

**NİTRAT İYONUNUN BAKIR ve MODİFİYE
EDİLMİŞ BAKIR ELEKTROTLARDA
İNDİRGENMESİ**

ERSAN TURUNÇ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Fatih KÖLELİ**

**MERSİN
ARALIK – 2010**

Ersan TURUNÇ tarafından ve Prof. Dr. Fatih KÖLELİ danışmanlığında hazırlanan "Nitrat İyonunun Bakır ve Modifiye Edilmiş Bakır Elektrotlarda İndirgenmesi" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Doç. Dr. A. Murat GİZİR

Yrd. Doç. Dr. Rezzan AYDIN

İmza
Köleli
Erbil
Yazici
Gizir
Aydin

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22./02./2011 tarih ve 2011-05/100 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. A. Murat GİZİR
Enstitü Müdürü V.



NİTRAT İYONUNUN BAKIR ve MODİFİYE EDİLMİŞ BAKIR ELEKTROTLARDA İNDİRGENMESİ

Ersan TURUNÇ

ÖZ

Azot tüm yaşam için gerekli olan amino asit, protein ve nükleik asitlerin yapıtaşıdır. Atmosferde bol miktarda bulunmasına rağmen azot (N_2 gaz formunda) ancak indirgendikten (fiksasyon) sonra hayvanlar ve bitkiler tarafından kullanılabilir. N_2 gazının amonyak ve çeşitli azot oksit bileşiklerine dönüştürüldüğü bu fikstasyon işlemi azot döngüsünün önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Bakteriler, farklı azot oksitlerin dönüşümleri dahil döngüdeki her adımı kataliz etmekte rol almaktadır. Nitrat iyonu, azot döngüsünün denitrifikasyon sırasında oluşan bir ara üründür. Doğada bulunan azotun, bakteriler tarafından dolaylı olarak nitrat iyonuna dönüşmesi doğal bir süreçtir.

Doğada kendiliğinden gerçekleşen ve doğadaki tüm canlılar için hayati önem taşıyan bu tür olaylarda bir denge mevcuttur. Bu dengenin anlaşılmasına çalışılması, bilim adamlarını laboratuvar koşullarında çalışmalar yapmaya yöneltmiştir. Yarım yüzyıldan beri bu alanda yapılan çalışmalarda, nitrat iyonu elektrokimyasal yöntemlerle indirgenmiş ve olası indirgenme mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada, nitrat iyonunun asidik ortamda elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu incelenmiştir. Elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna elektrot materyalinin, elektrot potansiyelinin, elektrolit ortamındaki asit ve nitrat iyonu derişimlerinin etkisi incelenerek indirgenme ürünleri belirlenmiştir.

Ayrıca, sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizlerde reaksiyon süresine bağlı olarak nitrat iyonunun ve oluşan ürünlerin derişimleri tespit edilerek reaksiyon hız ifadeleri türetilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nitrat iyonunun indirgenmesi, elektrokatalitik indirgenme, reaksiyon hızı,

Danışman: Prof. Dr. Fatih KÖLELİ, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

REDUCTION OF NITRATE ON COPPER AND MODIFIED COPPER ELECTRODES

Ersan TURUNÇ

ABSTRACT

Nitrogen is essential for life and it is a constituent element of amino acids, proteins and nucleic acids. Although nitrogen is the most plenty of the elements in the atmosphere (in the form of N_2), it can be used by animals and plants only after it has undergone fixation. Such fixation process constitutes an important part of the nitrogen cycle in which N_2 is converted to ammonia and a variety of nitrogen oxide. Bacteria play an essential role in the cycle since they catalyze each step including conversion of different of nitrogen oxide. Nitrate ion is an intermediate in the denitirification of nitrogen cycle.

An equilibrium is suggested in this kind of events which realise spontaneously and is vital for all life. In order to understand this equilibrium the scientist have been led to studies in laboratory condition. Since half of century in previous studies in this field, nitrate ion was reduced by electrochemical method and a probable reduction mechanism proposed.

In this study, the electrochemical reduction of nitrate ion is studied in acidic media. The effects of electrode materials, electrode potentials and the concentrations of acid and nitrate ion on electrochemical reduction reaction are investigated.

In additon, at constant potential a series of electrolyses was carried out. According to results the reaction rate was determinated.

Key word: Nitrate ion reduction, electrocatalytic reduction, reaction rate

Advisor: Prof. Dr. Fatih KÖLELİ, Mersin University, Department of Chemistry

TEŞEKKÜR

Değerli katkı ve yardımlarıyla doktora çalışmamı yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fatih KÖLELİ'ye, çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteklerini gördüğüm, önerilerinden yararlandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Rezzan AYDIN'a, Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL'e ve Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya, Doç. Dr. A. Murat GİZİR'e teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım boyunca ilgi ve desteğini esirgemeyen sevgili eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1.1. Nitrat İyonunun Kaynakları.....	3
2.1.2. Nitrat İyonunun Giderilmesi.....	4
2.2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	6
2.2.1. Nitrat İyonunun Kimyasal İndirgenmesi.....	8
2.2.2. Nitrat İyonunun Hidrojen ile İndirgenmesi.....	9
2.2.3. Nitrat İyonunun Fotokimyasal İndirgenmesi.....	12
2.2.4. Nitrat İyonunun Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	13
2.2.4.1. Nitrat iyonunun nötral ortamda elektrokimyasal indirgenmesi.....	14
2.2.4.2. Nitrat iyonunun bazik ortamda elektrokimyasal indirgenmesi.....	18
2.2.4.3. Nitrat iyonunun asidik ortamda elektrokimyasal indirgenmesi.....	26
3. MATERYAL ve METOT	33
3.1. MATERYALLER.....	33
3.1.1. Elektrokimyasal Hücreler.....	33
3.1.2. Elektrotlar.....	34
3.1.2.1. Çalışma elektrotları.....	34
3.1.2.2. Karşı elektrot.....	34
3.1.2.3. Referans elektrot.....	34

