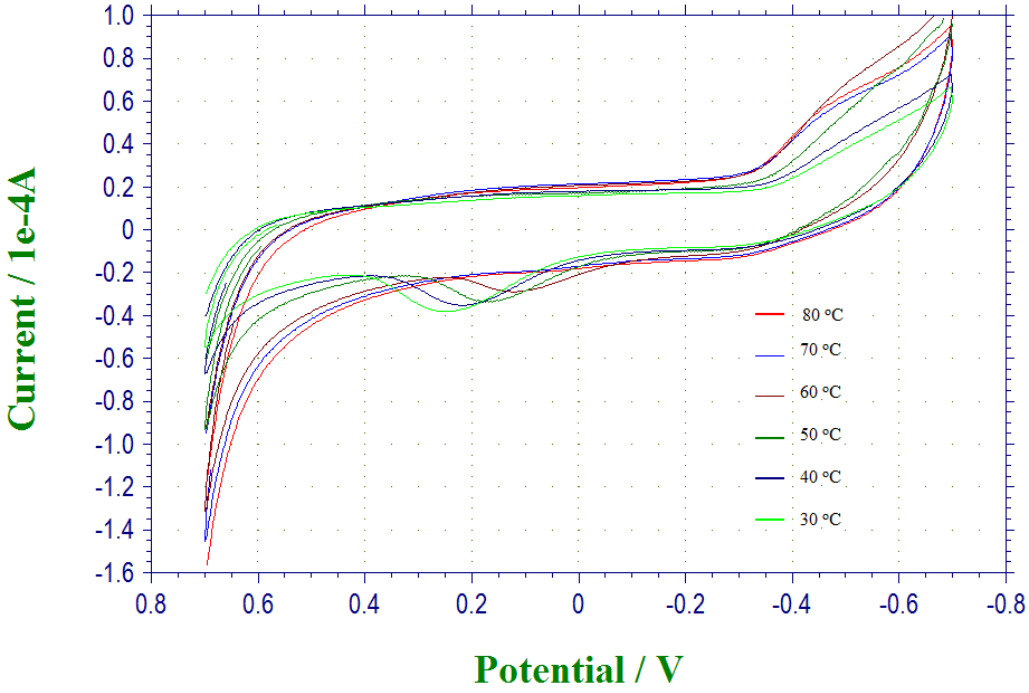
Şekil 4.2.19 N_2 ile doygun 5 M KOH ve 8,0 M metanol ortamında PVF-KUG elektrotta elde edilen pik akımlarının tarama hızının karekköküne karşı değişimi.



Şekil 4.2.20 N_2 ile doygun 5 M KOH ve 8,0 M metanol ortamında PVF-KUG elektrotta elde edilen pik akımlarının tarama hızına karşı değişimi.

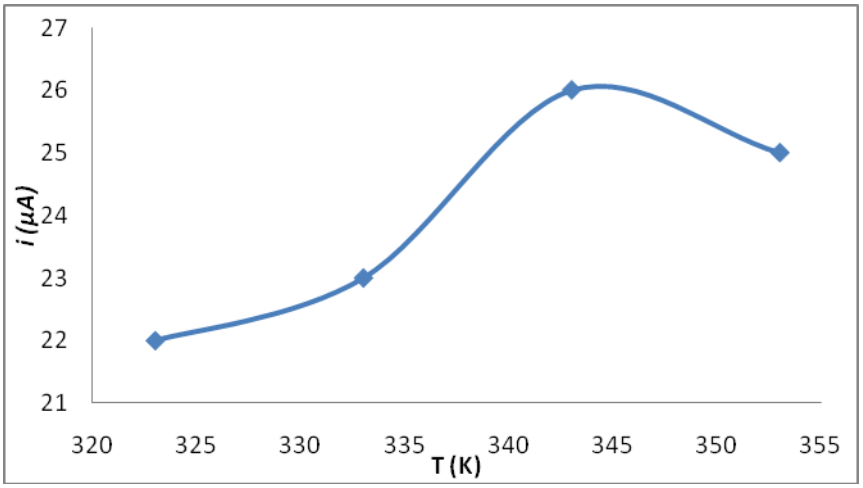
4.2.2.5. PVF-KUG elektrotta sıcaklık değişiminin etkisi

0,5 mg/mL PVF derişiminde 3 dk süre ile kaplanarak hazırlanmış PVF-KUG elektrot 0,05 M KOH ortamında 8M metanolün elektroyükseltgenmesine sıcaklığın etkisi 30ºC ile 80ºC arasındaki sıcaklıklarda dönüşümlü voltametrik yöntemiyle incelenmiştir (Şekil 4.2.21). Sıcaklığa göre elde edilen akım yoğunluklarında 50ºC'ye kadar değişim olmadığından Şekil 4.2.22 de 50ºC'dAn yukarı sıcaklık değerleri için grafik çizilmiştir.

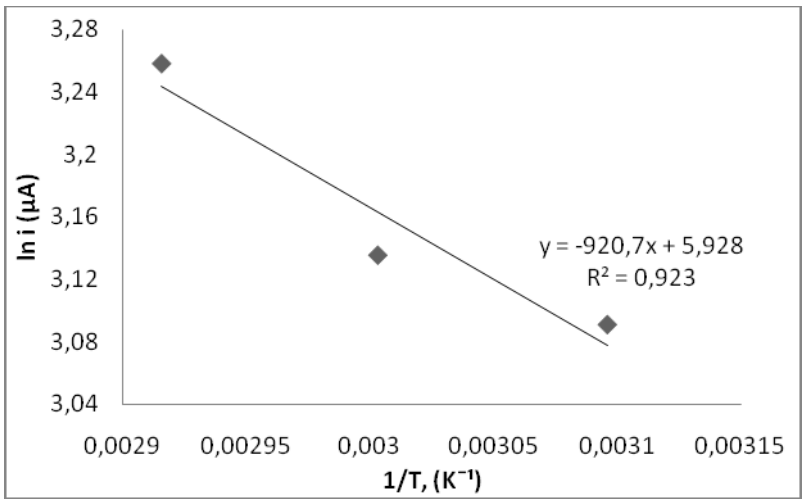


Şekil 4.2.21 N_2 ile doygun ve 0,05 M KOH ve 8 M etanol ortamında PVF-KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramlar (v:0,1 V/s).

Reaksiyon hızının sıcaklıkla azaldığı aralıktaki deneysel veriler kullanılarak etanolün elektroyükseltgenme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi (Ea) Arrhenius eşitliğinden ($I=Ae^{-Ea/RT}$) yararlanılarak bulunmuştur. Bu amaçla ln I ile 1/T arasındaki doğrusal bağıntının eğiminden Ea değeri 7,6 kJ/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.1.23).



Şekil 4.2.22 PVF-KUG elektrodun 8 M etanol, 0,05M KOH ortamında yükseltgenme pik akımlarının sıcaklıkla değişimi

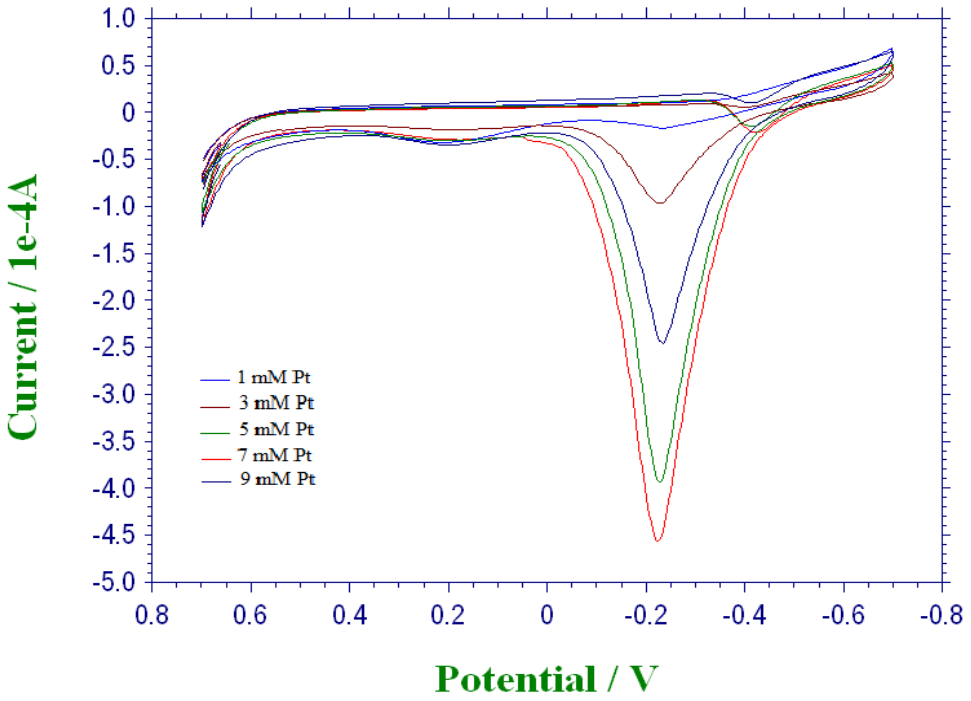


Şekil 4.2.23 PVF-KUG elektrodun 8 M etanol, 0,05 M KOH ortamında sıcaklık akımlarına göre akım değererinin yükseltgenme pikilerine ait Arrhenius Grafiği

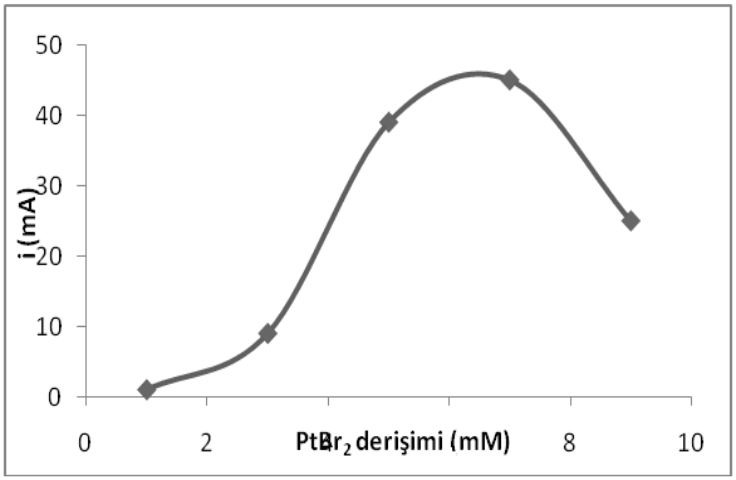
4.2.3. PVF-Pt- KUG elektrotta metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesinin incelenmesi

4.2.3.1. PVF--Pt-KUG elektrotta Pt derişimi ve Pt biriktirme süresinin incelenmesi

Çalışmanın bu kısmında daha önce de tanımladığımız modifiye elektrotlardan biri olan PVF-Pt-KUG elektrot hazırlanarak bu modifiye elektrodun metanolün yükseltgenmesine elektrokatalitik aktivitesi araştırılmıştır. PVF-Pt-KUG elektrodun hazırlanmasında ilk olarak KUG elektrot önceden çalışma değerleri bulunmuş olan 0,5 mg/mL PVF çözeltisine daldırılmış, 3 dk bekletilmiş ve yüzeyde PVF filminin oluşması sağlanmıştır. Daha sonra belirli derişimdeki $PtBr_2$ çözeltisine daldırılmış ve belirli bir süre bekletilmiş böylece PVF filminin üzerine Pt birikmesi sağlanmıştır. PVF-Pt-KUG elektrotta optimum çalışma şartlarının belirlenmesi için metanol derişimi 5,0 M, KOH derişimi 1,0 M ve Pt biriktirme süresi 5 dk olarak sabit tutulmuş farklı derişimlerde $PtBr_2$ çözeltileri hazırlanarak etanolün elektroyükseltgenmesine $PtBr_2$ derişiminin etkisi incelenmiştir. Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında en uygun $PtBr_2$ derişiminin 7 mM olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.2.24). PVF-Pt-KUG elektrotta farklı $PtBr_2$ derişimleri için elde edilen pik akımlarının $PtBr_2$ derişimi ile değişimi Şekil 4.2.25'te gösterilmiştir.



