

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İzzet KISACIK**

**BENZENİN BOR KATKILI ELMAS (BDD) ELEKTROT ÜZERİNDE  
ELEKTROOKSİDASYONU**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2010**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENZENİN BOR KATKILI ELMAS (BDD) ELEKTROT ÜZERİNDE  
ELEKTROOKSİDASYONU**

**İzzet KISACIK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu Tez...../...../.....Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından  
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

İmza.....  
Prof. Dr. Birgül YAZICI  
DANIŞMAN

İmza.....  
Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ  
ÜYE

İmza.....  
Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN  
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

**Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL**  
**Enstitü Müdürü**

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

## ÖZ

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### BENZENİN BOR KATKILI ELMAS (BDD) ELEKTROT ÜZERİNDE ELEKTROOKSİDASYONU

#### İzzet KISACIK

#### ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman :Prof. Dr. Birgül YAZICI

Yıl: 2010, Sayfa: 105

Jüri :Prof. Dr. Birgül YAZICI

:Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

:Doç. Dr. Muzzafer ÖZCAN

Bu çalışma iki bölümde gerçekleştirilmiştir. 1.bölümde Almanya’da benzenin bor katkılı elmas (BDD) elektrot üzerinde elektrokimyasal davranışı döner disk elektrot kullanılarak araştırılmıştır. Farklı dönme ve tarama hızlarında gerçekleştirilen deneylerde atmosfere kapalı bir cam hücrede değişik derişimlerde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılmıştır. 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki BDD elektrotta 2,38 V’ da suyun ayrışması sonucu oluşan hidroksil radikallerine ait bir pik belirlenmiştir. Benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltilerinde BDD elektrotun farklı dönme hızlarında gerçekleştirilen deneylerde ise 2,4 V potansiyelde hidroksil radikali, benzen ile tepkimeye girip benzenin elektrooksidasyonu ile ilgili bir anodik limit akım piki görülmüştür. Bu anodik limit akım piklerini kullanarak Levich denkleminde elektrooksidasyonun ortalama 4-5 elektronlu olduğu bulunmuştur. Benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltilerin BDD elektrotta farklı taramalarda yapılan deneylerde yaklaşık 2,2 V’ da bir oksidasyon piki belirlenmiştir. Bu potansiyelde gözlenen oksidasyon pikinin tersinmez olarak benzenin elektrooksidasyonu ile ilgili olması olasıdır.

2.bölüm ise Türkiye’de yapılmıştır. Benzen içeren ( $3,2 \times 10^{-3}$  M) 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi atmosfere açık koşullarda zamana bağlı olarak BDD elektrotta 3 farklı potansiyelde (1,8 V; 2,2 V ve 2,8 V) elektroliz yapılmıştır. Bu potansiyellerde, zamanla ortamda kalan benzen miktarları UV-VIS spektrofotometresi ve Gaz Kromatografisi yöntemleriyle belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre benzen miktarının artan potansiyel ve zamanla azaldığı belirlenmiştir. En fazla azalma 2,8 V sabit potansiyelde gerçekleşmiştir. Gaz Kromatografisi sonuçlarıyla, UV-VIS spektrofotometresinde elde edilen sonuçların birbirine yakın değerde olduğu da belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** BDD elektrot, benzen, hidroksil radikali, elektrooksidasyon

## ABSTRACT

## MS THESIS

### ELECTROOXIDATION OF BENZENE ON BORON-DOPED DIAMOND (BDD) ELECTRODE

İzzet KISACIK

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor :Prof. Dr. Birgül YAZICI

Year: 2010, Pages: 105

Jury :Prof. Dr. Birgül YAZICI

:Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

:Assoc. Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN

This work was carried out in two parts. The first part was performed in Germany; electrochemical behavior of benzene on boron doped diamond (BDD) electrode was investigated using rotating disc electrode. In a sealed glass cell atmosphere, 1 M HClO<sub>4</sub> solution containing various concentrations of benzene was used in experiments conducted at different rotating and scan rates. As a result of water decomposition, a peak relating to hydroxyl radicals was determined at 2,38 V. BDD electrode in 1 M HClO<sub>4</sub> solution containing benzene was carried out at different rotating rates experiments; an anodic limit current peak was observed at 2,4 V where the hydroxyl radical and benzene reacted. This anodic limit current peaks in the Levich equation shows us that the electrooxidation of electron transfer is 4-5 electron per molecule. BDD electrode in 1 M HClO<sub>4</sub> solution containing benzene was carried out at different scan rates experiments; an oxidation peak was determined at roughly 2,2 V. The observed oxidation peak at this potential could be associated with the irreversible benzene electrochemical oxidation.

The second part was performed in Turkey. BDD electrode in 1 M HClO<sub>4</sub> solution containing  $3,2 \times 10^{-3}$  M benzene opened to the atmosphere; electrolysis experiments were done in three different potentials (1,8 V; 2,2 V and 2,8 V) depending on time. In these potentials, the rest amount of benzene with time in media was determined by using UV-Visible Spectrophotometer and Gas Chromatography methods. According to the data, the amount of benzene decreased by increasing the potential and time. The maximum decreasing occurred at 2,8 V potential. Gas Chromatography and UV-Visible Spectrophotometer results have also shown that the results are close to each other.

**Key Words:** BDD electrode, benzene, hydroxyl radical, electrooxidation

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında her türlü desteği, yardımı ve anlayışı gösteren, Almanya' nın Bonn şehrinde bulunan Rheinische Friedrichs-Wilhelms-Bonn Üniversitesine gitmemi ve tezin bir kısmını orada çalışmamı sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI' ya sonsuz teşekkür ederim.

Erasmus programı ile ilgili bana yardımcı olan Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Kimya Bölümü Erasmus Koordinatörü Sayın Doç. Dr. Tunç TÜKEN' e, Çukurova Üniversitesi ve Rheinische Friedrichs-Wilhelms-Bonn Üniversitesinin Dış İlişkiler çalışanlarına teşekkür ederim.

Bir dönem Bonn' da kendi laboratuvarlarında araştırma yapmamı kabul ettiği için ve ayrıca çalışmalarım süresince gösterdiği anlayış ve yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Helmut BALTRUSCHAT' a çok teşekkür ederim. Bir dönem boyunca sonuçlarımı benimle birlikte tartışan, yol gösteren ve hep yanımda olan Sayın Dr. Siegfried ERNST' e özellikle teşekkür ederim. Bonn' da bulunan diğer araştırma grubu üyelerine de gösterdikleri yakınlık ve sevgilerinden dolayı tek tek teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca gerek ders aşamasında gerekse Türkiye' deki tez çalışmam süresince bana hep destek ve yardımcı olan Sayın Arş. Gör. Başak DOĞRU MERT' e minnettarlığımı belirtirim. Gaz Kromatografisi analizlerinin yapılmasında bana yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Arif HESENOV' a ve Organik Kimya dalında Yüksek Lisansını tamamlayan Serkan KOLDAŞ' a, UV-VIS spektrofotometresinde gerekli yardımını esirgemeyen Fizikokimya dalında Yüksek Lisansını yapmakta olan Fatih AVCU' ya, bugüne kadar Yüksek Lisans, Lisans ve önceki bütün eğitimlerim boyunca bana bilgilerini ve tecrübelerini aktardıkları için tüm Hocalarıma ve laboratuvardaki diğer çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Eğitim ve öğretim hayatım boyunca bana maddi, manevi her konuda destek olan güvenlerini hiçbir zaman esirgemeyen anneme, babama ve ablama çok teşekkür ederim.

| <b>İÇİNDEKİLER</b>                                                                     | <b>SAYFA</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖZ.....                                                                                | I            |
| ABSTRACT .....                                                                         | II           |
| TEŞEKKÜR.....                                                                          | III          |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                       | IV           |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                                                 | VII          |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                   | X            |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                           | XVII         |
| 1. GİRİŞ.....                                                                          | 1            |
| 1.1. Su Kirliliği.....                                                                 | 2            |
| 1.2. Elektrokimyasal Tepkimeler.....                                                   | 4            |
| 1.2.1. Elektrot Yüzeyine Adsorpsiyon.....                                              | 4            |
| 1.2.2. Elektrokataliz.....                                                             | 5            |
| 1.2.3. Elektrotun Türü (Fermi Dinamiği).....                                           | 6            |
| 1.2.4. Ortam Bileşimi.....                                                             | 7            |
| 1.2.5. Sıcaklık.....                                                                   | 8            |
| 1.3. Elektrooksidasyon.....                                                            | 8            |
| 1.4. Bor Katkılı Elmas (BDD) Elektrot.....                                             | 9            |
| 1.4.1. Tarihçesi.....                                                                  | 9            |
| 1.4.2. Bor Katkılı Elmas Elektrotların Sentezi.....                                    | 11           |
| 1.5. Polikristal Kimyasal Buhar Biriktirme ile BDD İnce Filmlerin<br>Hazırlanması..... | 13           |
| 1.5.1. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme.....                                  | 13           |
| 1.5.1.1. Gaz Kaynakları.....                                                           | 14           |
| 1.5.1.2. Substratların Önışlemi.....                                                   | 15           |
| 1.5.2. Sıcak Filaman Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme.....                           | 15           |
| 1.6. Bor Katkılı Elmas (BDD) Elektrotların Özellikleri.....                            | 16           |
| 1.7. BDD Elektrot Yüzeyinin Elektrokimyası.....                                        | 17           |
| 1.7.1. Hidroksil Radikallerin Oluşumu.....                                             | 17           |
| 1.7.2. Hidroksil Radikallerinin Termodinamiği.....                                     | 18           |

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 1.8. Organik Bileşiklerin BDD Elektrot Üstünde Elektrooksidasyonu.. | 18 |
| 1.9. Döner Disk Elektrot.....                                       | 21 |
| 1.10. Levich Denklemi.....                                          | 22 |
| 1.11. Benzen.....                                                   | 22 |
| 1.12. Çalışmanın Amacı.....                                         | 24 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....                                           | 27 |
| 3. MATERYAL VE METOD.....                                           | 33 |
| 3.1. Materyal.....                                                  | 33 |
| 3.2. Metod.....                                                     | 34 |
| 3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması.....                      | 34 |
| 3.2.2. Elektrolit Ortamının Hazırlanması.....                       | 35 |
| 3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler.....                                | 35 |
| 3.2.4. Dönüşümlü Voltamogram Eğrilerin Elde Edilmesi.....           | 35 |
| 3.2.5. Elektrooksidasyon Deneyleri.....                             | 36 |
| 3.2.6. Benzen Ekstraksiyonu.....                                    | 37 |
| 3.2.7. Benzenin Gaz Kromatografisi ile Analizi.....                 | 37 |
| 3.2.8. Benzenin UV-VIS Spektrofotometresi ile Analizi.....          | 37 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....                                        | 39 |
| 4.1. BDD Elektrotunun Karakterizasyonu.....                         | 39 |
| 4.2. Dönüşümlü Voltamogram Eğrileri ile İlgili Bulgular.....        | 41 |
| 4.2.1. Dönme Hızına Bağlı Bulgular.....                             | 41 |
| 4.2.2. Tarama Hızına Bağlı Bulgular.....                            | 63 |
| 4.3. Elektrooksidasyon Deneyleri ile İlgili Bulgular.....           | 69 |
| 4.3.1. UV-VIS Spektrofotometre ile İlgili Bulgular.....             | 70 |
| 4.3.1.1. 1,8V' luk Sabit Potansiyelde.....                          | 70 |
| 4.3.1.2. 2,2V' luk Sabit Potansiyelde.....                          | 76 |
| 4.3.1.3. 2,8V' luk Sabit Potansiyelde.....                          | 80 |
| 4.3.2. Gaz Kromatografisi ile İlgili Bulgular.....                  | 87 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                        | 93 |

|                |     |
|----------------|-----|
| KAYNAKLAR..... | 101 |
| ÖZGEÇMİŞ.....  | 105 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

|               |                                                                                                                                                 |    |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1.1.  | Mikrodalga plazma kimyasal buhar biriktirme sistemi kullanarak elmas kaplama koşulları.....                                                     | 14 |
| Çizelge 4.1.  | $4,8 \times 10^{-5}$ M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısal dönme hızının karekökü ile anodik akım değerleri.....       | 42 |
| Çizelge 4.2.  | $4,8 \times 10^{-5}$ M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları.....               | 44 |
| Çizelge 4.3.  | $9,6 \times 10^{-5}$ M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısal dönme hızının karekökü ile anodik limit akım değerleri..... | 46 |
| Çizelge 4.4.  | $9,6 \times 10^{-5}$ M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları.....               | 47 |
| Çizelge 4.5.  | $2,3 \times 10^{-4}$ M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısal dönme hızının karekökü ile anodik limit akım değerleri..... | 49 |
| Çizelge 4.6.  | $2,3 \times 10^{-4}$ M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları.....               | 50 |
| Çizelge 4.7.  | $5 \times 10^{-4}$ M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısal dönme hızının karekökü ile anodik limit akım değerleri.....   | 52 |
| Çizelge 4.8.  | $5 \times 10^{-4}$ M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları.....                 | 53 |
| Çizelge 4.9.  | $8,8 \times 10^{-4}$ M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısal dönme hızının karekökü ile anodik limit akım değerleri..... | 55 |
| Çizelge 4.10. | $8,8 \times 10^{-4}$ M benzen için dönme hızlarına karşılık elde                                                                                |    |

|               |                                                                                                                                                                                            |    |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|               | edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları.....                                                                                                                           | 56 |
| Çizelge 4.11. | $2,4 \times 10^{-3}$ M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısal dönme hızının karekökü ile anodik limit akım değerleri.....                                            | 58 |
| Çizelge 4.12. | $2,4 \times 10^{-3}$ M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları.....                                                          | 59 |
| Çizelge 4.13. | Farklı derişimlerde her bir dönme hızı için elde edilen anodik limit akım değerleri.....                                                                                                   | 60 |
| Çizelge 4.14. | $2,3 \times 10^{-4}$ M; $5 \times 10^{-4}$ M ve $8,8 \times 10^{-4}$ M benzen derişimlerinin 100 mV/s tarama hızında BDD elektrotta 2,2 V potansiyelde elde edilen akım pik değerleri..... | 68 |
| Çizelge 4.15. | BDD elektrotta 1,8V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen absorbands, derişim ve % kalan miktarları.....                                      | 71 |
| Çizelge 4.16. | BDD elektrotta 1,8V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizle birlikte belirlenen akım değerleri.....                                                | 75 |
| Çizelge 4.17. | BDD elektrotta 2,2V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen absorbands, derişim ve % kalan miktarları.....                                      | 77 |
| Çizelge 4.18. | BDD elektrotta 2,2V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizle birlikte belirlenen akım değerleri.....                                                | 79 |
| Çizelge 4.19. | BDD elektrotta 2,8V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen absorbands, derişim ve % kalan miktarları.....                                      | 80 |
| Çizelge 4.20. | BDD elektrotta 2,8V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizle birlikte belirlenen akım değerleri.....                                                | 86 |

|                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 4.21. BDD elektrotta 2,8V sabit potansiyelde benzen içeren 1M<br>HClO <sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen kromatogramlarının<br>alan, % bozunma ve % kalan değerleri..... | 88 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

|             |                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1.  | Volkan Eğrisi (KARDAŞ, 1999).....                                                                                                                                                         | 7  |
| Şekil 1.2.  | 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde değişik elektrotlar için dönüşümlü voltametri grafiği (RAO ve ark., 2005).....                                                          | 9  |
| Şekil 1.3.  | Çeşitli redoks çiftleri için elmas elektrotun enerji bant diyagramının karşılaştırması (pH 4,5).....                                                                                      | 10 |
| Şekil 1.4.  | Elmas ile grafit örgü arasındaki farklılıklar (www.advoxi.com).....                                                                                                                       | 12 |
| Şekil 1.5.  | Katı ince levha BDD elektrotu.....                                                                                                                                                        | 12 |
| Şekil 1.6.  | Sıcak filaman destekli kimyasal buhar biriktirme yönteminin düzeneği (IVANDINI ve ark., 2005).....                                                                                        | 16 |
| Şekil 1.7.  | BDD ve Pt elektrotların dönüşümlü voltametrisi; 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; tarama hızı 50 mVs <sup>-1</sup> (KAPALKA, 2008).....                                                | 17 |
| Şekil 1.8.  | Organik bileşiklerin aktif [reaksiyon (1),(2),(3) ve (4)] ve aktif olmayan [reaksiyon (1),(5) ve (6)] anot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonunun şeması.....                            | 20 |
| Şekil 1.9.  | Döner disk elektrot.....                                                                                                                                                                  | 21 |
| Şekil 1.10. | Benzen halkası.....                                                                                                                                                                       | 23 |
| Şekil 3.1.  | Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği, (A) döner-disk elektrot; (B) referans elektrot; (C) karşı elektrot; (D) teflon kapak.....                                           | 36 |
| Şekil 3.2.  | Standart Kalibrasyon eğrisi.....                                                                                                                                                          | 38 |
| Şekil 4.1.  | BDD elektrotunun 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı: 100 mV/s, dönme hızı: 16 Hz.....                                        | 39 |
| Şekil 4.2.  | HClO <sub>4</sub> çözeltisi içerisinde suyun BDD elektrot üzerinde oksidasyonu için önerilen mekanizma (MİCHAUD, 2003)...                                                                 | 40 |
| Şekil 4.3.  | 4,8×10 <sup>-5</sup> M (3,75 ppm) benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, |    |

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|            | elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49, 64 Hz.....                                                                                                                                                                                                         | 41 |
| Şekil 4.4. | BDD elektrotunun $4,8 \times 10^{-5}$ M (3,75 ppm) benzen içeren 1M $\text{HClO}_4$ çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısai dönme hızlarına bağıli lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz, 49 Hz ve 64 Hz.....  | 43 |
| Şekil 4.5. | $9,6 \times 10^{-5}$ M (7,50 ppm) benzen içeren 1M $\text{HClO}_4$ çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49, 64 Hz.....                 | 45 |
| Şekil 4.6. | BDD elektrotunun $9,6 \times 10^{-5}$ M (7,50 ppm) benzen içeren 1M $\text{HClO}_4$ çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısai dönme hızlarına bağıli lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz, 49 Hz ve 64 Hz.....  | 46 |
| Şekil 4.7. | $2,3 \times 10^{-4}$ M (17,97 ppm) benzen içeren 1M $\text{HClO}_4$ çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49, 64 Hz.....                | 48 |
| Şekil 4.8. | BDD elektrotunun $2,3 \times 10^{-4}$ M (17,97 ppm) benzen içeren 1M $\text{HClO}_4$ çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısai dönme hızlarına bağıli lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz, 49 Hz ve 64 Hz..... | 49 |
| Şekil 4.9. | $5 \times 10^{-4}$ M (39,06 ppm) benzen içeren 1 M $\text{HClO}_4$ çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16,                                        |    |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|             | 25, 36, 49, 64 Hz.....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 51 |
| Şekil 4.10. | BDD elektrotunun $5 \times 10^{-4}$ M (39,09 ppm) benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısal dönme hızlarına bağlı lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz, 49 Hz ve 64 Hz.....   | 52 |
| Şekil 4.11. | $8,8 \times 10^{-4}$ M (68,74 ppm) benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49, 64 Hz.....               | 54 |
| Şekil 4.12. | BDD elektrotunun $8,8 \times 10^{-4}$ M (68,74 ppm) benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısal dönme hızlarına bağlı lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz, 49 Hz ve 64 Hz..... | 55 |
| Şekil 4.13. | $2,4 \times 10^{-3}$ M (187,46 ppm) benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49 Hz.....                  | 57 |
| Şekil 4.14. | BDD elektrotunun $2,4 \times 10^{-3}$ M (187,46 ppm) benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısal dönme hızlarına bağlı lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz ve 49 Hz.....       | 58 |
| Şekil 4.15. | Döner disk elektrotta 16 Hz dönme hızı için akım-derişim grafiği.....                                                                                                                                                                                                                        | 61 |
| Şekil 4.16. | Döner disk elektrotta 25 Hz dönme hızı için akım-derişim grafiği.....                                                                                                                                                                                                                        | 61 |
| Şekil 4.17. | Döner disk elektrotta 36 Hz dönme hızı için akım-derişim                                                                                                                                                                                                                                     |    |

|             |                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|             | grafığı.....                                                                                                                                                                                                                                              | 62 |
| Şekil 4.18. | Döner disk elektrotta 49 Hz dönme hızı için akım-derişim grafığı.....                                                                                                                                                                                     | 62 |
| Şekil 4.19. | Döner disk elektrotta 64 Hz dönme hızı için akım-derişim grafığı.....                                                                                                                                                                                     | 63 |
| Şekil 4.20. | $2,3 \times 10^{-4}$ M (17,97 ppm) benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mV/s.. | 64 |
| Şekil 4.21. | $5 \times 10^{-4}$ M (39,06 ppm) benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mV/s..   | 65 |
| Şekil 4.22. | $8,8 \times 10^{-4}$ M (68,74 ppm) benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mV/s.. | 66 |
| Şekil 4.23. | Üç farklı derişimde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması, tarama hızı 100 mV/s, (a) $2,3 \times 10^{-4}$ M ; (b) $5 \times 10^{-4}$ M ve (c) $8,8 \times 10^{-4}$ M.....    | 67 |
| Şekil 4.24. | 100 mV/s tarama hızında BDD elektrotta 2,2 V potansiyelde elde edilen akım ile derişim arasındaki ilişki.....                                                                                                                                             | 68 |
| Şekil 4.25. | Benzenin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, (A) 1M HClO <sub>4</sub> ; (B) $3,2 \times 10^{-3}$ M (250 ppm) benzen içeren 1 M HClO <sub>4</sub> çözeltisi, v= 100 mV/s.....                                | 69 |
| Şekil 4.26. | BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen derişim miktarları.....                                                                                                                           | 72 |
| Şekil 4.27. | BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizle birlikte değişik sürelerdeki                                                                                                                         |    |

|             |                                                                                                                                                                                                            |    |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|             | UV-VIS spektrumları, (A) 0 dk; (B) 15 dk; (C) 30 dk; (D) 60dk.....                                                                                                                                         | 73 |
| Şekil 4.28. | BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0 dk; (B) 15 dk.....                                          | 74 |
| Şekil 4.29. | BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0 dk; (B) 30 dk.....                                          | 74 |
| Şekil 4.30. | BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0 dk; (B) 60 dk.....                                          | 75 |
| Şekil 4.31. | Benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisi değişik sürelerde (0dk; 15dk; 30dk ve 60dk) BDD elektrotta 1,8V sabit potansiyelde elektroliz sonrası akım değişimleri.....                                   | 76 |
| Şekil 4.32. | BDD elektrotta 2,2 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen derişim miktarları.....                                                                            | 78 |
| Şekil 4.33. | Benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisi değişik sürelerde (0dk; 15dk; 30dk ve 60dk) BDD elektrotta 2,2V sabit potansiyelde elektroliz sonrası akım değişimleri.....                                   | 79 |
| Şekil 4.34. | BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen derişim miktarları.....                                                                            | 81 |
| Şekil 4.35. | BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin değişik sürelerdeki UV-VIS spektrumları, (A) 0 dk; (B) 7,5 dk; (C) 15 dk; (D) 22,5 dk; (E) 30 dk ve (F) 60 dk..... | 82 |
| Şekil 4.36. | BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0 dk; (B) 7,5 dk.....                                         | 83 |
| Şekil 4.37. | BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0 dk; (B) 15 dk.....                                          | 84 |

|             |                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.38. | BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0 dk; (B) 22,5 dk.....                                                             | 84 |
| Şekil 4.39. | BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0 dk; (B) 30 dk.....                                                               | 85 |
| Şekil 4.40. | BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0 dk; (B) 60 dk.....                                                               | 85 |
| Şekil 4.41. | Benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisi değişik sürelerde (0 dk; 7,5 dk; 15 dk; 22,5 dk; 30 dk ve 60 dk) BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde elektroliz sonrası akım değişimleri.....                                  | 87 |
| Şekil 4.42. | BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin gaz kromatografisindeki kalan benzen miktarlarının yüzdelерinin zamanla (0 dk; 7,5 dk; 15 dk; 22,5 dk; 30 dk ve 60 dk) değişimleri..... | 89 |
| Şekil 4.43  | Benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrotta elektroliz öncesi GC kromatogramı.....                                                                                                                           | 90 |
| Şekil 4.44. | Benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde 7,5 dk süredeki elektroliz sonrası GC kromatogramı.....                                                                                 | 90 |
| Şekil 4.45. | Benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde 15 dk süredeki elektroliz sonrası GC kromatogramı.....                                                                                  | 91 |
| Şekil 4.46. | Benzen içeren 1M HClO <sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde 30 dk süredeki elektroliz sonrası GC kromatogramı.....                                                                                  | 91 |
| Şekil 5.1.  | Asidik çözeltide benzenin BDD elektrot üstünde oksidasyonunun şematik mekanizması (OLIVEİRA, 2007)...                                                                                                                           | 95 |
| Şekil 5.2.  | UV-VIS ve Gaz kromatografisindeki kalan benzen miktarlarının yüzdelерinin zamanla (0 dk; 7,5 dk; 15 dk; 22,5                                                                                                                    |    |

|            |                                                             |    |
|------------|-------------------------------------------------------------|----|
|            | dk; 30 dk ve 60 dk) değişimleri.....                        | 98 |
| Şekil 5.3. | Benzen içeren ortamda BDD elektrotla oluşan tepkimeler..... | 99 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                                              |                                                       |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| BDD                                          | : Bor katkılı elmas                                   |
| $E^{\circ}$ (V)                              | : Termodinamik standart potansiyeli                   |
| $\Delta G_r^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | : Standart Gibbs serbest enerjisi                     |
| F (96485 C mol <sup>-1</sup> )               | : Faraday sabiti                                      |
| $I_L$ (A)                                    | : Limit akım                                          |
| A (cm <sup>2</sup> )                         | : Elektrot alanı                                      |
| $D_o$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )     | : Difüzyon katsayısı                                  |
| $\omega$ (s <sup>-1/2</sup> )                | : Açısal dönme hızı                                   |
| $\nu$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )     | : Kinematik viskozite                                 |
| C (mol L <sup>-1</sup> )                     | : Derişim                                             |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                | : Benzen                                              |
| UV-VIS                                       | : Ultraviyole görünür spektrofotometrisi              |
| GC                                           | : Gaz Kromatografisi                                  |
| HPLC                                         | : Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi                |
| HClO <sub>4</sub>                            | : Perklorik asit                                      |
| ppm                                          | : Toplam madde miktarının milyonda 1 birimlik maddesi |

## 1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ile birlikte endüstriyel taleplerin gerçekleştirilmesi, sürdürülebilir gelişmenin sağlanması için çevrenin korunması ve gelecek nesillere aktarılması önemli bir konudur. Kentleşme ve teknolojiye hızlı gelişmelere bağlı olarak endüstriyel, tarımsal ve diğer atık sular en yakın alıcı ortamlara verilmektedir. Genel olarak bu ortamlar en yakında bulunan deniz, göl, ırmaklar gibi ortamlar olup, burada yaşayan organizmalar ve diğer canlı türleri için çok önemli sonuçlar görülmektedir. Bu açıdan atık su kontrolü ve çevreye etkileri oldukça önemlidir. Atık sularda bulunan toksik organik kirleticiler, suda çözünmüş olarak bulunan oksijenin azalmasına sebep olmakta, bu azalma sudaki ve karadaki yaşam döngüsünü önemli ölçüde etkilemektedir. Endüstriyel atık sular, çevreye verilmeden önce belirli yöntemler kullanılarak arıtılması gerekmektedir. Bu yöntemlerden bazıları, biyolojik oksidasyon, adsorpsiyon, flotasyon, kimyasal koagülasyon, UV fotoparçalama ve elektrokimyasal işlemlerdir. Bu arıtım yöntemlerinden biri de elektrokimyasal yöntem olup, gaz, sıvı ve katıların bulunduğu ortamlara kolaylıkla uygulanabilmekte ve endüstriyel işlemlerde kirlilik problemlerinin giderilmesi için yeni ufuklar açmaktadır. Bu yöntemin avantajları; ana reaktifin elektron olması, elektrokimyasal işlem sonucunda yeni ürünlerin geliştirilmesi veya mevcut atıkların daha az zararlı hale getirilmesini sağlayarak ekolojik dengeyi bozmamasıdır.

Su kirliliği, çevre kirliliğinin önemli bir boyutunu oluşturmaktadır. Su, hava ve toprakta çevre kirliliği biyolojik ve kimyasal etkenler tarafından oluşturulur. Konutlar, sanayi-endüstri kuruluşları, enerji santralleri, tarım ve hayvancılık uygulamaları sonucu açığa çıkan ve içinde sağlığa zararlı biyolojik ve kimyasal maddeleri barındıran sular ATIK SU olarak tanımlanır. Atık sular yeraltı suları, akarsu, göl ve denizlerde oluşan çevre kirliliğinin en önemli kaynağıdır. Atık sularda kirlenmeyi oluşturan ve buna bağlı olarak çevre kirliliğine neden olan etmenler; organik maddeler (proteinler, karbonhidratlar, yağ ve gres, fenoller, pestisidler, klorlu bileşikler vb.), ağır metal bileşikler (antimon, arsenik, bor, bakır, baryum, çinko, kurşun, nikel krom, kalay, kobalt, gümüş, magnezyum vb.), siyanür, poliklorobifenil (PCB), polibrobifenil (PBB), aromatik ve alifatik hidrokarbonlar,

parçalanmaya dirençli deterjanlar olarak özetlenebilir. Bu kirlenme yalnızca su kaynakları ile sınırlı kalmayıp besin zincirine girerek gıda kirlenmesine de neden olmaktadır. Bu kirleticileri içeren atık suların kullanım amacına göre, su standartlarına uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirletici içeriğinin istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir.

Organik maddeler, elektrooksidasyon işlemiyle ortamdan uzaklaştırılabilir veya bir başka organik maddeye dönüşebilmektedir. Organik moleküllerin, elektrooksidasyonda elektrot metalinin katalitik etkisi önemlidir. Elektrooksidasyon işleminde, organik moleküller elektrot yüzeyine adsorblanır ve elektron transferinin gerçekleşmesi ile başka ürünlere dönüşebilmektedir. Ürünler son basamak olan CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O olabileceği gibi ara kademelerde oluşan değişik ürünler ya da radikaller de olabilir. Bu durumda oluşan ara ürünler elektrooksidasyonu sürdürebilir ya da kararlı ürünlerin oluşmasıyla sonlanabilir.

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

### 1.1. Su Kirliliği

Günümüzde su, insan yaşamında en önemli girdidir. Hiçbir canlı susuz yaşayamaz ve yaşamını sürdüremez. Bu kadar önemli olan bu girdi, nasıl kirlenir ve bu kirlenmeyi diğer canlılar nasıl oluşturmaktadır?

Yeryüzündeki sular, güneşin sağladığı enerji ile sürekli bir döngü içinde bulunur. İnsanlar, ihtiyaçları için, suyu bu döngüden alır ve kullandıktan sonra tekrar aynı döngüye iade ederler. Bu süreç sırasında suya karışan maddeler, suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirerek “su kirliliği” olarak adlandırılan durum ortaya çıkmaktadır. Su kirliliği olarak adlandırılan bu özellik değişimleri, aynı zamanda sularda yaşayan çeşitli canlı varlıkları da etkilemektedir. Böylece su

kirlenmesi suya bağlı eko sistemlerin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları kendi kendini temizleme kapasitesinin azalmasına veya yok olmasına yol açabilir. Su kirliliği antropojin etkiler sonucunda ortaya çıkan, kullanımı kısıtlayan veya engelleyen ve ekonomik dengeleri bozan kalite değişimleridir. Su kirliliğinin bir başka tanımı ise; su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su ürünlerinde, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde ve enerji atıklarının boşaltılmasını ifade etmektedir. Denizlerden buharlaşan sular yukarıda yoğunlaşıp yağmur halinde aşağıya düşünce pek çok pislikleri ve suda eriyen maddeleri beraberce nehirlerle ve özellikle denizlere doğru sürüklerler. Bu şekilde pislikler ve kirleticiler durmadan havadan ve topraktan sulara geçerler. Karalardan sökülebilen ve sular tarafından sürüklenen taş ve topraklarda bu kirleticiler maddeler gibi denizlere ulaştınca bir daha eski yerlerine gidemezler. Kısacası karalardan ve atmosferden ister suda çözülmüş olsun, ister çözünmemiş olsun suya sürüklenen maddeler ve bir daha eski yerlerine gidemezler. Erozyon sonucunda her yıl milyonlarca ton kıymetli toprak karalardan sulara ve dolayısı ile denizlere geçmektedir. Bir bakıma bu da önemli bir çevre sorunudur.