3.1.3. Kullanılan Cihazlar.....	35
3.1.3.1. Potansiyostat.....	35
3.1.3.2. Multimetre.....	35
3.1.3.3. Kulonmetre.....	35
3.1.3.4. Elektrokimyasal çalışma ünitesi.....	35
3.1.3.5. UV-VIS spektrofotometre.....	35
3.1.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar Malzemeler.....	36
3.2. METOT.....	37
3.2.1. Cu-PAni Elektrodun Hazırlanması.....	37
3.2.2. Cu-Pd Elektrodun Hazırlanması.....	38
3.2.3. Spektrofotometrik Nitrit İyonu Tayini.....	38
3.2.4. Spektrofotometrik Nitrat İyonu Tayini.....	39
3.2.5. Spektrofotometrik Amonyak Tayini.....	39
3.2.6. Spektrofotometrik Hidrazin Tayini.....	40
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	42
4.1. NİTRAT İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ.....	42
4.1.1. Nitrat İyonunun Cu Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	42
4.1.1.1. İndirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi	42
4.1.1.2. İndirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi.....	46
4.1.1.3. İndirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi.....	48
4.1.2. Nitrat İyonunun Cu-PAni Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	49
4.1.2.1. İndirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi	50
4.1.2.2. İndirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi	53
4.1.2.3. İndirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi.....	55
4.1.3. Nitrat İyonunun Cu-Pd Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	56
4.1.3.1. İndirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi	58
4.1.3.2. İndirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi	60
4.1.3.3. İndirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi.....	61
4.1.4. Nitrat İyonunun Cu-Pd-PAni Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	62

4.1.4.1. İndirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi	64
4.1.4.2. İndirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi	66
4.1.4.3. İndirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi.....	67
4.2. NİTRAT İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ.....	69
4.2.1. Reaksiyon Hız İfadelerinin Belirlenmesi.....	70
4.2.1.1. Cu elektrotta yapılan kinetik incelemeler.....	70
4.2.1.2. Cu-PAni elektrotta yapılan kinetik incelemeler.....	73
4.2.1.3. Cu-Pd elektrotta yapılan kinetik incelemeler.....	76
4.2.1.4. Cu-Pd-PAni elektrotta yapılan kinetik incelemeler.....	79
4.2.2. Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi.....	84
4.2.3. Nitrat İyonunun Elektrokimyasal İndirgenme Mekanizması.....	96
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	97
KAYNAKLAR.....	100
EKLER.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Sulu asidik çözeltide nitrat iyonunun indirgenme potansiyelleri.....	7
Çizelge 2.2. Sulu bazik çözeltide nitrat iyonunun indirgenme potansiyelleri.....	8
Çizelge 2.3. Kalay ile modifiye edilmiş elektrotlarda oluşan ürünlerin dağılımları...	31
Çizelge 4.1. y mM KNO_3 + 0.1 M $LiClO_4$ /0.001 M $HClO_4$ elektrolit ortamında Cu elektrotta -1.4 V'ta 5 saatlik elektrolizler sonucunda oluşan ürünlerin nitrat iyonu derişimine bağlı değişimi. y ; (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.....	46
Çizelge 4.2. 0.05 M KNO_3 + 0.1 M $LiClO_4$ / y M $HClO_4$ elektrolit ortamında Cu elektrotta -1.4 V'ta 5 saatlik elektrolizler sonucunda dönüşen nitrat iyonunun ve oluşan ürünlerin asit derişimine bağlı değişimi. y ; (a) 0.0001 M; (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M	48
Çizelge 4.3. y mM KNO_3 + 0.1 M $LiClO_4$ /0.001 M $HClO_4$ elektrolit ortamında Cu-PANI elektrotta -1.4 V'ta 5 saatlik elektrolizler sonucunda oluşan ürünlerin nitrat iyonu derişimine bağlı değişimi. y ; (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.....	53
Çizelge 4.4. 0.05 M KNO_3 + 0.1 M $LiClO_4$ / y M $HClO_4$ elektrolit ortamında Cu elektrotta -1.4 V'ta 5 saatlik elektrolizler sonucunda dönüşen nitrat iyonunun ve oluşan ürünlerin asit derişimine bağlı değişimi. y ; (a) 0.0001 M; (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M	55
Çizelge 4.5. Eşitlik 4.6 ve 4.8 gereğince farklı elektrot materyali üzerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri. Elektrolit 0.05 M KNO_3 + 0.001 M $HClO_4$, -1.4 $V_{Ag/AgCl}$	82
Çizelge 4.6. 0.05 M KNO_3 + 0.1 M $LiClO_4$ /0.001 M $HClO_4$ elektrolit ortamında elektrot materyaline bağlı olarak nitrat iyonunun difüzyon katsayıları.....	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşabilecek ürünler.....	7
Şekil 2.2. Nitrat iyonunun Pt-Cu üzerinde indirgenme mekanizması	11
Şekil 2.3. Nitrat iyonunun Ru/TiO ₂ ile fotokatalitik indirgenme şeması.....	12
Şekil 3.1. Üç bölmeli elektrokimyasal hücre.....	33
Şekil 3.2. Elektrokimyasal deney düzeneği.....	34
Şekil 4.1. Cu elektrodun (A) 0.1 M LiClO ₄ /0.001 M HClO ₄ ve (B) 0.05 M KNO ₃ + 0.1 M LiClO ₄ /0.001 M HClO ₄ elektrolit ortamında 3 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramı.....	43
Şekil 4.2. y mM KNO ₃ + 0.1 M LiClO ₄ /0.001 M HClO ₄ elektrolit ortamında Cu elektrodun 3 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y; (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.....	44
Şekil 4.3. 0.1 M LiClO ₄ /0.001 M HClO ₄ elektrolit ortamında Cu elektrotta nitrat iyonları derişiminin akımla değişim grafiği, v=3 mV.s ⁻¹	45
Şekil 4.4. 0.05 M KNO ₃ + 0.1 M LiClO ₄ /y M HClO ₄ elektrolit ortamında Cu elektrodun 3 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y; (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M ve (c) 0.0001 M	47
Şekil 4.5. 0.001 M HClO ₄ /0.05 M KNO ₃ elektrolit ortamında Cu elektrotta, (A) nitrat iyonu (x), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyak (◆) derişiminin uygulanan potansiyele bağlı olarak değişimi.....	49
Şekil 4.6. Cu-PAni elektrodun (a) 0.1 M LiClO ₄ /0.001 M HClO ₄ ve (b) 0.05 M KNO ₃ + 0.1 M LiClO ₄ /0.001 M HClO ₄ elektrolit ortamında 3 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.....	50
Şekil 4.7. y mM KNO ₃ + 0.1 M LiClO ₄ /0.001 M HClO ₄ elektrolit ortamında Cu-PAni elektrodun 3 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y; (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.....	51
Şekil 4.8. Sulu 0.1 M LiClO ₄ /0.001 M HClO ₄ elektrolit ortamında Cu-PAni elektrotta nitrat iyonları derişiminin akımla değişim grafiği, v=3 mV.s ⁻¹	52
Şekil 4.9. 0.05 M KNO ₃ + 0.1 M LiClO ₄ /y M HClO ₄ elektrolit ortamında Cu-PAni elektrodun 3 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y; (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M	54