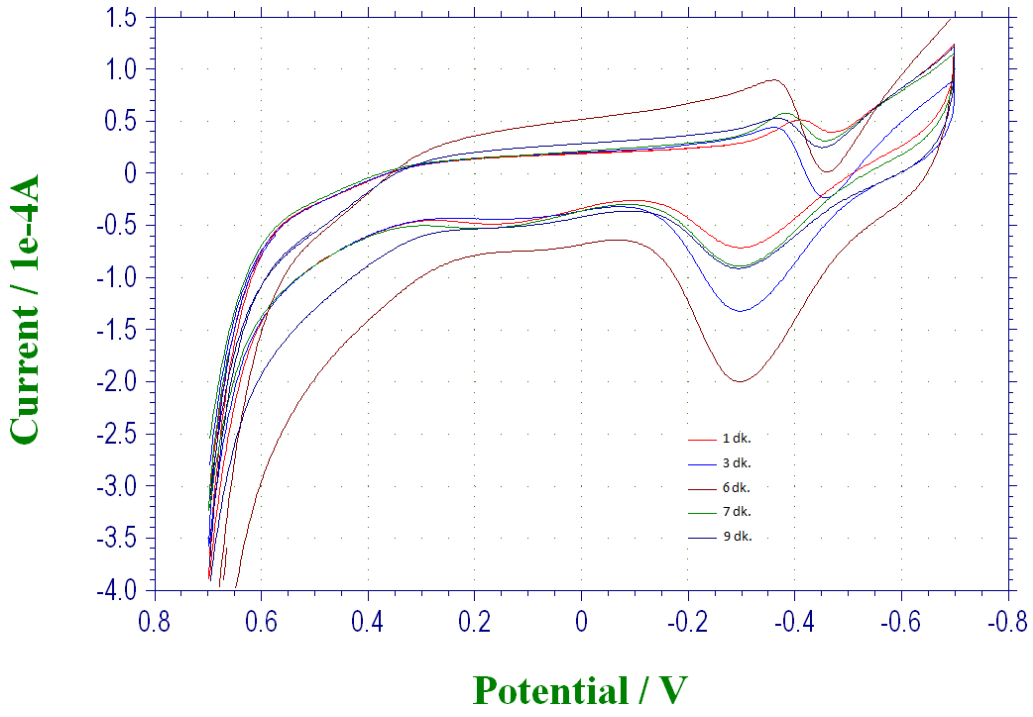
Şekil 4.2.23 N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı $PtBr_2$ derişimleri için elde edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).



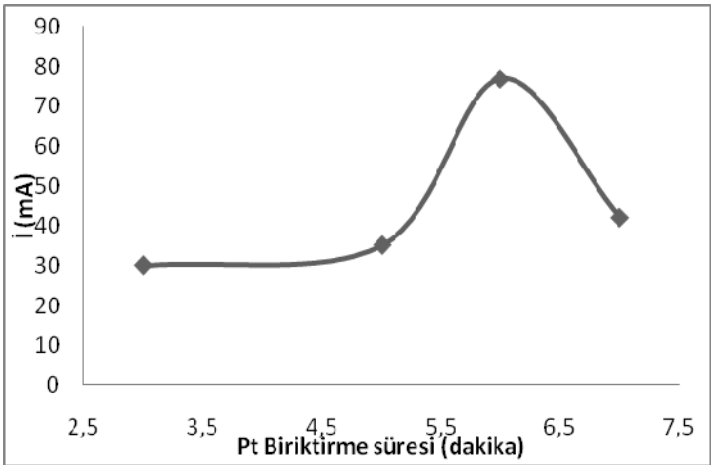
Şekil 4.2.24 N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta elde edilen pik akımlarının $PtBr_2$ derişimi ile değişimi.

Katalitik aktiviteyi yüzeyde biriken Pt miktarı dolayısı ile Pt biriktirme süresi de etkilemektedir. Bu amaçla en iyi katalitik aktivitenin gözlemlendiği değer olarak karar verilen 7,0 mM $PtBr_2$ çözeltisinede ek olarak Pt biriktirme süresinin metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesine etkisi araştırılmıştır. Farklı Pt biriktirme sürelerinin etkisini incelemek için aynı şekilde 1,0 M KOH ve 5,0 M metanol derişimi sabit tutulmuş, optimum koşullarda hazırlanan PVF-KUG elektrot 7 mM $PtBr_2$ çözeltisine daldırılmış ve farklı sürelerde bekletilerek PVF-Pt-KUG elektrotta dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir. Elde edilen voltamogramlardan görüldüğü üzere en Pt biriktirme süresi olarak 6 dk bulunmuştur (Şekil 4.2.26). Elde edilen pik

akımlarının Pt biriktirme süreleri ile değişimi incelenmiş Şekil 4.2.27'de verilmiştir. PVF-Pt-KUG elektrotta elektrokimyasalyükseltgenmeye ait pik akımı $PtBr_2$ derişimi ve süresi arttıkça artış gözlemlenmektedir.



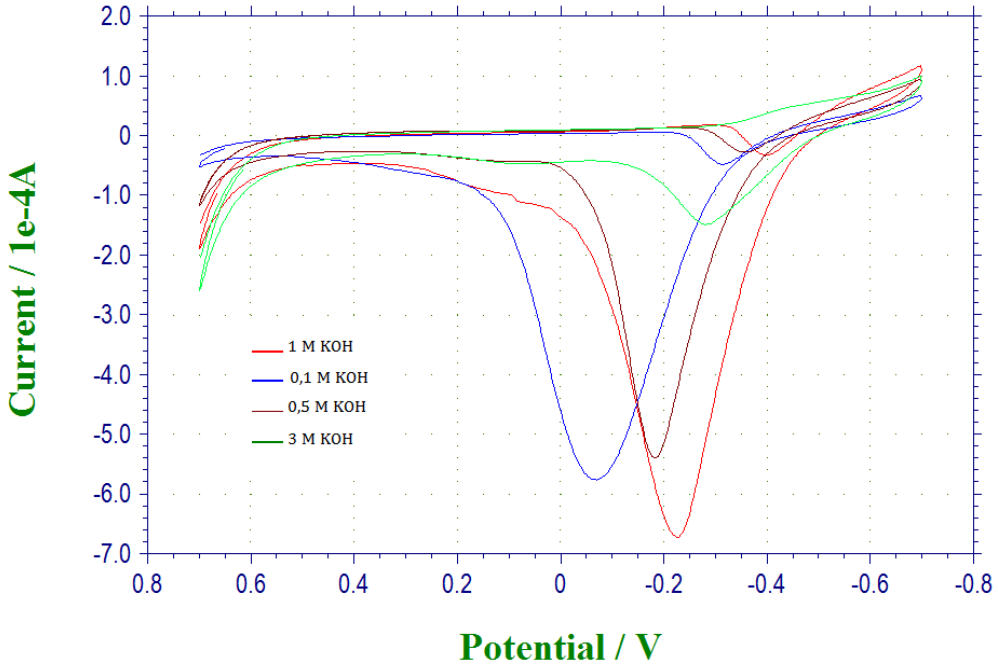
Şekil 4.2.25 PVF-Pt-KUG elektrotta N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında farklı Pt biriktirme süreleri için elde edilen voltamogramların karşılaştırması (v:0,1 V/s).



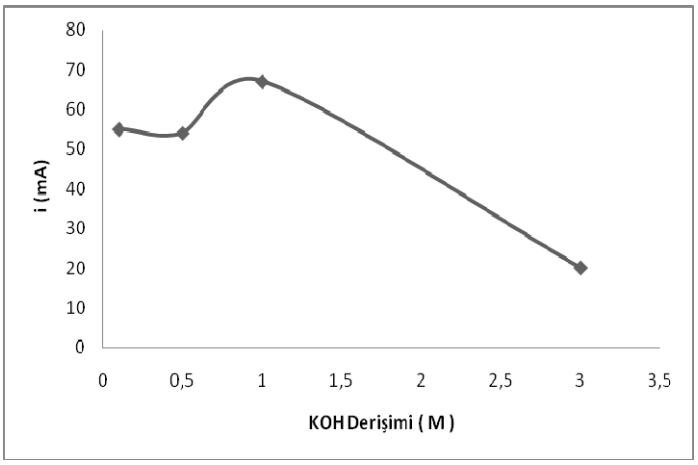
Şekil 4.2.26 PVF-Pt-KUG elektrotta N_2 ile doygun 1,0 M KOH ve 5 M metanol ortamında elde edilen pik akımlarının Pt biriktirme süreleri ile değişimi.

4.2.3.2. PVF-Pt-KUG elektrotta KOH derişiminin etkisi

PVF-Pt-KUG elektrot için belirlenmiş olan hazırlanma şartları uygulanarak 5,0 M metanol ortamında ve farklı KOH derişimlerinde metanolün elektroyükseltgenmesine KOH derişiminin etkisi incelenmiştir. Farklı elektrolit derişimleri için elde edilen kararlı hal voltamogramları karşılaştırıldığında KOH derişiminin artması ile yükseltgenmenin gerçekleştiği potansiyel değerlerinin daha negatif değerlere kaydığı ve yüksek KOH derişimlerinde yükseltgenme aktivitesinin oldukça düştüğü gözlemlenmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi bunun sebebi modifiye yüzeyde biriken OH^- iyonları fazlalığından kaynaklanmış olabilir. Sonuçlara göre en iyi elektrolit derişiminin 1,0 M olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.2.28). PVF-Pt-KUG elektrotta farklı KOH derişimlerinde elde edilen etanolün yükseltgenme pik akımlarının KOH derişimi ile değişimi Şekil 4.2.29'da gösterilmiştir.