Dünyamızın verimliliği bu yüzden gittikçe azalmaktadır. Sulara ve denizlere geçen maddeler okside edilebilir cinsten iseler (mesela organik maddeler) sudaki erimiş oksijeni yakacaklarından sudaki hayat koşullarını zorlaştırırlar. Genellikle organik maddeler oksijenle tahrip edilip zamanla parçalanırlar ve hüviyetlerini kaybedip zararsız hale gelirler. Su Kirliliği, temel olarak şu üç soruna neden olur:

- Kirlilik nedeniyle sudaki oksijen miktarı ve suda yaşayan canlılar azalır.
- Kirlenen sular, insanlarda sağlık sorunlarına yol açar. Örneğin, böcek öldürücü tarım ilaçlarında bulunan organofosfatlar ya da benzen gibi petrol türevi kimyasal maddeler kansere; kurşun benzeri ağır metaller ise sinir sistemlerinde bozukluklara neden olur.
- Rengi kötüleşen, kokan ya da zehirli bileşikler içeren suyun niteliği zayıflar.

## 1.2. Elektrokimyasal Tepkimeler

Elektrokimyasal tepkimeler elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen tepkimelerdir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrooksidasyon ve katotta gerçekleşen olaylara ise elektroredüksiyon adı verilmektedir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi çözelti-metal ara yüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal tepkimeye girmesi, elektrot metalinin özelliği, ortam koşulları, sıcaklık vb. etkenlere bağlı olmaktadır. Elektrokimyasal tepkimelerin ara yüzeyinde gerçekleşen olaylarda metal, elektrot ve elektrolitin özellikleri ile uygulanan potansiyel, elektrokimyasal tepkimenin gidişini etkileyen etkenler önemlidir. Bu etkenler şu şekilde sıralanabilir;

1. Elektrot Yüzeyine Adsorpsiyon
2. Elektrokataliz
3. Elektrot Potansiyeli
4. Elektrodun Türü
5. Ortamın pH'sı
6. Sıcaklık vb.

### 1.2.1. Elektrot Yüzeyine Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, katı ya da sıvıların sınır yüzeyinde değmekte oldukları gazları veya çözünmüş maddeleri tutması olayına denir. Elektrot ile elektrolit arasındaki ara yüzeyde elektrostatik etkileşimler sonucunda madde birikmesi olur. Genellikle bu birikimler kimyasal adsorbsiyonla sonuçlanır. Adsorbe olan maddelerin miktarı genellikle yüzey kaplanma kesri ( $\theta$ ) ile ifade edilir. Organik maddelerin elektrokimyasal oksidasyonlarında, elektrot yüzeyine adsorbsiyonu belirlemek önemli bir basamaktır. Organik molekülün (OM) adsorbsiyonu için şematik bir eşitlik şu şekilde yazılabilir;



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

Adsorpsiyonu belirleyen kuvvetler;

1- Elektrot-İyon

2- Elektrot-Su

3- İyon-Su

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

### 1.2.2. Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizör tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan kazanılabilir. Çoğu zaman katalizörün fiziksel hali değişse bile kimyasal yapısında hiç bir değişiklik olmaz. Elektrokimyasal tepkimelerde bu rolü elektrot üstlenir. Elektrot çözünmeye uğramıyor ya da üzerinde bir birikme olmuyor ise tepkime sonunda elektrotta bir değişme söz konusu değildir. Böylece bir elektrot, yük transfer reaksiyonlarında katalizördür, buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir.

Sabit bir aşırı gerilim ( $\eta$ ) değerinde bir reaksiyon bir elektrot üzerinde diğer bir elektroda kıyasla daha hızlı gerçekleşiyorsa bu elektrot diğerine kıyasla daha elektrokatalitiktir. Elektrokatalizörde önemli olan bir parametre ise elektrotun reaksiyona açık gerçek yüzeyidir. Bir elektrokatalizörün etkinliğini arttırmanın en pratik yolu, onun yüzey alanını arttırarak düşük aşırı gerilimlerdeki reaksiyon hızını yükseltmektir. Kısaca görünür  $i$  değeri elektrokatalitik etkinliği anlamak açısından

büyük önem taşır; ancak elektrokatalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak kavramak için gerçek  $i$  değerinin bilinmesi gerekir; fakat fiziksel alanı ölçmek kolay değildir. Aşırı gerilim oluşan elektrokimyasal reaksiyonların cinsine de bağlıdır.

Elektrooksidasyon sırasında aşırı gerilimleri düşük olan elektrot/elektrolit ara yüzeyinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademede gerçekleşir:

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

Bu 5 basamakta gerçekleşen olaylardan ötürü elektrotu oluşturan maddenin türünün elektrot reaksiyonlarında önemi büyüktür. Kullanılacak olan elektrokatalizörün seçiminde dikkat edilecek önemli etkenler vardır. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz;

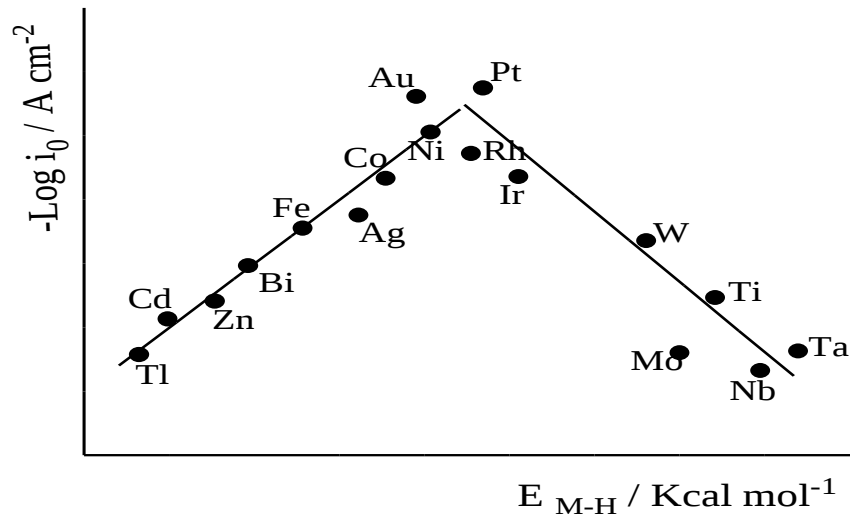
- Elektriksel alanın etkisi
- Düşük sıcaklıklarda reaktivite
- Elektrokatalizörün aktifliği
- Gözenekli elektrot kullanımı
- Fermi enerjisi

### 1.2.3. Elektrotun Türü (Fermi Dinamiği)

Elektrokimyasal tepkimede elektrot metali önemli bir yer almaktadır. Metallerin elektrokatalitik özellikleri genel olarak fermi dinamiği ile belirlenebilmektedir. Metallerin volkan eğrisi yardımıyla katalitik etkileri

gösterebilecek özellikleri hakkında genel bir bilgi edinilebilir. Fermi enerjisi  $E_f$ , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği kinetik enerjileridir. Metallerdeki hareketli elektronların enerjisi fermi enerjisi olarak ifade edilir.

Elektrot metallerin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile tespit edilebilmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir. Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen yük değişimi akım yoğunlukları ( $2H^+_{(aq)} + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$ ) M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 1.1’de Volkan eğrisi olarak isimlendirilen şekilde gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Volkan Eğrisi (KARDAŞ, 1999)

Şekil 1.1’ de M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişim akım yoğunluğu ( $i_0$ ) önce artmakta sonra ise azalmaktadır. Grafik üzerinde en yüksek yük değişim akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh vb. metallerdir. Bu metallerin elektrokataliz özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.

#### 1.2.4. Ortam Bileşimi

Bir elektrokimyasal sistemde ortam önemli bir parametredir. Ortam bileşenlerinin, iletkenliği sağlaması ve direncinin düşük olması istenir. Çözelti

direncini düşürerek akım yüksek tutulabilir. İletkenliği arttırıcı bileşenler ortama ilave edilebilmektedir.

### 1.2.5. Sıcaklık

Sıcaklığın arttırılması ile elektrokimyasal sistemde aşırı gerilim azalır. Eğer reaksiyon çok negatif potansiyelde gerçekleşiyorsa sıcaklığın artışı verimi azaltır. Sıcaklığın artması elektrooksidasyonda da aşırı gerilimi azaltır ve anota hareket artar.

## 1.3. Elektrooksidasyon

Elektrokimyasal bir sistemde anotta elektron verilerek (yükseltgenme) gerçekleşen olaya elektrooksidasyon denir. Anotta gerçekleşen bu olay sonucunda birçok yükseltgenme ürünleri oluşabilmektedir. Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar ( $O_2$  ve  $H_2$ ) ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya  $CO_2$  ve  $H_2O$  gibi son ürünlere dönüştürülmektedir.

Elektrooksidasyon işleminde aktif rolü oynayan elektrot anottur. Bundan dolayı bu işlemde etkili olan parametrelerin başında anotun katalitik aktivitesi gelir. Akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı da önemlidir. Ayrıca anotta atık suda bulunan klorür iyonları kloro dönüşebilir veya organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlar da oluşabilir.



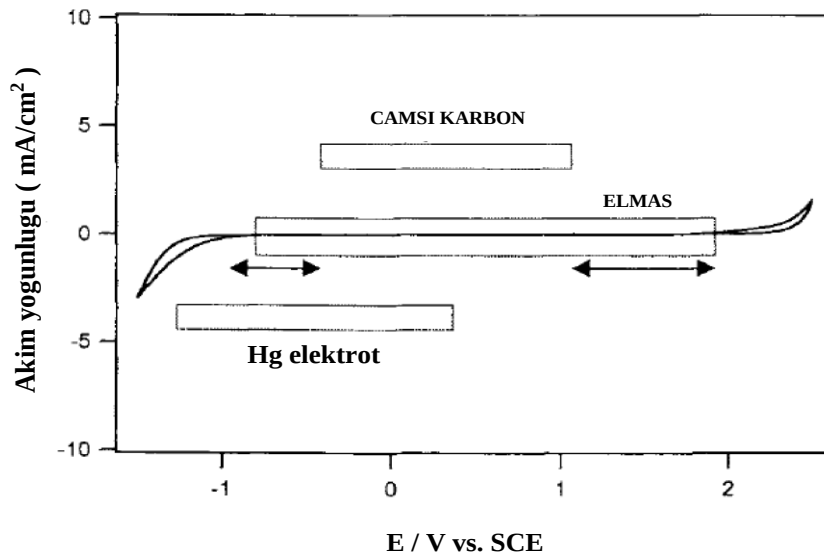
Klor, güçlü oksidant yapısı nedeniyle bazı organik bileşikleri oksitleyebilir. Yapılan çalışmalarda atık su tipine bağlı olarak farklılık gösterse dahi elektrooksidasyon işleminde ortalama % 90 oranında KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı)

giderimi elde edilebilmektedir. Elektrokimyasal arıtımda anot bölgesinde oluşan reaksiyonların katot bölgesine oranla daha baskın geliştiği arıtım tipi bu nedenle elektrooksidasyon olarak ifade edilebilir (İLHAN ve ark., 2007).

#### 1.4. Bor Katkılı Elmas (BDD) Elektrot

##### 1.4.1. Tarihçesi

İletken bor katkılı elmas (BDD) elektrotlar yüksek derecede kararlı, düşük akım ve geniş bir potansiyel aralığında çalışmayı sağlayan, karbon elektrotlara göre yeni bir alternatiftir (Şekil 1.2).



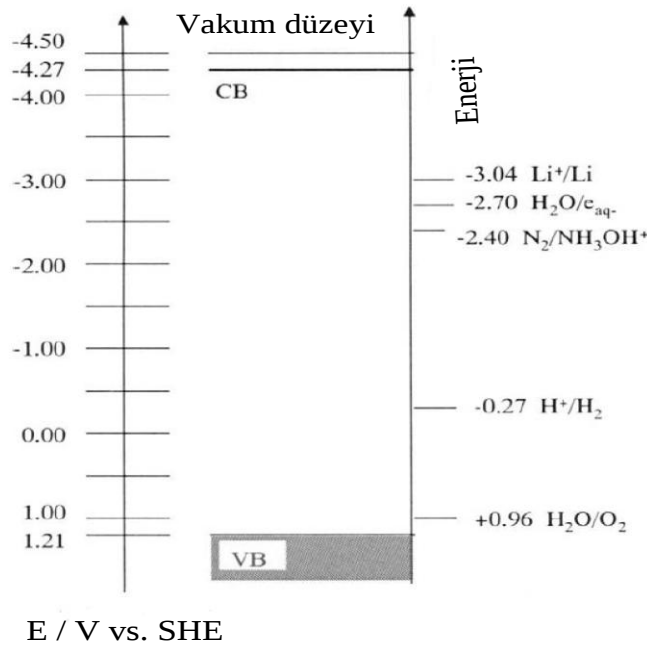
Şekil 1.2. 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde değişik elektrotlar için dönüşümlü voltametri grafiği (RAO ve ark., 2005)

Şekil 1.2’de görüldüğü gibi cıva (Hg) ve camsi karbon elektrotların potansiyel aralığı elmas elektrota göre oldukça dar bir potansiyel aralığıdır.

Camsı karbon, karbon fiber, karbon kumaş, karbon nanotüpler, çeşitli formlardaki düzensiz karbon ve grafit gibi karbon elektrotlar, düşük maliyetli, basit hazırlama yöntemleri, geniş yüzey alanı elde etme imkanı olmasına rağmen dar bir potansiyel

aralığına sahip olduğundan elektrokimyada geniş bir kullanım alanına sahip olamamaktadır. Atık suların elektrokimyasal arıtımı için ise, kullanılacak elektrotların geniş potansiyel aralığında olması istenmektedir. Bu nedenle; karbon elektrotlar bu uygulamalar için iyi bir tercih değildir.

1987 yılında, Rus bilim adamı Pleskov, fotoelektrokimya için yarı iletken elmas elektrotlar kullandı. Çalışması fotoelektrokimyacılar tarafından ilgi ile karşılandı; çünkü yarı iletken elmas bandın iletimi vakum düzeyine yakındır. Elmas elektrotlar, negatif potansiyel gerektiren fotoelektrokimyasal indirgenme reaksiyonlarını yürütür (örneğin elektrometaller birikimi). Patel ve arkadaşları 1990' lı yıllarda elmas fotoelektrokimyası çalıştılar ve daha sonra Ar-iyon lazer (193nm) ile bant aralığı boyunca bir uyarma olduğunu ispat ettiler (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Çeşitli redoks çiftleri için elmas elektrotun enerji bant diyagramının karşılaştırması (pH 4,5)

1993 yılında, Tenne, nitratın amonyağa elektriksel olarak indirgenmesinde elmas elektrotun özelliklerini, ayrıca 1993 yılında Ramesham ve Swain analitik uygulamaları için elmas elektrotun uygunluğunu ve Ramesham ile Loo atık suyun

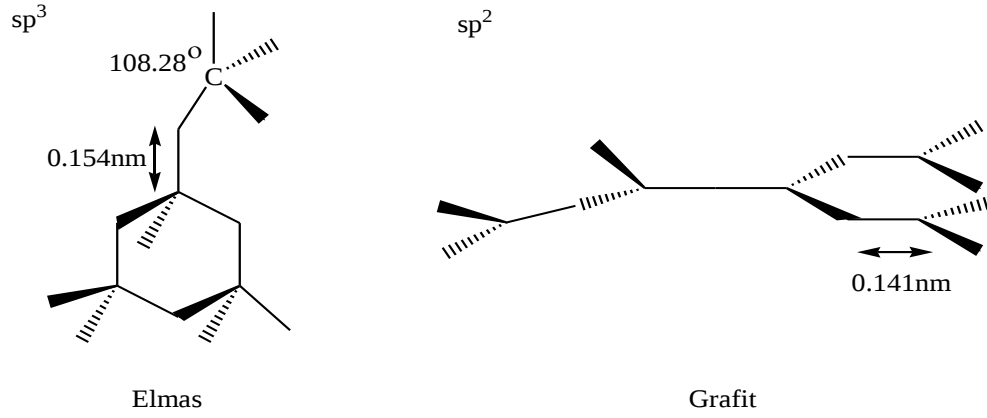
elektrokimyasal arıtımında kararlı anotlar için elmas elektrotun avantajlarını belirtmişlerdir. Daha sonra Martin ve arkadaşları yüksek kalitede BDD elektrotların oldukça geniş potansiyel aralığına sahip olduğunu göstermişlerdir.

#### 1.4.2. Bor Katkılı Elmas Elektrotların Sentezi

Organik ve inorganik bileşiklerin oksidasyonu için elektrokimyasal özelliklere sahip elektrotlardır. Bu elektrotlar bozulmaya karşı dayanıklıdır. BDD elektrotlar gerekli elektriksel iletkenliği sağlar ve anodik oksidasyonu için atık su arıtımı, su dezenfeksiyonu ve sterilizasyonu için uygundur. Doğada pasif olup organik kirleticiler ile etkileşime girmez ya da kirleticilerin oksidasyonunu katalizlemezler. BDD elektrotları geniş bir aralıkta oksitleyici türler ve özellikle hidroksil radikalleri üretirler. BDD elektrotların temel avantajı sulu elektrolit içerisinde organik bileşiklerin oksidasyonuna izin veren geniş elektrokimyasal potansiyel aralığıdır. Yüksek elektrot potansiyellerinde hidroksil radikalleri üretilmekte ve bu radikaller güçlü oksitleyici türler olarak bilinip şu şekilde anot olarak oluşturulmaktadır:

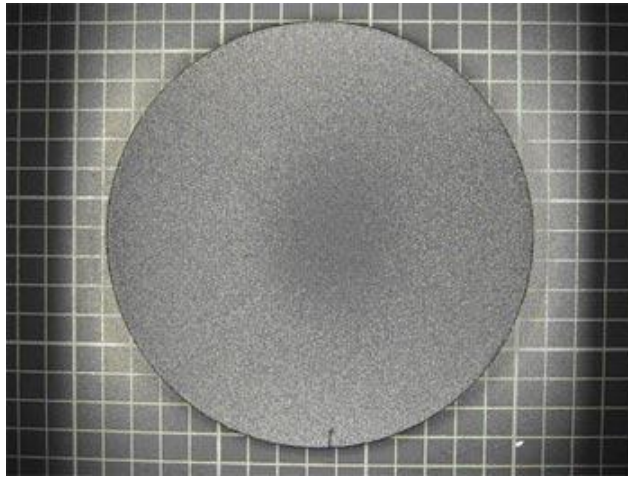


BDD elektrotları yüksek sıcaklıkta kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle oluşturulmuş polikristal elmastan yapılmıştır. Kimyasal buhar biriktirme, bir yüzey üzerine gaz fazından oluşan malzemeler için kullanılan bir tekniktir. Tetrahedral elmas örgü kristal yapısının oluşturulması için her C atomu komşusuna  $\text{sp}^3$  şeklinde kovalent bağlanmıştır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Elmas ile grafit örgü arasındaki farklılıklar (www.advoxi.com)

BDD elektrotları katı ince levhalar şeklinde ya da silikon, tungsten, niyobyum ve tantal içerebilen uygun substratlar üzerine kaplanmış olarak kullanılabilir. Bir katı ince levha BDD elektrot örneği Şekil 1.5’ de gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Katı ince levha BDD elektrotu

### 1.5. Polikristal Kimyasal Buhar Biriktirme ile BDD İnce Filmlerin Hazırlanması

Düşük basınçlı kimyasal buhar biriktirme yöntemi gibi sentez yöntemleri, elmas filmlerin hazırlanmasında ilgi çekici hale gelmesinden dolayı filmlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Son derece etkili yöntemler, polikristalli elmas filmlerin ekonomik olarak büyümesi için geliştirilmiştir. Üstelik bu yöntemler elmas içerisine bor katkısı gibi birleşimlere izin verir ve bu katkı sonucu oluşan yapılar p-tipi yarı iletken yapı şeklini almaktadırlar. Elmas içerisine yüksek derişimde bor katkılanması sonucu iletkenlik artırılabilir. BDD filmlerin gelişimi için genellikle küçük miktarda diboran, trimetilbor ya da gaz fazındaki organik boratlar gibi bor katkılama araçları eklenmektedir.

Genel olarak kimyasal buhar biriktirme teknikleri 3 grupta tanımlanabilir; plazma destekli kimyasal buhar biriktirme, sıcak filaman destekli kimyasal buhar biriktirme ve bunların kombinasyonu şeklinde bulunan yanma alevleri. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirmenin ana avantajı basit bir işlemle kolayca yüksek kalitede elmaslar elde edilmesidir; ancak plazma alanının mikrodalga radyasyonu dalga boyu ile sınırlı olduğu için geniş bir alanda birikim elde etmek zordur. Endüstriyel atık suların elektrokimyasal arıtımı için gerekli geniş alan filmlerin birikimi, sıcak filaman kimyasal buhar biriktirme yöntemini kullanarak hazırlamak daha uygundur.

#### 1.5.1. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme

Bu teknik karbon içerikli türlerin düşük derişimde hidrojen ile karışımını kapsar. Plazmanın görevi atomik hidrojen ve elmas gelişimi için uygun karbon öncüleri üretmektir.

Plazma destekli biriktirmenin iki tür prosesi vardır. Bunlar plazmanın toplu olarak homojen süreci ile plazma yüzey sınırında heterojen süreçtir. Prosesler, hidrojen kaynağının ayrışımı ve ara ürünlerin oluşumunda başlar. Plazma, atomların ya da moleküllerin önemli sayıda elektromanyetik alan tarafından iyonize olduğunda

veya elektriksel olarak yüklendiğinde var olur. Plazma destekli kimyasal buhar biriktirme için çalışma koşulları Çizelge 1.1’ de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Mikrodalga plazma kimyasal buhar biriktirme sistemi kullanarak elmas kaplama koşulları

|                           |                      |
|---------------------------|----------------------|
| <b>Substrat</b>           | n-Si (111)           |
| <b>Karbon Kaynağı</b>     | Aseton/Metanol (9:1) |
| <b>Bor Kaynağı</b>        | Bor trioksit         |
| <b>Uyarma Kaynağı</b>     | Plazma               |
| <b>Substrat Sıcaklığı</b> | Ca. 900-1000 °C      |
| <b>Toplam Basınç</b>      | 115 Torr             |
| <b>C/H oranı</b>          | 0.03                 |
| <b>Zaman Depolaması</b>   | 8 saat               |
| <b>Film Kalınlığı</b>     | 40-50 µm             |
| <b>Örnek Boyutu</b>       | 35 × 35 mm           |

#### 1.5.1.1. Gaz Kaynakları

Elmas için kimyasal buhar biriktirme prosesi, sıcaklık ve basınç şartları altında karbonun kararlı formu olan grafit için kullanılmasına rağmen kinetik faktörler elmasın üretimine izin verir.



Genelde metan karbon kaynağı ve diboran da bor kaynağı olarak kullanılır. Metan yerine başka hidrokarbon gazları da kullanılabilir. Bugünkü çalışmalarda, aseton ve metanol karışımı (9:1) karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Diboran kullanmak avantajlıdır; çünkü bor/karbon oranı ilgili kütle akış oranları kontrol edilerek

değiştirilebilir. Bu sistemin patlayıcı reaktif doğası özel bir güvenlik gerektirir (oksijen varlığı). Bu yüzden diboran yerine  $B_2O_3$  bileşiğini kullanmak daha güvenlidir. Aseton içerisinde  $B_2O_3$ ' ün çözünürlüğü çok düşük olduğu için burada metanol karbon kaynağı olarak kullanılır. Çözeltide çözündüğünde  $B_2O_3$  bileşiği metanol ile reaksiyona girip bor ester formu oluşturur.



Bu bor esteri yüksek buhar basıncına sahiptir. Daha verimli asetone ve  $B_2O_3$  üretmek için hidrojen gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

#### 1.5.1.2. Substratların Önışlemi

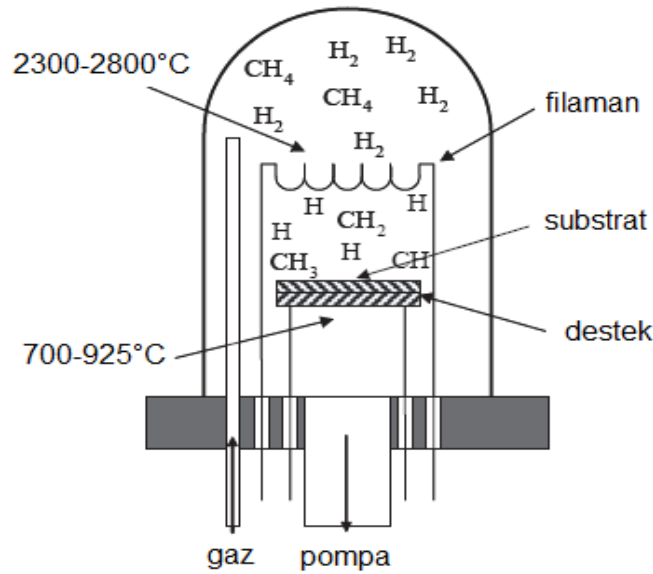
Elmasın gelişimi için birçok substrat kullanılmaktadır. Elmas kristal ile substrat arasındaki ara yüzeyde karbür oluşturan karakteristik substratlar mevcuttur. Si, Mo, W, Ti, Nb elmas filmlerin gelişimi için yaygın olarak kullanılan substratlardır. Si ise en çok kullanılan substrattır; çünkü elmas yapısına benzer bir yapıya sahiptir. Elmas ile silikonun örgü yapılarının uyuşmamasından dolayı elmas gelişiminin daha verimli olması için substratların önışlemi gerekmektedir.

#### 1.5.2. Sıcak Filaman Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme

Sıcak filaman destekli kimyasal buhar biriktirme, düşük masraflarından ve cihazın kolaylığından dolayı ilgi çekici hale gelmiştir. Sıcak filaman destekli kimyasal buhar biriktirme yönteminde, genelde 2000 °C sıcaklığın üzerinde ısınan tungsten filamanı 600-1000 °C' de ısınan substratın üzerinde yer alır. Elmas elektrotlar çoğunlukla Si veya Nb substratları üzerine kaplanır ve bu diskler 100 mm eninde ve 1 mm kalınlıktadırlar.

Substratlar üzerine kaplanan bu elmas elektrotlar metan ile diboran ya da trimetilbor gazlarıyla sıcak filaman destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemini kullanarak hazırlanmaktadırlar. Tipik bir filaman sıcaklığı 2300-2800 °C arasındadır.

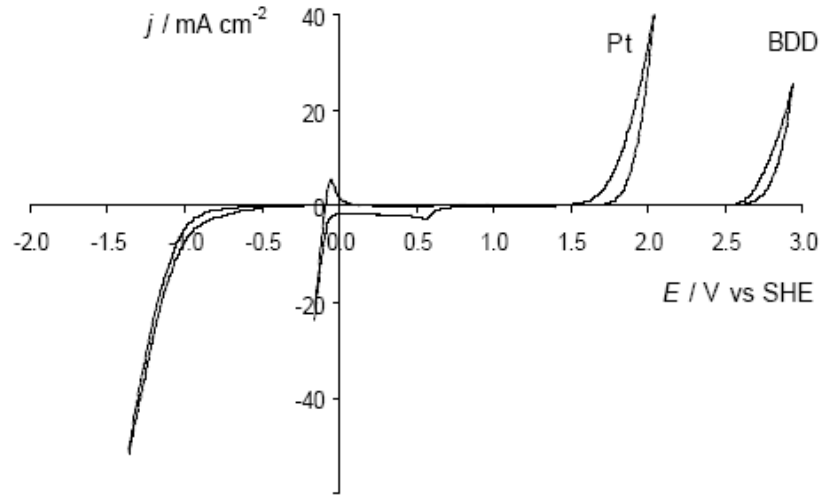
Substrat sıcaklığı ise 700-925 °C aralığındadır. 10-150 mbar basınçla filmler kaplanmaktadır. 500-8000 ppm derişiminde bor katkısıyla bu sistemde büyüme hızı genelde 0,2-2 µm/sa arasındadır. Sıcak filaman destekli kimyasal buhar biriktirme ile ilgili düzenek Şekil 1.6' da gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Sıcak filaman destekli kimyasal buhar biriktirme yönteminin düzenneği (IVANDINI ve ark., 2005)

### 1.6. Bor Katkılı Elmas (BDD) Elektrotların Özellikleri

İletken BDD elektrotu, grafit veya camsı karbon gibi geleneksel karbon elektrotlarından üstün özelliklere sahip bir elektrottur. Elmas elektrotların başlıca özellikleri geniş potansiyellerde çalışma aralığına sahip olması, düşük kapasitans ve kararlılık olarak gösterilebilir. Bu elektrotlar bozulmaya karşı dirençlidir. Ayrıca elmas filmler, hidrojen/oksijen çıkışı ile ilgili potansiyel aralığı neredeyse 4 V kadardır. BDD elektrotu platin elektrot ile kıyaslandığında BDD elektrotun potansiyel aralığı platin elektrotuna nazaran 2 V kadar daha fazladır. Şekil 1.7' de platin ile BDD elektrotların karşılaştırılması gösterilmektedir.



Şekil 1.7. BDD ve Pt elektrotların dönüşümlü voltametri; 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; tarama hızı  $50 \text{ mVs}^{-1}$  (KAPALKA, 2008)

Asidik çözeltide BDD elektrotunun yüksek anodik kararlılığından dolayı güçlü oksidant ürünleri üretir. BDD elektrotunun en değerli özelliklerinden birisi yüksek anodik potansiyellerde hidroksil radikallerini elektriksel olarak üretmesidir. Elmas elektrotların ana uygulamaları elektrosentez, organik kirliliklerin elektrokimyasal arıtımı, elektroanaliz ve ağır metallerin geri kazanılmasıdır (COMNINELLIS ve ark., 2005).

## 1.7. BDD Elektrot Yüzeyinin Elektrokimyası

### 1.7.1. Hidroksil Radikallerinin Oluşumu

Asidik çözeltide elektrokimyasal oksijen çıkışının ilk basamağı genellikle suyun ayrışmasıyla oluşan hidroksil radikalının olduğu düşünülmektedir. Elektrokatalitik olmayan elektrotlar (bor katkılı elmas elektrot gibi) üzerinde yüksek potansiyellerde termodinamiksel olarak suyun ayrışması sonucu oluşan hidroksil radikalleri ile ilgili reaksiyon aşağıda (1.6)' da gösterilmektedir.



Elektrot yüzeyi ile hidroksil radikalleri arasındaki etkileşiminin kesin doğası bilinmemesine rağmen bu hidroksil radikalleri yarı serbest adsorbe iyon olarak düşünülmektedir. Bu hidroksil radikallerin reaktivitesi, kimyasal olarak bağlı hidroksil radikallerinden çok farklıdır.

### 1.7.2. Hidroksil Radikallerinin Termodinamiği

Asidik çözeltide oluşturulan hidroksil radikallerin termodinamik standart potansiyelini hesaplamak mümkündür.

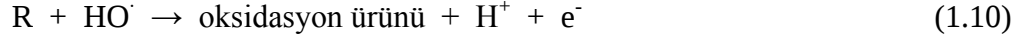


$$E^0 = \frac{-\Delta G_r^0}{zF} \quad (1.8)$$

Burada  $E^0$  (V) : termodinamik standart potansiyeli,  $\Delta G_r^0$  (kJ mol<sup>-1</sup>) : standart Gibbs serbest enerjisi, z: elektron sayısı ve F (96485 C mol<sup>-1</sup>) : faraday sabitini göstermektedir. Suyun standart Gibbs serbest enerjisi -237,178 kJ mol<sup>-1</sup> ve çözeltideki hidroksil radikali -7,74 kJ mol<sup>-1</sup> alındığında hidroksil radikalın oluşumunun termodinamik standart tersinir denge potansiyeli 2,38 V olarak hesaplanmaktadır.

### 1.8. Organik Bileşiklerin BDD Elektrot Üzerinde Elektrooksidasyonu

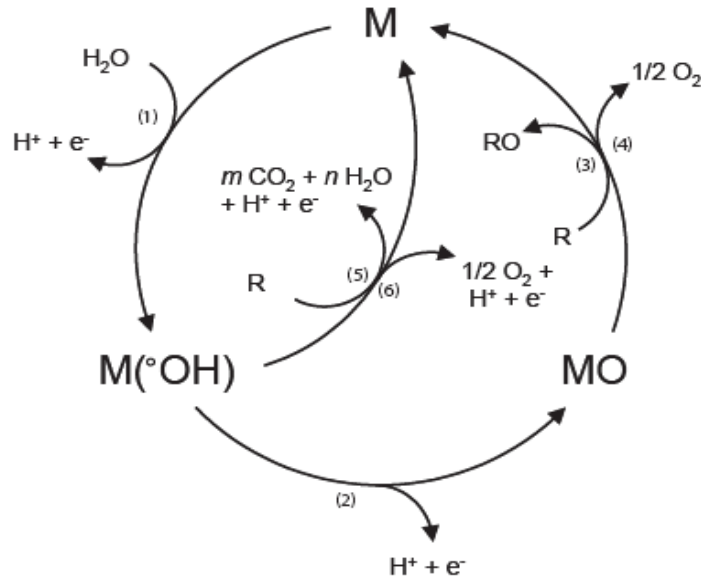
Organik bileşiklerin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonun hidroksil radikallerin oluştuğu basamakların ardından oksijen çıkışlı potansiyel bölgede yer aldığı bilinmektedir. Bu hidroksil radikalleri organik bileşiklerle reaksiyona girip daha fazla oksitlenmiş ürünler verir. Organik bileşiklerin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili mekanizma (1.9), (1.10) ve (1.11)' de görülebilir.