- Şekil 4.10. 0.001 M HClO₄/0.05 M KNO₃ elektrolit ortamında Cu-PAni elektrotta (A) nitrat iyonu (x), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyak (◆) derişiminin uygulanan potansiyele bağlı olarak değişimi..... 56
- Şekil 4.11. 0.001 M HClO₄/0.05 M KNO₃ elektrolit ortamında yüklenen paladyum miktarına bağlı olarak sistemden geçen akım.....57
- Şekil 4.12. Yüklenen paladyum miktarına bağlı olarak nitrat iyonu dönüşümü.....57
- Şekil 4.13. Cu-Pd elektrotta (A) 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve (B) 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.....58
- Şekil 4.14. y mM KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd elektrodun 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y; (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM59
- Şekil 4.15. 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd elektrotta nitrat iyonları derişiminin akımla değişim grafiği, v=3 mV.s⁻¹60
- Şekil 4.16. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/y M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd elektrodun 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y: (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M61
- Şekil 4.17. 0.001 M HClO₄/0.05 M KNO₃ elektrolit ortamında Cu-Pd elektrotta (A) nitrat (x), (B) nitrit (■) ve amonyak (◆) derişiminin uygulanan potansiyele bağlı olarak değişimi.....62
- Şekil 4.18. 0.001 M HClO₄/0.05 M KNO₃ elektrolit ortamında PAni döngü sayısına bağlı olarak sistemden geçen akım. Potansiyel -1.4 V, reaksiyon süresi 4 saat.....63
- Şekil 4.19. 0.001 M HClO₄/0.05 M KNO₃ elektrolit ortamında PAni döngü sayısına bağlı olarak dönüşen nitrat iyonu oranı. Potansiyel -1.4 V, reaksiyon süresi 4 saat.....63
- Şekil 4.20. Cu-Pd-PAni elektrodun (A) 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve (B) 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.....64
- Şekil 4.21. y mM KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd-PAni elektrotun 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y; (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.....65
- Şekil 4.22. 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd-PAni elektrotta nitrat iyonları derişiminin akımla değişim grafiği, v=3 mV.s⁻¹66