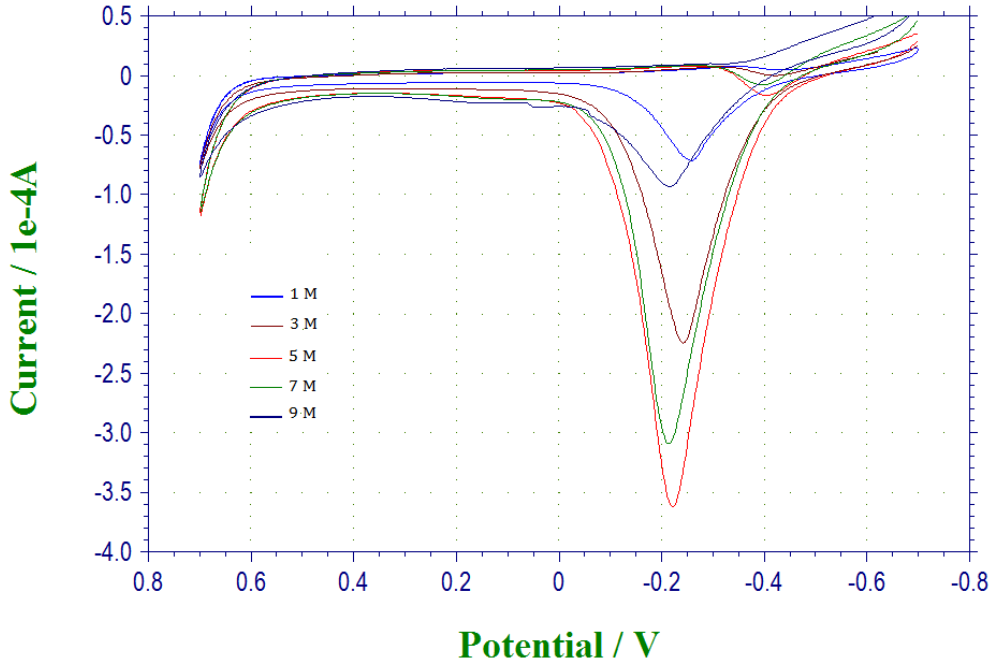
Şekil 4.2.27 N_2 ile doygun 5,0 M metanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı KOH derişimlerinde edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).



Şekil 4.2.28 N_2 ile doygun 5,0 M metanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı KOH derişimleri için elde edilen pik akımlarının KOH derişimleri ile değişimi.

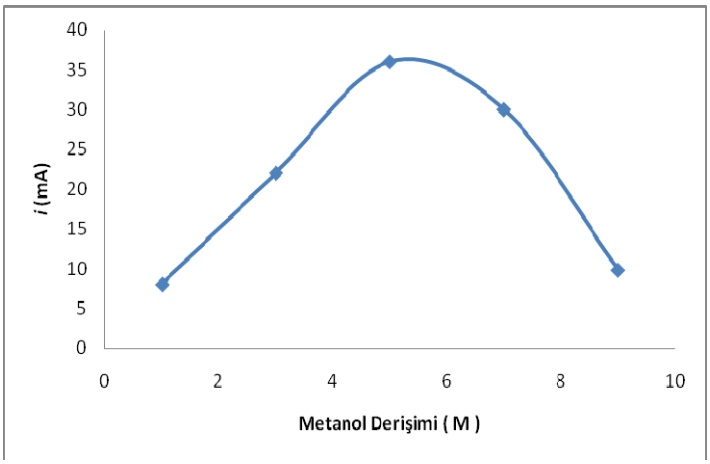
4.2.3.3. PVF-Pt-KUG elektrotta metanol derişiminin etkisi

Daha önce belirlenen 1 M KOH kullanılarak, uygun hazırlama şartlarında hazırlanmış olan PVF-Pt-KUG elektrotta metanolün elektroyükseltgenmesine metanol derişiminin etkisi araştırılmıştır. Metanol derişimi arttıkça yükseltgenme piklerinin daha pozitif potansiyel değerlerine kaydığı görülmüştür. Etanol için önerilen mekanizmaya benzer biçimde bazik çözeltilerde metanolün yükseltgenmesinde metoksil (CH_3O_{ads}) ve hidroksil (OH_{ads}) türlerinin elektrot yüzeyinde yarışmalı adsorpsiyonunun gerçekleştiği düşünülmüştür. Daha düşük metanol derişimlerinde CH_3O_{ads} türlerinin adsorpsiyonu yeterli doygunluğa ulaşmamıştır ve OH_{ads} türlerini nadiren engeller. Yüzeye kaplanan CH_3O_{ads} türlerinin adsorpsiyonu artan metanol derişimi ile hızlandığı için yüzeyde baskın hale gelmekte ve OH_{ads} türlerinin adsorpsiyonu ile eş zamanlı olarak engellenmetedir. Sonuç olarak yüzeye etkin kaplanan CH_3O_{ads} türleri ve yetersiz kaplanan OH_{ads} türleri arasında yarış başlar. CH_3O_{ads} türleri ile OH_{ads} türleri arasındaki bu adsorpsiyon dengesizliği artan metanol derişimlerinde karşılık akım yoğunluklarında azalmaya neden olur (Wang ve ark., 2010).



Şekil 4.2. 29 N_2 ile doygun 1 M KOH ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı metanol derişimlerinde elde edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).

Farklı metanol derişimleri için elde edilen kararlı hal voltamogramları karşılaştırılmış ve en iyi metanol derişiminin 5,0 M olduğuna karar verilmiştir (Şekil 4.2.30). PVF-Pt-KUG elektrotta farklı metanol derişimlerinde elde edilen pik akımlarının metanol derişimi ile değişimi Şekil 4.2.31'de verilmiştir.

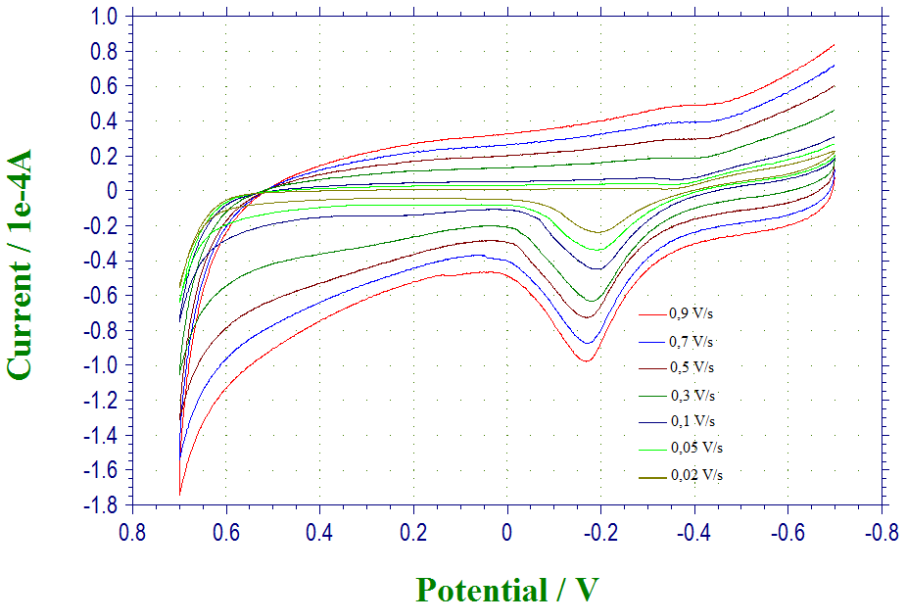


Şekil 4.2. 30 N_2 ile doygun 1 M KOH ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı metanol derişimlerinde elde edilen pik akımlarının etanol derişimi ile değişimi

4.2.3.4. PVF-Pt-KUG elektrotta gerilim tarama hızının etkisi

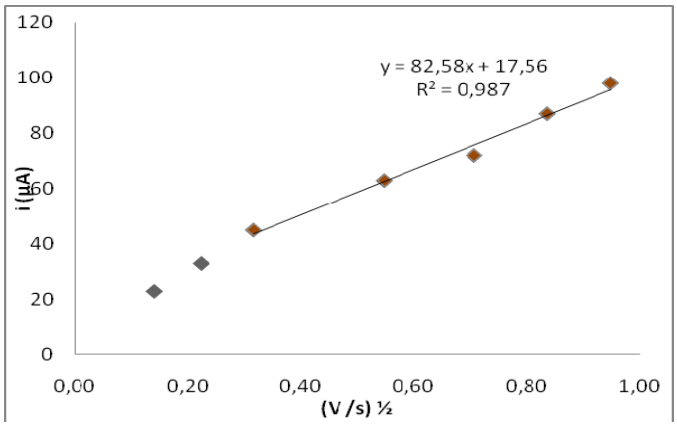
PVF-Pt-KUG elektrotta 1,0 M KOH ve 5,0 M metanol derişimi olarak çalışma ortamı koşulları belirlenmişti buna ek olarak çalışma elektrodu için uygun modifiye

koşulları kullanılarak metanolün yükseltgenme reaksiyonuna gerilim tarama hızının etkisi araştırılmıştır.

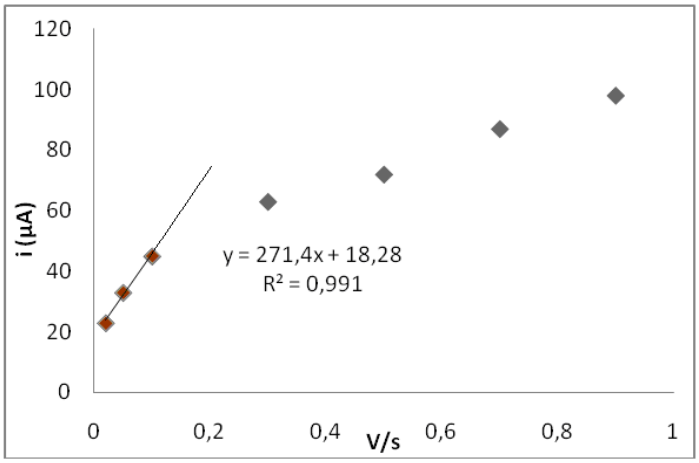


Şekil 4.2.31 N_2 ile doygun 1 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen voltamogramların karşılaştırılması (v:0,1 V/s).

Gerilim tarama hızının artması ile metanolün yükseltgenmesine ait pik akımlarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.2.32). Daha düşük gerilim tarama hızlarına karşı elde edilen akım değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Doğrusal bağıntı, elektrokimyasal prosesin PVF-Pt-KUG elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu ve oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir. Daha yüksek gerilim tarama hızlarında, gerilim tarama hızının karekköküne karşı elde edilen akım değerleri arasında elde edilen doğrusal ilişki ise elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Şekil 4.2.33 ve Şekil 4.2.34).