Bu mekanizmada elektriksel olarak üretilmiş hidroksil radikalleri organik bileşiklerin elektrooksidasyonunda ara ürünlerdir (1.9). Ortamda herhangi bir organik bileşik (R) bulunmadığında hidroksil radikalleri  $\text{O}_2$ ' ye oksitlenirler (1.11). Bu basitleştirilmiş mekanizmada şu varsayımlar önerilmiştir;

- Organik bileşiklerin BDD elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu ihmal edilmiştir.
- Bütün organik bileşikler aynı difüzyon katsayısına sahiptir.
- Elektrokimyasal oksidasyon ürünlerin oluşumu çok hızlı bir reaksiyondur ve organiklerin kütle transferi ile anot yüzeyinde kontrol edilmektedir.

Genelde organik bileşiklerin anodik oksidasyonu doğrudan ya da dolaylı oksidasyon şeklinde gerçekleşen proseslerdir. Doğrudan elektrokimyasal oksidasyon prosesinde, elektron değişimi organik türler ile elektroanalitik elektrot yüzeyi arasında gerçekleşir. Dolaylı elektrokimyasal oksidasyon prosesinde ise organik bileşiklerle elektrot arasındaki elektron değişimi elektroaktif türlerin aracılığıyla gerçekleşmektedir. Bu görüşleri açıklamak için Şekil 1.8' de sulu asidik çözeltide organik bileşiklerin anodik oksidasyonu ile ilgili bir model önerilmiştir (KAPALKA, 2009).



Şekil 1.8. Organik bileşiklerin aktif [reaksiyon (1),(2),(3) ve (4)] ve aktif olmayan [reaksiyon (1),(5) ve (6)] anot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonunun şeması

Bu modele göre oksidasyon prosesinin ilk basamağı suyun ayrışmasından oluşan hidroksil radikalleridir (reaksiyon 1). Bu hidroksil radikallerin elektrokimyasal ve kimyasal aktivitesi anot materyalinin (M) doğasına güçlü bir şekilde bağlıdır. İki durum bu konu hakkında tartışılabilir.

- Aktif elektrotta, elektrot yüzeyi (M) ile hidroksil radikalleri arasında güçlü bir etkileşim vardır. Bu durumda, hidroksil radikalinden anot yüzeyine oksijenin geçişi mümkündür (reaksiyon 2). Organik bileşiklerin oksidasyonunda yüzey redoks çifti MO/M aracı olarak bulunur (reaksiyon 3). Oksitlenmiş ürünün ayrışması ile O<sub>2</sub> çıkışının yan reaksiyonu tam bir reaksiyon olarak ifade edilebilir (reaksiyon 4).
- Aktif olmayan elektrotta, elektrot yüzeyi (M) ile hidroksil radikali arasında zayıf bir etkileşim vardır. Bu durumda organik bileşiklerin oksidasyonu hidroksil radikalleri tarafından gerçekleşir (reaksiyon 5). Hidroksil radikalleri ayrıca oksijene oksitlenirler (reaksiyon 6).

BDD elektrotları aktif olmayan elektrot tipine bir örnektir. BDD (yüksek aşırı gerilimli anot) inert bir substrat olarak düşünülebilir.

### 1.9. Döner Disk Elektrot

Döner Disk Elektrot, 3 elektrot sisteminde kullanılan bir hidrodinamik çalışma elektrot düzeneğidir. Hidrodinamik tekniği elektroanalitik metotların bir alt kategorisi olup çözelti çalışma elektrotu ile temas etmektedir. Döner disk elektrotta çalışma elektrotu deneyler süresince çözeltinin içerisinde dönmektedir. Bu döner disk elektrot sistemi, redoks kimyası ile ilgili reaksiyon mekanizması araştırıldığında kullanılan elektrokimyasal çalışma yöntemidir. Diğer bir benzer yöntem olan döner halka disk elektrotunda eğer halka elektrot deney süresince aktif dışı bırakılırsa daha karmaşık olan döner halka disk elektrot, döner disk elektrot gibi kullanılabilir. Şekil 1.9' da döner disk elektrot örneği görülmektedir.



Şekil 1.9. Döner disk elektrot

Çalışma elektrotu, inert yalıtkan polimer içerisine gömülü bir iletken diskten oluşur. Disk, herhangi bir çalışma elektrotu, genelde soy metal veya camı karbondan yapılmıştır; ancak herhangi bir iletken malzeme de bu yöntemle kullanılabilir. Diskin dönmesi genelde açısal hız terimleri ile ifade edilmiştir.

### 1.10. Levich Denklemi

Levich denklemi, döner disk elektrotta yapılan deneyler süresince kullanılan difüzyon akış koşulu ile ilgili bir modeldir. Veniamin Grigorievich Levich, elektrokimyasal araştırma için döner disk elektrotu geliştiren ilk kişidir. Genelde Levich denklemi döner disk voltametrinde gözlenen sigmoidal dalga yüksekliğini verir. Sigmoidal dalga yüksekliği çoğunlukla Levich akımı olarak isimlendirilir. Levich denklemi şu şekilde gösterilebilir;

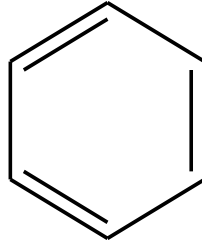
$$i_L = 0.62 \times n \times F \times A \times D_0^{2/3} \times \omega^{1/2} \times \nu^{-1/6} \times C \quad (1.12)$$

Burada  $i_L$  (A) : limit akımı,  $n$  : elektron sayısını,  $F$  (96485 C mol<sup>-1</sup>) : faraday sabitini,  $A$  (cm<sup>2</sup>) : elektrotun alanını,  $D_0$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) : difüzyon katsayısını,  $\omega$  (s<sup>-1/2</sup>) : açısal dönme hızını,  $\nu$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) : kinematik viskozitesini ve  $C$  (mol L<sup>-1</sup>) : derişimini göstermektedir.

### 1.11. Benzen

Benzen, aren veya aromatik hidrokarbonlar olarak adlandırılan organik bileşikler sınıfının en basit üyesidir. Renksiz, alevlenebilen, kaynama noktası 80,1 °C, erime noktası 5,5 °C olan bir sıvıdır. Moleküler formülü C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>'dır. Kan hücrelerini öldürme etkisi olduğundan kanser yapan bileşikler arasına girer. Benzen, 1825 yılında Michael Faraday tarafından keşfedildi. Yaklaşık sekiz sene sonra başka araştırmacılar aynı maddeyi benzoik asitin kireçle oksidasyonundan elde ettiler. 1845'te August Wilhelm von Hofmann benzen diye adlandırdığı aynı maddeyi elde etmek için kömür katranı kullandı. Benzen, karbon atomlarının düzlemde düzgün

altıgen şeklinde dizilmesinden meydana gelen bir yapıya sahiptir. Karbonlar arasında mesafe 1397 angströmdür. Köşelerde bulunan her karbon atomuna bir hidrojen atomu bağlıdır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Benzen halkası

Benzen geniş bir alanda çözücü olarak kullanılan, azo boyarmadde, deterjan ya da beton plastikleştirici gibi birçok sentetik maddelere öncü olan kullanışlı bir maddedir. Tekstil, kağıt ya da metal endüstrisinde çözücü, katalizör, oksidan aracı olarak geniş çeşitlilikte proseslerde uygulanmaktadır. Maalesef benzen yüksek içerikli bir toksik maddedir. Benzen yüksek seviyede ortama maruz bırakıldığında sinir sisteminin bozulmasına, uyuşukluğa, bulantıya, baş ağrısı ve baş dönmesine etki eder. Uzun sürede ortama bırakıldığında şu kronik etkileri içerir; kanser, sinir sisteminin bozulması, kemik iliğinde bozukluklar, alyuvar ve akyuvar oluşumunun azalması gibi. Birçok ülkede benzenin endüstriyel çözücü olarak kullanımı kısıtlanmıştır. Bunun yanı sıra benzen petrolde ilgi çekici bir uçucu organik bileşiktir. Yer altı suları, endüstriyel kaynaklardan gelen benzenle buluşmaktadır. Petrolde temizlik için kullanılan uçucu benzen, yaygın ve toksik olduğu için insan sağlığına risktir. Birçok firma aromatik bileşiklerin arıtımı (örneğin benzen) için fiziksel ve kimyasal metotlar kullanmaktadır. Benzenin anodik oksidasyon prosesi çevresel bir ilgi kaynağıdır; çünkü suya karışmış kanserojenik uçucu bileşikleri (benzen, toluen, ksilen) uzaklaştırılması için kullanılabilen bir modeldir. Benzenin elektrokimyasal oksidasyonu sonucu daha yararlı, kullanışlı organik bileşikler oluşur; örneğin benzokinon. Benzokinon da kolaylıkla hidrokinona indirgenebilir. Benzenin elektrokimyasal oksidasyon çalışması için birçok elektrot materyali seçilebilir.

Örneğin metal veya metal oksit elektrotları. Metal veya metal oksit elektrot kullanımındaki sıkıntı elde edilen ürünlerin ana orijinal molekülden daha fazla toksik olmasıdır. Bu problemi göz ardı etmek için başka alternatif materyaller kullanılmıştır örneğin camı karbon. Oysa benzenin elektrokimyasal oksidasyonunda elektrot yüzeyinin korozyonu camı karbon kullanımı için kısıtlıdır. Benzenin elektrooksidasyonunda kullanılan karbon elektrot, kurşun oksit elektrotundan daha az ancak nikel ya da platin elektrottan daha fazla etkileyici olduğu bilinmektedir. BDD elektrot kullanılmasıyla aromatik bileşiklerin anodik oksidasyonu sonucu verimli bozulmalar elde edilmiştir. BDD elektrotu yüksek  $O_2$  aşırı gerilimine sahip olup ve elektroliz süresince büyük miktarda adsorbe olmuş  $OH^\cdot$  radikali üretebilmektedir. Üretilen hidroksil radikali seçici olmayıp organik bileşiklerle tepkime veren çok güçlü oksitleyici bir araçtır. Tepkime sonunda dehidrojenlenmiş ya da hidroksitlenmiş ürünler verir. Benzenin elektrooksidasyonunda camı karbon elektrotu yerine BDD elektrot kullanımının avantajı ise BDD elektrotun yüksek derecede dayanıklılık göstermesidir (OLIVEIRA ve ark., 2007).

#### 1.12. Çalışmanın Amacı

Temiz su kaynaklarının gün geçtikçe azaldığı günümüzde, çeşitli su ihtiyaçları için mevcut kaynakların korunması, kaynaktan alınan düşük kaliteli suların kullanma ve içme amaçlı arıtımı ve kirletilmiş suların da arıtılarak zararsız hale getirilmesinin önemi hızla artmaktadır. Eldeki kaynakları, içme suyu ve kullanım suyu haline getirmek de bugünkü çevre teknolojileri ile mümkündür. Organik kirlilik, su kirliliğine işaret eden önemli bir kriterdir. Eğer suyun içerisinde çok fazla organik madde varsa su bulanıklaşacak ve koku salacaktır. Birçok arıtım teknolojileri organik kirliliklerin ortamdan uzaklaştırılması için önerilmiştir. Organik kirlilik içeren atık su arıtımı için elektrokimyasal yöntemin kullanılması son zamanlarda ilgi çekici hale gelmiştir. Son yıllarda büyük önem kazanan bor katkılı elmas elektrotunu kullanarak endüstriyel atık suların elektrokimyasal arıtımı gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmanın amacı doğada, çeşitli sularda bulunan zararlı, kanser yapıcı organik bileşikleri modelleyen benzen bileşiğini BDD elektrotu

ile parçalayarak, daha zararsız ürün ya da ürünlere dönüştürmektir. Yöntem olarak üç elektrot tekniği ve elektroliz yöntemleri kullanılmıştır. Üç elektrot tekniğine dayalı döner disk elektrot elektrokimyasal analiz cihazında farklı derişimlerdeki çözeltiler için farklı tarama hızı ve farklı açısai dönme hızları uygulanarak dönüşümlü voltamogram eğrileri elde edilmiştir. Anottaki elektrooksidasyon işleminin gerçekleştiğı değışik potansiyellerdeki (1,8 V; 2,2 V; 2,8 V) bozunma miktarlarının zamanla değışimi belirlenmiştir.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Suryanarayanan V., Noel M. (2010), Bor katkılı elmas (BDD) elektrot ile camsı karbon (GC) elektrotunu kullanarak 2,6-dimetoksifenol ve 1,3,5-trimetilbenzen bileşiklerinin anodik oksidasyonu asidik, nötral ve bazik ortamda araştırılmıştır. Dönüşümlü voltametri analizlerine göre tüm ortamlarda BDD elektrotu GC elektrotundan daha geniş katodik potansiyel aralığı ve düşük akım göstermektedir. Oysa anodik bölgede sadece asidik ortamda BDD elektrotu geniş potansiyel aralık gösterir. 2,6-dimetoksifenol bileşiği GC elektrotunda daha düşük potansiyelde yer alır ve oksidasyon pik akımı daha yüksektir. Dönüşümlü voltamogram sonuçları göstermektedir ki herhangi bir ortamda GC elektrotunda 1,3,5-trimetilbenzenin oksidasyonunda anodik pik görülmez; halbuki asidik ortamda BDD elektrotunda geniş anodik dalgalanmalar görülmüştür.

Kapalka ve ark., (2009), Bor katkılı elmas (BDD) elektrot üzerinde hidroksil radikalının konsantrasyon profilini açıklayan bir model, organik bileşiklerin varlığında ve yokluğunda sunulmuştur. Bu profil, hidroksil radikali ve organik bileşiğin arasındaki reaksiyon hız sabitine bağlı olduğunu ve ayrıca bu organik bileşiklerin ortamda bulunmasıyla akım-potansiyel (I-V) eğrilerini etkilediğini göstermektedir. Aslında organik bileşikler ile hidroksil radikalleri arasındaki en yüksek reaksiyon hızı, düşük potansiyelde yüksek I-V eğrilerin değişmesi oksijen çıkışı ile ilgilidir. BDD elektrotu varlığında suyun ayrışması ile oluşan serbest hidroksil radikalleri Nernst denklemi ile elde edildiğini düşünürsek, metanol ve formik asit bileşiklerini kullanarak düşük potansiyelde I-V eğrilerin değişikliği hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

Panizza M., Cerisola G. (2009), Gallik asitin (3,4,5-trihidroksibenzoik asit) bor katkılı elmas (BDD) elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu çalışılmıştır. Gallik asitin BDD elektrot üzerinde kimyasal davranışını karakterize etmek ve gallik asitin bozulmasının kinetiğini çalışmak için dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve elektroliz yöntemleri kullanılmıştır. Gallik asit mineralizasyonunun reaksiyonunu çalışmak için UV spektroskopisi, HPLC analizleri, COD ve TOC deneyleri yapılmıştır. Sonuçlar gallik asit oksidasyonunun

doğrudan ve dolaylı yoldan elektrokimyasal prosesler kapsadığını göstermektedir. Alifatik asitler, elektroliz boyunca oluşturulmuş ana ara ürünlerdir ve bunlar son olarak CO<sub>2</sub>' ye ve H<sub>2</sub>O' ya dönüşürler.

Ernst ve ark., (2009), Cam karbon döner disk elektrotu kullanarak farklı substituentlere sahip 5 *p*-fenildiamin elektrokimyasal olarak okside edilmiştir. Tepkimenin tamamı molekül başına iki elektron transferi içerir. Dengedeki semikinondiimin radikali asidik çözünmede bir elektron transferi gerektirmektedir. Sadece yüksek potansiyellerde radikaller oksitlenebilir. Nötral semikinondiimin radikalleri aynı ya da daha düşük potansiyeldeki fenildiaminden oksitlenir. Radikalin ayrışma hızının sabiti 10-300 s<sup>-1</sup> arasındadır. Ayrışma hızının etkileri sadece molekülün elektronik yapısını indüktif etki ile değil aynı zamanda iyonların yapısını ve etrafındaki solventlerle ilişkili olur. Semikinondiimin radikalleri, protonlanmış fenildiaminden daha asidik olarak bulunmuştur.

Kapalka ve ark., (2008), Atık sudaki organik kirleticilerin oksidasyonu termal aktifleştirilmiş oksijen/hava yoluyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta (300 °C, 200 atm) oluşur ve genelde küçük miktarda asetik asit ürünü verir. Bu çalışmada asetik asit kullanımıyla 1M HClO<sub>4</sub> içinde reaksiyon veren organik moleküller elektrokimyasal olarak aktive edilmiştir. Bu elektrokimyasal aktivasyon, hava/oksijen ile doymuş çözelti içindeki bor katkılı elmas (BDD) elektrotun anodik polarizasyonu süresince olur. Bu yöntem için uygun çalışma C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> ve C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O'nin gelişimi içinde asetik asit ile doymuş izotop <sup>18</sup>O<sub>2</sub>'nin elektrooksidasyonu süresince bulunmuştur. (BDD) elektrotun hareket mekanizmasının elektrot yüzeyin üzerinde oluşturulmuş hidroksil radikali tarafından başladığını önermişlerdir.

Oliveira ve ark., (2007), Bu çalışma benzenin bor katkılı elmas (BDD) elektrot üzerinde oksidasyonunun elektrokimyasal araştırmasını içermektedir. Oksidasyon süresince oluşan ana ürünleri belirlemek için HPLC deneyleri ve elektroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri çalışmaları benzenin asidik çözeltide (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) BDD elektrotu kullanarak Ag/AgCl (2,0 V) elektrotuna karşı tersinmez şekilde yükseltgendiğini göstermektedir. Deney sonunda başka ürünler de oluşmuştur ve oksidasyon-redüksiyon ile birleşmiş herhangi bir

türün bir çift piki gözlenmiştir: Hidrokinon, Benzokinon, Resorsinol ve Katekol.  $1 \times 10^{-2}$  M benzen içerikli asidik çözeltide BDD elektrotu üzerinde 2,4 V ve 2,5 V potansiyellerinde 3 ve 5 saat için elektroliz deneyleri yapılmıştır. Ana ürünler hidrokinon, resorsinol, p-benzokinon, katekol ve fenol olarak bulunmuştur. Tüm elektrokimyasal deneyler döner disk elektrotta gerçekleştirilmiştir.

Kapalka ve ark., (2007), Metanol ve formik asitin BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal oksijen transfer reaksiyonu çalışılmıştır. Oksijen çıkışı (yan reaksiyon) ve organik bileşiklerin oksidasyon (ana reaksiyon) kinetiği BDD mikro elektrotları kullanılarak araştırılmıştır. Yüksek potansiyelde oksijen çıkışında Tafel eğimi  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  olarak bulunmuştur.  $C_1$  organik bileşiklerin oksidasyonu için basit bir model amaçlanılmıştır. Su ayrışımı ile organiklerin oksidasyonu hızlı reaksiyonlar olarak düşünülmektedir. Elektrokimyasal oksijen transfer reaksiyonu ile ilgili en yavaş basamak hidroksil radikallerin  $O_2$ ' ye dönüşmesidir. %100 akım verimliliği elde etmek için akım yoğunluğu limit değere ayarlanarak elektrolizler gerçekleştirilmiştir.

Michaud P-A. ve ark., (2003), Bor katkılı elmas (BDD) elektrotu galvanostatik şartlar altında 1 M  $HClO_4$  ve 1 M  $H_2SO_4$  çözeltileri içerisinde elektroliz edilmiştir. 1 M  $HClO_4$  çözeltisindeki ana reaksiyon oksijen çıkışı iken 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde ana reaksiyon  $H_2S_2O_8$  oluşumudur. İki elektrolitte az miktarda  $O_3$  ve  $H_2O_2$  oluşmuştur. Sonuç olarak BDD elektrotu üzerindeki su oksidasyonu için hidroksil radikalleri içerikli basit bir mekanizma önerilmiştir.

Sopchak ve ark., (2002), p-metoksifenol ve hidrokinonun bor katkılı elmas (BDD) elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu  $HClO_4$  içerisinde döner halka-disk elektrotu kullanılarak araştırılmıştır. Bu bileşiklerin disk elektrotunda p-benzokinona ilk oksidasyonu, kinonun halka elektrotta indirgendiği ile doğrulanabilir. Bileşiklerin son basamağı olan  $CO_2$  ' ye oksidasyonu halka elektrotta tüketilen redoks aktif ürünler tarafından takip edilebilir. Döner halka disk elektrotun kullanımıyla BDD elektrotunun anodik aktivitesi grafit, altın ve platin elektrotları ile kıyaslanmıştır. En yüksek oksijen çıkışının aşırı potansiyeli BDD elektrotunda olduğu görülmüştür. BDD elektrotu bu koşullar altında çalışıldığında korozyon ya da bozulma göstermemiştir.

Iniestan ve ark., (2001), Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve elektroliz yöntemlerini kullanarak asidik ortamda fenolün sentetik bor katkılı elmas (BDD) ince film elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu çalışılmıştır. Sonuçlara göre suyun denge potansiyelinde ( $E < 2,3$  V vs. SHE) BDD elektrot yüzeyi üzerinde doğrudan elektron transfer reaksiyonları oluşabilir. Suyun ayrışma potansiyelinde ( $E > 2,3$  V vs. SHE) ise elektroliz süresince dolaylı oksidasyon reaksiyonları üretilmiş hidroksil radikalleri tarafından yer alabilir. Uygulanan akım değerleri ve fenol konsantrasyonuna göre fenolün  $CO_2$ 'ye ya da diğer aromatik bileşiklere (benzokinon, hidrokinon, katekol) dönüştürülmesi mümkündür.

Chailapakul ve ark., (2000), Dönüşümlü voltametri yöntemini kullanarak sitrik asit, malik asit, alanin ve sisteinin bor katkılı elmas (BDD) elektrot ve cam karbon (GC) elektrotu üzerinde elektrooksidasyonu araştırılmıştır. Sitrik asit ve sisteinin oksidasyonu için tersinmez pikler elde edilmiştir. Bu ön çalışmada kullanılan bileşikler üzerinde BDD elektrotunun GC elektrotundan daha hassas olduğu görülmüştür. Millimolar konsantrasyon düzeyinde GC elektrotunda sistein bileşiği hariç hiçbir bileşikte görülebilir bir oksidasyon piki gözlenmemiştir.

KIM K.-W. ve ark., (2000), Voltametri, kronoamperometri ve spektroskopi metotlarını kullanarak asidik ortamda benzenin cam karbon (GC) elektrotu üzerinde oksidasyonu araştırılmıştır. Sonuçlar platin elektrot ile karşılaştırılmıştır. Oksijen çıkış bölgesinde GC elektrot yüzeyi üzerinde adsorplanmış aktif oksijen tarafından benzenin benzokinon bileşiğine oksitlendiği gözlenmiştir. Benzenin GC elektrotu üzerinde oksidasyonu ile benzokinon ya da kinon gibi bileşiklerin üretildiği sonucuna varılmıştır. Oksidasyon süresince GC elektrotun hasara uğramasını önlemek için benzen oksidasyonu için uygulanan potansiyel 2,1 V' dan düşük olmalıdır.

Montilla ve ark., (2000), Dönüşümlü voltametri ve FTIR spektroskopi yöntemleri kullanılarak asidik ortamda benzenin platin elektrotlar (polikristal ve tek kristal) üzerinde adsorpsiyonu ve oksidasyonu çalışılmıştır. Benzenin oksidasyon karakteri kullanılan platin elektrot yüzey yapısına bağlıdır. Bu çalışmada ana reaksiyon ürünü benzenden sikloheksan ve FTIR spektroskopisi yöntemiyle belirlenen oksidasyon ürünü  $CO_2$  ve benzokinondur. Benzenin  $CO_2$ ' ye

oksidasyonunda Pt(100) elektrot yüzeyi daha aktif iken benzenin sikloheksan ürününe indirgenmesinde Pt(110) elektrot yüzeyi daha aktiftir.



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

**Elektrolitler :** 1 M  $\text{HClO}_4$  ,  $4,8 \times 10^{-5}$  M (3,75 ppm) ;  $9,6 \times 10^{-5}$  M (7,50 ppm) ;  $2,3 \times 10^{-4}$  M (17,97 ppm) ;  $5 \times 10^{-4}$  M (39,06 ppm) ;  $8,8 \times 10^{-4}$  M (68,74 ppm) ;  $2,4 \times 10^{-3}$  M (187,46 ppm) ve  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) derişimlerde benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltileri kullanılmıştır.

**$\text{H}_2\text{SO}_4$  + KCl çözeltisi :** Elektrokimyasal ölçümler öncesinde bor katkılı elmas (BDD) elektrot yüzeyini elektrokimyasal olarak temizlemek için 0,1 M KCl içeren 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi kullanılmıştır.

**Sodyum sülfat :** GC ve UV-VIS analizi öncesinde ekstraksiyon ile ayrılmış örneklerdeki suyun giderilmesinde kullanılmıştır.

**Eter :** Elektroliz sonrası çözeltide bulunan organik fazı ekstraksiyon ile ayırmak için kullanılmıştır.

**Argon gazı tüpü ( $\text{Ar}_{(g)}$ ) :** Dönüşümlü voltamogram eğrilerin elde edilmesi sırasında kapalı hücreye verilmiştir.

**Destile Su :** Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

**Çalışma Elektrotları :** Döner diske bağlı ve bakır tel ile tutturulmuş BDD elektrotları çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır.

**Referans Elektrot :** Hidrojen elektrotu ( $\text{H}_2/\text{H}^+$ ) ile gümüş-gümüş klörür ( $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-$ ) elektrot referans elektrotları olarak kullanılmıştır.

**Karşı Elektrot :**  $2 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip parlak platin elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

**RDE-Döner Disk Elektrot / Potansiyostat :** Dönüşümlü voltamogram eğrilerini elde etmek için kullanılmıştır.

**Potansiyostat-Galvanostat (Princeton Applied Research Model 362) :** Üç elektrot tekniğini kullanarak farklı derişimlerde benzen içeren  $\text{HClO}_4$  çözeltisini elektroliz etmek için kullanılmıştır.

**Gaz Kromatografi Cihazı (Shimadzu GC-14A) (FID Dedektör) :** Elektroliz öncesi ve sonrası numunelerin yüzde değişimlerini saptamak için kullanılmıştır. Bu

amaçla SP<sup>TM</sup> 2380 kapiler kolon (60 m x 0,25 mm x 0,2 µm film kalınlığı) kullanılmıştır.

**UV-VIS Spektrofotometre (Shimadzu 1240) :** Farklı derişimlerde benzen içeren çözeltiler ile standart eğrisini (Şekil 3.2) elde etmek ve elektrooksidasyon işleminin farklı süreleri sonunda bu çözeltilerin UV spektrumlarını belirlemek için kullanılmıştır.

**Avometre :** Elektroliz sırasında sisteminden geçen akımı belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

**Cam Hücre :** Anot ve katodu ayrılmış cam hücre elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

**GC Vial tüpleri :** Elektroliz öncesi ve sonrası numuneleri GC analizlerine vermek için kullanılmıştır.

### 3.2. Metod

#### 3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışmada iki farklı türde elektrot kullanılmıştır. Döner diskli elektrotun kullanıldığı elektrokimyasal analiz cihazında alınan dönüşümlü voltamogramlarda 3 mm yarıçaplı BDD elektrotu döner diske bağlı olarak kullanılmıştır. Potansiyostat-Galvanostat cihazında yapılan elektroliz deneylerinde ise 5 mm yarıçaplı BDD elektrot levhası üzerine belirli bir uzunluktaki bakır telin ucu tutturularak diğer ucu açıkta kalacak şekilde hazırlanmıştır. Elektroliz deneylerinde BDD elektrotun sadece yüzeyi çözelti ile temas edecek şekilde daldırılmıştır. Her elektrokimyasal ölçüm öncesinde BDD elektrot yüzeyi 0,1 M KCl içeren 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde -1,5 V ile +2,5 V potansiyel aralığında, 100 mV/s tarama hızında elektrokimyasal olarak temizlenmiştir.

### 3.2.2. Elektrolit Ortamının Hazırlanması

Dönüşümlü voltamogram ölçümlerinde 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi ve  $4,8 \times 10^{-5}$  M (3,75 ppm) ;  $9,6 \times 10^{-5}$  M (7,50 ppm) ;  $2,3 \times 10^{-4}$  M (17,97 ppm) ;  $5 \times 10^{-4}$  M (39,06 ppm) ;  $8,8 \times 10^{-4}$  M (68,74 ppm) ;  $2,4 \times 10^{-3}$  M (187,46 ppm) derişimlerde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılmıştır.

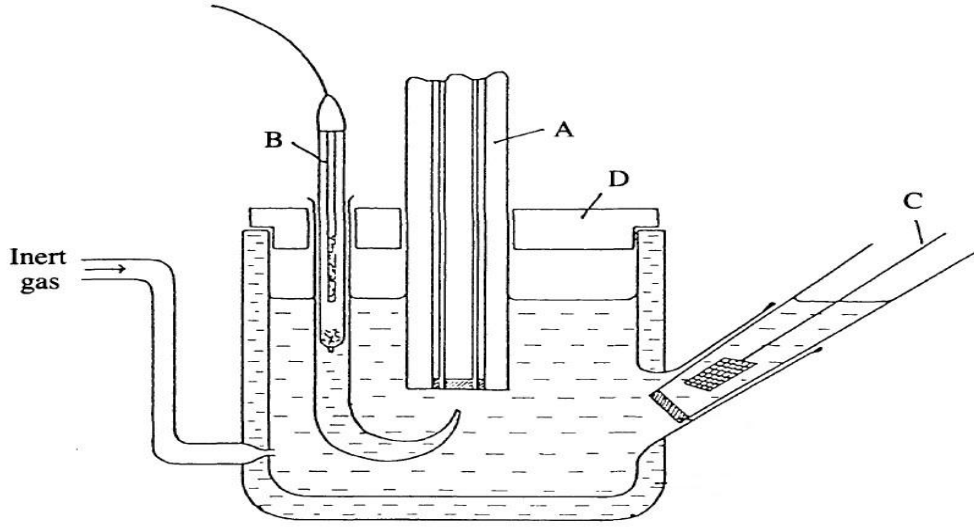
Farklı potansiyellerde (1,80 V; 2,20 V; 2,80 V) gümüş-gümüş/klorür elektrotuna karşı gerçekleştirilen elektrooksidasyon deneylerinde,  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen + 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmıştır.

### 3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler, atmosfere açık ve kapalı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak BDD elektrot, referans elektrot olarak hidrojen elektrot (H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>); Ag, AgCl/Cl<sup>-</sup> (3 M KCl) elektrot ve karşı elektrot olarak platin kullanılmıştır.

### 3.2.4. Dönüşümlü Voltamogram Eğrilerinin Elde Edilmesi

Döner disk elektrotun kullanıldığı elektrokimyasal analiz cihazında dönüşümlü voltamogram eğrileri elde edilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3.1’de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.1 Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği, (A) döner-disk elektrot; (B) referans elektrot; (C) karşı elektrot; (D) teflon kapak

1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi ile  $4,8 \times 10^{-5}$  M (3,75 ppm) ;  $9,6 \times 10^{-5}$  M (7,50 ppm) ;  $2,3 \times 10^{-4}$  M (17,97 ppm) ;  $5 \times 10^{-4}$  M (39,06 ppm) ;  $8,8 \times 10^{-4}$  M (68,74 ppm) ;  $2,4 \times 10^{-3}$  M (187,46 ppm) derişimlerde benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltileri atmosfere kapalı bir cam hücre içerisinde 0 V ile 3 V potansiyel aralığında hidrojen elektrotuna karşı farklı dönme hızları ve farklı tarama hızlarında eğriler elde edilmiştir. Her deneyde kapalı cam hücre içerisine aynı basınç ve sürelerde  $\text{Ar}_{(g)}$  gönderilmiştir.

### 3.2.5. Elektrooksidasyon Deneyleri

Potansiyostat-Galvanostat cihazında elektrooksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) derişiminde benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi (50mL) atmosfere açık bir ortamda değişik sürelerde sabit 2,8 V'luk ( $\text{Ag, AgCl/Cl}^-$  (3 M KCl) elektrotuna karşı) bir potansiyel uygulanmıştır. Her sürede (7,5 dk ; 15 dk ; 22,5 dk ; 30 dk ve 60 dk) çözeltiler ayrı ayrı hazırlanmış ve bu sürelerde çözeltide kalan benzen miktarları belirlenmiştir. Aynı işlemler 1,8 V ve 2,2 V potansiyellerde de yapılmıştır. Sistemden geçen akım da avometreden belirlenmiştir.