- Şekil 4.23. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/y M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd-PAni elektrodun 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y: (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M67
- Şekil 4.24. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd-PAni elektrotta (A) nitrat (x), (B) nitrit (■) ve amonyak (◆) derişiminin uygulanan potansiyele bağlı olarak değişimi. Reaksiyon süresi 4 saat.....68
- Şekil 4.25. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu, Cu-PAni, Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni elektrotlarda gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat iyonu derişiminin potansiyele bağlı olarak değişimi.....69
- Şekil 4.26. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde, (A) nitrat iyonu (x), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyak (◆) derişiminin zamana bağlı olarak değişimi.....70
- Şekil 4.27. Cu elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyon derecesini belirleme testi.....72
- Şekil 4.28. Cu elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan nitrit iyonu ve simülasyon programıyla belirlenmiş nitrit iyonu derişiminin zamanla değişimi.....73
- Şekil 4.29. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-PAni elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde (A) nitrat iyonu (x), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyum iyonu (◆) derişiminin zamana bağlı olarak değişimi.....74
- Şekil 4.30. Cu-PAni elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyon derecesini belirleme testi.....75
- Şekil 4.31. Cu-PAni elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan nitrit iyonu derişimi ile simülasyon programıyla belirlenmiş nitrit iyonu derişiminin zamanla değişimi.....76
- Şekil 4.32. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde (A) nitrat iyonu (x), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyum iyonu (◆) derişiminin zamana bağlı olarak değişimi.....77
- Şekil 4.33. Cu-Pd elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyon derecesini belirleme testi.....78
- Şekil 4.34. Cu-Pd elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan nitrit iyonu ile simülasyon programıyla uyarlanmış nitrit iyonu derişiminin zamanla değişimi. Noktalar deneysel, düz çizgi simülasyon programı ile belirlenmiş sonuçlardır.....79

- Şekil 4.35. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd-PAni elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde, (A) nitrat iyonu (X), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyum iyonu (◆) derişiminin zamana bağlı olarak değişimi.....80
- Şekil 4.36. Cu-Pd-PAni elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyon derecesini belirleme testi.....81
- Şekil 4.37. Cu-Pd-PAni elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan ve simülasyon programıyla belirlenmiş nitrit iyonu derişiminin zamanla değişimi. Noktalar deneysel olarak, düz çizgi simülasyon programı ile belirlenmiş sonuçlardır.....82
- Şekil 4.38. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde elektrot materyaline bağlı olarak nitrat iyonu derişiminin zamanla değişimi.....83
- Şekil 4.39. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde elektrot materyaline bağlı olarak amonyum iyonu derişiminin zamanla değişimi.....84
- Şekil 4.40. Cu elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı tarama hızlarıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. a; 3 mV.s⁻¹, b; 5 mV.s⁻¹, c; 10 mV.s⁻¹, d; 20 mV.s⁻¹, e; 50 mV.s⁻¹ ve f; 100 mV.s⁻¹.....86
- Şekil 4.41. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektroda ait $i_p-v^{1/2}$ diyagramı.....87
- Şekil 4.42. Cu-PAni elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı tarama hızlarıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. a; 3 mV.s⁻¹, b; 5 mV.s⁻¹, c; 10 mV.s⁻¹, d; 20 mV.s⁻¹, e; 50 mV.s⁻¹, f; 100 mV.s⁻¹.....88
- Şekil 4.43. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-PAni elektroda ait $i_p-v^{1/2}$ diyagramı.....89
- Şekil 4.44. Cu-Pd elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı tarama hızlarıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.....90
- Şekil 4.45. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd elektroda ait $i_p-v^{1/2}$ diyagramı.....91
- Şekil 4.46. Cu-Pd-PAni elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı tarama hızlarıyla kaydedilen dönüşümlü

voltamogramlar. a; 3 mV.s⁻¹, b; 5 mV.s⁻¹, c; 10 mV.s⁻¹, d; 20 mV.s⁻¹, e; 50 mV.s⁻¹, f; 100 mV.s⁻¹.....91

Şekil 4.47. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd-PAni elektroda ait $i_p-v^{1/2}$ diyagramı.....92

Şekil 4.48. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektroda ait $E_p-\log v$ diyagramı..... 94

Şekil 4.49. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-PAni, Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni elektrotlarına ait $E_p-\log v$ diyagramı.....95

1. GİRİŞ

Azot tüm yaşam için gerekli olan amino asit, protein ve nükleik asitlerin yapıtaşıdır. Atmosferde bol miktarda bulunmasına rağmen azot (N_2 gaz formunda) ancak indirgendikten (fiksasyon) sonra hayvanlar ve bitkiler tarafından kullanılabilir. N_2 gazının amonyak ve çeşitli azot oksit bileşiklerine dönüştürüldüğü bu fiksasyon işlemi azot döngüsünün önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Bakteriler, farklı azot oksitlerin dönüşümleri dâhil döngüdeki her adımı kataliz etmekte rol almaktadır. Nitrat iyonu, azot döngüsünün denitrifikasyon sırasında oluşan bir ara üründür. Doğada bulunan moleküler azottan nitrat iyonunun oluşumu bakteriler tarafından gerçekleştirilen doğal bir işlemdir.