Şekil 4.2.32 PVF-Pt-KUG elektrotta 1 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında farklı tarama hızlarında elde edilen pik akımlarının gerilim tarama hızının karekökü ile değişimi.

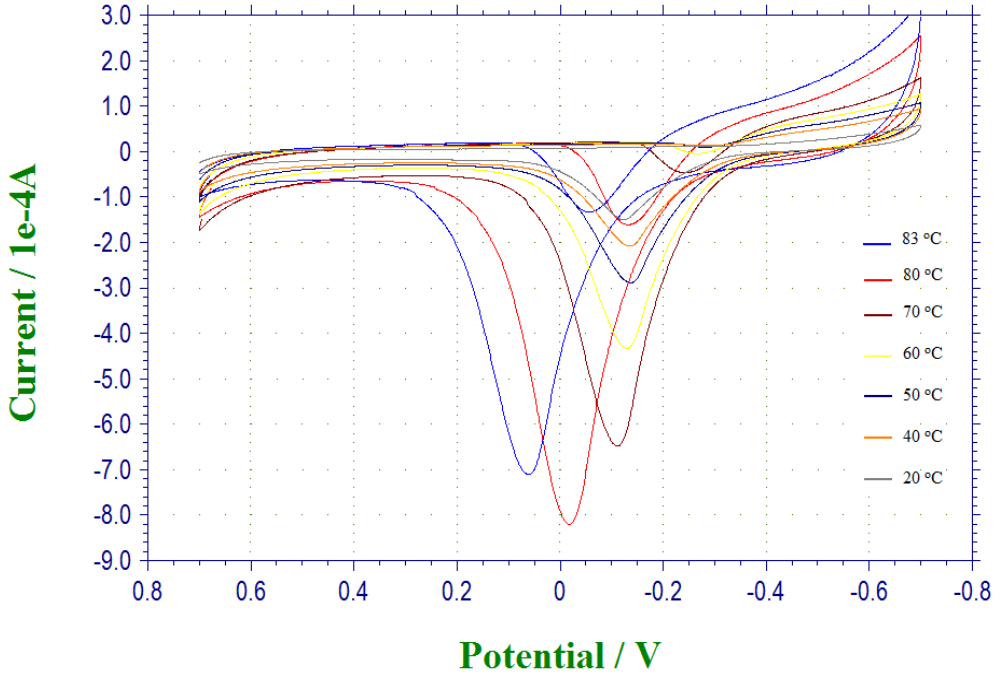


Şekil 4.2.33 PVF-Pt-KUG elektrotta 1 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında farklı tarama hızlarında elde edilen pik akımlarının tarama hızı ile değişimi.

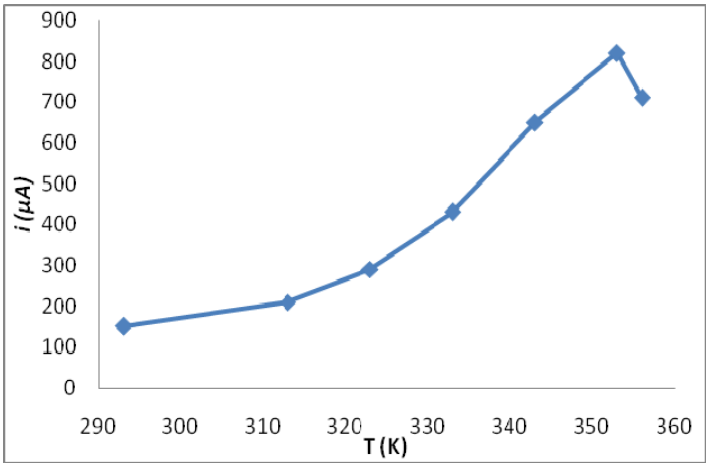
4.2.3.5. PVF-Pt-KUG elektrotta sıcaklık değişiminin etkisi

Hücre ortamına ilave edilen 1M KOH ve 5,0 M metanol, N_2 gazı ile doygun hale getirildikten sonra uygun şartlarda hazırlanan PVF-Pt-KUG elektrot hücreye yerleştirilerek metanolün elektroyükseltgenmesine sıcaklık değişiminin etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.2.35). Artan sıcaklığa karşı elektroyükseltgenme pik akımlarındaki artış ile sıcaklığın elektrokatalitik aktiviteyi oldukça hızlandırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca ileri ve geri yön gerilim taramalarındaki yükseltgenme pik maksimumlarına ait potansiyel değerlerinin daha pozitife kaydığı gözlemlenmiştir.

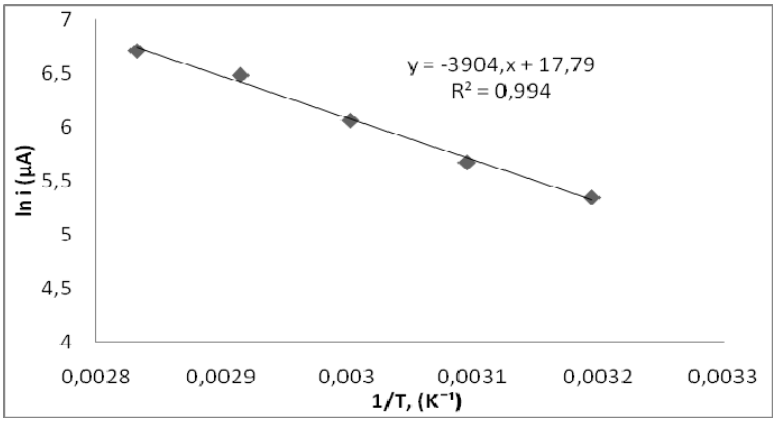
Reaksiyon hızının sıcaklıkla artış gösterdiği aralıktaki deneysel veriler kullanılarak etanolün elektroyükseltgenme reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi (Ea) Arrhenius eşitliğinden ($I=Ae^{-Ea/RT}$) yararlanılarak bulunmuştur. Bu amaçla ln I ile 1/T arasındaki doğrusal bağıntının eğiminden Ea değeri 32,4 kJ/mol olarak bulunmuştur (Şekil 4.2.36). Ayrıca PVF-Pt-KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen pik akımlarının sıcaklık ile değişimi Şekil 4.2.37'de verilmiştir.



Şekil 4.2.34. N_2 ile doygun 1 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen voltamogramların karşılaştırması (v:0,1 V/s).



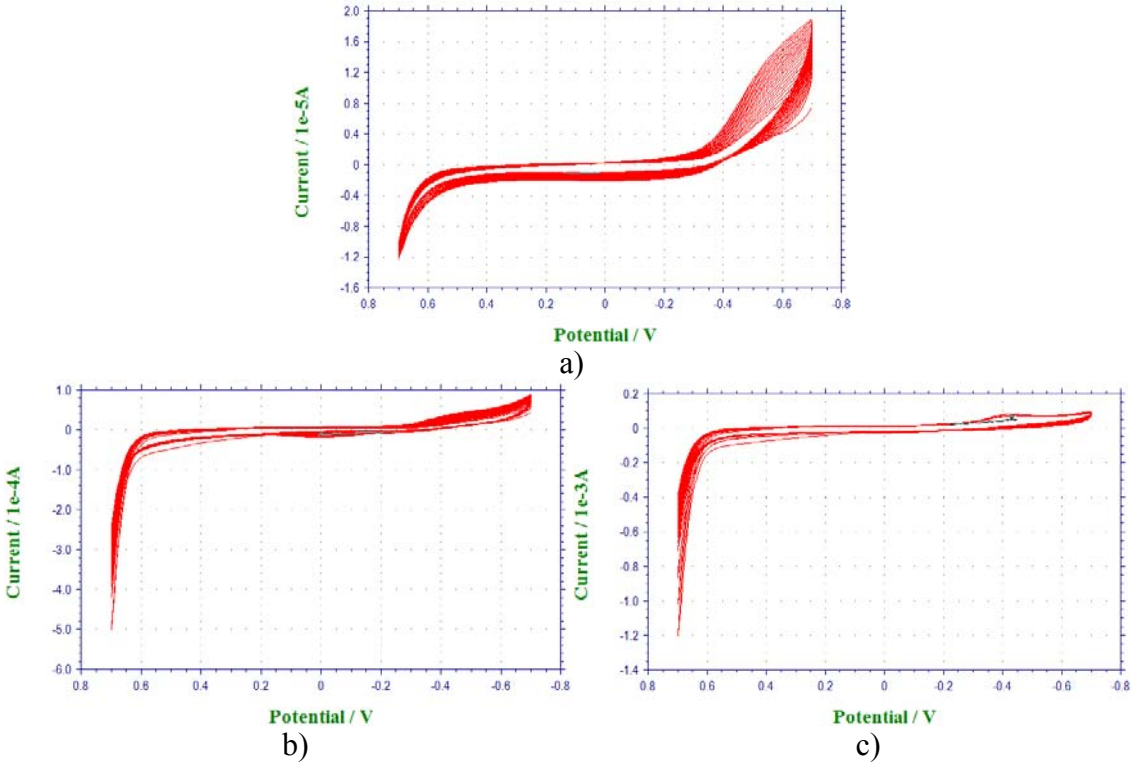
Şekil 4.2. 356. N_2 ile doygun 1 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta farklı sıcaklıklarda elde edilen pik akımlarının sıcaklık ile değişimi.



Şekil 4.2.36 N_2 ile doygun 1 M KOH ve 5,0 M metanol ortamında PVF-Pt-KUG elektrotta elde edilen Arhenius grafiği.