### 3.2.6. Benzen Ekstraksiyonu

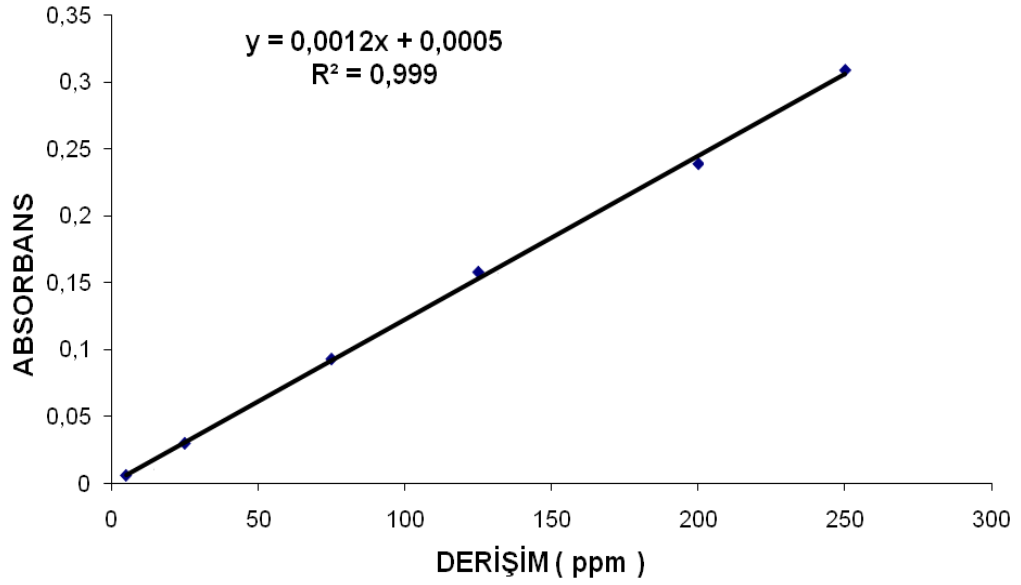
Potensiyostat-Galvanostat cihazında yapılan elektrooksidasyon deneyleri sonunda organik fazı su fazından ayırmak için eterli ortamda ekstraksiyon yapılmıştır. Başlangıç ile 7,5 dk ; 15 dk ; 22,5 dk ; 30 dk ve 60 dk sürelerde her biri için ayrı ayrı gerçekleştirilen elektroliz sonrası her 50 mL'lik çözelti 2 defa 20 mL eter ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar birleştirilerek Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutulmuştur. Bütün örneklerin son hacimleri eşit olacak şekilde üzerlerine eter ilave edilmiştir. Hazırlanan örnekler GC ve UV-VIS spektrofotometresinde analiz edilmiştir.

### 3.2.7. Benzenin Gaz Kromatografisi ile Analizi

Ekstraksiyon sonucu elde edilen örneklerin analizleri Shimadzu GC-14A cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bütün örnekler ayrı ayrı GC vial tüplerine konulmuştur. Analizlerde taşıyıcı gaz olarak 1 mL/dk akış hızında helyum gazı kullanılmıştır. Dedektör olarak FID dedektörü kullanılmıştır. Örnekler GC'ye Shimadzu AOC-17 oto örnekleyici ile 1 µL olarak enjekte edilmiştir. Sıcaklık programı; 40°C'de 10 dk bekleme, 20°C/dk'lık artışla 230 °C'ye çıkış ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme şeklinde uygulanmıştır.

### 3.2.8. Benzenin UV-VIS Spektrofotometre ile Analizi

Ekstraksiyon sonucu elde edilen örneklerin analizleri UV-VIS spektrofotometre Shimadzu 1240 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Örneklerin analizlerinden önce bir standart kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Bunun için 5 ppm ; 25 ppm ; 75 ppm ; 125 ppm ; 200 ppm ve 250 ppm derişimlerinde benzen içeren eter çözeltileri hazırlanmıştır. Seyreltik çözeltiden başlayarak standartların 190 ile 600 nm aralığında spektrumları alınmıştır. 253 nm' de standartların absorbans değerleri okunmuştur. Konsantrasyon değerlerine karşılık gelen absorbans değerleri grafiğe geçirilerek standart kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2' deki gibidir.



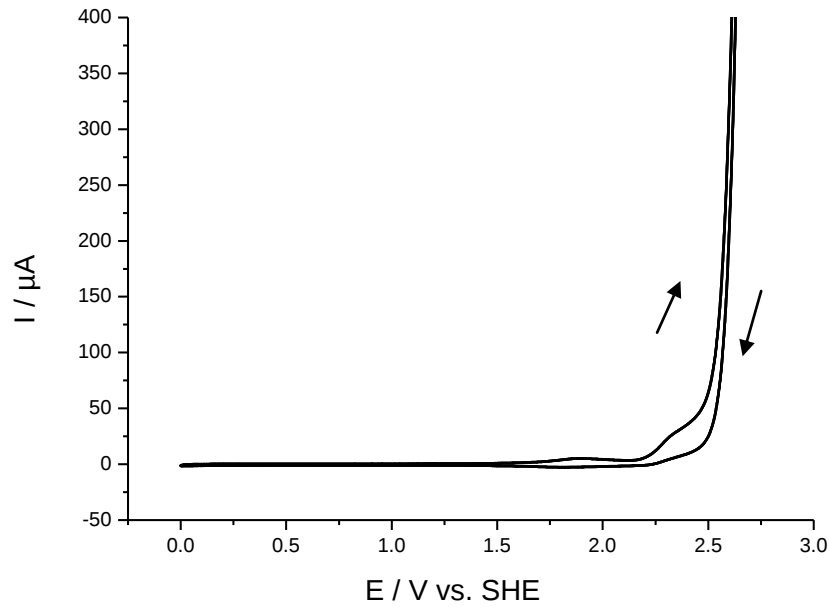
Şekil 3.2 Standart Kalibrasyon eğrisi

Farklı potansiyel ve sürelerde ayrı ayrı elde edilen örneklerin sırasıyla UV-VIS spektrofotometre cihazında 190 ile 600 nm aralığındaki spektrumları alınmıştır. Bütün örneklerin 253 nm’deki absorbans değerleri okunmuştur ve standart kalibrasyon eğrisinde (Şekil 3.2) elde edilen denklemde yerine konarak örneklerin konsantrasyonları hesaplanmıştır.

## 4.BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. BDD Elektrotunun Karakterizasyonu

BDD elektrotunun 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızı ve 16 Hz dönme hızında hidrojen elektrotuna karşı dönüşümlü voltamogram eğrisi Şekil 4.1' de görülmektedir.



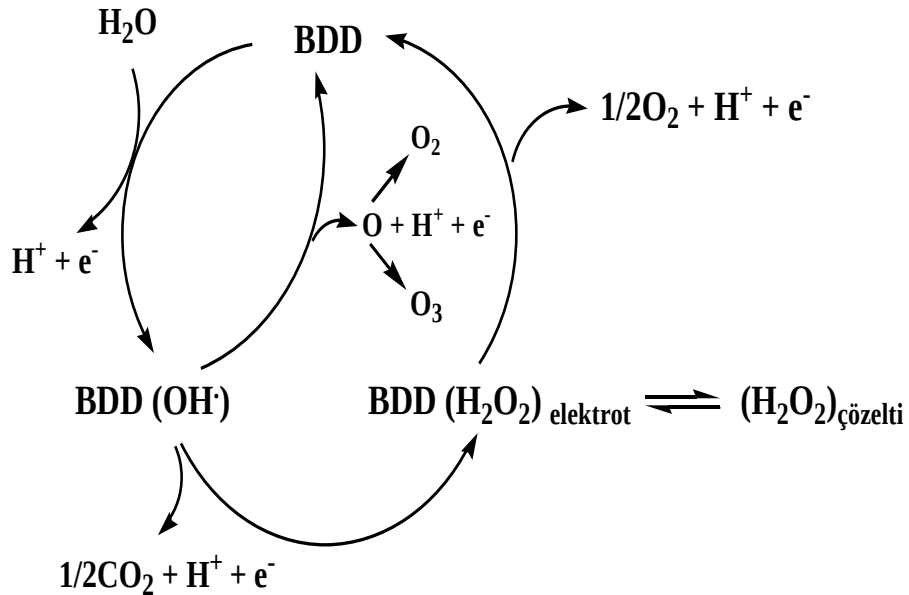
Şekil 4.1. BDD elektrotunun 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı: 100 mV/s, dönme hızı: 16 Hz

Şekil 4.1' de görüldüğü gibi 0 V' dan daha pozitif potansiyellere gidildikçe yaklaşık 2,20 V' dan itibaren akımın yavaş yavaş arttığı belirlenmiştir. Soy potansiyellere gidildikçe 2,38 V' da bir oksidasyon piki görülmektedir. Bu değer (2,38 V) literatürde verilen değerle uyumludur (KAPALKA, 2009). Teorik olarak daha önce sayfa 18' deki 1.8 eşitliğinden yararlanarak hesaplanan hidroksil radikalının oluşumuna ait potansiyelle aynıdır. Bu hidroksil radikali ortamdaki suyun ayrışmasından oluşmaktadır. Bu akım pikinden sonra gelen akım artışı ise oksijen

çıkışından kaynaklanmaktadır. BDD elektrotunun 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde ana reaksiyonu olası H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yoluyla oksijen çıkışıdır. Genelde üretilmiş olan hidroksil radikalleri birbirleriyle reaksiyona girip elektrota yakın yerde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşturabilirler. Daha sonra oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, çözelti içerisine geçebilir ya da oksijene yükseltgenir ve akımı artırır (MICHAUD, 2003). Bu tepkimeler ve şematik gösteriliş aşağıdaki gibidir:



BDD elektrotunun HClO<sub>4</sub> içerisinde şematik olarak davranışı Şekil 4.2' de görülmektedir.



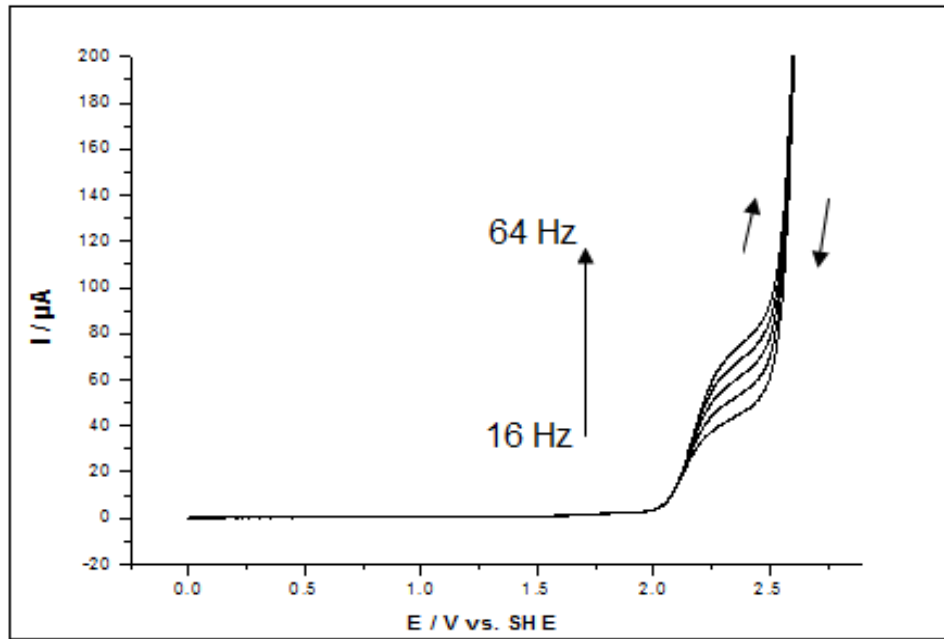
Şekil 4.2. HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde suyun BDD elektrot üzerinde oksidasyonu için önerilen mekanizma (MICHAUD, 2003)

Bu nedenle BDD elektrotların kararlı, bozulmaya karşı dayanıklı olması ve geniş bir potansiyel çalışma aralığına sahip olurken ürettiği hidroksil radikali ( $\text{OH}\cdot$ ), hidrojenperoksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ve oksijen ( $\text{O}_{2(\text{g})}$ ) gazı nedeniyle endüstriyel atık suların arıtımında tercih edilen bir elektrottur.

#### 4.2. Dönüşümlü Voltamogram Eğrileri ile İlgili Bulgular

##### 4.2.1. Dönme Hızlarına Bağlı Bulgular

BDD elektrotunun  $4,8 \times 10^{-5}$  M (3,75 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızı ve farklı dönme hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi Şekil 4.3' de görülmektedir.



Şekil 4.3.  $4,8 \times 10^{-5}$  M (3,75 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49, 64 Hz

Şekil 4.3’ de pozitif tarama boyunca dönme hızlarına orantılı olarak 2 V’ dan itibaren artmaya başlayan bir oksidasyon piki görülmektedir. Bu oksidasyon piki benzen ile ilişkilendirilebilir. 2,4 V civarında suyun ayrışmasından oluşan hidroksil radikalleri benzen ile reaksiyon girip benzeni bozmaktadır. Bu potansiyelde oksidasyon piki limit akım değerine ulaştıktan sonra akım artışıyla oksijen çıkışına uğramaktadır. Akım piki ile açısıl dönme hızlarının karekökleri arasındaki lineer ilişkiye bakıldığında benzenin BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu için bir kütle transfer kontrollü proses olduğu ileri sürülebilir (OLIVEIRA, 2007). Açısıl dönme hızlarıyla ilgili bağıntı şu şekildedir;

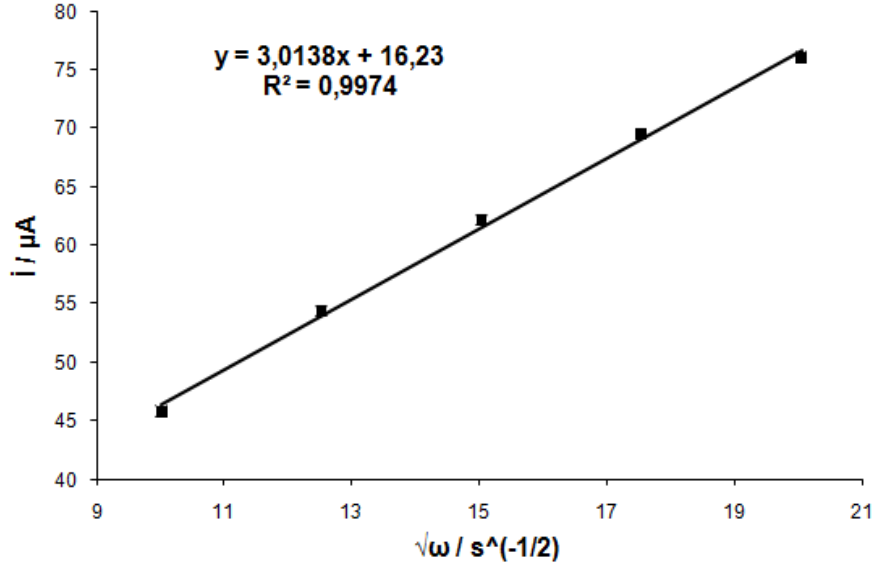
$$\omega = 2 \pi f \quad (4.5)$$

Burada  $\omega$  : açısıl dönme hızı,  $\pi$  : pi sayısı (3,14) ve  $f$  : saniye başına dönme hızıdır. Açısıl dönme hızları (4.5) bağıntısından hesaplanmıştır. Her dönme hızına karşılık gelen anodik limit akım değerleri ise Şekil 4.3’ den belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1.  $4,8 \times 10^{-5}$  M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısıl dönme hızının karekökü ile anodik akım değerleri

| $f (s^{-1})$ | $\omega^{1/2} (s^{-1/2})$ | $i (\mu A)$ |
|--------------|---------------------------|-------------|
| 16           | 10,02                     | 45,7685     |
| 25           | 12,53                     | 54,3650     |
| 36           | 15,04                     | 62,1405     |
| 49           | 17,54                     | 69,4470     |
| 64           | 20,05                     | 76,0046     |

Çizelge 4.1 yardımıyla anodik limit akımların açısal hızların karekökleri ile değişimi Şekil 4.4’ de verilmiştir.



Şekil 4.4. BDD elektrotunun  $4,8 \times 10^{-5}$  M (3,75 ppm) benzen içeren 1 M  $HClO_4$  çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısal dönme hızlarına bağlı lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz, 49 Hz ve 64 Hz

Bu değerlere ait açısal dönme hızlarının kareköküne karşılık akım değerlerinin lineer bir şekilde arttığı görülmektedir.

2,4 V civarında elde edilen limit akım değeri ile benzenin başka bir bileşiğe dönüştüğü kısmen belirlenebilir. Levich denklemi yardımıyla her dönme hızına karşılık elde edilen akım değerleri denklemde yerine konulduğunda elektron sayısı hesaplanabilir. Bu elektron sayısı bize oksidasyonun kaç elektronlu olduğunu belirtir.

$$i_L = 0,62 \times n \times F \times A \times D_0^{2/3} \times \omega^{1/2} \times \nu^{-1/6} \times C \quad (4.6)$$

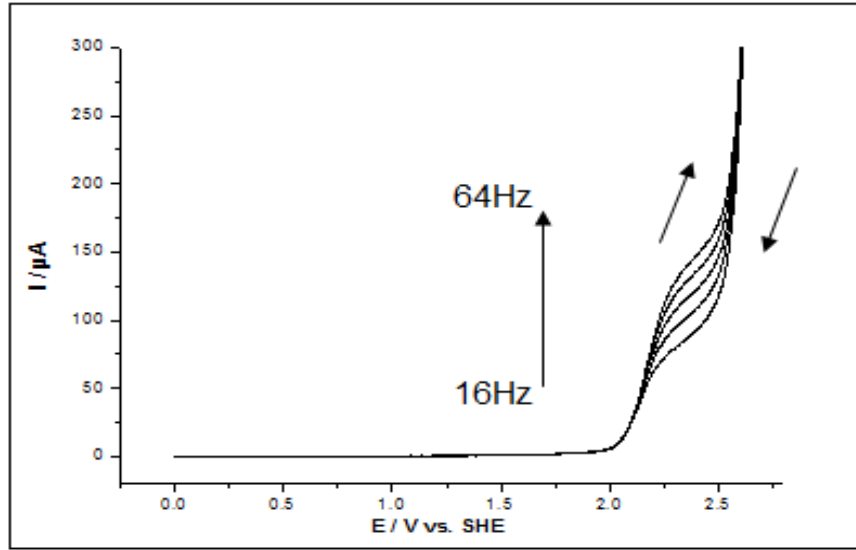
Faraday sabitini  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ,  $HClO_4$  çözeltisi için geçerli olan  $D_0$ 'ı  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ve  $\nu$ ' yi  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $C$ ' yi  $4,8 \times 10^{-5} \text{ M}$  (3,75 ppm) ve alan (BDD elektrotun yarıçapı 3

mm) değerleri ile her dönme hızına karşılık gelen anodik limit akım değerleri yerlerine yazılıp gerekli birimsel çevirimler yapıldıktan sonra elektron sayıları hesaplanmıştır. Çizelge 4.2’de hesaplanan elektron sayıları görülmektedir.

Çizelge 4.2.  $4,8 \times 10^{-5}$  M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları

| <b>f (s<sup>-1</sup>)</b> | <b>İ (μA)</b> | <b>n (elektron sayısı)</b> |
|---------------------------|---------------|----------------------------|
| 16                        | 45,7685       | <b>5,64</b>                |
| 25                        | 54,3650       | <b>5,36</b>                |
| 36                        | 62,1405       | <b>5,10</b>                |
| 49                        | 69,4470       | <b>4,89</b>                |
| 64                        | 76,0046       | <b>4,68</b>                |

BDD elektrotunun  $9,6 \times 10^{-5}$  M (7,50 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızı ve farklı dönme hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi Şekil 4.5’ de görülmektedir. Burada kullanılan benzen derişimi Şekil 4.3’ deki benzen derişiminin iki katına çıkarılmıştır.



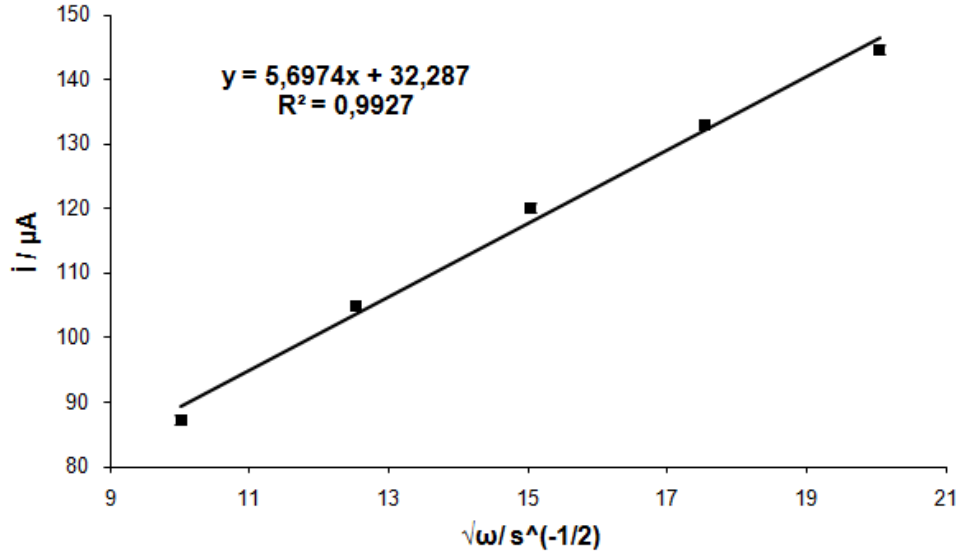
Şekil 4.5.  $9,6 \times 10^{-5}$  M (7,50 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49, 64 Hz

Şekil 4.5’ deki pozitif tarama boyunca dönme hızlarına orantılı olarak 2 V’ dan itibaren artmaya başlayan bir oksidasyon piki görülmektedir. Bu oksidasyon pikinin benzen ile ilişkilendirildiği sayfa 39’ daki Şekil 4.3’ de belirtilmiştir. 2,4 V civarında suyun ayrışmasından oluşan hidroksil radikalleri benzen ile reaksiyon girip benzeni bozmaktadır. Bu potansiyelde oksidasyon piki limit akım değerine ulaştıktan sonra akım artışıyla oksijen çıkışına uğramaktadır. Burada kullanılan  $9,6 \times 10^{-5}$  M (7,50 ppm) benzen eklenmesiyle hazırlanan 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin de BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu için bir kütle transfer kontrollü proses olduğunu ileri sürmek için akım piki ile açısal dönme hızlarının karekökleri arasındaki lineer ilişkiye bakmamız gerekir. Açısal dönme hızları sayfa 40’ daki (4.5) eşitliğinden yararlanarak hesaplanmıştır. Her dönme hızına karşılık gelen anodik limit akım değerleri ise Şekil 4.5’ den belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4.3’ de verilmiştir.

Çizelge 4.3.  $9,6 \times 10^{-5}$  M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısai dönme hızının karekökü ile anodik limit akım değeri

| $f (s^{-1})$ | $\omega^{1/2} (s^{-1/2})$ | $i (\mu A)$ |
|--------------|---------------------------|-------------|
| 16           | 10,02                     | 87,191      |
| 25           | 12,53                     | 104,930     |
| 36           | 15,04                     | 120,096     |
| 49           | 17,54                     | 132,954     |
| 64           | 20,05                     | 144,593     |

Çizelge 4.3 yardımıyla anodik limit akımların açısai hızların karekökleri ile değışimi Şekil 4.6’ da verilmiştir.



Şekil 4.6. BDD elektrotunun  $9,6 \times 10^{-5}$  M (7,50 ppm) benzen içeren 1 M  $HClO_4$  çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısai dönme hızlarına bağıli lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz, 49 Hz ve 64 Hz

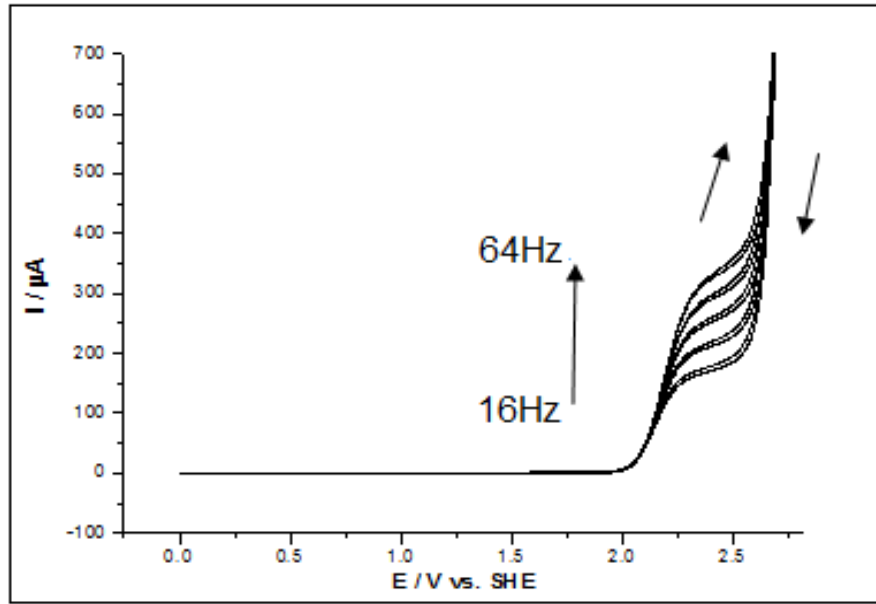
2,4 V civarında elde edilen limit akım değeri ile sayfa 41’ deki Levich denklemi (4.6) yardımıyla her dönme hızına karşılık elde edilen akım değerleri ile gerekli sabit değerler denklemde yerine konulup birimsel çevirimler yapıldıktan sonra  $9,6 \times 10^{-5}$  M (7,50 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi için elektron sayısı hesaplanmıştır. Çizelge 4.4’ de hesaplanan elektron sayıları görülmektedir.

Çizelge 4.4.  $9,6 \times 10^{-5}$  M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları

| <b>f (s<sup>-1</sup>)</b> | <b>i (μA)</b> | <b>n (elektron sayısı)</b> |
|---------------------------|---------------|----------------------------|
| 16                        | 87,191        | 5,37                       |
| 25                        | 104,930       | 5,06                       |
| 36                        | 120,096       | 4,99                       |
| 49                        | 132,954       | 4,59                       |
| 64                        | 144,593       | 4,36                       |

Benzen derişimi iki katına çıkarılıp elektrokimyasal ölçümlerde her dönme hızına karşılık elde edilen anodik limit akım değerleri de yaklaşık olarak iki katlarına çıktığı belirlenmiştir.

BDD elektrotunun  $2,3 \times 10^{-4}$  M (17,97 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızı ve farklı dönme hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi Şekil 4.7’ de görülmektedir.



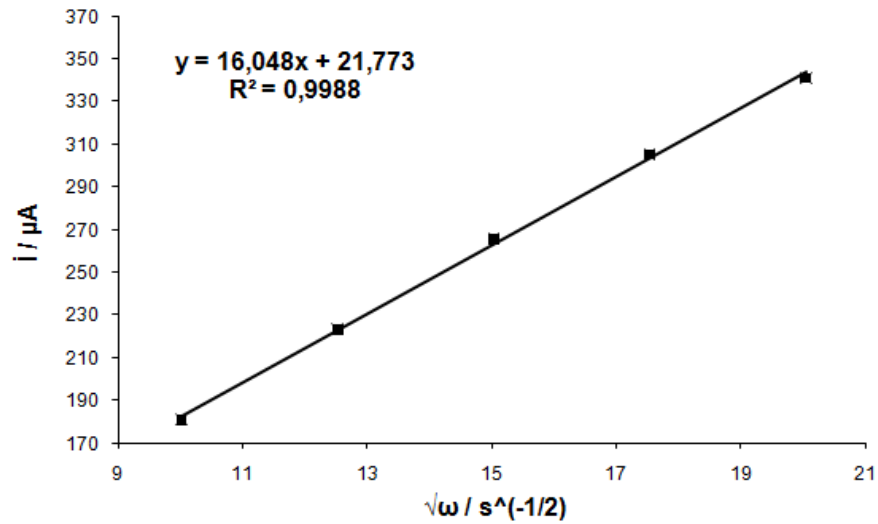
Şekil 4.7.  $2,3 \times 10^{-4}$  M (17,97 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49, 64 Hz

Şekil 4.7’ deki pozitif tarama boyunca dönme hızlarına orantılı olarak 2 V’ dan itibaren artmaya başlayan bir oksidasyon piki görülmektedir. 2,4 V civarında suyun ayrışmasından oluşan hidroksil radikalleri benzen ile reaksiyon girip benzeni bozmaktadır. Bu potansiyelde oksidasyon piki limit akım değerine ulaştıktan sonra akım artışıyla oksijen çıkışına uğramaktadır. Burada kullanılan  $2,3 \times 10^{-4}$  M (17,97 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin de BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu için bir kütle transfer kontrollü proses olduğunu ileri sürmek için akım piki ile açısal dönme hızlarının karekökleri arasındaki lineer ilişkiye bakmamız gerekir. Açısal dönme hızları sayfa 40’ daki (4.5) eşitliğinden yararlanarak hesaplanmıştır. Her dönme hızına karşılık gelen anodik limit akım değerleri ise Şekil 4.7’ den belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4.5’ de verilmiştir.

Çizelge 4.5.  $2,3 \times 10^{-4}$  M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısai dönme hızının karekökü ile anodik limit akım değeri

| $f (s^{-1})$ | $\omega^{1/2} (s^{-1/2})$ | $i (\mu A)$ |
|--------------|---------------------------|-------------|
| 16           | 10,02                     | 180,771     |
| 25           | 12,53                     | 223,068     |
| 36           | 15,04                     | 265,490     |
| 49           | 17,54                     | 305,108     |
| 64           | 20,05                     | 340,910     |

Çizelge 4.5 yardımıyla anodik limit akımların açısai hızların karekökleri ile değışimi Şekil 4.8' de verilmiştir.



Şekil 4.8. BDD elektrotunun  $2,3 \times 10^{-4}$  M (17,97 ppm) benzen içeren 1 M  $HClO_4$  çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısai dönme hızlarına bağıli lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz, 49 Hz ve 64 Hz

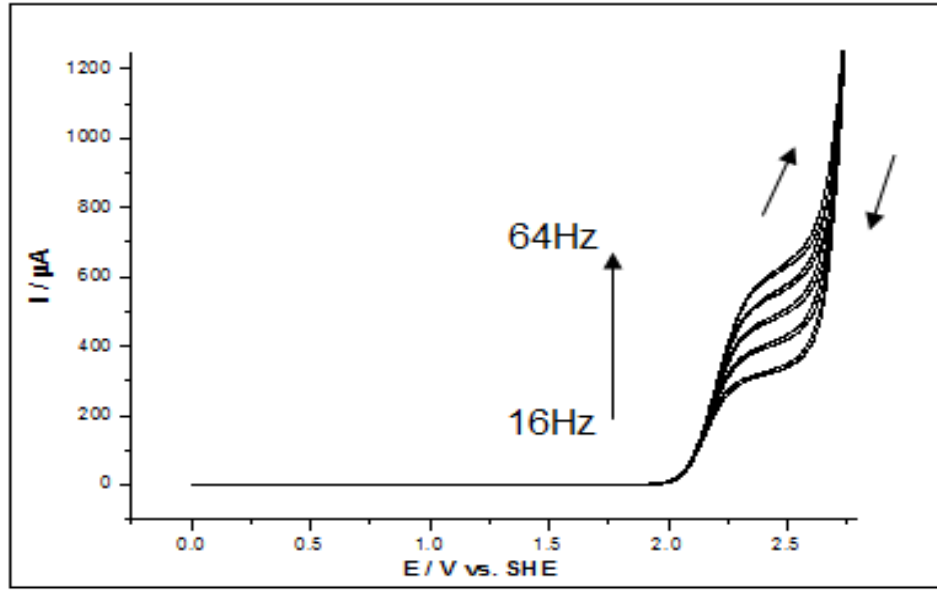
Bu değerlere ait açısal dönme hızlarının kareköküne karşılık akım değerlerinin lineer bir şekilde arttığı görülmektedir.

2,4 V civarında elde edilen limit akım değeri ile sayfa 41’ deki Levich denklemi (4.6) yardımıyla her dönme hızına karşılık elde edilen akım değerleri ile gerekli sabit değerler denklemde yerine konulup birimsel çevirimler yapıldıktan sonra  $2,3 \times 10^{-4}$  M (17,97 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi için elektron sayısı hesaplanmıştır. Çizelge 4.6’ da hesaplanan elektron sayıları görülmektedir.

Çizelge 4.6.  $2,3 \times 10^{-4}$  M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları

| <b>f (s<sup>-1</sup>)</b> | <b>İ (μA)</b> | <b>n (elektron sayısı)</b> |
|---------------------------|---------------|----------------------------|
| 16                        | 180,771       | <b>4,63</b>                |
| 25                        | 223,068       | <b>4,58</b>                |
| 36                        | 265,490       | <b>4,55</b>                |
| 49                        | 305,108       | <b>4,48</b>                |
| 64                        | 340,910       | <b>4,38</b>                |

BDD elektrotunun  $5 \times 10^{-4}$  M (39,06 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızı ve farklı dönme hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi Şekil 4.9’ da görülmektedir.