Nitrat iyonu, bakteriler tarafından biyolojik olarak gerçekleştirilebildiği gibi, günümüzde deterjanların, gübrelerin aşırı kullanımıyla da gerçekleşmektedir. Nitrat iyonu insan vücudunda kanserojenik N-nitroso bileşiklerine metabolize edilmektedir. Bunun yanı sıra nitrat iyonu, metabolik dönüşüme uğrayarak nitrit iyonu ve nitrik oksit oluşturmaktadır. Oluşan nitrit iyonu ve nitrik oksit, enfeksiyona ve damar hastalıklarına karşı, hayati önem taşıyan organları (mide) koruma fonksiyonlarına sahiptir [1].

Şimşek veya yıldırım gibi doğal olaylarla oksidasyona uğrayan azot yağmurla birlikte yeryüzüne nitrik asit şeklinde döner ve topraktaki nitrat iyonlarına dönüştürülmektedir. Topraktaki nitrat iyonları, fotosentez sonucu açığa çıkan enerji aracılığıyla amino asit ve proteine dönüştürülmektedir.

Doğada kendiliğinden gerçekleşen ve tüm canlılar için hayati önem taşıyan bu tür olaylarda bir denge mevcuttur. Bu dengenin anlaşılmasına çalışılması, bilim adamlarını laboratuvar koşullarında çalışmalar yapmaya yöneltmiştir. Yarım yüzyıldan beri bu alanda yapılan çalışmalarda, nitrat iyonu elektrokimyasal yöntemlerle indirgenmiş ve olası indirgenme mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada, nitrat iyonunun sulu ortamda elektrokimyasal olarak indirgenmesi incelenmiştir. Modifiye edilmiş dört farklı bakır elektrotta (Cu, Cu-PAni, Cu-Pd, Cu-Pd-PAni) gerçekleştirilen reaksiyona nitrat iyonu derişiminin, asit derişiminin ve elektrot potansiyelinin etkisi incelenerek optimum şartlar belirlenmiş ve olası mekanizma önerilmeğe çalışılmıştır.

Sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizlerde reaksiyon süresine bağlı olarak nitrat iyonunun, nitrit iyonunun ve amonyağın derişim değişimleri izlenerek reaksiyon hız ifadeleri türeilmeye çalışılmıştır. Reaksiyon hız ifadelerinden yararlanarak her bir elektrot için reaksiyon hız sabitleri (k_1 , k_2) belirlenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. GENEL BİLGİLER

2.1.1. Nitrat İyonunun Kaynakları

Nitrat iyonu 62 g.mol^{-1} molekül ağırlığına, NO_3^- molekül formülüne sahip poliatomik bir iyondur. Düzlemsel üçgen yapıda olan nitrat iyonunda O-N-O bağ açısı 120° 'dir [2].

Canlılar yaşamlarını sürdürebilmeleri için oksijen ve karbona ihtiyaç duydukları gibi büyüebilmeleri için azota ihtiyaç duyarlar. Azot toprakta organik formda bulunur ve bitkilerin topraktaki azotu kullanabilmeleri için inorganik forma dönüştürülmesi gerekmektedir. Toprakta bulunan belirli bakteriler organik formda bulunan azotu bitkilerin kullanabileceği forma dönüştürmektedir. Atmosferde veya toprakta bulunan azot, biyolojik ve kimyasal birçok karmaşık dönüşümlere uğrayarak tekrar havaya veya toprağa karışarak bir döngü oluşturmaktadır.

Azot döngüsü olarak bilinen bu süreç dört basamaktan oluşmaktadır:

Azot fiksasyonu: Moleküler azotun amonyak veya nitrat iyonuna dönüşümüdür.

Nitrifikasyon: Amonyakın nitrat ve nitrit iyonlarına dönüştüğü süreçtir. Nitrifikasyon işleminde nitrosomonas (kemotrof bakteri) ve nitrobakter (azot bakteri) adlı iki tür mikroorganizma rol almaktadır. Amonyak, nitrosomonas bakteri türü tarafından yükseltgenerek nitrit iyonunu oluşturmaktadır. Oluşan nitrit iyonu, azot bakterileri tarafından nitrat iyonuna dönüştürülmektedir.

Denitrifikasyon: Nitrat iyonunun moleküler azota dönüştüğü süreç olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem, oksijensiz ortamda yaşayan organizmalar (anaeroblar) tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu organizmalar, oksijenli ortamda yaşayabilmekte

ve aynı zaman da NO_3^- gibi oksijen içeren bileşikleri parçalayarak oksijensiz ortama oksijen sağlamaktadırlar.

Amonifikasyon: Mikroorganizmaların amino asitleri parçalayarak amonyak oluşturdukları tersinmez bir işlemdir.

Şimşek veya yıldırım gibi olaylarla oksidasyona uğrayan azot yağmurlarla yeryüzüne nitrik asit şeklinde dönerek topraktaki nitrat iyonuna dönüşmektedir. Nitrat iyonunun oluşumu doğada gerçekleşen azot döngüsünün önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Azot döngüsüyle yeryüzüne karışan nitrat iyonu belli bir miktara (50 mg.L^{-1}) kadar sularda ve gıdalarda bir zarar teşkil etmemektedir.