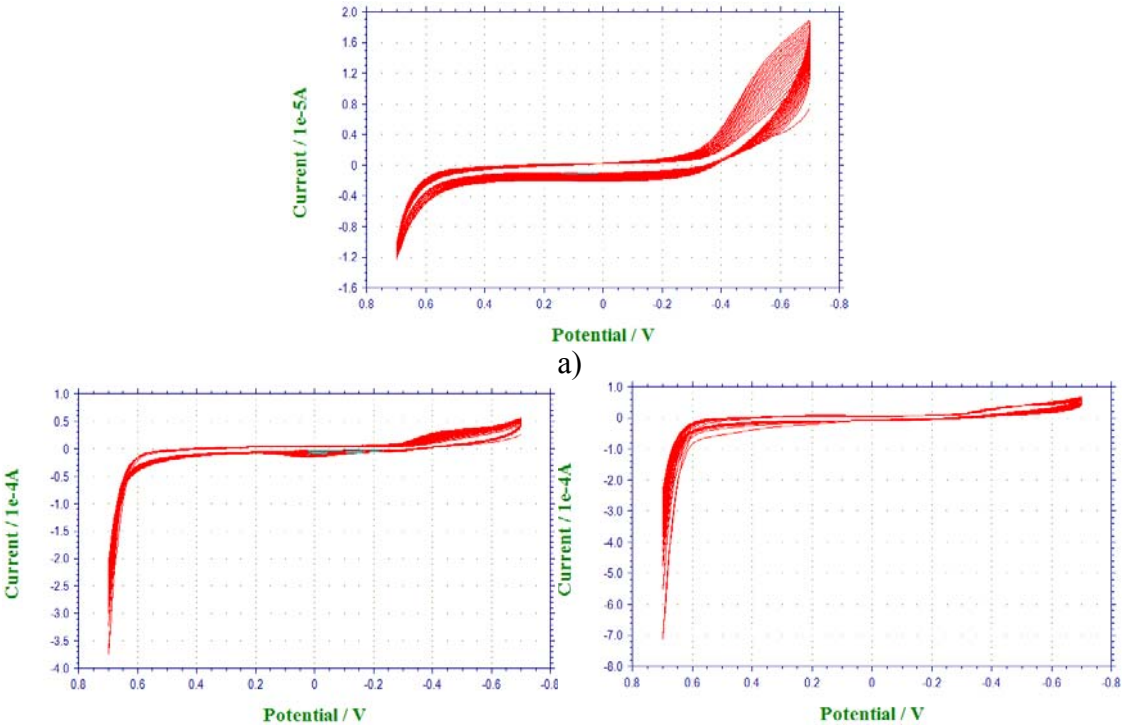
4.3. Elektrotların Boş Çözelti Voltamogramlarının İncelenmesi

Elektrotların boş çözelti voltamogramları; elektrotlar (alkolsüz) boş çözelti ortamında elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Şekil 4.3.1'de metanol ortamı için uygun bulunan 3 dk 0,5 mg/mL PVF kaplı PVF-KUG elektrot, 3 dk 0,5 mg/mL PVF kaplı KUG elektroda 6 dk 7 mM Pt biriktirilerek elde edilen PVF-Pt-KUG elektrotların alkolsüz ortamda elde edilen çok döngülü voltamogramları gösterilmektedir.



Şekil 4.3. 1. a) KUG elektrot b) PVF-KUG elektrot c) PVF-Pt-KUG elektrotların boş çözelti çok döngülü voltamogramları

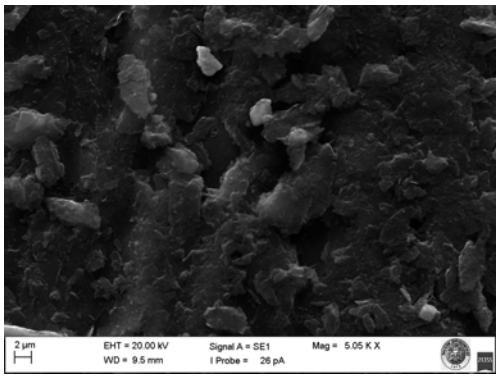
Şekil 4.3.2'de etanol ortamı için uygun bulunan 5 dk 1 mg/mL PVF kaplı PVF-KUG elektrot, 5 dk 1 mg/mL PVF kaplı KUG elektroda 5 dk 4 mM Pt biriktirilerek elde edilen PVF-Pt-KUG elektrotların alkolsüz ortamda elde edilen çok döngülü voltamogramları gösterilmektedir. Boş çözelti voltamogramlarında görüldüğü gibi alkol içermeyen ortamda herhangi bir yükseltgenme piki görülmemektedir. Alkol içeren ortamlarda elde edilen voltamogramlardaki yükseltgenme pikleri metanol yada etanole aittir.



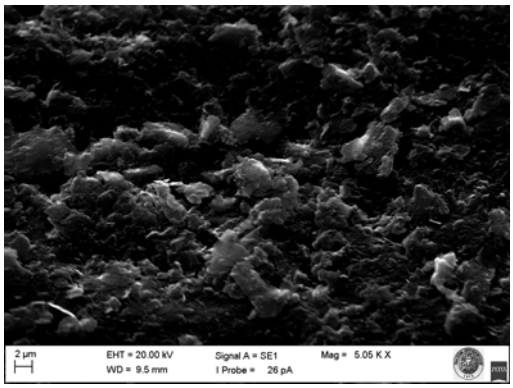
Şekil 4.3. 2. a) KUG elektrot b) PVF-KUG elektrot c) PVF-Pt-KUG elektrotların boş çözelti çok döngülü voltamogramları.

4.4. Elektrot yüzeylerinin morfolojik incelenmesi

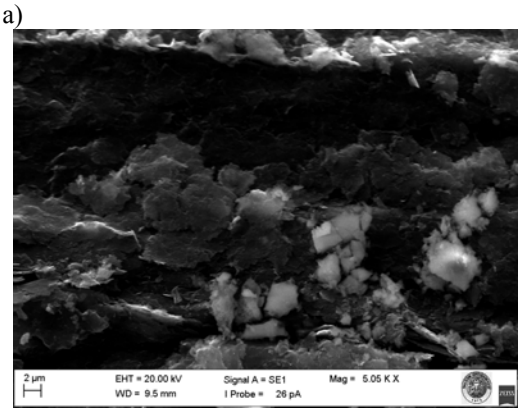
Elektrotların morfolojik incelenmesinde kaplanmamış kalem ucu elektrot (KUG), PVF-KUG ve PVF-Pt-KUG elektrotların polimer filmlerinin morfolojik yapılarının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. KUG elektrodun, 3 dk 0,5 mg/mL ve 5 dk 1 mg/mL PVF kaplanmış PVF-KUG, 3 dk 0,5 mg/mL PVF kaplı 6 dk 7 mM Pt biriktirilmiş ve 5 dk 1 mg/mL PVF kaplı 5 dk 4 mM Pt biriktirilmiş PVF-Pt-KUG elektrotların morfolojik açıdan SEM mikrografları kaydedilmiştir. Şekil 4.4.1.'de gösterilen 5000 kat yaklaştırılmış görüntülerde metanol ortamı için uygun bulunan derişim ve sürelerde kaplanan KUG, PVF-KUG ve PVF-Pt-KUG elektrotların yüzey morfolojileri gösterilmiştir.



a)



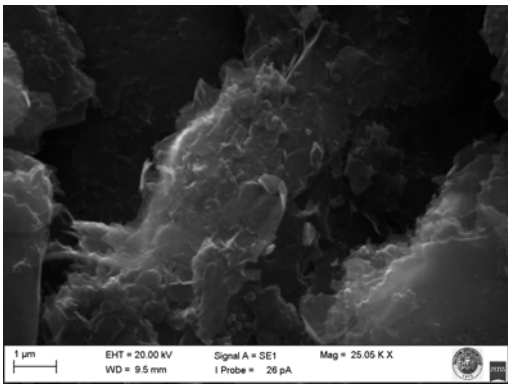
b)



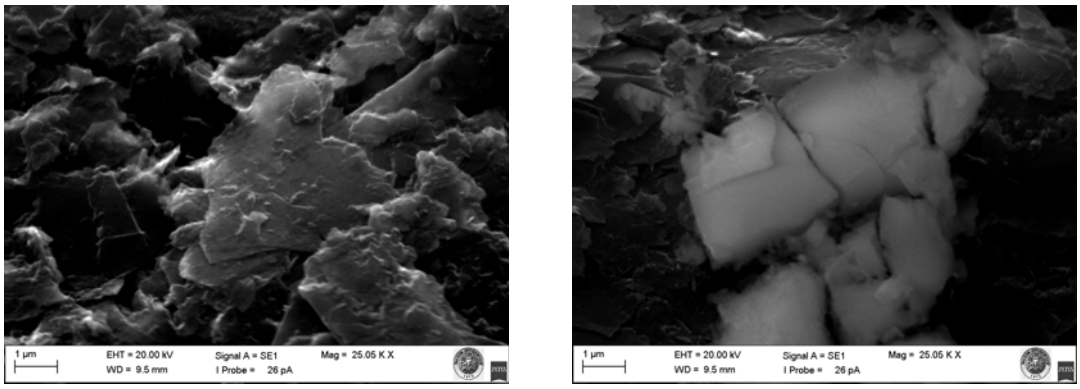
c)

Şekil 4.4. 1 Metanol ortamı için uygun bulunan ortamlarda kaplanan a) KUG elektrot b) PVF-KUG elektrot c) PVF-Pt-KUG elektrotların 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 4.4.2'de gösterilen 25000 kat yaklaştırılmış görüntülerde metanol ortamı için uygun bulunan derişim ve sürelerde kaplanan KUG, PVF-KUG ve PVF-Pt-KUG elektrotların yüzey morfolojileri gösterilmiştir.



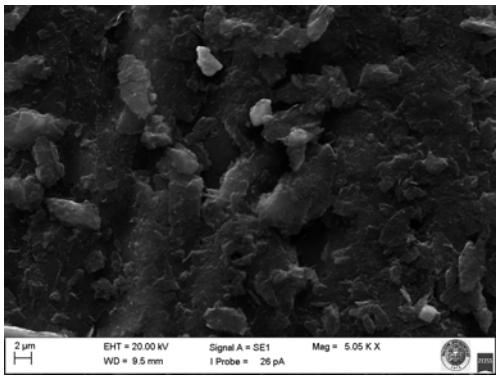
a)



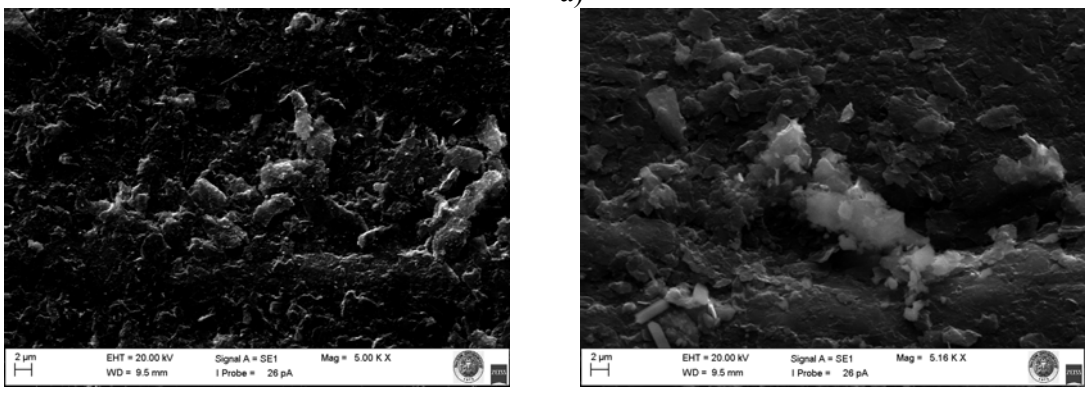
b) c)

Şekil 4.4. 2 Metanol ortamı için kaplanan a) KUG elektrot b) PVF-KUG elektrot c) PVF-Pt-KUG elektrotların 25000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 4.4.3'te gösterilen 5000 kat yaklaştırılmış görüntülerde etanol ortamı için uygun bulunan derişim ve sürelerde kaplanan KUG, PVF-KUG ve PVF-Pt-KUG elektrotların yüzey morfolojileri gösterilmiştir.