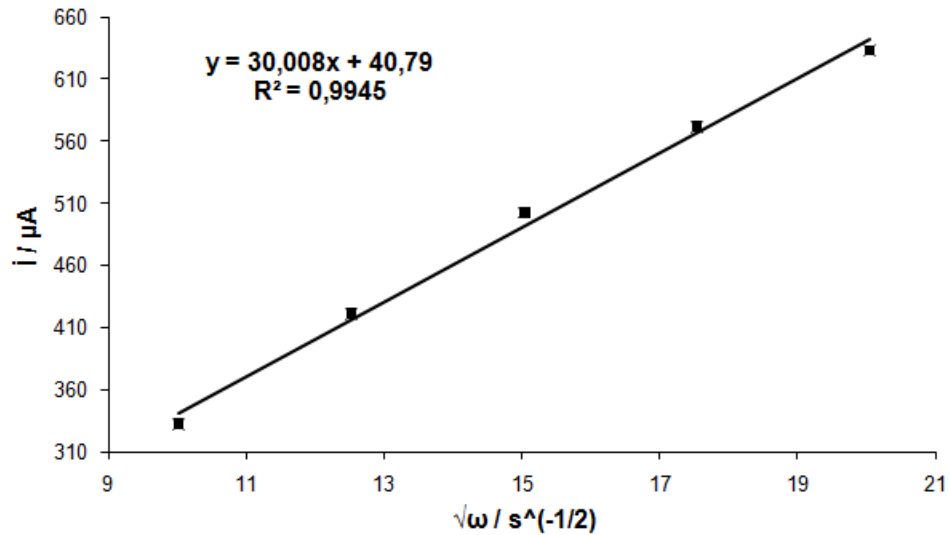
Şekil 4.9.  $5 \times 10^{-4}$  M (39,06 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49, 64 Hz

Şekil 4.9’ deki pozitif tarama boyunca dönme hızlarına orantılı olarak 2 V’ dan itibaren artmaya başlayan bir oksidasyon piki görülmektedir. 2,4 V civarında suyun ayrışmasından oluşan hidroksil radikalleri benzen ile reaksiyon girip benzeni bozmaktadır. Bu potansiyelde oksidasyon piki limit akım değerine ulaştıktan sonra akım artışıyla oksijen çıkışına uğramaktadır. Burada kullanılan  $5 \times 10^{-4}$  M (39,06 ppm) benzen ilavesi ile hazırlanan 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin de BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu için bir kütle transfer kontrollü proses olduğunu ileri sürmek için akım piki ile açısal dönme hızlarının karekökleri arasındaki lineer ilişkiye bakmamız gerekir. Açısal dönme hızları sayfa 40’ daki (4.5) eşitliğinden yararlanarak hesaplanmıştır. Her dönme hızına karşılık gelen anodik limit akım değerleri ise Şekil 4.9’ dan belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4.7’ de verilmiştir.

Çizelge 4.7.  $5 \times 10^{-4}$  M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısal dönme hızının karekökü ile anodik limit akım değerleri

| $f \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $\omega^{1/2} \text{ (s}^{-1/2}\text{)}$ | $i \text{ (}\mu\text{A)}$ |
|-----------------------------|------------------------------------------|---------------------------|
| 16                          | 10,02                                    | 332,206                   |
| 25                          | 12,53                                    | 420,879                   |
| 36                          | 15,04                                    | 502,331                   |
| 49                          | 17,54                                    | 571,530                   |
| 64                          | 20,05                                    | 633,024                   |

Çizelge 4.7 yardımıyla anodik limit akımların açısal hızların karekökleri ile değişimi Şekil 4.10' da verilmiştir.



Şekil 4.10. BDD elektrotunun  $5 \times 10^{-4}$  M (39,09 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısal dönme hızlarına bağlı lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz, 49 Hz ve 64 Hz

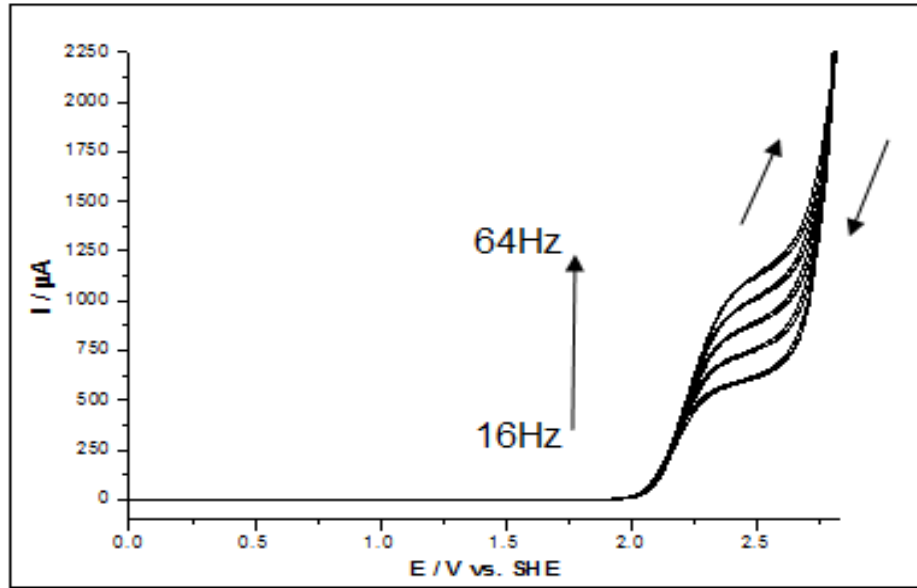
Bu değerlere ait açısal dönme hızlarının kareköküne karşılık akım değerlerinin lineer bir şekilde arttığı görülmektedir.

2,4 V civarında elde edilen limit akım değeri ile sayfa 41' deki Levich denklemi (4.6) yardımıyla her dönme hızına karşılık elde edilen akım değerleri ile gerekli sabit değerler denklemde yerine konulup birimsel çevirimler yapıldıktan sonra  $5 \times 10^{-4}$  M (39,09 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi için elektron sayısı hesaplanmıştır. Çizelge 4.8' de hesaplanan elektron sayıları görülmektedir.

Çizelge 4.8.  $5 \times 10^{-4}$  M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları

| <b>f (s<sup>-1</sup>)</b> | <b>İ (μA)</b> | <b>n (elektron sayısı)</b> |
|---------------------------|---------------|----------------------------|
| 16                        | 332,206       | <b>3,93</b>                |
| 25                        | 420,879       | <b>3,98</b>                |
| 36                        | 502,331       | <b>3,96</b>                |
| 49                        | 571,530       | <b>3,86</b>                |
| 64                        | 633,024       | <b>3,74</b>                |

BDD elektrotunun  $8,8 \times 10^{-4}$  M (68,74 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızı ve farklı dönme hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi Şekil 4.11' de görülmektedir.



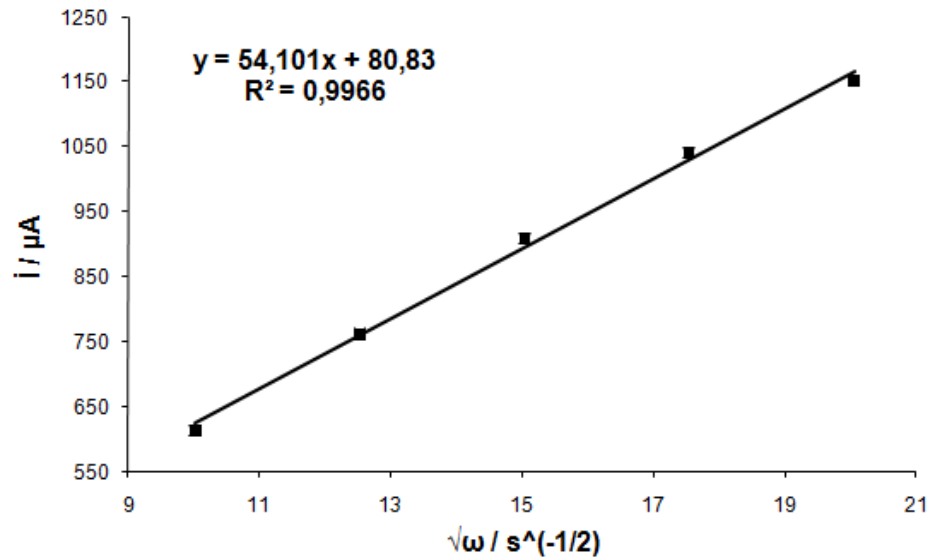
Şekil 4.11.  $8,8 \times 10^{-4}$  M (68,74 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49, 64 Hz

Şekil 4.11’ deki pozitif tarama boyunca dönme hızlarına orantılı olarak 2 V’ dan itibaren artmaya başlayan bir oksidasyon piki görülmektedir. 2,4 V civarında suyun ayrışmasından oluşan hidroksil radikalleri benzen ile reaksiyona girip benzeni bozmaktadır. Bu potansiyelde oksidasyon piki limit akım değerine ulaştıktan sonra akım artışıyla oksijen çıkışına uğramaktadır. Burada kullanılan  $8,8 \times 10^{-4}$  M (68,74 ppm) benzen ilavesi ile hazırlanan 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin de BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu için bir kütle transfer kontrollü proses olduğunu ileri sürmek için akım piki ile açısal dönme hızlarının karekökleri arasındaki lineer ilişkiye bakmamız gerekir. Açısal dönme hızları sayfa 40’ daki (4.5) eşitliğinden yararlanarak hesaplanmıştır. Her dönme hızına karşılık gelen anodik limit akım değerleri ise Şekil 4.11’ den belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4.9’ da verilmiştir.

Çizelge 4.9.  $8,8 \times 10^{-4}$  M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısai dönme hızının karekökü ile anodik limit akım değeri

| $f (s^{-1})$ | $\omega^{1/2} (s^{-1/2})$ | $i (\mu A)$ |
|--------------|---------------------------|-------------|
| 16           | 10,02                     | 612,287     |
| 25           | 12,53                     | 760,453     |
| 36           | 15,04                     | 907,892     |
| 49           | 17,54                     | 1040,290    |
| 64           | 20,05                     | 1150,510    |

Çizelge 4.9 yardımıyla anodik limit akımların açısai hızların karekökleri ile değışimi Şekil 4.12’ de verilmiştir.



Şekil 4.12. BDD elektrotunun  $8,8 \times 10^{-4}$  M (68,74 ppm) benzen içeren 1 M  $HClO_4$  çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısai dönme hızlarına bağıli lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz, 49 Hz ve 64 Hz

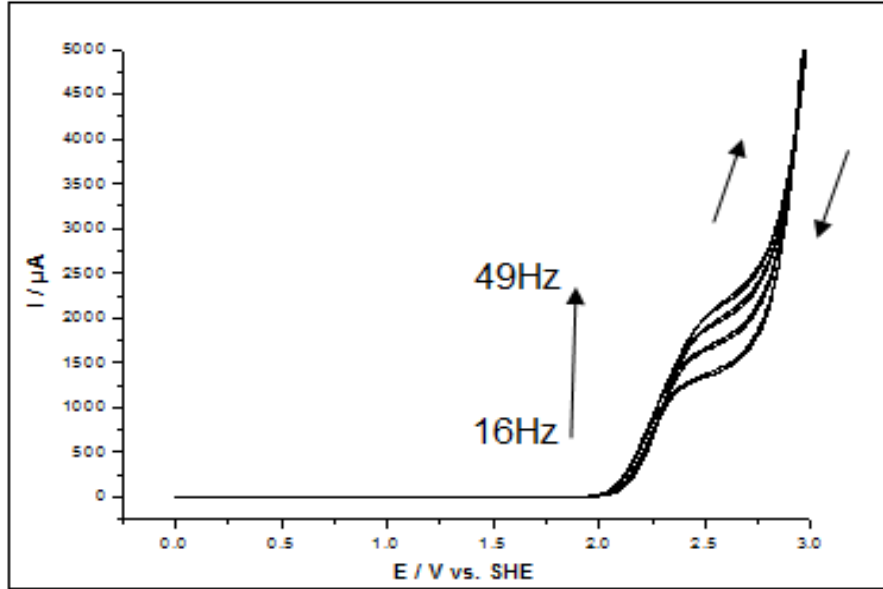
Bu değerlere ait açısal dönme hızlarının kareköküne karşılık akım değerlerinin lineer bir şekilde arttığı görülmektedir.

2,4 V civarında elde edilen limit akım değeri ile sayfa 41’ deki Levich denklemi (4.6) yardımıyla her dönme hızına karşılık elde edilen akım değerleri ile gerekli sabit değerler denklemde yerine konulup birimsel çevirimler yapıldıktan sonra  $8,8 \times 10^{-4}$  M (68,74 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi için elektron sayısı hesaplanmıştır. Çizelge 4.10’ da hesaplanan elektron sayıları görülmektedir.

Çizelge 4.10.  $8,8 \times 10^{-4}$  M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları

| <b>f (s<sup>-1</sup>)</b> | <b>İ (μA)</b> | <b>n (elektron sayısı)</b> |
|---------------------------|---------------|----------------------------|
| 16                        | 612,287       | <b>4,11</b>                |
| 25                        | 760,453       | <b>4,09</b>                |
| 36                        | 907,892       | <b>4,07</b>                |
| 49                        | 1040,290      | <b>3,99</b>                |
| 64                        | 1150,510      | <b>3,87</b>                |

BDD elektrotunun  $2,4 \times 10^{-3}$  M (187,46 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 100 mV/s tarama hızı ve farklı dönme hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi Şekil 4.13’ de görülmektedir.



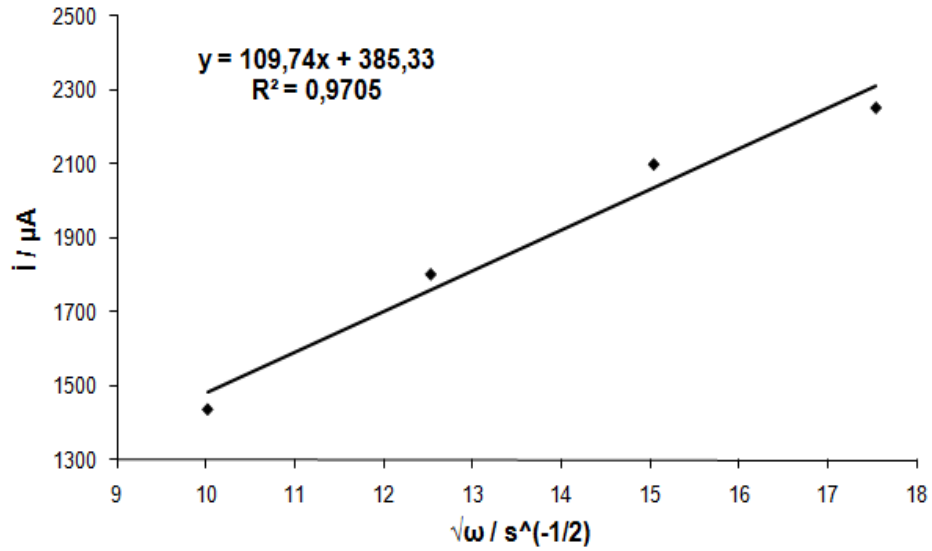
Şekil 4.13.  $2,4 \times 10^{-3}$  M (187,46 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızı 100 mV/s, elektrotun dönme hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 16, 25, 36, 49 Hz

Şekil 4.13’ deki pozitif tarama boyunca dönme hızlarına orantılı olarak 2 V’ dan itibaren artmaya başlayan bir oksidasyon piki görülmektedir. 2,4 V civarında suyun ayrışmasından oluşan hidroksil radikalleri benzen ile reaksiyona girip benzeni bozmaktadır. Bu potansiyelde oksidasyon piki limit akım değerine ulaştıktan sonra akım artışıyla oksijen çıkışına uğramaktadır. Burada kullanılan  $2,4 \times 10^{-3}$  M (187,46 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin de BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu için bir kütle transfer kontrollü proses olduğunu ileri sürmek için akım piki ile açısal dönme hızlarının karekökleri arasındaki lineer ilişkiye bakmamız gerekir. Açısal dönme hızları sayfa 40’ daki (4.5) eşitliğinden yararlanarak hesaplanmıştır. Her dönme hızına karşılık gelen anodik limit akım değerleri ise Şekil 4.13’ den belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 4.11’ de verilmiştir.

Çizelge 4.11.  $2,4 \times 10^{-3}$  M benzen için her bir dönme hızına karşılık elde edilen açısal dönme hızının karekökü ile anodik limit akım değerleri

| $f (s^{-1})$ | $\omega^{1/2} (s^{-1/2})$ | $i (\mu A)$ |
|--------------|---------------------------|-------------|
| 16           | 10,02                     | 1453,830    |
| 25           | 12,53                     | 1802        |
| 36           | 15,04                     | 2100        |
| 49           | 17,54                     | 2253,400    |

Çizelge 4.11 yardımıyla anodik limit akımların açısal hızların karekökleri ile değişimi Şekil 4.14’ de verilmiştir.



Şekil 4.14. BDD elektrotunun  $2,4 \times 10^{-3}$  M (187,46 ppm) benzen içeren 1 M  $HClO_4$  çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltamogram sonucu elde edilen anodik limit akımlarının açısal dönme hızlarına bağlı lineer ilişki; elektrotun dönme hızları: 16 Hz, 25 Hz, 36 Hz ve 49 Hz

Bu değerlere ait açısal dönme hızlarının kareköküne karşılık akım değerlerinin lineer bir şekilde arttığı görülmektedir.

2,4 V civarında elde edilen limit akım değeri ile sayfa 41' deki Levich denklemi (4.6) yardımıyla her dönme hızına karşılık elde edilen akım değerleri ile gerekli sabit değerler denklemde yerine konulup birimsel çevirimler yapıldıktan sonra  $2,4 \times 10^{-3}$  M (187,46 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi için elektron sayısı hesaplanmıştır. Çizelge 4.12'de hesaplanan elektron sayıları görülmektedir.

Çizelge 4.12.  $2,4 \times 10^{-3}$  M benzen için dönme hızlarına karşılık elde edilen limit akım değerleri ve hesaplanan elektron sayıları

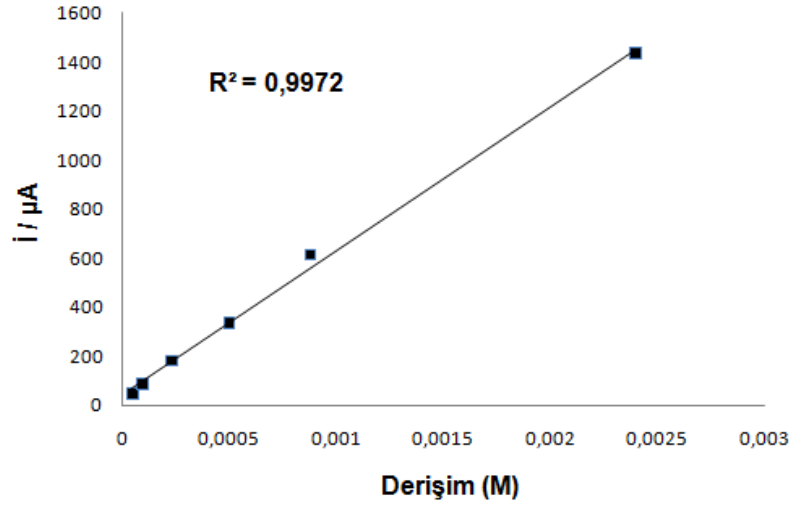
| <b>f (s<sup>-1</sup>)</b> | <b>İ (μA)</b> | <b>n (elektron sayısı)</b> |
|---------------------------|---------------|----------------------------|
| 16                        | 1453,83       | <b>3,54</b>                |
| 25                        | 1802,00       | <b>3,55</b>                |
| 36                        | 2100,00       | <b>3,45</b>                |
| 49                        | 2253,40       | <b>3,17</b>                |

6 farklı benzen derişimi için ( $4,8 \times 10^{-5}$  M;  $9,6 \times 10^{-5}$  M;  $2,3 \times 10^{-4}$  M;  $5 \times 10^{-4}$  M;  $8,8 \times 10^{-4}$  M ve  $2,4 \times 10^{-3}$  M) farklı dönme hızlarında dönüşümlü voltamogram eğrileri elde edilmiştir. Her bir dönme hızında derişim arttıkça akımın da artması beklenmektedir. Çizelge 4.13' de her bir derişimin farklı dönme hızlarında elde edilen anodik limit akım değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.13. Farklı derişimlerde her bir dönme hızı için elde edilen anodik limit akım değerleri

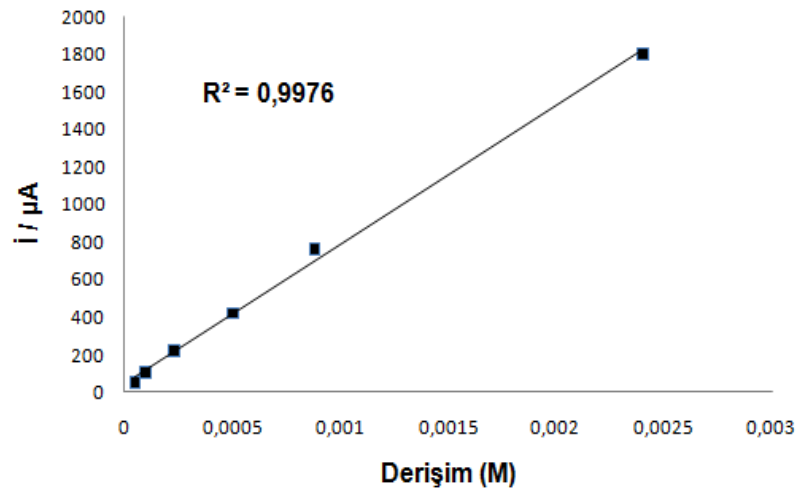
| 16 Hz                |          | 25 Hz                |           | 36 Hz                |          |
|----------------------|----------|----------------------|-----------|----------------------|----------|
| Derişim (M)          | İ (µA)   | Derişim (M)          | İ (µA)    | Derişim (M)          | İ (µA)   |
| $4,8 \times 10^{-5}$ | 45,768   | $4,8 \times 10^{-5}$ | 54,365    | $4,8 \times 10^{-5}$ | 62,141   |
| $9,6 \times 10^{-5}$ | 87,191   | $9,6 \times 10^{-5}$ | 104,930   | $9,6 \times 10^{-5}$ | 120,096  |
| $2,3 \times 10^{-4}$ | 180,771  | $2,3 \times 10^{-4}$ | 223,068   | $2,3 \times 10^{-4}$ | 265,490  |
| $5 \times 10^{-4}$   | 332,206  | $5 \times 10^{-4}$   | 420,879   | $5 \times 10^{-4}$   | 502,331  |
| $8,8 \times 10^{-4}$ | 612,287  | $8,8 \times 10^{-4}$ | 760,453   | $8,8 \times 10^{-4}$ | 907,892  |
| $2,4 \times 10^{-3}$ | 1435,830 | $2,4 \times 10^{-3}$ | 1802,000  | $2,4 \times 10^{-3}$ | 2100,000 |
| 49 Hz                |          | 64 Hz                |           |                      |          |
| Derişim (M)          | İ (µA)   | Derişim (M)          | İ (µA)    |                      |          |
| $4,8 \times 10^{-5}$ | 69,447   | $4,8 \times 10^{-5}$ | 76,0046   |                      |          |
| $9,6 \times 10^{-5}$ | 132,954  | $9,6 \times 10^{-5}$ | 144,5930  |                      |          |
| $2,3 \times 10^{-4}$ | 305,108  | $2,3 \times 10^{-4}$ | 340,9100  |                      |          |
| $5 \times 10^{-4}$   | 571,530  | $5 \times 10^{-4}$   | 633,0240  |                      |          |
| $8,8 \times 10^{-4}$ | 1040,290 | $8,8 \times 10^{-4}$ | 1150,5100 |                      |          |
| $2,4 \times 10^{-3}$ | 2253,400 | -----                | -----     |                      |          |

Akım ile derişim arasındaki ilişkiyi incelemek için her bir dönme hızı için elde edilen anodik limit akım değerleri ile derişim arasında grafikler çizilmiştir. Her bir dönme hızı için akım-derişim grafikleri aşağıda sırasıyla gösterilmektedir. Şekil 4.15’ de 16 Hz dönme hızında elde edilen akıma karşılık derişim grafiği görülmektedir.



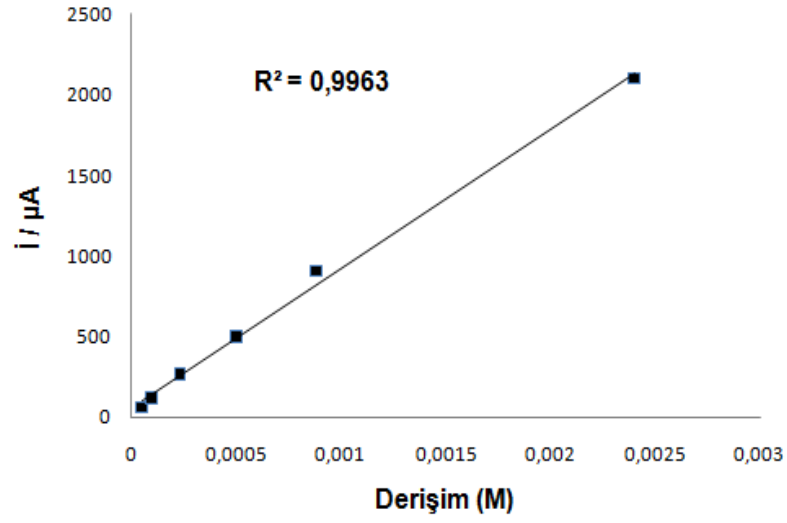
Şekil 4.15. Döner disk elektrotta 16 Hz dönme hızı için akım-derişim grafiğı

Şekil 4.16' da 25 Hz dönme hızında elde edilen akıma karşılık derişim grafiğı görölmektedir.



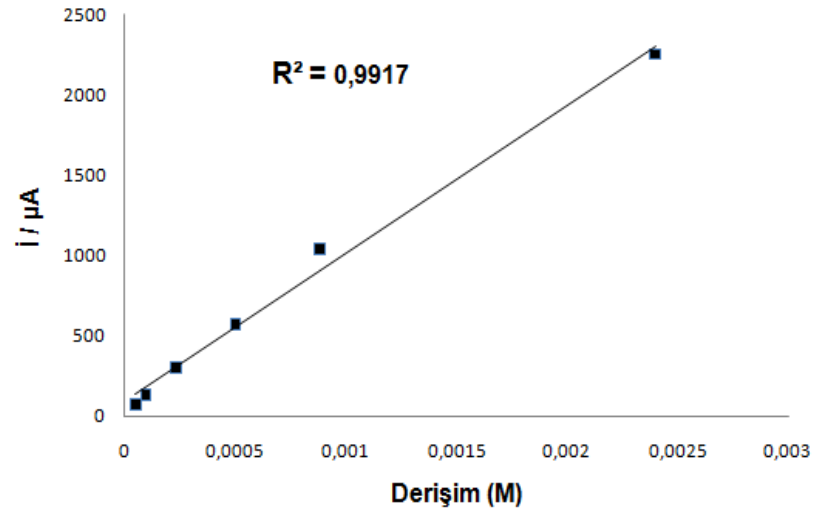
Şekil 4.16. Döner disk elektrotta 25 Hz dönme hızı için akım-derişim grafiğı

Şekil 4.17' de 36 Hz dönme hızında elde edilen akıma karşılık derişim grafiğı görölmektedir.



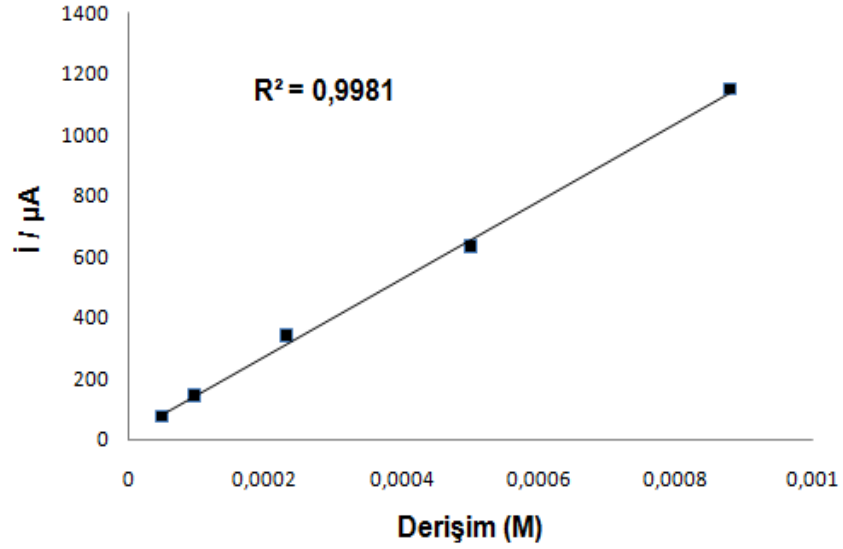
Şekil 4.17. Döner disk elektrotta 36 Hz dönme hızı için akım-derişim grafiğı

Şekil 4.18' de 49 Hz dönme hızında elde edilen akıma karşılık derişim grafiğı görölmektedir



Şekil 4.18. Döner disk elektrotta 49 Hz dönme hızı için akım-derişim grafiğı

Şekil 4.19’ da 64 Hz dönme hızında elde edilen akıma karşılık derişim grafiğı görölmektedir.



Şekil 4.19. Döner disk elektrotta 64 Hz dönme hızı için akım-derişim grafiğı

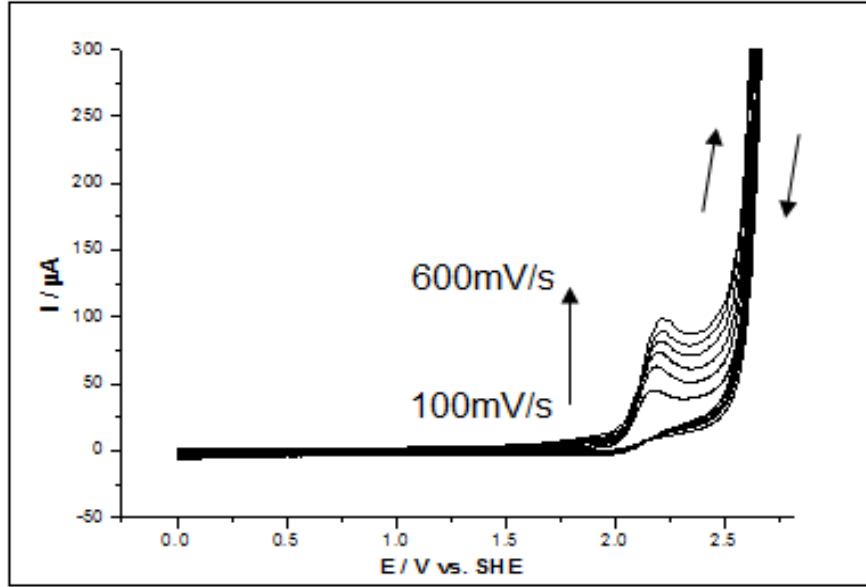
Dönme hızlarına bağı bulgular sonucunda;

- Dönme hızı arttıkça hidroksil radikalleri ile reaksiyona giren benzenin oksidasyon pikinin arttığı,
- Derişim arttıkça her dönme hızı için anodik limit akımın arttığı,
- Akım ile açısıl dönme hızlarının arasındaki lineer ilişkisinden dolayı benzenin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonunun kütle kontrollü bir proses olduğu,
- Elektrooksidasyon sonucu prosesin ortalama 4-5 elektronlu olduğu görölmektedir.

#### 4.2.2. Tarama Hızına Bağı Bulgular

Bu kısımda benzenin BDD elektrot üzerinde gerçekleştirilen elektrooksidasyon deneyinde sadece tarama hızlarına bağı eğriler elde edilmiştir. Döner disk elektrot elektrokimyasal analiz cihazına bağı bulunan BDD elektrotu

çözelti içerisinde dönmemiştir. BDD elektrotunun  $2,3 \times 10^{-4}$  M (17,97 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi Şekil 4.20’ de görülmektedir.