Yapay ve doğal gübrelerin veya diğer organik kalıntıların mikroorganizmalar tarafından bozundurulmasıyla da oluşturulan nitrat iyonu genellikle bitkiler tarafından alınmaktadır. Fakat yağmur veya sulama sularıyla da nitrat iyonu yeraltı sularına karışabilmektedir. Nitrat iyonunun yeraltı sularında doğal yollarla oluşmasına rağmen fazla miktarda bulunması insanların tarım alanlarında kontrolsüz gübre kullanımından, evsel ve endüstriyel atıklardan kaynaklanmaktadır.

Yer altı sularına karışan yüksek miktardaki nitrat iyonu insan hayatını, çiftlik ve deniz hayvanlarını ve çevreyi olumsuz etkilemektedir. Özellikle bebeklerde methemoglobin veya mavi bebek sendromu (blue baby syndrome) [3] olarak bilinen hastalığa sebep olmaktadır.

Bu nedenle, yeraltı sularına karışan yüksek miktardaki nitrat iyonunun uzaklaştırılması veya daha zararsız bileşiklere dönüştürülmesi gerekmektedir.

2.1.2. Nitrat İyonunun Giderilmesi

Nitrat, kararlı ve suda çok iyi çözünen bir iyondur. Nitrat iyonu derişiminin düşürülmesi veya uzaklaştırılması için iyon değiştirici reçineler, ters osmoz, destilasyon, elektrodializ, kimyasal ve biyolojik denitrifikasyon gibi klasik

yöntemler uygulanmaktadır. Fakat bu yöntemlerde istenmeyen yan ürünlerin oluşması ve uygulamada eksiklikler bulunmaktadır. Sistemin yavaş çalışıyor olması da uygulanabilirliğini sınırlandırmaktadır.

Nitrat iyonu, iyon değiştirici reçinelerle daha az zararlı ürünlere dönüştürülebilmektedir. Bu işlemde, nitrat iyonu içerikli su bazik anyon (bikarbonat v.b.) içeren reçinelerden geçirilerek nitrat iyonunun bazik anyonla yer değiştirmesi sağlanmaktadır.

Ters osmozda, nitrat iyonu içerikli su basınç uygulanarak yarı geçirgen bir membrandan geçirilmektedir. Zamanla organik maddelerin, koloidal partiküllerin yapışmasına bağlı olarak membranların geçirgen zarlarında sıkışma, tortu oluşumu ve parçalanma gibi problemler oluşabilmektedir [4].

Elektrodiyaliz, seçici yarı geçirgen bir membran kullanılarak iyonların basınç ve potansiyel altında az yoğun ortamdan daha yoğun ortama hareket etme prensibine dayanmaktadır. Ters osmozda olduğu gibi bu proseste de membranların temizlenmesi, işlem sonrası oluşan yüksek konsantrasyondaki atık iyonlar bir problem oluşturmaktadır [5].

Biyolojik denitrifikasyon işleminde, bakteriler anaerobik (oksijensiz) ortamda besin metabolizması için oksijen kaynağı olarak nitrat iyonunu kullanmaktadır. Daha çok kentsel ve endüstriyel atık sulara uygulanan bu işlemde son ürün olarak azot gazı oluşmaktadır. Denitrifiye bakteriler organik karbonu (metanol, etanol, asetik ait) kullanarak [6] nitrat iyonunu azot gazına dönüştürmektedir. Fakat denitrifikasyon sonrası suların bakteriyel kirliliklerden ve organik atıklardan arındırılması için ek işlemlere gereksinim duyulmaktadır. Bu da arıtma maliyetini arttırmaktadır.

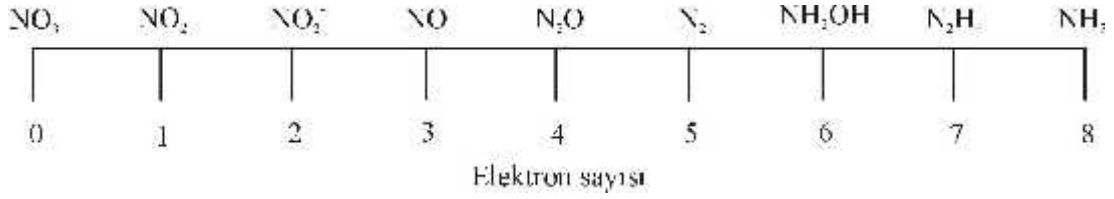
Nitrat iyonunun, iyon değiştirici reçine, ters osmoz, elektrodiyaliz ve biyolojik denitrifikasyon yöntemleri ile uzaklaştırılmasında sınırlamaların olması ve uygulamadan sonra ek işlemler gerektirmesi bilim adamlarını farklı yöntem arayışlarına yöneltmiştir. Bu amaçla nitrat iyonunun elektroliz yoluyla

uzaklaştırılması son elli yılda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Nitrat iyonunun elektrolizle indirgenmesinin klasik yöntemlere göre birçok avantajı bulunmaktadır [7]. Bu yöntemde, nitrat iyonları çeşitli katot materyalleri ve farklı çözelti ortamlarında zararsız veya endüstriyel öneme sahip ürünlere (NH_3 , N_2O , NH_2OH) dönüştürülebilmektedir. Uygulamadan önce ve sonra hiçbir kimyasal işlem gerektirmemesinin yanında küçük bir alan ve düşük maliyet gerektirmektedir. Bu metotlardan bir tanesi de seçici olarak nitrat iyonunun azot gazına ve amonyağa indirgenmesidir [8]. Nitrat iyonunun farklı katot materyalleri üzerinde ve uygulanan potansiyele bağlı olarak farklı indirgenme ürünleri verdiği için bu alanda çalışmalar artan bir ilgiyle devam etmektedir. Elektroliz yoluyla nitrat iyonlarından elde edilen ürünler arasında medikal uygulamalarda anestezi olarak kullanılan nitroz oksit (N_2O), gübrelerde azot kaynağı amonyak (NH_3) ve sanayide kaprolaktam üretiminin önemli bir bileşeni olan hidroksilamin (NH_2OH) bulunmaktadır [9].