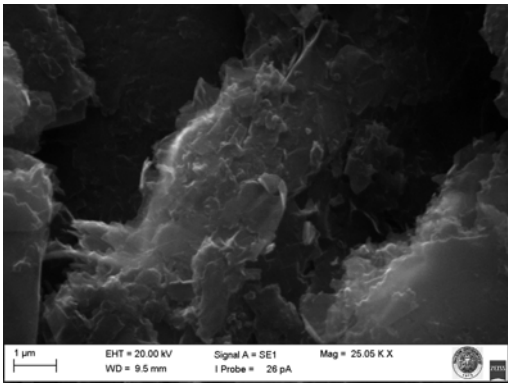
a)



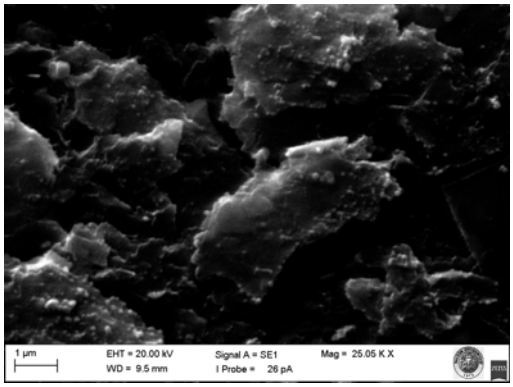
b) c)

Şekil 4.4. 3 Etanol ortamı için uygun bulunan ortamlarda kaplanan a) KUG elektrot b) PVF-KUG elektrot c) PVF-Pt-KUG elektrotların 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

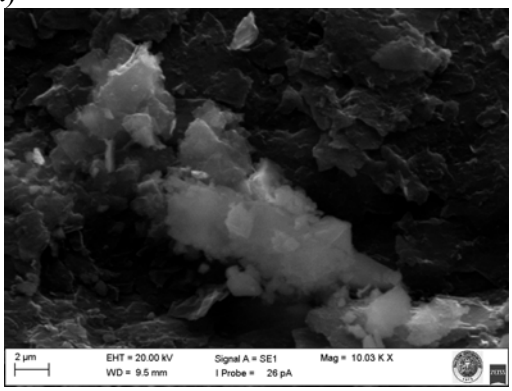
Şekil 4.4.4'te gösterilen 25000 kat yaklaştırılmış görüntülerde etanol ortamı için uygun bulunan derişim ve sürelerde kaplanan KUG, PVF-KUG ve PVF-Pt-KUG elektrotların yüzey morfolojileri gösterilmiştir.



a)



b)



c)

Şekil 4.4. 4 Etanol ortamı için uygun bulunan ortamda kaplanan a) KUG elektrot b) PVF-KUG elektrot c) PVF-Pt-KUG elektrotların 25000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

KUG elektrot, PVF-KUG elektrot ve PVF-Pt-KUG elektrotlar için alınan SEM görüntüleri karşılaştırıldığında yüzey görüntülerinin farklı olduğu görülmektedir. Bu bulgularda KUG elektrot yüzeyinde PVF nin kaplandığını ve PVF-KUG elektrot yüzeyinde de Pt biriktirildiğini kanıtlamaktadır.

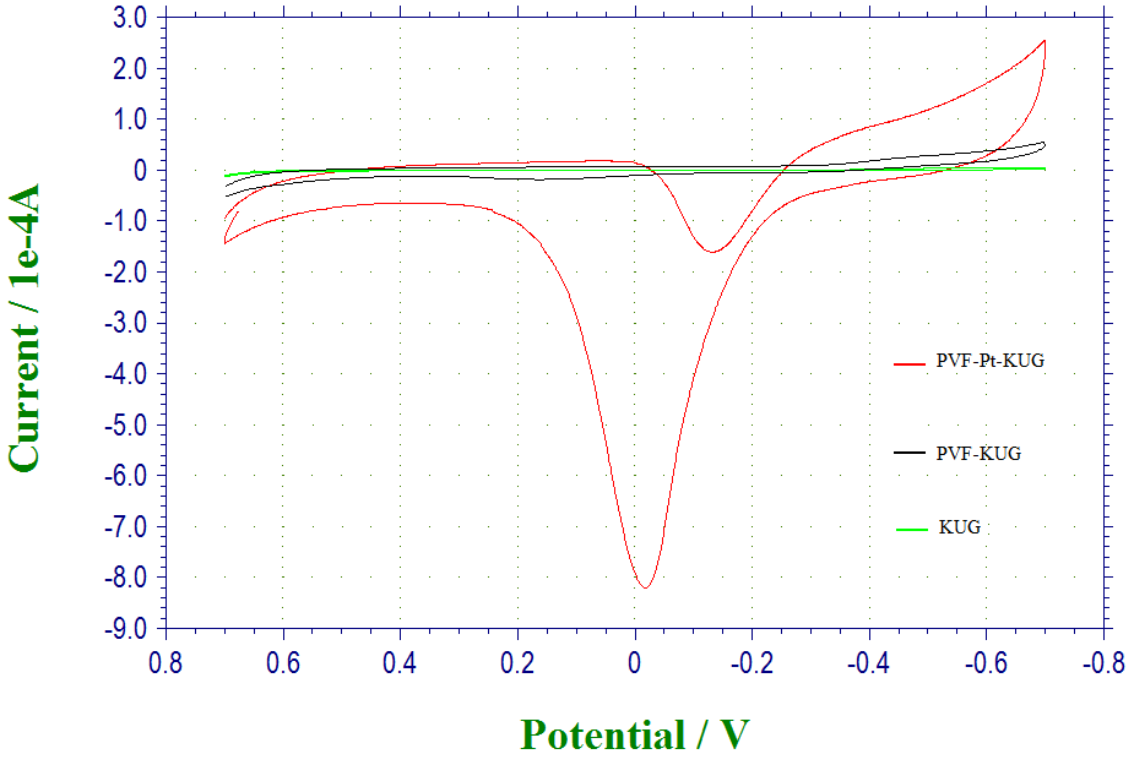
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada metanol ve etanol gibi küçük molekül kütleli alkollerin elektrokatalitik yükseltgenmesi için kalem ucu grafit elektrot modifiye edilerek yeni bir anot elektrodu geliştirilmiştir. Hazırlanan bu modifiye elektrotların alkollerin yükseltgenmesine maksimum katalitik aktivite sağladığı koşulları elde etmek için destek elektrolit derişimi, alkol derişimi, gerilim tarama hızı ve sıcaklık gibi bazı deneysel parametrelerin etkileri dönüşümlü voltametri yöntemi temel alınarak araştırılmıştır. Ayrıca PVF modifiyeli KUG elektrodun hazırlanmasında incelenen PVF derişimi ve kaplama süresi ile modifiye edilen PVF üzerine Pt biriktirilmiş KUG elektrodun hazırlanmasında incelenen Pt derişimi ve biriktirme süresi gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. İlk olarak alkollerin elektroyükseltgenme reaksiyonu modifiye elektrotlarla mukayese edilebilmesi için öncelikle kaplanmamış KUG elektrotta incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde metanol ve etanolün elektro yükseltgenmesinde PVF-Pt-KUG modifiye elektrodunun PVF-KUG ve KUG elektrotlardan oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği bulunmuştur.

Bazik ortamda metanol ve etanolün yükseltgenme reaksiyonuna ait karakteristik yükseltgenme piki elde edilmektedir. Bunlardan bir tanesi ileri yönde gerilim taraması esnasında metanolün adsorpsiyonu ile birlikte henüz oluşmuş olan kemisorplanan türlerin yükseltgenmesiyle oluşmaktadır. Geri yöndeki gerilim taramasında oluşan yükseltgenme piki ileri taramada tamamen yükseltgenememiş karbonlu türlerin yükseltgenmesini ifade etmektedir. Bu pikler PVF-Pt-KUG elektrotta açıkça gözlenebilmiş PVF-KUG elektrotta ise geri yöndeki gerilim taramasında elde edilmiştir. KUG elektrotta bu yükseltgenme piklerine dair bir gözlem elde edilememiştir. Bu sonuçlardan grafit yüzeyin tek başına C-C bağını kırıp C-CO_2 bağlantısını kuracak yeteneğe sahip olmadığı düşünülmüştür.

Kaplanmamış KUG, PVF kaplı PVF-KUG ve PVF kaplı Pt biriktitilmiş PVF-Pt-KUG elektrotlarda metanolün yükseltgenmesine ait Şekil 5.1.'de gösterilen kararlı hal voltamogramlarına göre elde edilen akım değerleri sırasıyla kaplanmamış KUG elektrotta yaklaşık 0,009 mA/cm^2 PVF-KUG elektrotta 0,018 mA/cm^{-2} PVF-Pt-KUG elektrotta ise 3.7 mA/cm^2 elde edilmiştir. Modifiye edilmemiş KUG elektrodun voltametrik davranışı PVF-KUG elektrot ile karşılaştırıldığında PVF modifiye yüzeyin elektrokimyasal cevabının daha iyi olduğu ve PVF modifiye edilmiş KUG elektroda biriktirilen Pt parçacıklarının katalitik aktiviteyi önemli oranda arttırdığı

gözlemlenmiştir. Literatürde verilen çalışmalarda metal katalizörlü modifiye elektrotların metanolün yükseltgenme reaksiyonunu yüksek oranda etkiledikleri görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan PVF (polivinilferrosen) fazla iletken özelliğe sahip bir polimer olmadığı için PVF modifiye elektrodu metanolün yükseltgenmesinde zayıf katalitik aktivite sergilemiştir. Polimer filmine biriktirilen Pt parçacıklarının ise önemli oranda katalitik aktiviteye katkısı olmuştur.



Şekil 5.1 1. N2 gazı ile doygun metanol ortamlarında elde edilen PVF-Pt-KUG, PVF-KUG, KUG elektrotlardan elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması

Modifiye elektrotlarda elde edilen metanolün yükseltgenmesine ait yükseltgenme pik akımları literatürlerde verilen birkaç çalışma ile karşılaştırılmıştır. 1,0 M metanol ve 1,0 M KOH ortamında elektrotlar için metanolün yükseltgenmesine ait akım değerleri sırasıyla Pt/C için 39 mA cm^{-2}, Pt/CMS için 61 mA cm^{-2}, Pd/C için 24 mA cm^{-2} ve Pd/CMS için 50 mA cm^{-2} bulunmuştur (Xu ve ark., 2007). Diğer bir çalışmada 1,0 M metanol ve 1,0 M KOH ortamında sırasıyla Pt/MC/G için 83 mA cm^{-2} Pt/BC/G 44 mA cm^{-2} Pt/MC/G için 20 mA cm^{-2} akım değerleri elde edilmiştir (X. Wang ve ark., 2011). 1 M NaOH çözeltisinde Pt/PANI elektrotta metanolün yükseltgenmesine ait akım değeri ise 442 µA olarak bulunmuştur (Nagashree ve Ahmed 2008).