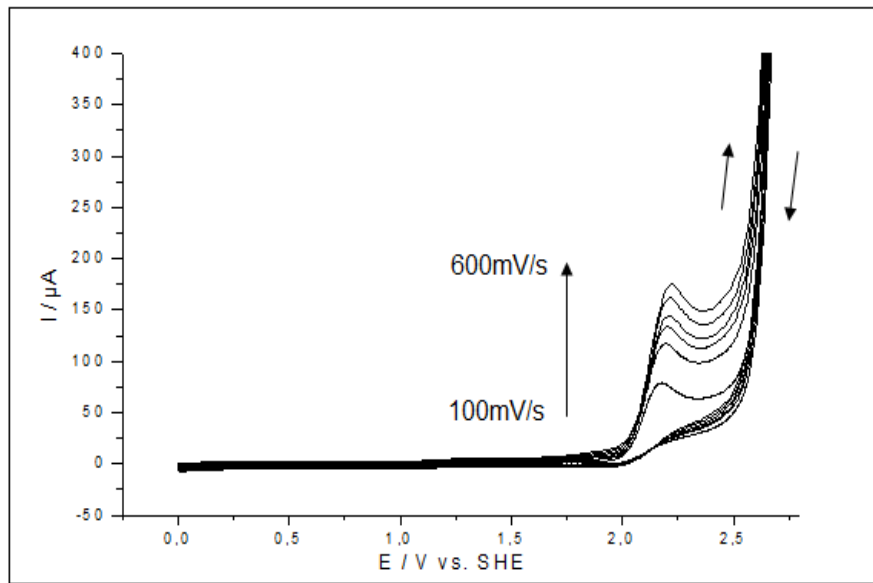


Şekil 4.20.  $2,3 \times 10^{-4}$  M (17,97 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mV/s

Şekil 4.20’ de 0 V’ dan daha pozitif potansiyellere doğru gidildiğinde taramalar süresince 2 V’ dan itibaren akımın artmaya başladığı görülmektedir. 2,2 V potansiyelinde tarama hızlarına orantılı olarak bir oksidasyon piki gözlenmiştir. Bu potansiyelde gözlenen oksidasyon pikinin tersinmez olarak benzenin elektrooksidasyonu ile ilgili olduğu ileri sürülmektedir (OLIVEIRA, 2007). Tarama hızı arttıkça benzene ait olan oksidasyon pikinin de arttığı görülmektedir. 2,2 V potansiyelde benzenin elektrooksidasyonu süresince suyun ayrışmasından oluşan hidroksil radikalleri ile reaksiyonu sonucu başka bileşiklerin oluştuğu düşünülmektedir. Benzenin BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal bozunması sonucu hidrokinon, benzokinon, resorsinol ve katekol bileşikleri üretebilir (OLIVEIRA, 2007). Sayfa 39’ da 4.2.1 kısmında dönme hızlarına bağlı bulgulara

elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerinde oksidasyonun ortalama 4-5 elektronlu olması bu görüşü aşağı yukarı doğrulamaktadır. 2,2 V' dan sonra akımın önce azalıp sonra hızla artmaya başlaması oksijen çıkışından kaynaklanmaktadır.

BDD elektrotunun  $5 \times 10^{-4}$  M (39,06 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi Şekil 4.21' de görülmektedir.

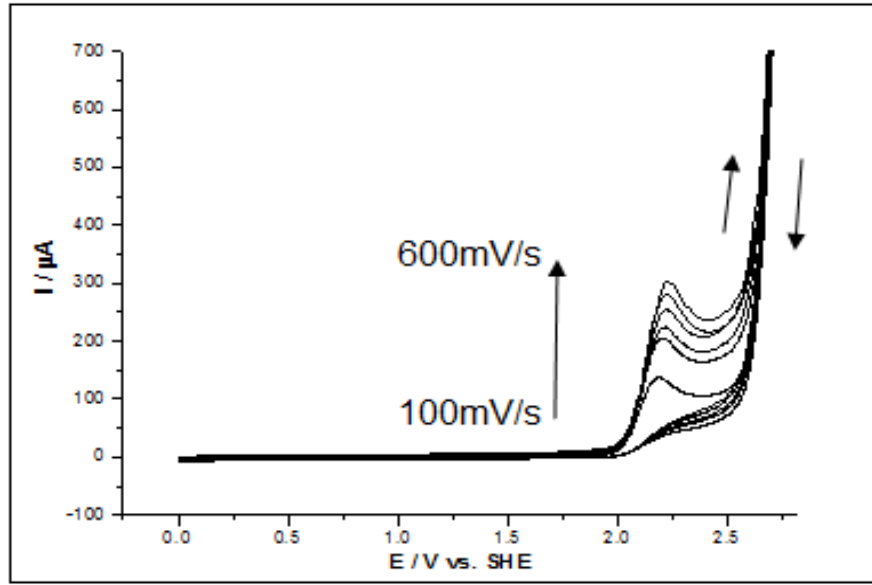


Şekil 4.21.  $5 \times 10^{-4}$  M (39,06 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mV/s

Şekil 4.20' de olduğu gibi Şekil 4.21' de de pozitif potansiyellere doğru gidildikçe 2 V' dan itibaren akımın artmaya başladığı görülmektedir. Benzenin derişimi arttıkça tarama hızlarına orantılı olarak akımın da artması beklenmektedir. 600 mV/s tarama hızında en fazla akım oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.21' de  $5 \times 10^{-4}$  M derişiminde 2,2 V' da benzene ait olan oksidasyon pik akımı Şekil 4.20' de kullanılan  $2,3 \times 10^{-4}$  M derişimi için elde edilen akımdan daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu potansiyelde benzen BDD elektrotunun ürettiği hidroksil radikali ile

reaksiyon vermektedir. 2,2 V' dan sonra akımın önce azalıp sonra hızla artmaya başlaması oksijen çıkışından kaynaklanmaktadır.

BDD elektrotunun  $8,8 \times 10^{-4}$  M (68,74 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde farklı tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrisi Şekil 4.22' de görülmektedir.

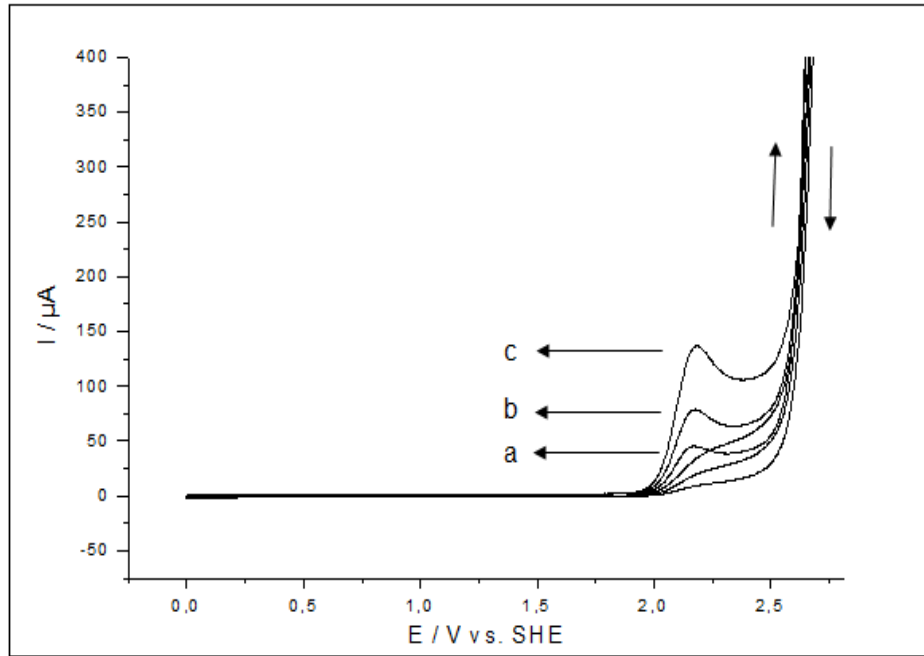


Şekil 4.22.  $8,8 \times 10^{-4}$  M (68,74 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, tarama hızları aşağıdan yukarı doğru sırasıyla 100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mV/s

Şekil 4.22' de pozitif potansiyellere doğru gidildikçe 2 V potansiyelinden itibaren akım artmaya başlamaktadır. Şekil 4.22' de kullanılan benzen derişimi Şekil 4.20 ile Şekil 4.21'de kullanılan derişimlerden fazla olması nedeniyle 2,2 V potansiyelinde benzene ait oksidasyon pik akımının daha fazla olması beklenir. Şekil 4.22 diğer şekillerle (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21) kıyaslandığında farklı tarama hızlarına ait akım piki daha fazla olduğu belirlenmiştir. 600 mV/s tarama hızında en fazla akım olduğu görülmektedir. Bu potansiyelde (2,2 V) benzen BDD elektrotunun

ürettiği hidroksil radikali ile reaksiyon vermektedir. 2,2 V' dan sonra akımın önce azalıp sonra hızla artmaya başlaması oksijen çıkışından kaynaklanmaktadır.

Tarama hızlarına bağlı bulgulara 3 farklı derişimde benzenin BDD elektrot üzerinde oksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrileri elde edildi. 3 farklı benzen derişiminde 100 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerinin üst üste çakıştırılması sonucu elde edilen grafik Şekil 4.23' de görölmektedir.



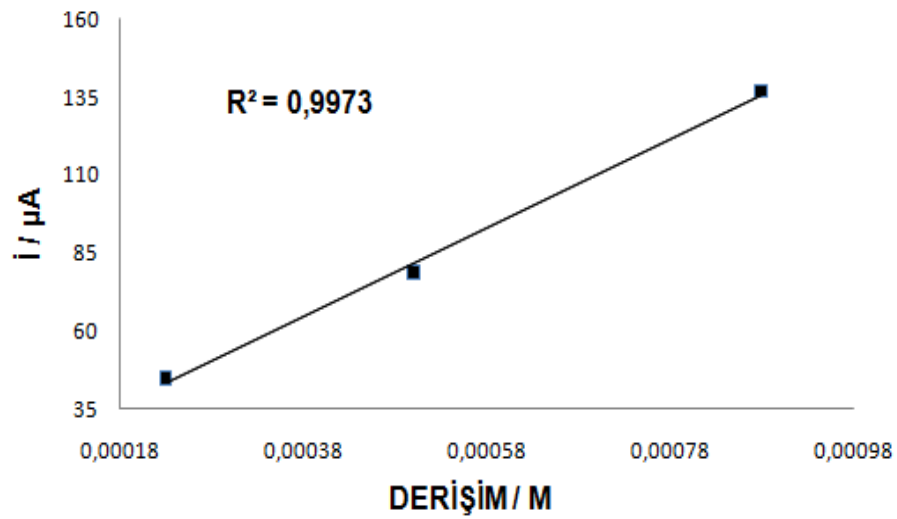
Şekil 4.23. Üç farklı derişimde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin BDD elektrot üzerinde dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması, tarama hızı 100 mV/s, (a)  $2,3 \times 10^{-4}$  M ; (b)  $5 \times 10^{-4}$  M ve (c)  $8,8 \times 10^{-4}$  M

Şekil 4.23' de 100 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda benzenin derişim arttıkça benzene ait olan oksidasyon pikinin de arttığı görölmektedir. Ortamda yüksek derişimde benzen bulunduğu zaman benzenin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu sonucu akım piki eldesi daha fazladır. Tek bir tarama hızında (100 mV/s) 3 farklı benzen derişimi için 2,2 V potansiyelinde elde edilen pik akım değerleri Çizelge 4.14' de görölmektedir.

Çizelge 4.14.  $2,3 \times 10^{-4}$  M;  $5 \times 10^{-4}$  M ve  $8,8 \times 10^{-4}$  M benzen derişimlerinin 100 mV/s tarama hızında BDD elektrotta 2,2 V potansiyelde elde edilen akım pik değerleri

| Derişim (M)          | $\dot{I}$ ( $\mu$ A) |
|----------------------|----------------------|
| $2,3 \times 10^{-4}$ | 45,024               |
| $5 \times 10^{-4}$   | 78,930               |
| $8,8 \times 10^{-4}$ | 136,826              |

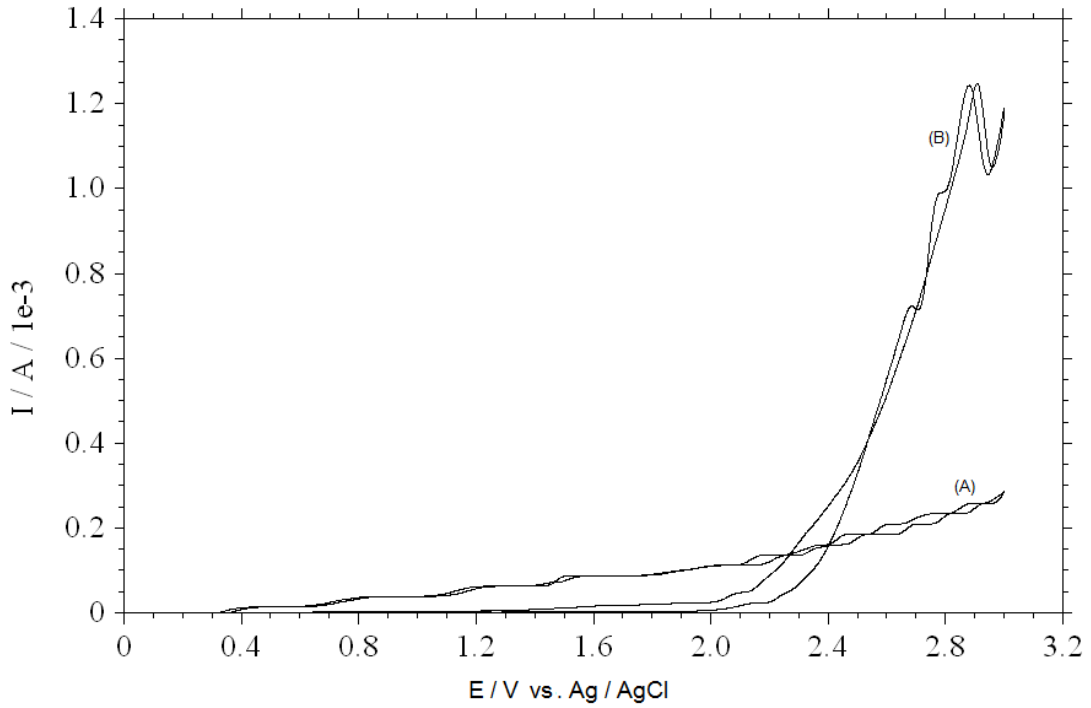
Çizelge 4.14 yardımıyla akım ile derişim arasındaki ilişki Şekil 4.24' de görülmektedir.



Şekil 4.24. 100 mV/s tarama hızında BDD elektrotta 2,2 V potansiyelde elde edilen akım ile derişim arasındaki ilişki

Şekil 4.24' de derişim ile akım arasında lineer bir ilişki olduğu görölmektedir. 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde benzen derişimini arttırıp elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirildiğinde akımların arttığı belirlenmiştir.

### 4.3. Elektrooksidasyon Deneyleri ile İlgili Bulgular



Şekil 4.25. Benzenin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu ile ilgili dönüşümlü voltamogram eğrisi, (A) 1 M HClO<sub>4</sub>; (B) 3,2×10<sup>-3</sup> M (250 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi,  $\nu = 100$  mV/s

Şekil 4.25' de görüldüğü gibi dönüşümlü voltamogram eğrilerinde akım, benzen içeren ortamda 2 V potansiyelden itibaren artmakta ve elektrooksidasyon pikini oluşturmaktadır. Dönüşümlü voltamogram eğrileri 0 V ile 3 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Dönme hızına bağlı dönüşümlü voltamogram eğrilerinde de akım 2 V potansiyelinden itibaren artmaya başlamıştır. Bu nedenle elektrooksidasyon deneylerindeki sabit potansiyeller 2 V; 2,4 V ve 3 V seçilmiştir. Potansiyostatik olarak bu potansiyellerde elektroliz deneyleri yapılmış ve zamana bağlı olarak değişimler (akım, çözelti derişimleri) belirlenmiştir.

Bölüm 4.1 - 4.2' deki dönüşümlü voltamogram eğrileri elde edilirken, referans elektrot olarak hidrojen elektrot, bu bölümdeki elektroliz deneylerinde ise gümüş/gümüş klorür elektrotu kullanılmıştır. Bu referans elektrotların elektrot potansiyelleri arasında potansiyel farkı 0,2 V' dur. Yani gümüş/ gümüş klorür elektrotun elektrot potansiyeli hidrojen elektrotu göre 0,2 V daha fazladır. Dolayısıyla elektroliz deneyleri için uygulanması hedeflenen 2 V; 2,4 V ve 3 V potansiyelleri gümüş/gümüş klorür elektrotun kullanılmasıyla 1,8 V; 2,2 V ve 2,8 V sabit potansiyellerde uygulanmıştır. Zamana bağlı olarak elektroliz deneyleri gerçekleştirildikten sonra ortamda kalan benzen miktarları belirlenmiştir. Elektroliz sonrası örneklerde kalan benzen miktarı UV-VIS spektrofotometresi ve gaz kromatografisinde (GC) analiz edilmiştir. Bu cihazlarla yapılan ölçümlerde hassasiyet sınırı göz önünde bulundurulduğunda en uygun çözelti derişiminin  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> (50 mL) çözeltisi olduğu belirlenmiş ve bu deneylerde bu derişim kullanılmıştır.

Organik bileşiklerin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu hidroksil radikallerin oluştuğu basamakların ardından oksijen çıktığı potansiyelde yer aldığı ileri sürülmektedir. Aslında Marselli ve ark. elektron spin rezonansı kullanarak BDD elektrot üzerinde hidroksil radikalleri oluştuğunu belirlemişlerdir. Bu konu ile ilgili ileri sürülen mekanizma (1.9 - 1.11)' de verilmiştir. Asidik çözeltide oluşturulan hidroksil radikallerin oluşumunun standart tersinir denge potansiyeli 2,38 V olarak Bölüm 1.7.2' de hesaplanmıştır.

#### 4.3.1. UV-VIS Spektrofotometre ile İlgili Bulgular

##### 4.3.1.1. 1,8 V' luk Sabit Potansiyelde

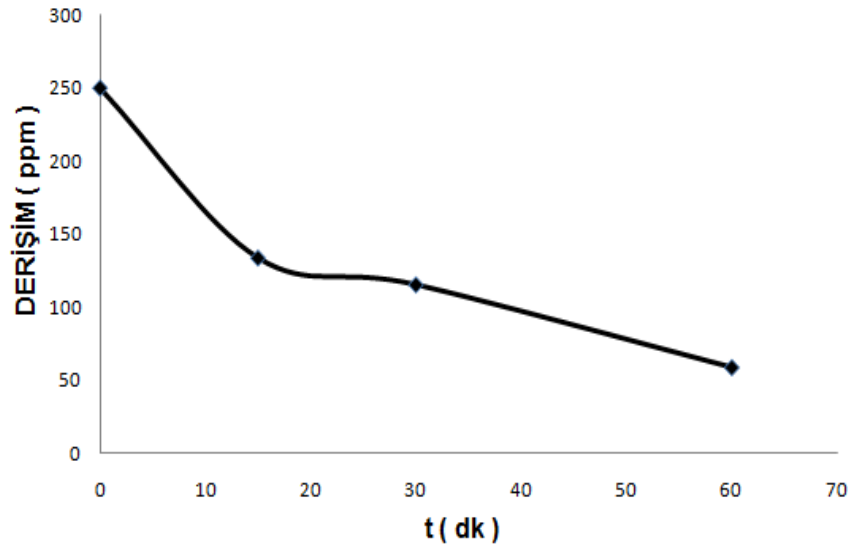
$3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde BDD anot, Platinin katot olduğu elektroliz sistemine, değişik sürelerde (15 dk; 30 dk ve 60 dk) 1,8 V' luk sabit bir potansiyel uygulanmıştır. Her zaman dilimindeki çözeltiler ayrı ayrı hazırlanmıştır. Her bir elektroliz süresi sonrası kalan benzen miktarlarını UV-VIS spektrofotometresinde (253 nm) belirlemek amacıyla, benzen çözeltisi eter ile

ekstraksiyon edilerek, benzen su fazından çekilmiştir. Çizelge 4.15’ de elektroliz öncesi ve sonrası örneklerin UV-VIS spektrofotometresinde ölçülen absorbands ve kalan benzen derişim değerleri görölmektedir.

Çizelge 4.15. BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen absorbands, derişim ve % kalan miktarları

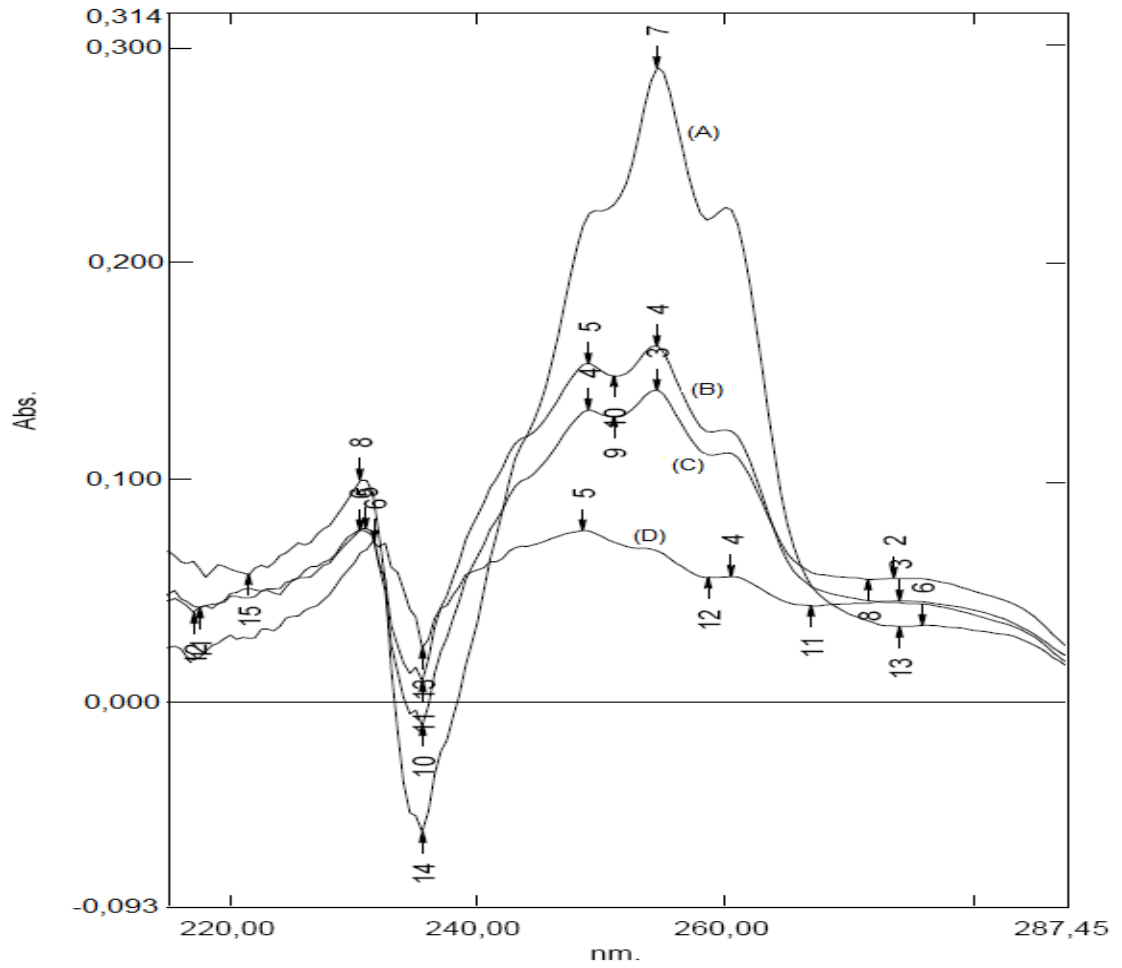
| <b>1,8 V sabit potansiyel</b> | <b>Zaman (dk)</b> | <b>Absorbans</b> | <b>Benzenin elektroliz öncesi ve sonrası kalan derişimi (ppm)</b> | <b>% Kalan</b> |
|-------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------|
|                               | 0                 | 0,263            | 250                                                               | 100            |
|                               | 15                | 0,161            | 133,75                                                            | 61,22          |
|                               | 30                | 0,139            | 115,42                                                            | 52,85          |
|                               | 60                | 0,071            | 58,75                                                             | 27,00          |

Çizelge 4.15’ de göröldüğü gibi 15 dk sonunda absorbandsın 0,263’ den 0,161 değerine düştüğü belirlenmiştir. Elektroliz sürelerini arttırdığımızda absorbands değerleri azalmaya devam etmektedir. En son ölçümün alındığı 60 dk sonunda ise ortamda 58,75 ppm derişiminde benzen bulunmaktadır. Benzenin değişik sürelerde çözeltide kalan derişimleri denklem  $y = 0,0012x + 0,0005$  yardımıyla hesaplanmıştır (sayfa 36’ daki Şekil 3.2’ de çizilen standart kalibrasyon eğrisi). Değişik elektroliz süreleri sonunda örneklerin absorbands değerleri ölçölüp denklemdeki y değerine yazılıp derişime karşılık gelen x değerleri bulunmuştur. Kalan derişimler Çizelge 4.15’ de görölmektedir. Çizelge 4.15 yardımıyla değişik sürelerde elektroliz edilen benzen çözeltisindeki benzen derişimlerinin zamana bağılı derişim grafiğı Şekil 4.26’ da görölmektedir.



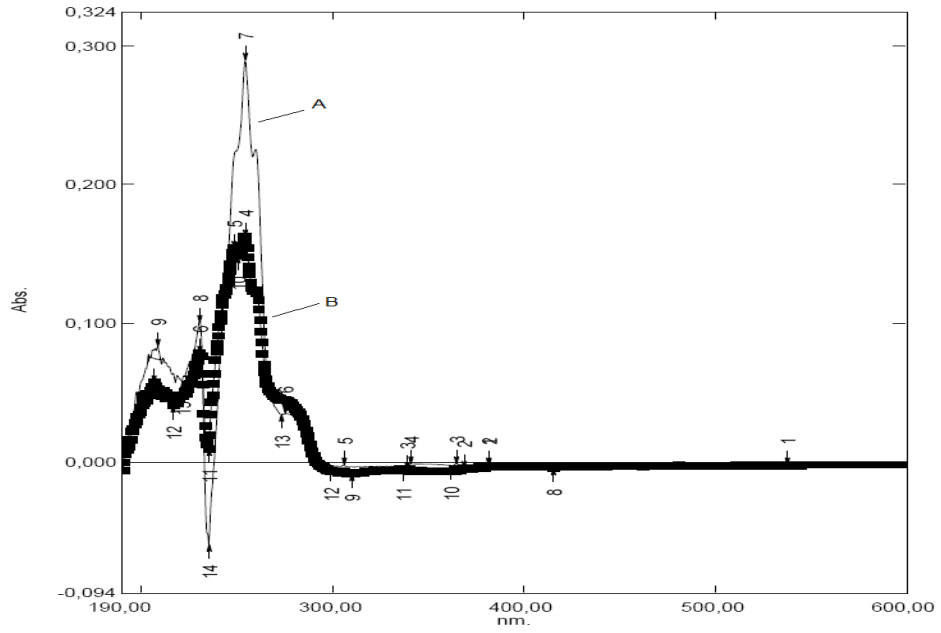
Şekil 4.26. BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen derişim miktarları

Şekil 4.26’ da görüldüğü gibi BDD elektrotta elektroliz sürelerini artırdığımızda ortamda kalan benzen derişimi azalmaktadır. Değişik sürelerde elektroliz edilen 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisindeki benzen miktarının zamanla azaldığı UV-VIS spektrumlarında görülmektedir. Şekil 4.27’ de tüm elektroliz süreleri sonrasındaki spektrumlar görülmektedir.

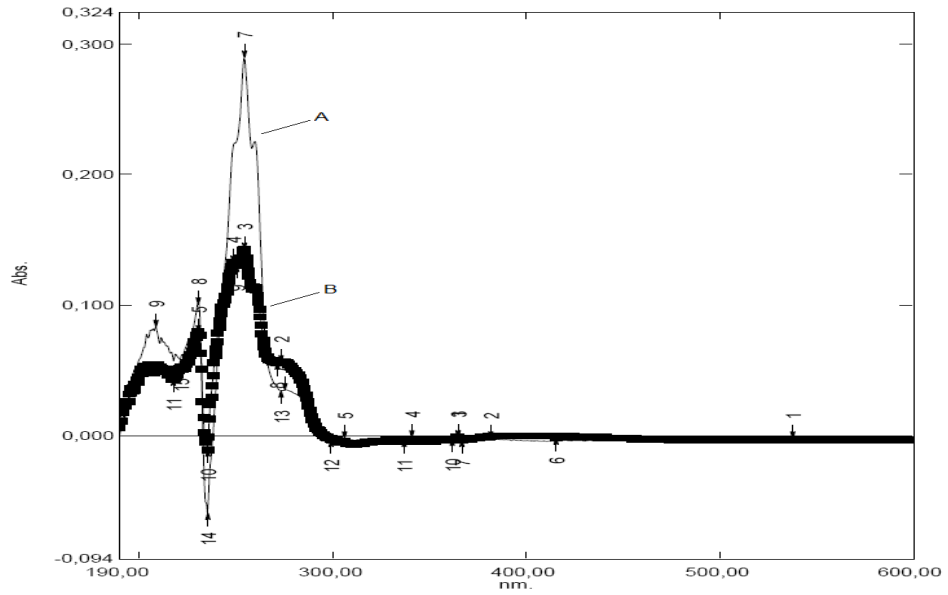


Şekil 4.27. BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizle birlikte değişik sürelerdeki UV-VIS spektrumları, (A) 0 dk; (B) 15 dk; (C) 30 dk; (D) 60 dk

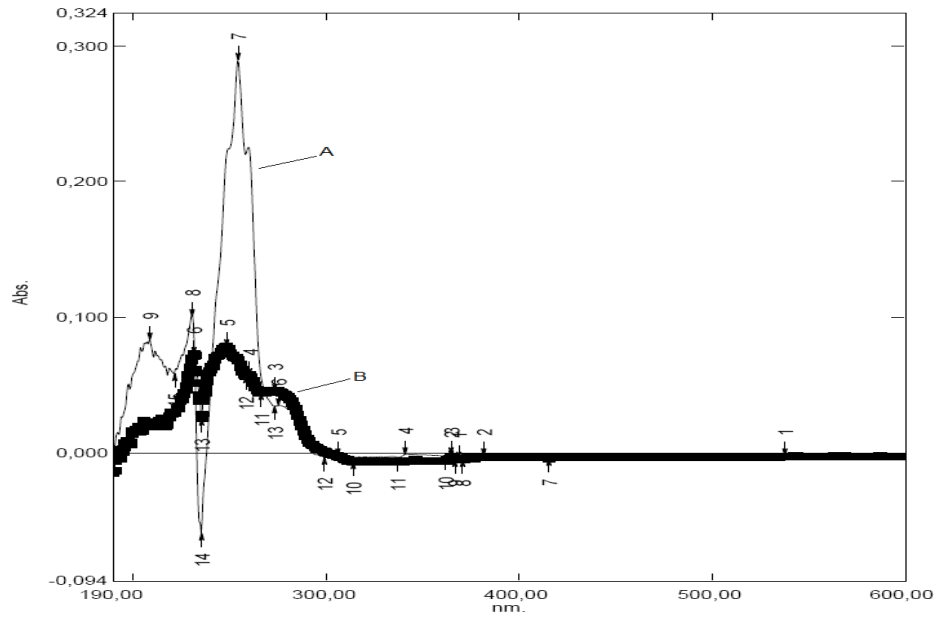
Şekil 4.27’ de 253 nm dalga boyunda net azalmayı daha iyi görebilmek için UV-VIS spektrumunun dalga boyu ölçeği küçültülerek verilmiştir. Şekil 4.27’ de görüldüğü gibi elektroliz süreleri arttıkça, benzene ait olan UV-VIS spektrumlarının absorbens değerleri azalmaktadır. Benzenin BDD elektrot üzerinde değişik sürelerdeki elektrolizleri ile elektroliz öncesine ait UV-VIS spektrumlarının tek tek karşılaştırması Şekil 4.28 - Şekil 4.30’ da görülmektedir.



Şekil 4.28. BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0dk; (B) 15 dk



Şekil 4.29. BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0dk; (B) 30 dk



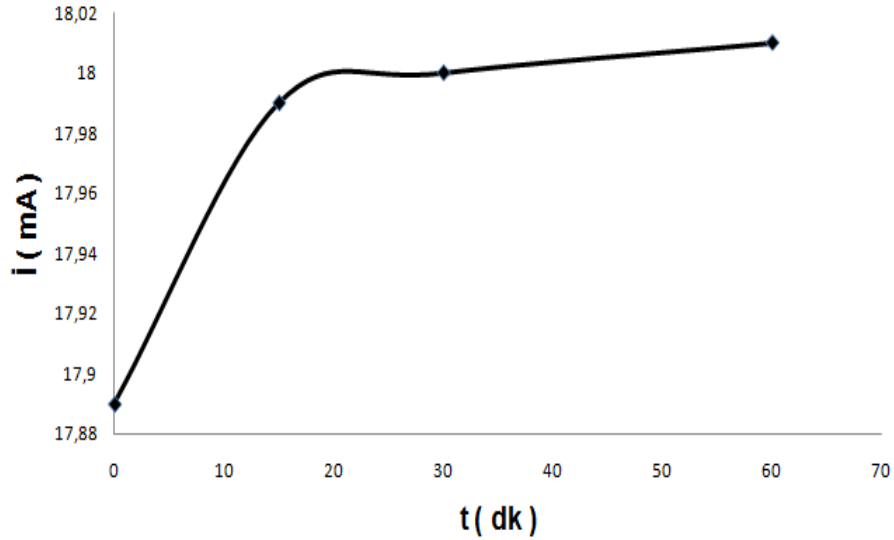
Şekil 4.30. BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0dk; (B) 60 dk

$3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi değişik sürelerde 1,8 V sabit bir potansiyel BDD elektrotta uygulanmasıyla akım değerleri belirlenmiştir. Çizelge 4.16’ da zamana bağlı olarak elde edilen akım değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.16. BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizle birlikte belirlenen akım değerleri

| Zaman (dk) | İ (mA) |
|------------|--------|
| 0          | 17,89  |
| 15         | 17,99  |
| 30         | 18,00  |
| 60         | 18,01  |

Çizelge 4.16 yardımıyla benzenin değişik sürelerdeki elektrolizi sonucu akım değişimleri Şekil 4.31’ de görülmektedir.