Elektrokimyasal işlemin tam olarak anlaşılabilmesi için reaksiyon kinetiğinin ve reaksiyon mekanizmasının incelenmesi gerekmektedir. Bu amaçla nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu çeşitli katot materyalleri üzerinde gerçekleştirilmiş, reaksiyon kinetiği incelenmiş ve olası bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir [9-16].

2.2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu ilginç bir özelliğe sahiptir. Elektrokimyasal indirgenme sonucu, nitrat iyonu sekiz farklı ürüne dönüşebilmektedir (Şekil 2.1). Bu geniş ürün yelpazesinin elektrolit ortamı, elektrolit ortamında bulunan nitrat iyonu derişimi, elektrot materyali ve uygulanan potansiyel gibi bir takım parametrelere bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.1. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşabilecek ürünler

Şekil 2.1’de nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşabilecek azot bileşikleri gösterilmektedir. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan sekiz farklı azot bileşiği farklı potansiyelde indirgenmektedir. Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de sulu asidik ve bazik çözeltilerde nitrat iyonunun farklı indirgenme potansiyellerinde oluşturduğu bileşikler gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Sulu asidik çözeltide nitrat iyonunun indirgenme potansiyelleri [51]

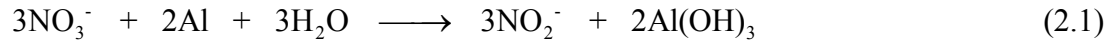
Reaksiyon	E^0 vs. Ag/AgCl/V
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.635
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \longrightarrow \text{NO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.757
$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_{(g)} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.916
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \longrightarrow \text{N}_{2(g)} + 6\text{H}_2\text{O}$	1.046
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \longrightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.675

Çizelge 2.2. Sulu bazik çözeltide nitrat iyonunun indirgenme potansiyelleri (Ag/AgCl elektrota göre çevrilmiştir) [17].

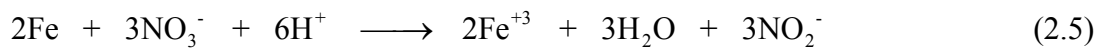
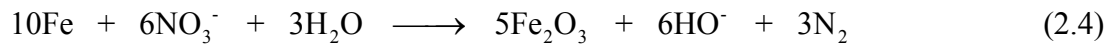
Reaksiyon	E ⁰ vs. Ag/AgCl/V
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{HO}^-$	-0.19
$2\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10e^- \longrightarrow \text{N}_2 + 12\text{HO}^-$	0.06
$\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8e^- \longrightarrow \text{NH}_3 + 9\text{HO}^-$	-0.32

2.2.1. Nitrat İyonunun Kimyasal İndirgenmesi

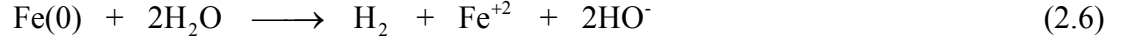
Aktif metaller bazik ortamda nitrat iyonunu nitrit iyonuna veya amonyaka indirgemek için uzun süre kullanılmıştır. Cd, Al, Devarda alaşımı ($\text{Cu}_{50}\text{Al}_{45}\text{Zn}_5$), Zn ve Arndt alaşımı ($\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{40}$) kullanılan bazı aktif metallerdir. Nitrat iyonu içeren su örneğinden Al tozu kullanılarak nitrat iyonu uzaklaştırılabilmektedir. Ana ürünün amonyak olduğu bu reaksiyonda az da olsa nitrit iyonu ve azot gazı oluşmaktadır [18].



Demir tozu, nitrat iyonunun sudan uzaklaştırılması için kullanılan bir başka metaldir. Demir, nitrat iyonu ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek nitrit iyonu ve azot gazı açığa çıkartmaktadır [18].

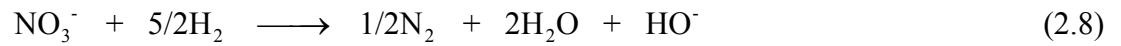


Till ve arkadaşları demir metalinin biyolojik denitrifikasyon prosesinde hidrojen kaynağı olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [19]. Demir, pH 6-9 arasında su ile tepkimeye girerek hidrojen açığa çıkartmaktadır. *Paracoccus* (nitrat iyonu indirgeyici bakteri) bakteri tarafından elektron verici olarak kullanılan hidrojen, nitrat iyonunu azota indirgemektedir.