Alkollerin yükseltgenmesinde, ileri yönde gerilim taramasında elde edilen pik akımının (I_f) geri yönde gerilim taramasında elde edilen pik akımına (I_b) oranı, katalizörün karbonlu türlerin birikimine toleransını belirlemektedir. Yüksek I_f/I_b oranı,

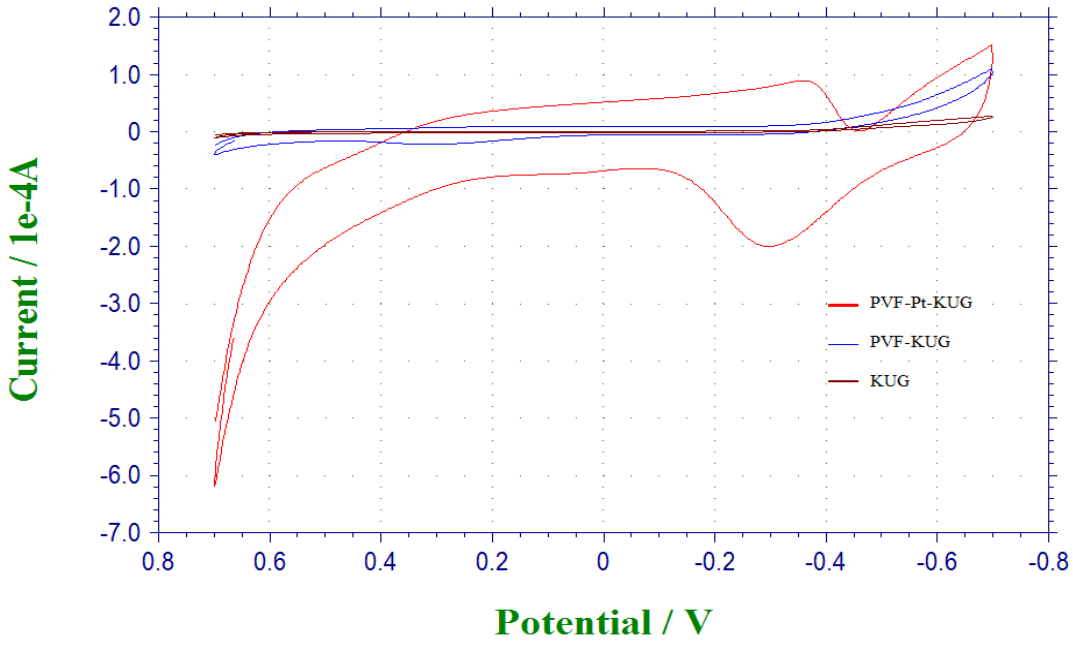
anodik gerilim taraması esnasında katalizör yüzeyine zehirleyen türlerin taşınımının daha etkin olduğunu, elektrot yüzeyinde karbonlu türlerin az miktarda biriktiğini ve ara ürün olarak oluşan karbonlu türlerin karbondiokside daha çok yükseltgendiğini göstermektedir. Düşük I_f/I_b oranı için ise tersi bir durum geçerlidir. Literatürde verilen bir çalışmada Pd/PPy-Grafit için I_f/I_b oranı 7,3 Pd/Grafit için I_f/I_b oranı 4,9 Pd/Vulcan için I_f/I_b oranı 3,9 olarak bulunmuştur (Zhan ve ark., 2010). Metanolün yükseltgenmesine ait diğer bir çalışmada PdNi/MWCNT için I_f/I_b oranı 2,16, Pd/MWCNT için I_f/I_b oranı 1,36 ve Ni@Pd/MWCNT için I_f/I_b oranı 1,99 elde edilmiştir (Zhao ve ark., 2010). Metanolün yükseltgenmesine ait PVF-Pt-KUG elektrotta elde edilen I_f/I_b oranı ise 5,1 olarak bulunmuştur. I_f/I_b oranı modifiye elektrotta yüzeye adsorplanan karbonlu türlerin CO_2 ye yeterince yükseltgendiği düşünülmüştür.

Metanolün yükseltgenmesinde, elektrokatalitik aktiviteye sıcaklığın etkisi incelenmiş KUG, PVF-KUG ve PVF-Pt-KUG elektrotta metanolün yükseltgenmesi için aktivasyon enerjileri sırasıyla 6,6 kJ/mol, PVF-KUG için 7,6 kJ/mol, PVF-Pt-KUG için 32,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Metanolün yükseltgenmesinde literatürde verilen bir çalışmada metanol için bulunan Ea değerleri Pd–Co(8:1)/C ve Pd/C için sırasıyla 50.27 ve 37.41 kJ/mol bulunmuştur (Wang Y. ve ark., 2010). Diğer bir çalışmada ise Pd/C için ve Pd-Ag(1:1)/C için aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 54,2 ve 48,9 kJ mol^{-1} olarak bunmuştur (Wang ve ark., 2010). Literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında modifiye elektrotların uyumlu sonuçlar gösterdiği görülmüştür. Sıcaklık PVF-Pt-KUG elektrotta metanolün yükseltgenme reaksiyon kinetiğini hızlandırmıştır.

Kaplanmamış KUG, PVF kaplı PVF-KUG ve PVF kaplı Pt biriktirilmiş PVF-Pt-KUG elektrotlarda etanolün yükseltgenmesine ait Şekil 5.2 de gösterilen kararlı hal voltamogramlarına göre elde edilen akım değerleri sırasıyla kaplanmamış KUG elektrotta yaklaşık 0,06 mA/cm^2, PVF-KUG elektrotta 0,2 mA/cm^2 PVF-Pt-KUG elektrotta ise 2,09 mA/cm^2 elde edilmiştir. Etanol için literatürde verilen çalışmada 1,0 M etanol ve 1,0 M KOH ortamında sırasıyla Pt/MC/G için 81 mA cm^{-2} Pt/BC/G 42 mA cm^{-2} Pt/MC/G için 38 mA cm^{-2} akım değerleri elde edilmiştir (X. Wang ve ark., 2011). Diğer bir çalışmada etanol yükseltgenme akım değerleri ile ilgili elektrotlar için sırasıyla Pd/p-CNF/GC için 74,5 mA cm^{-2} Pd/f-CNF/GC için 71,6 mA cm^{-2} Pd/t-CNF/GC için 74,5 mA cm^{-2} bulunmuştur (Qin ve ark., 2010).

Etanolün yükseltgenmesi için yapılan bir literatür çalışmasında I_f/I_b oranları Pt/C için 0,9; Pt_3Rh/C için 1,6; Pt_2Rh/C için 1,9; PtRh/C için 2,5; $PtRh_2$/C için 3,2; ve

Rh/C için 1,0 şeklindedir (Shen ve ark., 2010). Etanolün yükseltgenmesine ait PVF-Pt-KUG elektrotta elde edilen I_f/I_b oranı ise 10 olarak bulunmuştur. PVF-Pt-KUG elektrotta metanolün davranışına benzer olarak elde edilen I_f/I_b oranı değeri modifiye elektrotta yüzeye adsorplanan karbonlu türlerin CO_2 yeterince yükseltgendiği düşünülmüştür.



Şekil 5.1 2. N_2 gazı ile doygun etanol ortamlarında elde edilen PVF-Pt-KUG, PVF-KUG, KUG ve Pt-KUG elektrotlardan elde edilen kararlı hal voltamogramlarının karşılaştırması

Etanolün yükseltgenmesinde, elektrokatalitik aktiviteye sıcaklığın etkisi incelenmiş KUG, PVF-KUG ve PVF-Pt-KUG elektrotlar için aktivasyon enerjileri sırasıyla 17,7 kJ/mol, 9,7 kJ/mol ve 21,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Literatürde verilen bir çalışmada 1,0 M KOH ve 1,0 M etanol ortamında Pd elektrot için aktivasyon enerjisi 26,3 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur (Su ve ark., 2009). Diğer bir çalışmada Pt/C için görünür aktivasyon enerjileri 42 kJ mol^{-1} ve PtSn/C için 33 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur (Jiang ve ark., 2010). Literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında modifiye elektrotların uyumlu sonuçlar gösterdiği görülmüştür. Sıcaklık PVF-Pt-KUG elektrotta etanolün yükseltgenme reaksiyon kinetiğini hızlandırmıştır.

Sonuç olarak bu çalışmada küçük molekül kütleli alkollerin elektrokimyasal yükseltgenmesi için geliştirilen modifiye anot elektrotlarının hazırlanmalarının kolay olması, ucuz maliyete sahip olması, elektrokatalitik aktivitelerinin iyi ve kararlı olma gibi özelliklere sahip oldukları bulunmuştur.

KAYNAKLAR

Abacı S. Gürsan A. Kuralay F. Karadeniz H.2008, Poli(vinilferrosenyum) Modifiye Elektrotlar Kullanılarak Elektrokimyasal DNA Biyosensörlerinin Hazırlanması, *Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü*, Ankara, 1-25.

Anonim, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Enerji raporu 2010, Ankara.

Antolini, E.,2007, Catalysts for direct ethanol fuel cells, Journal of Power Sources, 170, 1-12.

Alan M. Bond, Peter J. Mahon, J. Schiew, Victoria Vicente-Beckett, An inexpensive and renewable pencil electrode for use in field-based stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta 345* (1997) 67-74

Bergamaski, K., Gonzalez, E. R., and Nart, F. C., Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts, *Electrochimica Acta*, 53, 4396-4406, (2008).

Chen, L., Lu, G.,2008, Hydrothermal synthesis of size-dependent Pt in Pt/MWCNTs nanocomposites for methanol electro-oxidation, *Electrochimica Acta*, 53, 4316-4323.

Çelikkan H. , 2001, Polipirol ile Modifiye Edilmiş Karbon Elektrot Kullanılarak Asv Yöntemiyle Pb ve Cu Tayini, Y.Lisans, *Gazi Üniversitesi Kimya Anabilimdalı,* Ankara, 1-50.

Çetinkaya M.- Karaosmanoğlu F. ,2003, Yakıt Pilleri, *Tesisat Mühendisliği Mayıs-Haziran, 18-30.*

Çetinkaya M.- Karaosmanoğlu F. , 2008, Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri, Y. Lisans, *İTÜ Kimya Mühendisliği*, İstanbul, 1-7

Demetriades D., Economou A., Voulgaropoulos A., A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta* 519 (2004) 167–172.

Eileen Hao Yu, Keith Scott, Robert W. Reeve,2003, A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline Solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 547 17-24.

E. Antolini, E.R. Gonzalez,2010, Alkaline direct alcohol fuel cells, *Journal of-Power Sources 195* 3431–3450

Gökağaç G. Şen F. Şen S. 2008, Temiz Enerji Üretiminde Kullanılan Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri İçin Yeni Karbon Destekli/Desteksiz Metal Nanoparçacıklı Katalizörlerin Hazırlanması, Karektarizasyonu, Aktivitelerinin Tayini ve Uygulaması, *ODTÜ FEF Kimya Bölümü,* Ankara, 1-20.