Şekil 4.31. Benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi değişik sürelerde (0 dk; 15 dk; 30 dk ve 60 dk) BDD elektrotta 1,8 V sabit potansiyelde elektroliz sonrası akım değişimleri

Şekil 4.31 ve Çizelge 4.16’ da görüldüğü gibi akım değerleri başlangıçta ve 60 dk sonunda belirgin bir değişiklik göstermemektedir. Bu da bize BDD elektrotların hidroksil radikallerini sürekli ürettiğini, elektrot yüzeyinin hiç kapanmadığını ve organik maddeyi bozmaya devam ettiğini göstermektedir.

#### 4.3.1.2. 2,2 V’ luk Sabit Potansiyelde

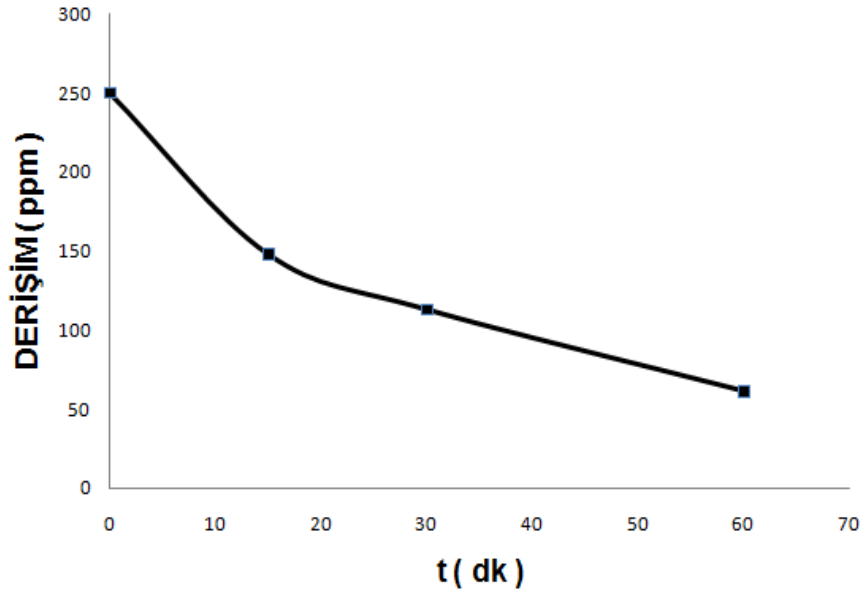
$3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinde BDD anot, Platinin katot olduğu elektroliz sisteminde, değişik sürelerde (15 dk; 30 dk ve 60 dk) 2,2 V’ luk sabit bir potansiyel uygulanmıştır. Her zaman dilimindeki çözeltiler ayrı ayrı hazırlanmıştır. Elektroliz gerçekleştirildikten sonra kalan benzen miktarlarını UV-VIS spektrofotometresinde (253 nm) belirlemek amacıyla 4.3.1.1 kısmında olduğu gibi burada da kalan benzen miktarlarını UV-VIS spektrofotometresinde belirlemeden önce benzen çözeltisi eter ile ekstraksiyon edilerek, benzen su fazından

çekilmiştir. Çizelge 4.17’ de elektroliz öncesi ve sonrası örneklerin UV-VIS spektrofotometresinde ölçülen absorbans ve kalan benzen derişim değerleri görölmektedir.

Çizelge 4.17. BDD elektrotta 2,2 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değışen absorbans, derişim ve % kalan miktarları

| 2,2 V sabit potansiyel | Zaman (dk) | Absorbans | Benzenin elektroliz öncesi ve sonrası kalan derişimi (ppm) | % Kalan |
|------------------------|------------|-----------|------------------------------------------------------------|---------|
|                        | 0          | 0,263     | 250                                                        | 100     |
|                        | 15         | 0,178     | 147,92                                                     | 67,68   |
|                        | 30         | 0,136     | 112,92                                                     | 51,71   |
|                        | 60         | 0,074     | 61,25                                                      | 28,14   |

Çizelge 4.17’ de göröldüğü gibi  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi BDD elektrot üzerinde 15 dk sonunda absorbansın 0,263’ den 0,178 değerine düştüğü bulunmuştur. Buradaki absorbans düşüşü sayfa 69’ da bulunan Çizelge 4.15’deki 15 dk sonundaki absorbans düşüşü kadar değildir. 2,2 V sabit potansiyelde uygulanan elektrolizin 15 dk sonundaki absorbans azalışı (0,263’ den 0,178’ e) 1,8 V potansiyelde uygulanan elektrolizin 15 dk sonundaki (0,263’ den 0,161’ e) azalışa nazaran daha azdır. Elektroliz sürelerini arttırdığımızda absorbans azalmaya devam etmektedir. En son ölçümümün alındığı 60 dk sonunda ortamda 61,25 ppm derişiminde benzen bulunmaktadır. Kalan derişimler sayfa 36’ daki Şekil 3.2’ de çizilen standart kalibrasyon eğrisindeki denklem ( $y = 0,0012x + 0,0005$ ) yardımıyla hesaplanmıştır. Değişik elektroliz süreleri sonunda örneklerin absorbans değerleri ölçölüp denklemdeki y değerine yazılıp derişime karşılık gelen x değerleri bulunmuştur. Kalan derişimler Çizelge 4.17’ de görölmektedir. Çizelge 4.17 yardımıyla değışik sürelerde elektroliz edilen benzen çözeltisindeki benzen derişimlerinin zamana bağılı değışim grafiğı Şekil 4.32’ de görölmektedir.



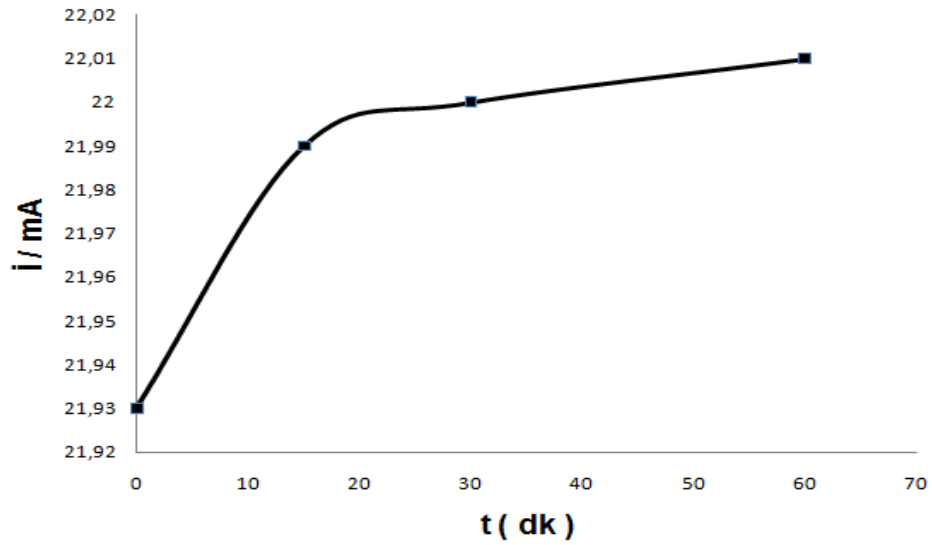
Şekil 4.32. BDD elektrotta 2,2 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen derişim miktarları

Şekil 4.32’ de görüldüğü gibi BDD elektrottaki elektroliz sürelerini artırdığımızda ortamda kalan benzen derişimi azalmaktadır. 60 dk sonunda derişim değeri 61,25 ppm değerine ulaşmaktadır. 60 dk sonundaki bu değer (61,25 ppm) sayfa 69’ da çizilen Şekil 4.25’ deki 60 dk sonundaki değer (58,75 ppm) ile kıyaslandığında daha fazladır.  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi değişik sürelerde 2,2 V sabit bir potansiyel BDD elektrotta uygulanmasıyla akım değerleri belirlenmiştir. Çizelge 4.18’ de zamana bağlı olarak elde edilen akım değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.18. BDD elektrotta 2,2 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizle birlikte belirlenen akım değerleri

| Zaman (dk) | İ (mA) |
|------------|--------|
| 0          | 21,93  |
| 15         | 21,99  |
| 30         | 22,00  |
| 60         | 22,01  |

Çizelge 4.18 yardımıyla benzenin değişik sürelerdeki elektrolizi sonucu akım değişimleri Şekil 4.33’ de görülmektedir.



Şekil 4.33. Benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi değişik sürelerde (0 dk; 15 dk; 30 dk ve 60 dk) BDD elektrotta 2,2 V sabit potansiyelde elektroliz sonrası akım değişimleri

Şekil 4.33’ de görüldüğü gibi BDD elektrotta elektroliz sürelerini arttırdığımızda akım önce hızlı bir şekilde artmaya başlamaktadır daha sonra yavaş artışlarla artmaya devam etmektedir. Şekil 4.33 ve Çizelge 4.18’ den görüldüğü gibi akım değerleri

başlangıçta ve 60 dk sonunda belirgin bir değişiklik göstermemektedir. Bu da bize BDD elektrotların hidroksil radikallerini sürekli ürettiğini, elektrot yüzeyinin hiç kapanmadığını ve organik maddeyi bozmaya devam ettiğini göstermektedir.

#### 4.3.1.3. 2,8 V' luk Sabit Potansiyelde

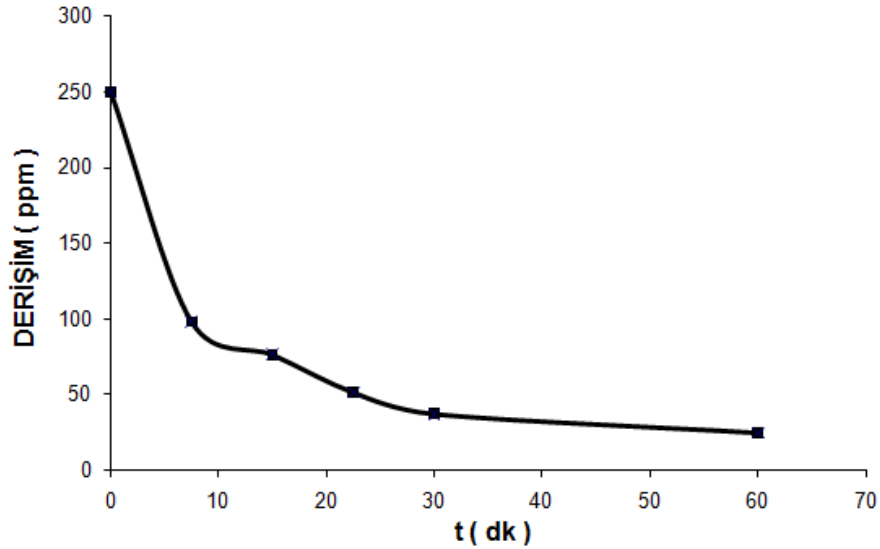
$3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinde BDD anot, Platinin katot olduğu elektroliz sisteminde, değişik sürelerde (7,5 dk; 15 dk; 22,5 dk; 30 dk ve 60 dk) 2,8 V' luk sabit bir potansiyel uygulanmıştır. Her zaman dilimindeki çözeltiler ayrı ayrı hazırlanmıştır. Elektroliz gerçekleştirildikten sonra kalan benzen miktarlarını UV-VIS spektrofotometresinde (253 nm) belirlemek amacıyla benzen çözeltisi eter ile ekstraksiyon edilerek, benzen su fazından çekilmiştir. Çizelge 4.19' da elektroliz öncesi ve sonrası örneklerin UV-VIS spektrofotometresinde ölçülen absorbans ve kalan benzen derişim değerleri görölmektedir.

Çizelge 4.19. BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin zamanla değişen absorbans, derişim ve % kalan miktarları

| 2,8 V sabit potansiyel | Zaman (dk) | Absorbans | Benzenin elektroliz öncesi ve sonrası kalan derişimi (ppm) | % Kalan |
|------------------------|------------|-----------|------------------------------------------------------------|---------|
|                        | 0          | 0,263     | 250                                                        | 100     |
|                        | 7,5        | 0,118     | 97,92                                                      | 44,86   |
|                        | 15         | 0,092     | 76,25                                                      | 34,98   |
|                        | 22,5       | 0,062     | 51,53                                                      | 23,57   |
|                        | 30         | 0,045     | 37,03                                                      | 17,11   |
|                        | 60         | 0,030     | 24,58                                                      | 11,40   |

Çizelge 4.19' da göröldüğü gibi  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi BDD elektrot üzerinde 7,5 dk elektroliz edildikten sonra absorbansın

0,263' den 0,118 değerine düştüğü bulunmuştur. 7,5 dk sonunda benzen miktarında büyük bir azalma vardır. BDD elektrot yardımıyla benzen kısa bir sürede 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde bozunduğu Çizelge 4.19' daki absorbans değerlerinden görülmektedir. Elektroliz sürelerini arttırdığımızda absorbans azalmaya devam etmektedir. En son ölçümün alındığı 60dk sonunda ortamda 24,58 ppm derişiminde benzen bulunmaktadır. Kalan derişimler sayfa 36' daki Şekil 3.2' de çizilen standart kalibrasyon eğrisindeki denklem ( $y = 0,0012x + 0,0005$ ) yardımıyla hesaplanmıştır. Değişik elektroliz süreleri sonunda örneklerin absorbans değerleri ölçülüp denklemdeki y değerine yazılıp derişime karşılık gelen x değerleri bulunmuştur. Kalan derişimler Çizelge 4.19' da görülmektedir. Çizelge 4.19 yardımıyla değişik sürelerde elektroliz edilen benzen çözeltisindeki benzen derişimlerinin zamana bağlı değişim grafiği Şekil 4.34' de görülmektedir.

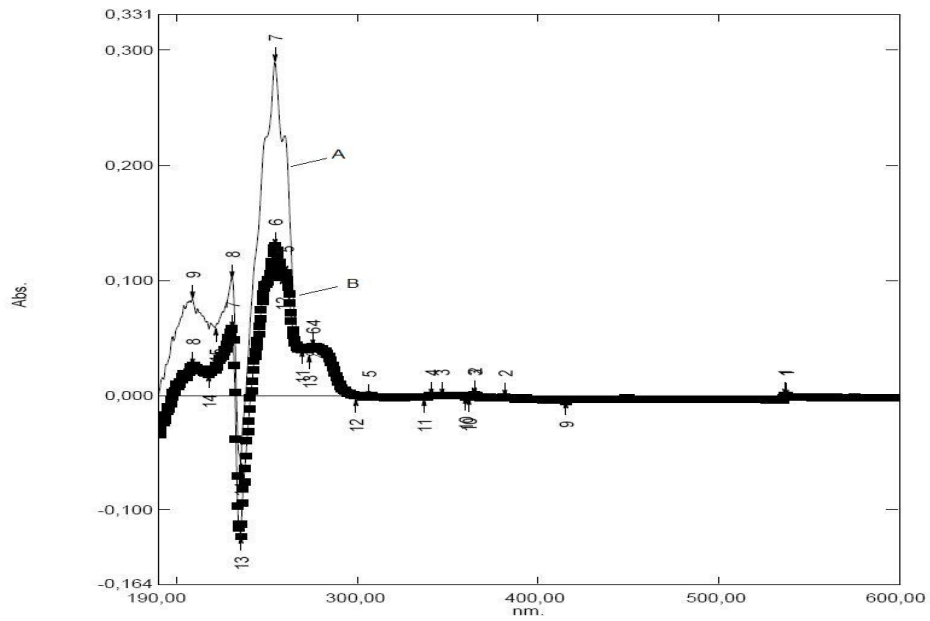


Şekil 4.34. BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen derişim miktarları

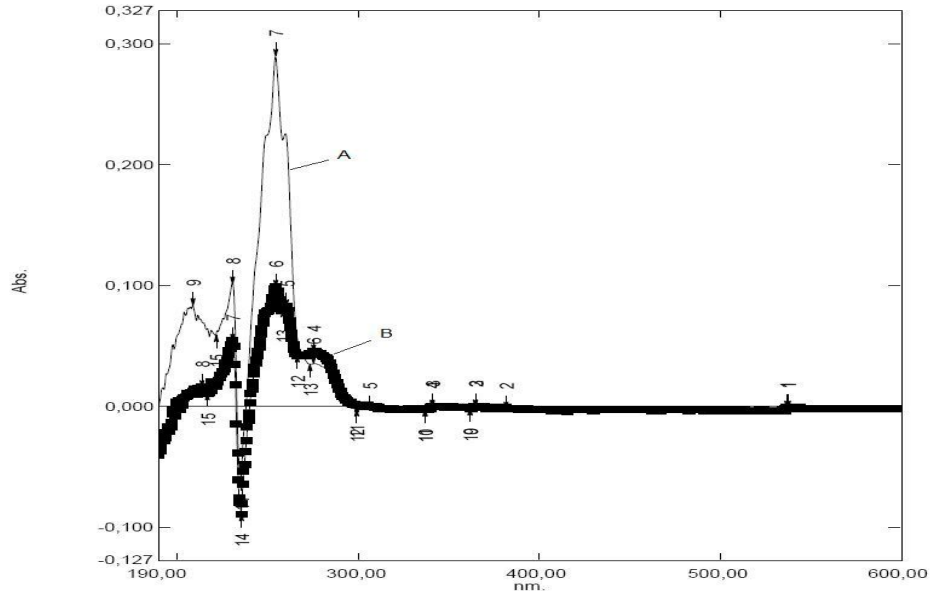
Şekil 4.34' de görüldüğü gibi BDD elektrotta elektroliz sürelerini arttırdığımızda ortamda kalan benzen derişimi azalmaktadır. 60 dk sonunda absorbans değeri hemen hemen sıfıra yaklaşmaktadır. Elektroliz süresini arttırmaya devam



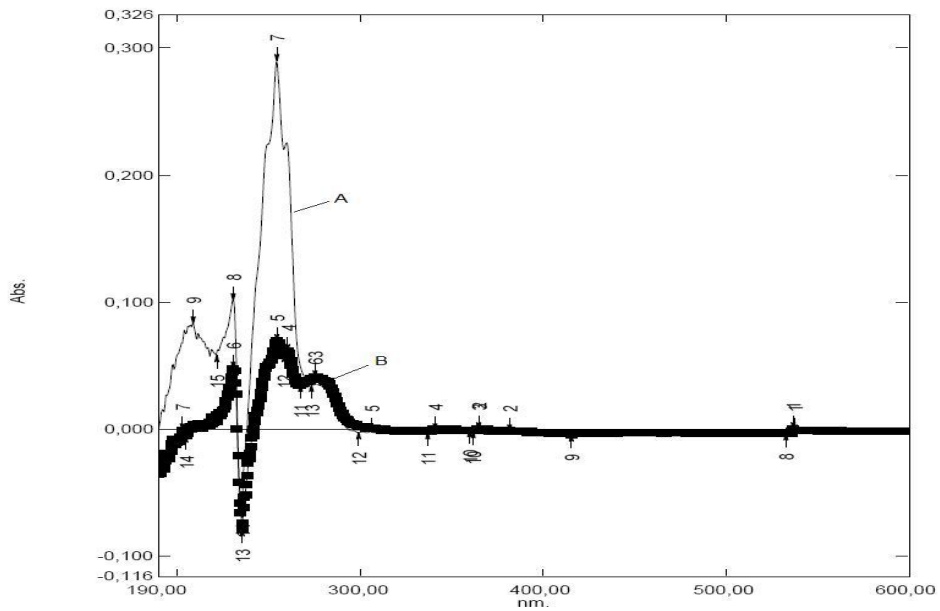
Şekil 4.35’ de 253 nm dalga boyunda net azalmayı daha iyi görebilmek için UV-VIS spektrumunun dalga boyu ölçeği küçültülerek verilmiştir. Şekil 4.35’ de görüldüğü gibi elektroliz süreleri arttıkça, benzene ait olan UV-VIS spektrumlarının absorbans değerleri azalmaktadır. Benzenin BDD elektrot üzerinde değişik sürelerdeki elektrolizleri ile elektroliz öncesine ait UV-VIS spektrumlarının tek tek karşılaştırması Şekil 4.36 - Şekil 4.40’ da görülmektedir.



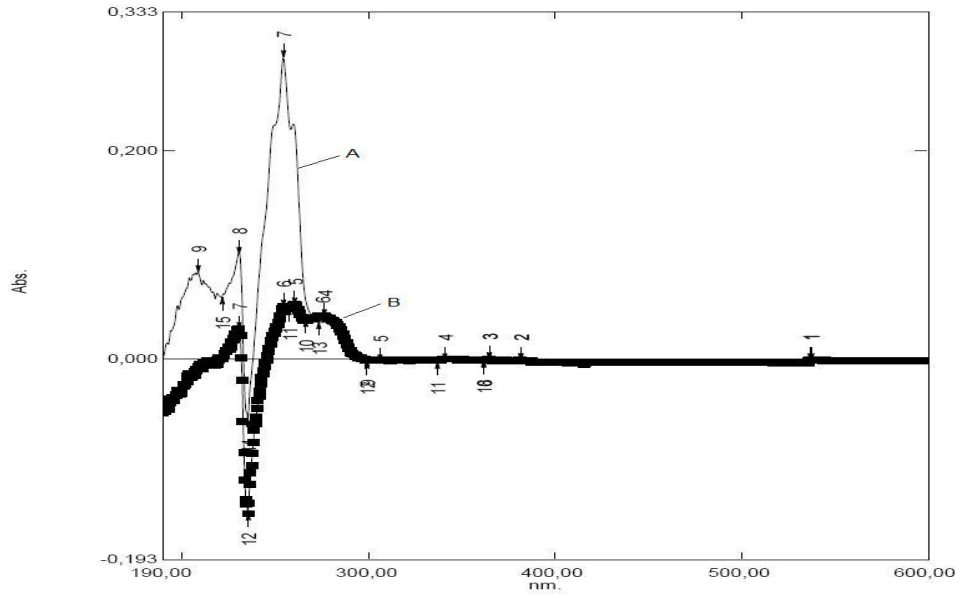
Şekil 4.36. BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0dk; (B) 7,5 dk



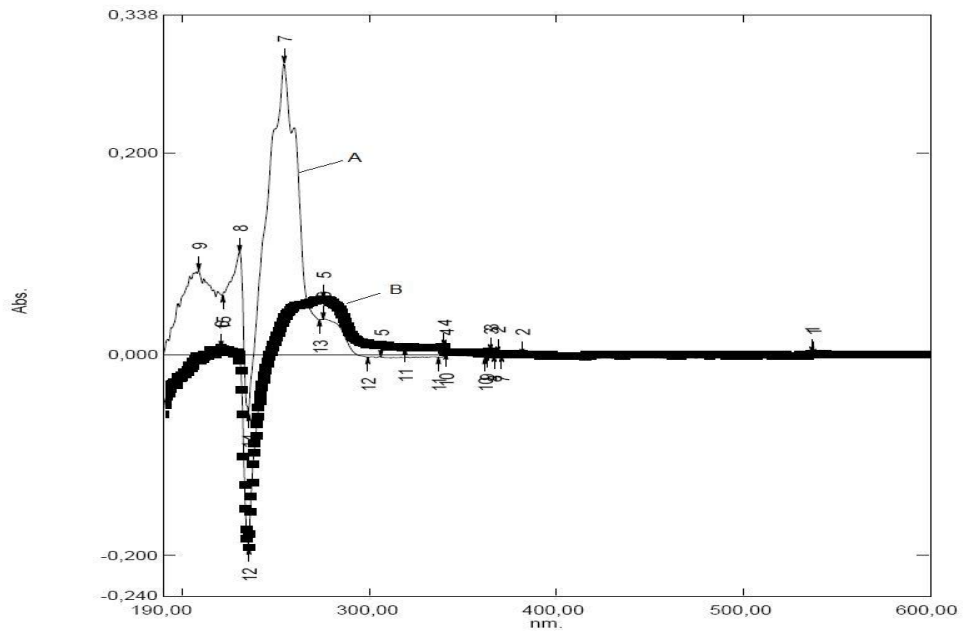
Şekil 4.37. BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0dk; (B) 15 dk



Şekil 4.38. BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0dk; (B) 22,5 dk



Şekil 4.39. BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0dk; (B) 30 dk



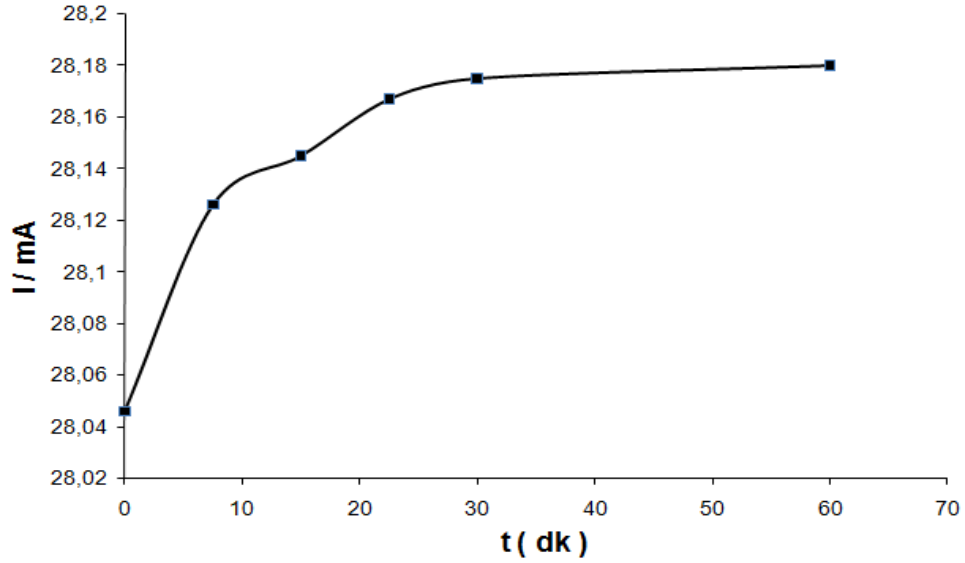
Şekil 4.40. BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin elektroliz öncesi ve sonrası UV-VIS spektrumları,(A) 0dk; (B) 60 dk

$3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi değişik sürelerde 2,8 V sabit bir potansiyel BDD elektrotta uygulanmasıyla akım değerleri belirlenmiştir. Çizelge 4.20’ de zamana bağlı olarak elde edilen akım değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.20. BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin elektrolizle birlikte belirlenen akım değerleri

| Zaman (dk) | İ (mA) |
|------------|--------|
| 0          | 28,046 |
| 7,5        | 28,126 |
| 15         | 28,145 |
| 22,5       | 28,167 |
| 30         | 28,175 |
| 60         | 28,180 |

Çizelge 4.20 yardımıyla benzenin değişik sürelerdeki elektrolizi sonucu akım değişimleri Şekil 4.41’ de görülmektedir



Şekil 4.41. Benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi değişik sürelerde (0 dk; 7,5 dk; 15 dk; 22,5 dk; 30 dk ve 60 dk) BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde elektroliz sonrası akım değişimleri

Şekil 4.41' de görüldüğü gibi BDD elektrotta elektroliz süreleri arttığımızda akım önce hızlı bir şekilde artmaya başlamaktadır daha sonra yavaş artışlarla artmaya devam etmektedir. Akımlar burada 28 mA düzeyinde oluşmaktadır. Şekil 4.41 ve Çizelge 4.20' de görüldüğü gibi akım değerleri başlangıçta ve 60 dk sonunda belirgin bir değişiklik göstermemektedir. Bu da bize BDD elektrotların hidroksil radikallerini sürekli ürettiğini, elektrot yüzeyinin hiç kapanmadığını ve organik maddeyi bozmaya devam ettiğini göstermektedir.

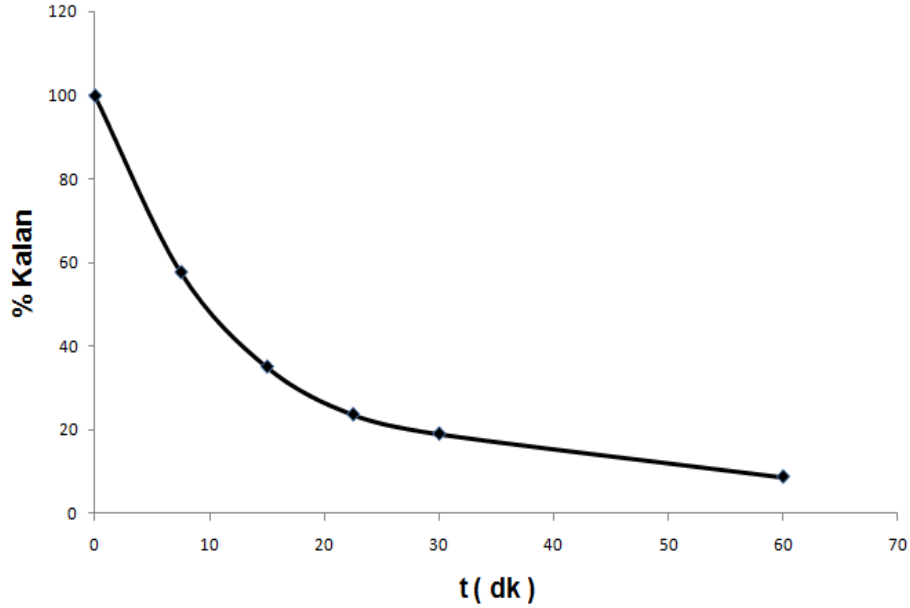
#### 4.3.2. Gaz Kromatografisi ile İlgili Bulgular

Benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içerisindeki, BDD anot ve Platinin katot olduğu atmosfere açık hücreye 2,8 V' luk sabit potansiyel, değişik sürelerde (7,5 dk; 15 dk; 22,5 dk; 30 dk ve 60 dk) uygulanmış, bozunmadan kalan benzen miktarları gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Çizelge 4.21' de elektroliz öncesi ve sonrası örneklerin gaz kromatografisindeki kromatogramları alınıp, örneklerin alanları hesaplanarak, yüzdece kalan benzen değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.21. BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin zamanla değişen kromatogramlarının alan, % bozunma ve % kalan değerleri

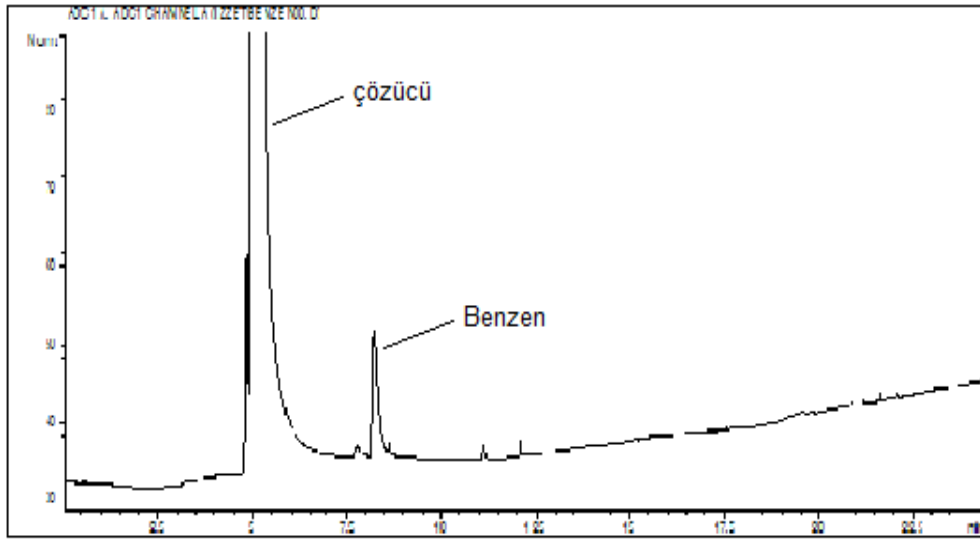
| 2,8 V sabit potansiyel | Zaman (dk) | Alan   | % Bozunma | % Kalan |
|------------------------|------------|--------|-----------|---------|
|                        | 0          | 168,60 | 0         | 100     |
|                        | 7,5        | 97,40  | 42,23     | 57,77   |
|                        | 15         | 59,20  | 64,89     | 35,11   |
|                        | 22,5       | 40,00  | 76,28     | 23,72   |
|                        | 30         | 32,20  | 80,90     | 19,10   |
|                        | 60         | 14,80  | 91,22     | 8,78    |

Çizelge 4.21’ de görüldüğü gibi BDD elektrot 7,5 dk’ da 2,8 V’ luk potansiyel altında benzenin % 42,23’ ünü bozarak % 57,77’ sinin ortamda kalmasını sağlamıştır. Bu kadar kısa sürede bu potansiyelde benzenin bozunmasında BDD elektrot çok etkin bir rol oynamıştır. Elektroliz sürelerini arttırdığımızda ortamda kalan benzen miktarı azalmaya devam etmektedir. 60 dk sonunda benzenin % 91,22’ si bozularak ortamda % 8,78 değerinde benzen kaldığı tespit edilmiştir. Çizelge 4.21 yardımıyla gaz kromatografisinde analiz edilen örneklerin ortamda kalan benzen miktarlarının yüzdelerinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.42’ de görülmektedir.

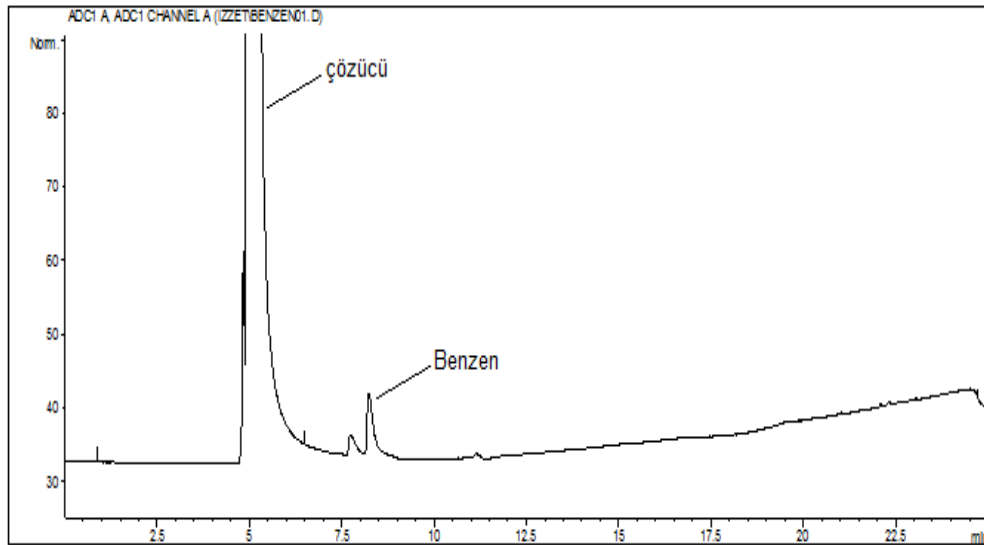


Şekil 4.42. BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin gaz kromatografisindeki kalan benzen miktarlarının yüzdelere zamanla (0 dk; 7,5 dk; 15 dk; 22,5 dk; 30 dk ve 60 dk) değişimleri

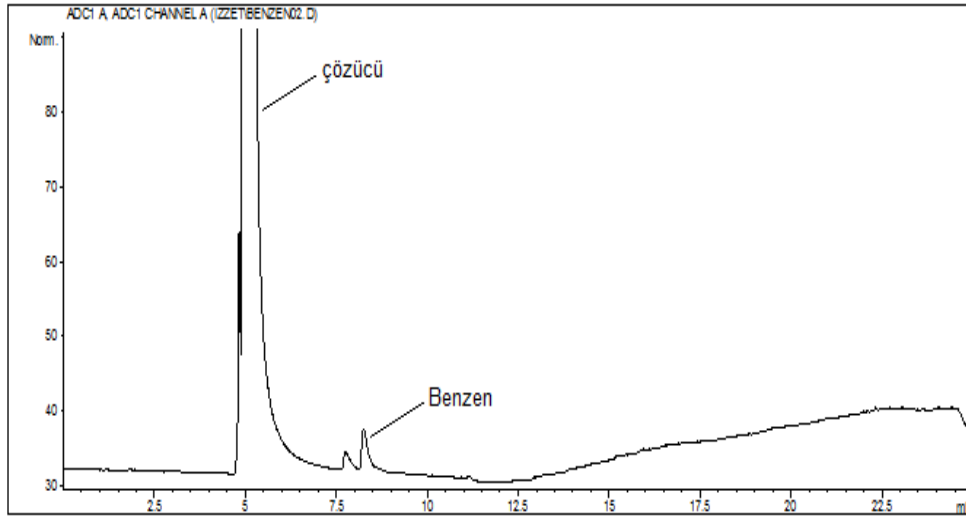
Şekil 4.42 de görüldüğü gibi elektroliz sürelerini artırdığımızda ortamda kalan benzen derişimi azalmaktadır. Gaz kromatografisi cihazı ile elde edilen Şekil 4.42’ deki eğrinin UV-VIS spektrofotometresinde elde edilen Şekil 4.34’ dekine benzer olduğu görülmektedir. 60 dk sonunda ortamda % kalan benzen değeri hemen hemen sıfıra yaklaşmaktadır. Elektroliz süresini arttırmaya devam ettiğimizde ise, ortamda ölçülebilecek düzeyde benzen kalmayacağı Şekil 4.42’ den anlaşılmaktadır.  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M HClO<sub>4</sub> çözeltisinin elektroliz öncesi ve 7,5 dk; 15 dk; ve 30 dk elektrolizleri sonrası elde edilen kromatogramlar Şekil 4.43 - Şekil 4.46’ da verilmiştir.



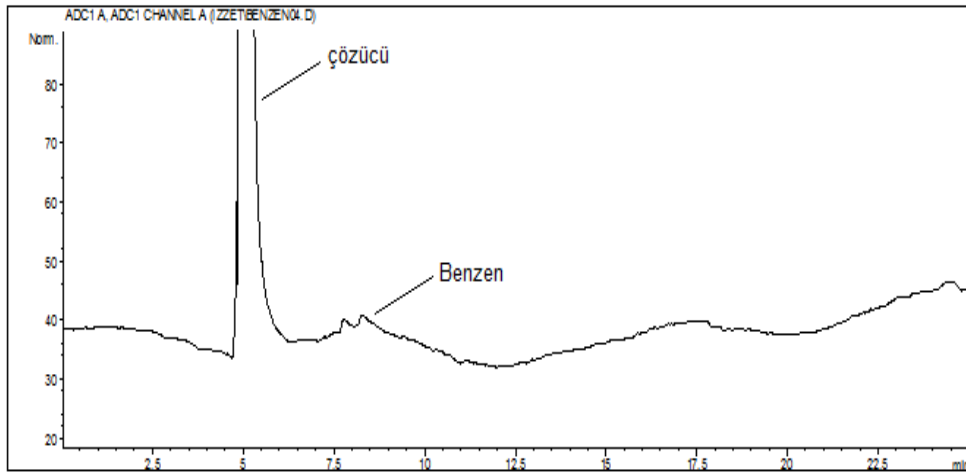
Şekil 4.43. Benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin BDD elektrotta elektroliz öncesi GC kromatogramı



Şekil 4.44. Benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde 7,5 dk süredeki elektroliz sonrası GC kromatogramı



Şekil 4.45. Benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde 15 dk süredeki elektroliz sonrası GC kromatogramı



Şekil 4.46. Benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisinin BDD elektrotta 2,8 V sabit potansiyelde 30 dk süredeki elektroliz sonrası GC kromatogramı

Şekillerde görüldüğü gibi BDD elektrotta (Şekil 4.43 – Şekil 4.46) elektroliz süresi arttıkça kromatogramlardaki benzene ait pikler küçülmektedir. 30 dk sonunda kromatogram piki oldukça küçülmüştür.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde endüstriyel atık sulardaki organik ve inorganik bileşiklerin zararsız hale getirilmesinde birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin seçilmesinde kirleticinin kimyasal yapısı ve biyolojik özellikleri önemli bir rol oynamaktadır. Suların temizlenmesinde kullanılan bu yöntemlerin kendilerine özgü bazı dezavantajları olduğundan, günümüzde elektrooksidasyon yöntemleri hızla yayılmaya başlamıştır. Elektrooksidasyon yöntemindeki amaç bir oksidant yardımıyla suda veya toprakta bulunan kirleticiyi zararsız bir bileşiğe dönüştürmektir. Elektrooksidasyon teknikleri sulu ortamda hidroksil radikallerinin oluşturulup ortamda bulunan organik maddelerle reaksiyona girmesini sağlayıp organik maddelerin bozunması olarak tanımlanmaktadır. Organik ve inorganik bileşiklerin oksidasyonu için elektrokimyasal özelliklere sahip olan BDD elektrotlar son yıllarda atık su arıtımında tercih edilen bir elektrotur. BDD elektrotların geniş potansiyellerde çalışma aralığına sahip olması, bozulmaya karşı dirençli ve kararlı olmasından dolayı bu çalışmada kullanılmıştır. Benzenin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonu dolaylı yoldan oksidasyon olarak gerçekleşmiştir. Elde edilen bulgulara göre BDD elektrotlar:

- 1) Dayanıklı ve aktif olmayan bir elektrotur (mekanik kararlılık, kimyasal inert, düşük bozunma),
- 2) 2,38 V civarında oluşturdukları hidroksil radikaller ile organik bileşikleri bozmaya başlamaktadır.

SONUÇ OLARAK, BDD elektrot kullanımı, atık su arıtımında endüstriyel kirlilik için en etkin bir elektrot olarak önerilebilir.

### 5.1. Dönüşümlü Voltamogram ile İlgili Sonuçlar

#### 5.1.1. Dönme Hızına Bağlı Sonuçlar

6 farklı benzen derişimi kullanılarak ( $4,8 \times 10^{-5}$  M;  $9,6 \times 10^{-5}$  M;  $2,3 \times 10^{-4}$  M;  $5 \times 10^{-4}$  M;  $8,8 \times 10^{-4}$  M ve  $2,4 \times 10^{-3}$  M) atmosfere kapalı bir cam hücre içerisine aynı

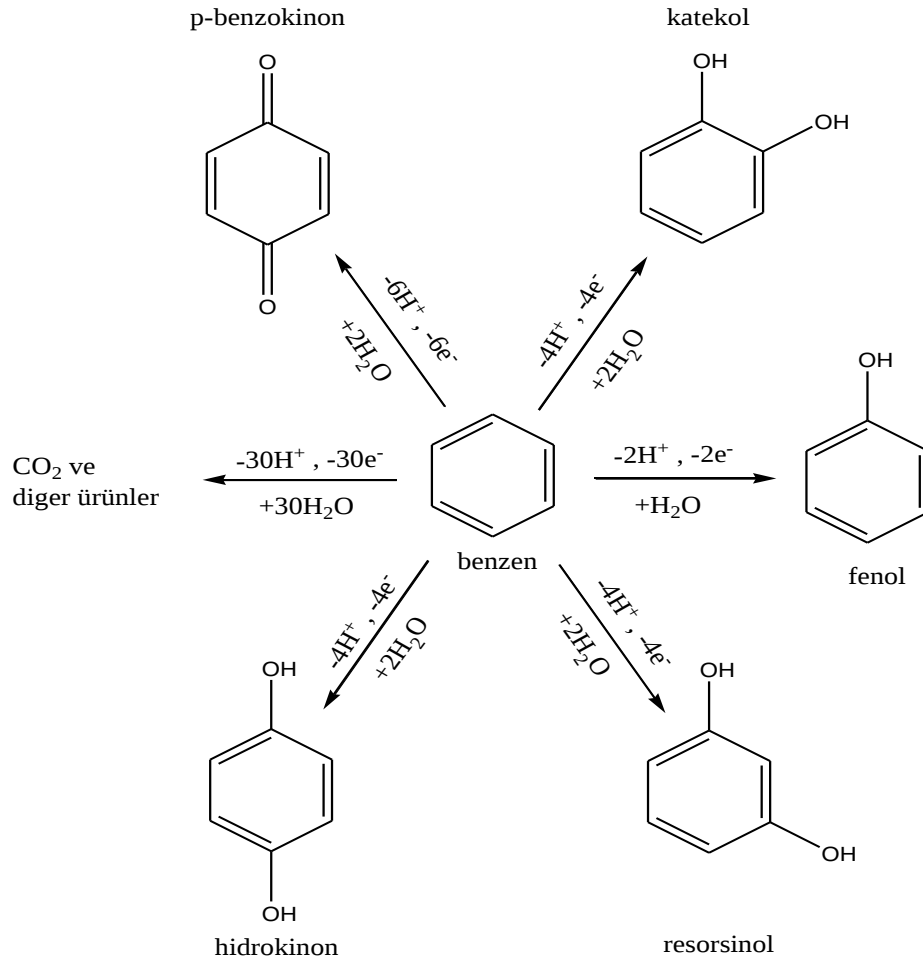
basınç ve sürelerde  $Ar_{(g)}$  gönderilerek farklı dönme hızlarında gerçekleştirilen dönüşümlü voltamogram eğrilerinin sonuçlarına göre;

1) Her bir dönme hızında derişimi arttırdıkça o dönme hızı ile elde edilen anodik limit akım değeri de artmıştır. Bu değerlere göre derişim ile anodik limit akım arasında lineer eğriler elde edilmiştir.

2) Döner disk elektrot elektrokimyasal analiz cihazında dönme hızlarını arttırdığımızda BDD elektrotların ürettiği hidroksil radikalleri ile reaksiyona giren benzenin oksidasyon pikinin de arttığı belirlenmiştir. Kullanılan bütün derişimlerde dönme hızlarının artmasıyla oksidasyon piklerinin arttığı görülmüştür.

3) Anodik limit akım ile açisal dönme hızlarının arasındaki elde edilen lineer ilişkiden dolayı benzenin BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyonunun kütle kontrollü bir proses olduğu belirlenmiştir.

4) Elektrooksidasyon sonucu prosesin ortalama 4-5 elektronlu olduğu belirlenmiştir. Derişim arttıkça oksidasyona ait olan elektron sayısı azalmıştır. Düşük derişimde çalışılması sonucu elektron sayısı daha yüksek olduğu görülmektedir. Benzenin bozunması sonucu elde edilebilecek ürünler ile ilgili şema Şekil 5.1' de görülmektedir. Çalışmamızda ise benzenin BDD elektrot üzerinde elektrokimyasal bozunması sonucu hesapladığımız elektron sayısına bağlı olarak oluşabilecek ürünler Şekil 5.1' de görüldüğü gibi hidrokinon, katekol ve resorsinol olabilir.



Şekil 5.1. Asidik çözeltide benzenin BDD elektrot üstünde oksidasyonunun şematik mekanizması (OLIVEIRA, 2007)

### 5.1.2. Tarama Hızına Bağlı Sonuçlar

3 farklı benzen derişimi kullanılarak ( $2,3 \times 10^{-4}$  M;  $5 \times 10^{-4}$  M ve  $8,8 \times 10^{-4}$  M) atmosfere kapalı bir cam hücre içerisine aynı basınç ve sürelerde  $\text{Ar}_{(g)}$  gönderilerek farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen dönüşümlü voltamogram eğrilerinin sonuçlarına göre;

1) Her bir derişimde tarama hızını (100 mV/s; 200 mV/s; 300 mV/s; 400 mV/s; 500 mV/s ve 600 mV/s) arttırdığımızda oksidasyon piki de artmıştır. 600 mV/s tarama hızında en fazla akım piki görülmüştür.

2) Benzen derişimi arttıkça BDD elektrot üzerinde elektrooksidasyon sonucu daha yüksek akım piki oluşmuştur. Yüksek derişimde benzen kullandığımızda BDD elektrot üzerinde bozunması sonucunda akım oluşumu daha fazladır.

3) 2,2 V potansiyelinde tarama hızlarına orantılı olarak bir oksidasyon piki gözlenmesi, benzenin elektrooksidasyonun tersinmez olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Benzen bu potansiyelde bozunup çözeltiden uzaklaşmaktadır.

## 5.2. Elektrooksidasyon Deneyleri ile İlgili Sonuçlar

### 5.2.1. UV-VIS Spektrofotometre ile İlgili Sonuçlar

BDD elektrotta  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi atmosfere açık koşullarda, değişik sürelerde ve üç ayrı sabit potansiyellerde elektroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı sürelerde gerçekleştirilen elektroliz işleminden sonra kalan benzen miktarları UV-VIS spektrofotometresinde belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre;

1) Üç ayrı sabit potansiyelde değişik sürelerde gerçekleştirilen elektrooksidasyon deneyleri sonrasında benzen derişimi zamanla azalmaktadır. 60 dk elektroliz sonunda ortamda 1,8 V’ da % 27, 2,2 V ‘ da % 28,14 ve 2,8 V sabit potansiyel için ise çözeltide % 11,40 benzen kaldığı bulunmuştur. Bu üç potansiyelde de benzen derişimi azalmakta; ancak 1,8 V ile 2,2 V sabit potansiyeli için elde edilen kalan miktarları hemen hemen aynı olmasına karşın, 2,8 V’ da elde edilen kalan miktardan fazla olmaktadır. Bu sonuçla bu potansiyellerde (1,8 V ile 2,2 V) yeterince fazla hidroksil radikallerinin üretilmediğini göstermektedir. 2,8 V sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektroliz deneyinde ise, hidroksil radikallerinin yanı sıra oksijen gazı da bu potansiyelde üretilmektedir. Bu nedenle bu potansiyelde benzen daha fazla bozulmaktadır.

2) Gerçekleştirilen bütün sabit potansiyeller sonunda elektroliz süresi arttıkça benzenin UV-VIS spektrumlarındaki piklerin de gittikçe azaldığı belirlenmiştir.

3) Üç farklı sabit potansiyelde BDD elektrotta uygulanan elektroliz deneylerinde başlangıç ile 60 dk sonlarındaki oluşan akımlarda belirgin bir değişiklik

olmaması bize BDD elektrotların hidroksil radikallerini sürekli ürettiğini, elektrot yüzeyinin hiç kapanmadığını ve organik maddeyi bozmaya devam ettiğini göstermektedir.

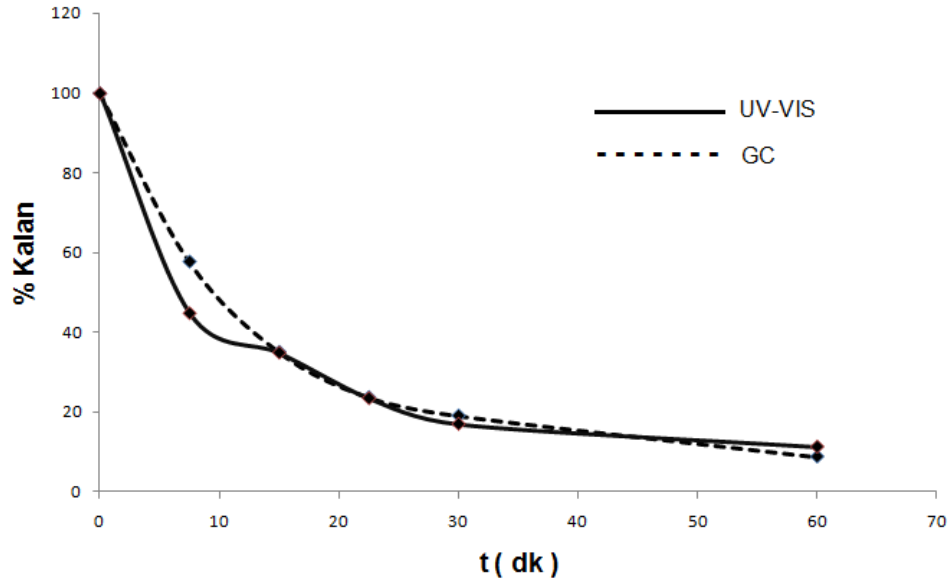
### 5.2.2. Gaz Kromatografisi ile İlgili Sonuçlar

BDD elektrotta  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi atmosfere açık koşullarda, değişik sürelerde ve 2,8 V sabit potansiyelde elektroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elektroliz gerçekleştirildikten sonra kalan benzen miktarları gaz kromatografisinde belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre;

1) 2,8 V sabit potansiyelde değişik sürelerde gerçekleştirilen elektrooksidasyon deneyleri sonrasında benzen derişiminin zamanla azaldığı belirlenmiştir. 60 dk elektroliz sonunda ortamda % 8,78 benzen kaldığı bulunmuştur.

2) Gerçekleştirilen bu sabit potansiyel sonunda elektroliz süresi arttıkça benzenin kromatogramlarının da gittikçe azaldığı belirlenmiştir.

Sayfa 79' daki Çizelge 4.19 ile Sayfa 87' deki Çizelge 4.21 yardımıyla 2,8 V sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektroliz deneyleri sonrasında UV-VIS spektrofotometresi ve gaz kromatografisinde analiz edilen örneklerin ortamda kalan benzen miktarlarının yüzdelerinin zamana bağlı olarak değişimleri ile ilgili karşılaştırma Şekil 5.2' de görölmektedir.

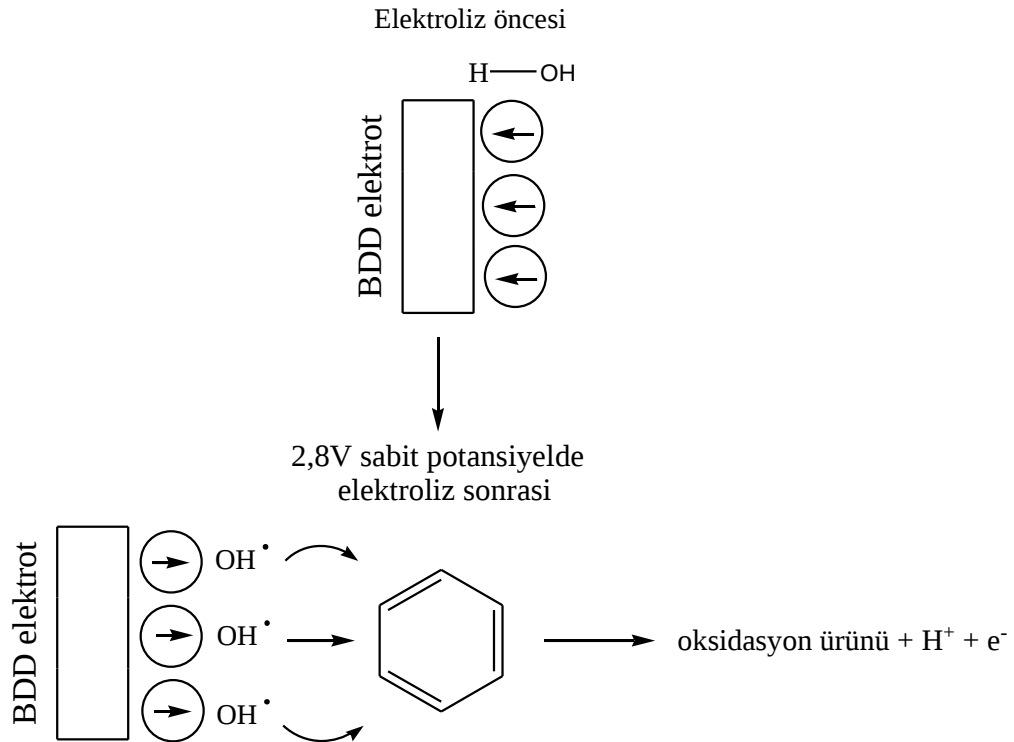


**Şekil 5.2.** UV-VIS ve gaz kromatografisindeki kalan benzen miktarlarının yüzdelерinin zamanla (0 dk; 7,5 dk; 15 dk; 22,5 dk; 30 dk ve 60 dk) değişimleri

Şekil 5.2' de  $3,2 \times 10^{-3}$  M (250 ppm) benzen içeren 1 M  $\text{HClO}_4$  çözeltisi 2,8 V sabit potansiyelde değişik sürelerde elektrolizi sonrası UV-VIS spektrofotometresi ve gaz kromatografisindeki kalan benzen miktarlarının yüzdelерinin zamanla değişim eğrileri karşılaştırılmıştır. İki eğrideki benzen miktarları zamanla azalmaktadır. Gaz kromatografisine ait olan değişim eğrisine bakıldığında, UV-VIS spektrofotometresine ait olan değişim eğrisine nazaran daha düzgün bir şekilde azaldığı görülmektedir.

Elektrooksidasyon yöntemini kullanarak atık sularda bulunabilen zehirli veya kanser yapıcı organik bileşiklerin BDD elektrotla bozunması sonucu itibari ile BDD elektrotun günümüzde elektrooksidasyon yönteminde etkin bir rol aldığı anlaşılmaktadır. BDD elektrotların ekonomik, kararlı, dayanıklı, geniş bir potansiyel çalışma aralığına sahip olması ve ayrıca yüksek potansiyellerde sürekli hidroksil radikalleri üretmesi ve elektrot yüzeyinin zehirlenmemesi nedeniyle bu çalışmada tercih edilmiştir. Örneğin çalışma elektrotu olarak platin elektrot seçilmemesinin nedeni platin, BDD elektrot gibi yüksek potansiyellerde hidroksil radikalleri üretemez ve platin elektrotu kullanarak üretilen bu hidroksil radikalleri belirli süre

sonra elektrot yüzeyi ortamdaki zehirlenmekte ve radikal üretme hızı azalmaktadır. Günümüzde atık sularda bulunan zararlı organik bileşikler bozmak ve uzaklaştırmak için çok sayıda kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bu sularda bulunan organik maddeleri bozmak için kimyasal maddelerin eklenmesiyle suyun kalitesini giderek azaltmasını ve ekonomik olmayan şartların doğmasına neden olmaktadır. Bunun yerine daha ekonomik bir yöntem olan elektrooksidasyon yönteminde çalışma elektrotu olarak BDD elektrotunu kullanarak sabit yüksek potansiyellerde elektroliz deneyleri gerçekleştirilerek sularda bulunan zararlı, zehirli bileşikler giderilebilmektedir. Bulgular ve Tartışma kısmında da görüldüğü gibi BDD elektrotla 2,8 V sabit bir potansiyel değerinde 7,5-15 dk'lık elektroliz sürelerinde zararlı olan benzenin büyük bir kısmı bozunmaktadır. Bu esnada benzenden daha zararsız olan bir oksidasyon ürünü ya da ürünlerin oluşumu gerçekleşmektedir. Bununla ilgili mekanizma Şekil 5.3'de görülmektedir.



**Şekil 5.3.** Benzen içeren ortamda BDD elektrotla oluşan tepkimeler

BDD elektrotun yüzeyine  $H_2O$  molekülü Şekil 5.3' de görüldüğü gibi yaklaşır. Potansiyel uygulanan elektrot, sudan hidroksil radikalleri üreterek yüzeye kadar yaklaşamayan benzeni etki ederek bozmaktadır. Verilmiş benzenin elektrooksidasyon mekanizmasına göre (Şekil 5.1) elektroliz işlemi sonucunda (2,8V) benzen olası  $CO_2$ ' ye kadar yükseltgenerek bozunmaktadır.

## KAYNAKLAR

- AREETHAM, P.P., SHENCHUNTHICHA, K., HUNSOM, M., 2006. Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode, *Water Research*, 40 : 2857-2864.
- CANIZARES, P., LOBATO, J., PAZ, R., RODRIGO, M.A., SAEZ, C., 2005. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond electrodes, *Water Research*, 39: 2687-2703.
- CHINCHILLA, J.S., BARICUATRA, J.H., SORIAGA, M.P., HERNANDEZ, F., BALTRUSCHAT, H., 2007. Electrocatalytic hydrogenation and oxidation of aromatic compounds studied by DEMS: Benzene and *p*-dihydroxybenzene at ultrathin Pd films electrodeposited on Au (*hkl*) surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314 : 152-159.
- COMNINELLIS, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta*, 39 : 1857-1862.
- COMNINELLIS, C., DUO, I., MICHAUD, P-A., MARSELLI, B., PARK, S-M., 2005. Application of Synthetic Boron-Doped Diamond Electrodes in Electrooxidation Processes (Prof. A. Fujishima., Prof. Y. Einaga., Dr. T.N. Rao., Dr. D.A. Tryk., editörler). *Diamond Electrochemistry*, BKC and ELSEVIER, Japan, s.449-476.
- ENACHE, T.A., CHIORCEA-PAQUIM, A-M., FATIBELLO-FILHO, O., OLIVEIRA-BRETT, A.M., 2009. Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode, *Electrochemistry Communications*, 11: 1342-1345.
- ERNST, S., BALTRUSCHAT, H., HÖNES, J., LUNGU, M., 2009. The electrochemical oxidation of phenylenediamines, *Electrochimica Acta*, 54 : 3129-3138.

- FENG, C., SUGIURA, N., SHIMADA, S., MAEKAWA, T., 2003. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system, Journal of Hazardous Materials, B103 : 65-78.
- FIERRO, S., OUATTARA, L., CALDERON, E.H., LAGAS, E., BALTRUSCHAT, H., COMNINELLIS, C., 2009. Investigation of formic acid oxidation on Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes, Electrochimica Acta, 54 : 2053-2061.
- GÜRSER, A., YALÇIN, M., AND DOĞAR, Ç., 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. Waste Management, Erzurum, 22 (5): 491-499.
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Levich\\_equation](http://en.wikipedia.org/wiki/Levich_equation)
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Rotating\\_disk\\_electrode](http://en.wikipedia.org/wiki/Rotating_disk_electrode)
- <http://www.advox.com/node/49>
- IVANDINI, T.A., EINAGA, Y., HONDA, K., AND FUJISHIMA, A., 2005. Preparation and Characterization of Poly crystalline Chemical Vapor Deposited Boron-doped Diamond Thin Films (PROF. A. FUJISHIMA., PROF. Y. EINAGA., DR. T.N. RAO., DR. D.A. TRYK., editörler). Diamond Electrochemistry, BKC and ELSEVIER, Japan, s.11-25.
- İLHAN, F., KURT, U., APAYDIN, Ö., ARSLANKAYA, E., GÖNÜLLÜ, M. T., 2007. Elektrokimyasal Arıtım ve Uygulamaları: Katı Atık Sızıntı Suyu Çalışması , AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu, İstanbul.
- KAPALKA, A., LANOVA, B., BALTRUSCHAT, H., FOTI, G., COMNINELLIS, C., 2008. Electrochemically induced mineralization of organics by molecular oxygen on boron-doped diamond electrode ,Electrochemistry Communications, 10 : 1215-1218.
- KAPALKA, A., FOTI, G., COMNINELLIS, C., 2007. Investigations of electrochemical oxygen transfer reaction on boron-doped diamond electrodes, Electrochimica Acta, 53: 1954-1961.
- KAPALKA, A., 2008. Reactivity of Electrogenenerated Free Hydroxyl Radicals and Activation of Dioxygen on Boron-Doped Diamond Electrodes, PHD Thesis.

- KAPALKA, A., FOTI, G., COMNINELLIS, C., 2009. The importance of electrode material in environmental electrochemistry Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta*, 54: 2018-2023.
- KARDAŞ, G., 1999. Anodik ve Katodik Tepkimeler İçin Elektrokatalitik Yüzeyli Elektrot Seçimi, Doktora Tezi.
- \_\_\_\_\_, 2002. Electrooxidation of Primary Alcohols on Pt in 0.01M NaCl Solution, *Chimica Acta Turcica*, 30 : 33-38.
- KIM, K.-W., KUPPUSWAMY, M., and SAVINELL, R.F., 2000. Electrochemical oxidation of benzene at a glassy carbon electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30: 543-549
- MICHAUD, P-A., PANIZZA, M., OUATTARA, L., DIAGO, T., FOTI, G., and COMNINELLIS, C., 2003. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33: 151-154.
- MONTILLA, F., HUERTA, F., MORALLON, E., VAZQUEZ, J.L., 2000. Electrochemical behaviour of benzene on platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, 45: 4271-4277.
- OLIVEIRA, R.T.S., SALAZAR-BANDA, G.R., SANTOS, M.C., CALEGARO, M. L., MIWA, D.W., MACHADO, S.A.S., AVACA, L.A., 2007. Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes, *Chemosphere*, 66: 2152-2158.
- PATEL, K., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A., 1992. Application of Boron-Doped CVD-Diamond Film to Photoelectrode, *Dengi Kagaku*, 60: 659-661.
- PLESKOV, Y.V., SAKHAROVA, A-YA., KROTOVA, M., BOUILOV, L.L., SPITSYN, B.V., 1987. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 228: 19-27
- RAO, T.N., FUJISHIMA, A., AND ANGUS, J.C., 2005. Historical Survey of Diamond Electrodes (PROF. A. FUJISHIMA., PROF. Y. EINAGA., DR. T.N. RAO., DR. D.A. TRYK., editörler). *Diamond Electrochemistry*, BKC and ELSEVIER, Japan, s.1-10.

- SURYANARAYANAN, V., NOEL, M., 2010. A comparative evaluation on the voltammetric behavior of boron-doped diamond (BDD) and glassy carbon (GC) electrodes in different electrolyte media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*.
- SWAIN, G.M., RAMESHAM, R., 1993. The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes, *Analytical Chemistry*, 65: 345-351.
- TENNE, R., PATEL, K., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A., 1993. Efficient electrochemical reduction of nitrate to ammonia using conductive diamond film electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 347: 409-415.
- ZHAO, G., SHEN, S., LI, M., WU, M., CAO, T., LI, D., 2008. The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes, *Chemosphere*, 73: 1407-1413.

## ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İsviçre' nin Zürih  hrinde doğdu. İlk öğrenimini 4. sınıfına kadar Zürih'te, 5. sınıfı Adana'da Adana Kolejinde bitirdi. Orta  ęrenimimi Gündoędu Kolejinde, lise öğrenimimi ise Adana Kolejinde tamamladı. 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Lisans eğitimine başladı. 2008 yılında bu bölümden mezun olduktan sonra aynı yıl içerisinde Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2009-2010 eğitim  ęretim döneminde Socrates-Erasmus  ęrenim Değişimi programından yararlanarak bir dönem boyunca Almanya'nın Bonn  hrinde Rheinische Friedrichs-Wilhelms-Bonn  niversitesinde Yüksek Lisans çalışmalarını gerçekleştirdi.