Gao, W., Song, J., Wu, N., 2004, Voltammetric behavior and square-wave voltammetric determination of trepibutone at a pencil graphite electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 576, 1-7.

Gülce, H.,1993, Polivinilferrosen Modifiye Elektrodunun Sulu ve Susuz ortamlardaki Elektrokimyasal Davranışı, *Hacettepe Ün. Fen Bil. Enst, Doktora Tezi*, 111 s, Ankara.

Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A.,1994-a, Electrochemical reduction of anthracenes on poly(vinilyferrocenium) coated Pt electrodes in acethonitrile, *Phys. Chem*., 98, 228-233.

Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A.,1994-b, Electrochemical oxidation of anthracenes on poly(viniylferrocenium) coated Pt electrodes in acethonitrile, *Phys. Chem*., 98, 828-832.

Gülce, H., Özyörük, H., Yıldız, A.,1995, Electrochemical response of poly(vinylferrocenium)-coated Pt electrodes to some anions in aqueous Media, *Electroanalysis*, 7, 178-183.

Gülce, H., Özyörük, H., Çelebi, S.S. and Yildiz, A.,1995, Amperometric enzyme electrode for aerobic glucose monitoring prepared by glucose oxidase immobilized in poly(vinylferrocenium), *Journ. of Electroanal. Chem*., 394, 63-70.

Gülce H. Gülce A. Kavanoz M. Çoşkun H. Yıldız A., 2002, A new amperometric enzyme electrode for alcohol determination, *Biosensors and Bioelectronics*, *Issues 6-7*, *Pages 517-52.*

Gülce H. Ataman İ. Gülce A. Yıldız A., 2002, A new amperometric enzyme electrode for galactose determination, *Enzyme and Microbial Technology*, *Volume 30, Issue 1*, *Pages 41-44*.

Gülce H. Aktaş Y.S., Gülce A. Yıldız A., 2003, Polyvinylferrocenium immobilized enzyme electrode for choline analysis, *Enzyme and Microbial Technology*, *Volume 32, Issue 7*, *Pages 895-899.*

Huang, M., Wang, F., Li, L., Guo, Y., 2007, A novel binary Pt_3Te_x/C nanocatalyst for ethanol electro-oxidation Journal of Power Sources, 178, 48-52.

Irena Jureviciute, Stanley Bruckenstein, A. Robert Hillman,2000, Counter-ion specific effects on charge and solvent trapping in poly(vinylferrocene) films *Journal of Electroanalytical Chemistry* 488 73–81

Javier Hernandez, Jose Solla-Gullon, Enrique Herrero, Antonio Aldaz, Juan M.Feliu, 2006, Methanol oxidation on gold nanoparticles in alkaline media: Unusual electrocatalytic activity, *Electrochimica Acta* 52 1662–1669.

Jiang, L., Hsu, A., Chu, D., Chen, R., 2010, Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions, *Hydrogen Energy*, 35, 365-372.

Kavanoz, M., Gülce, H., Yıldız, A., Anodic stripping voltammetric determination of gold on a polyvinylferrocene coated glassy carbon electrode, *Turkish Journal of Chem*., 28, 287-297, (2004).

Kim, S., Park, S.,2007, Electroactivity of Pt–Ru/polyaniline composite catalyst-electrodes prepared by electrochemical deposition methods, *Solid State Ionics*, 1915-1921.

Kuralay, F., Erdem, A., Abacı, S., Özyörük, H., Yıldız, A., 2009, Poly (vinylferrocenium) coated disposable pencil graphite electrode for DNA hybridization, *Electrochemistry Communications*, 11, 1242-1246.1.

Kurtcephe B. 2006, Tek Hücreli Doğrudan Metanol Yakıt Pili Geliştirilmesi ve Deneysel İncelenmesi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, 1-20.

Levent, A., Yardim, Y., Sentürk Z., 2009, Voltammetric behavior of nicotine at pencil graphite electrode and its enhancement determination in the presence of anionic surfactant, *Electrochimica Acta*, 55, 190-195.

Liu, Y.C., Qiu, X.P., Huang, Y.Q., Zhu, W.T.,2002, Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts, *Carbon*, 1-10.

Liu, J., Ye, J., Xu, C., Jiang, S. P., Tong, Y.,2007, Electro-oxidation of methanol, 1-propanol and 2-propanol on Pt and Pd in alkaline medium, *Journal of Power Sources*, 177, 67-70.

Maiyalagan, T.,2008, Electrochemical synthesis, characterization and electro-oxidation of methanol on platinum nanoparticles supported poly(*o* phenylenediamine) nanotubes, *Journal of Power Sources*, 179, 443-450.

Marcelo M. Tusi, Nataly S.O. Polanco, Sirlane G. da Silva, Estevam V. Spinacé, Almir Oliveira Neto,2010, The high activity of PtBi/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium, *Electrochemistry Communications* 25-75.

Mirmomtaz A., Ensafi A., Soleimanian-Zad S.,2009, Determination of amiloride using ads-DNA-modified pencil graphite electrode based on guanine and adenine signals*, Electrochimica Acta* 54, 1141–1146.

Murray, R.W., 1984, Molecular design of electrode surfaces, *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, vol.13, s.192-368.

Otomo, J., Nishida, S., Takahashi, H., Nagamoto H.,2007, Electro-oxidation of methanol and ethanol on carbon-supported Pt catalyst at intermediate temperature, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615, 84-90.

Özcan Y, Şahin Y., 2011, A novel approach for the determination of paracetamol based on the reduction of N-acetyl-p-benzoquinoneimine formed on the electrochemically treated pencil graphite electrode, Analytica Chimica Acta 68, 9–14.

Özer B. C., Özyörük H., Serdar S. Çelebi, Yıldız A,2007, Amperometric enzyme electrode for free cholesterol determination prepared with cholesterol oxidase immobilized in poly(vinylferrocenium) film Enzyme and Microbial Technology 40 262–265.

Park, I., Lee, K., Cho, Y., Park, H., Sung, Y., 2008, Methanol electro-oxidation on carbon-supported and Pt-modified Au nanoparticles, *Catalysis Today*, 132, 127-131.

R.M. Abdel Hameed, K.M. El-Khatib,2010, Ni–P and Ni–Cu–P modified carbon catalysts for methanol electro-oxidation in KOH solution, *İnternational journal of hydrogen energy* 35, 2517–2529.

Sarı Z. Çapoğlu A. Konumak A. 2002, Alkali Yakıt Pilinde Bileşen-Başarı İlişkisi, *Gebze İleri teknoloji Enstitüsü*, Gebze, 1-3.

Sem .S,Gök A.U. , Gülce H., Aldissi M.,2008, Synthesis and Characterization of Polyvinylferrocene /Polypyrrole Composites, Journal of Macromolecular Science, Part A: *Pure and Applied Chemistry* 45, 485–494.

Singh, R., N., Singh, A., Anindita, 2009, Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni, Part II: Methanol electrooxidation in 1 M KOH, *Hydrogen Energy*, 34, 2052-2057.

Su, Y., Xu, C., Liu, J., Liu, Z., 2009, Electrooxidation of 2-propanol compared ethanol on Pd electrode in alkaline medium, *Journal of Power Sources*,194, 295-297.

Shen S.Y., Zhao T.S., Xu J.B., 2010, Carbon supported PtRh catalysts for ethanol oxidation in alkaline direct ethanol fuel cell international journal of hydrogen energy 35, 12911-12917.

Umana, M., Rolinson, D. R., Nowak, R.., Daum, P., Murray, R. W., 1980, X-Ray photoelectron spectroscopy of metal, metal oxide and carbon electrode surfaces chemically modified with ferrocene and ferricenium, *Surface science*, 101, 295.

Tian, T., Liu, C., Liao, J., Xing, W., Lu, T., 2007, The enhancement effect of Eu^{3+} on electro-oxidation of ethanol at Pt electrode, *Journal of Power Sources*, 174, 176-179.

Yijun, T., Xiangqun, Z., 2008, Poly(vinyl ferrocene) redox behavior in ionic liquids, Journal of the Electrochemical Society, 155, 82-90.

WS Schlindwein, A Kavvada, RJ Latham and RG Linford, 2000, Electrochemical studies of poly(vinylferrocene) films in aqueous and non-aqueous electrolyte solutions *Polym Int*. 49:953±959

Wang X., Wang W., Qi Z., Zhao C., Ji H., Zhang Z., 2010, Electrochemical catalytic activities of nanoporous palladium rods for methanol electro-oxidation, *Journal of Power Sources*, 195, 6740–6747

Wang X., Hu C., Xiong Y., Liu H., Du G., He X., 2011, Carbon-nanosphere-supported Pt nanoparticles for methanol and ethanolelectro-oxidation in alkaline media *Journal of Power Sources,* 196, 1904–1908.

Wang Y., Wang X., Li C.M., 2010, Electrocatalysis of Pd–Co supported on carbon black or ball-milled carbon nanotubes towards methanol oxidation in alkaline media Applied Catalysis B: Environmental 99 229–234.

Ye, J., Liu, J., Xu, C., Jiang, S., P., Tong, Y., 2007, Electrooxidation of 2-Propanol on Pt, Pd and Au in alkaline medium, *Electrochemistry Communications*, 9, 2760-2763.

Zhou, X., Lu, T., Xing, W., Liu, C., 2006 , Effect of cations in solution on the oxidation of methanol on the surface of platinum electrode, *Electrochimica Acta* ,52,1688-1691.

Zhan Y. Z., Tian J., Nie S., Ning Z., 2010, Enhanced electrocatalyticoxidation of methanol onPd/polypyrrole–graphene in alkaline medium Electrochimica Acta

Xu, Z., 2001, *Quantitative Mineral Analysis Cornilsen*, B.C., Popko, D.C., Wei, B., Pennington, W.D., Wood, J.R.

Qin Y.H., Yang H.H., Zhang X.S., Li P., Ma C.A., 2010, Effect of carbon nanofibers microstructure on electrocatalytic activities of Pd electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium, *İnternational journal of hydrogen energy*, 35, 7667-7674

Zhao Y., Yang X., Tian J., Wang F., Zhan Lu., 2010, Methanol electro-oxidation on Ni@Pd core-shell nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes in alkaline media, *İnternational hydrogen energy*, 35, 3249-3257.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Mehmet KEPENEK
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	DEVELİ 1982
Telefon	**:**	536 8290919
e-mail	**:**	mehmetkepenek@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Develi Lisesi, Develi, KAYSERİ	2001
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, KONYA	2007
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, KONYA	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2008-2009	RMG Müh. San. Tic. A.Ş.	Kimya Müh.
2009-	Aspak Ambalaj A.Ş.	Kimya Müh.

YABANCI DİLLER

İngilizce