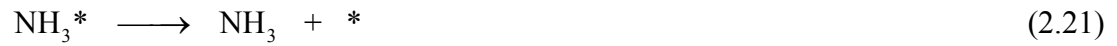
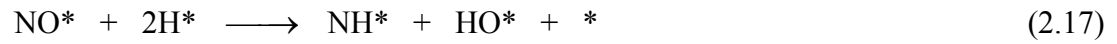
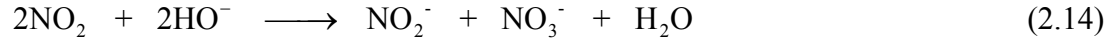


2.2.2. Nitrat İyonunun Hidrojen ile İndirgenmesi

Yeraltı sularına karışan nitrat iyonunun uzaklaştırılmasında katalitik hidrojenleme yöntemi de kullanılmaktadır. Varna ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada Al_2O_3 destekli Cu/Pd kullanılarak nitrat iyonunun hidrojenle indirgenmesi incelenmiştir. Monolith (Yunancada "tek parçadan yapılmış" anlamına gelen silindir, üçgen veya kare şeklinde seramikten yapılmış ve içerisinde birbirine paralel olarak yerleştirilmiş kanallardan oluşan reaktör) bir reaktörde, 60 °C'de ve 2-4 atm hidrojen basıncında gerçekleştirilen reaksiyonda, nitrit iyonu ara ürünü üzerinden azot ve amonyak elde edildiği belirtilmiştir [20].



(2.8)-(2.10) eşitlikleri ile verilen reaksiyonların ayrıntılı mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Soy metaller üzerinde NO ara ürünün oluştuğu göz önünde bulundurularak, metal yüzeyine adsorbe olmuş NO ile hidrojen etkileşimi sonucu azot, nitrit iyonu ve amonyağın oluştuğu öne sürülmüştür. Yıldız (*) boş yüzeyi ifade etmektedir.

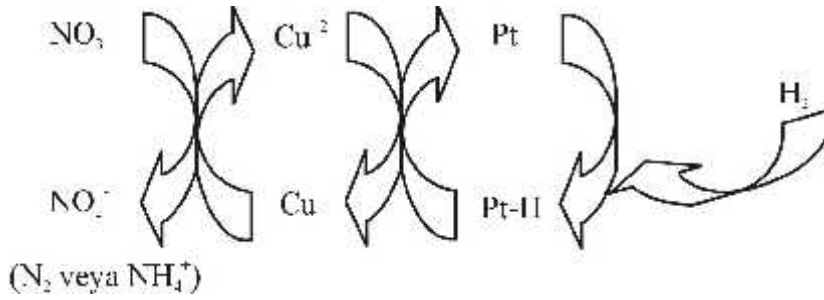


Prüsse ve arkadaşları Pd-In ve Pd-Sn bimetalik katalizörleri kullanarak nitrat iyonunun indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir. Proseste indirgeyici ajan olarak hidrojen yerine formik asit kullanılmıştır [21]. Yapılan çalışmalarda nitrat iyonlarının katalitik indirgenme reaksiyonunun pH'ya bağlı olduğu belirtilmiştir. Pd-Cu katalizörlüğünde pH değerinin artmasıyla nitrat iyonunun katalitik indirgenmesinde bir azalma ve amonyak oluşumunda artış olduğu gözlenmiştir. Bu sorunun üstesinden gelmek için indirgeyici ajan olarak formik asit kullanılmıştır. Formik asit metal katalizör üzerinde (2.24) eşitliği gereğince karbondioksit ve hidrojen gazlarına ayrılmaktadır. Oluşan hidrojenin nitrat iyonunun katalitik indirgenmesinde rol aldığı, (2.25) eşitliği gereğince oluşan HO^- anyonunun karbondioksit ile reaksiyona girerek pH değişimini kontrol altında tuttuğunu ve amonyak oluşum reaksiyonunun engellendiği belirtilmektedir.





Epron ve arkadaşları [22] Al_2O_3 destekli Pt-Cu katalizörü kullanarak nitrat iyonunun katalitik indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. Monometalik Pt'nin nitrat iyonunun katalitik indirgenme reaksiyonunda inaktif iken bimetalik Pt-Cu'nun aktif olduğu bildirilmektedir. Nitrat iyonu, katalizörün Cu yüzeyinde bir kimyasal reaksiyon sonucu nitrit ara ürününe, amonyağa veya doğrudan azot gazına dönüşürken bakır, bakır oksite dönüşmektedir. Oluşan bakır oksit, katalizörün platin yüzeyinde adsorbe hidrojen tarafından indirgenerek katalitik döngü tamamlanmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Nitrat iyonunun Pt-Cu üzerinde indirgenme mekanizması

Bir başka çalışmada, alümina destekli Pd ve Pt'nin Cu, Ag ve Au bimetalik katalizörleri kullanılarak nitrat iyonunun indirgenmesi incelenmiştir. 1 bar H_2 , 10 veya 25° de gerçekleştirilen çalışmalarda PdAu ve PtAu bimetalik katalizörleri nitrat iyonunun katalitik indirgenmesine karşı inaktif fakat Cu ve Ag ile hazırlanan katalizörlerin aktif oldukları belirtilmiştir. PdCu, PdAg, PtCu ve PtAg katalizörleri kullanılarak yapılan çalışmalarda nitrit iyonu ve amonyak ürünleri tespit edilmiştir [23].

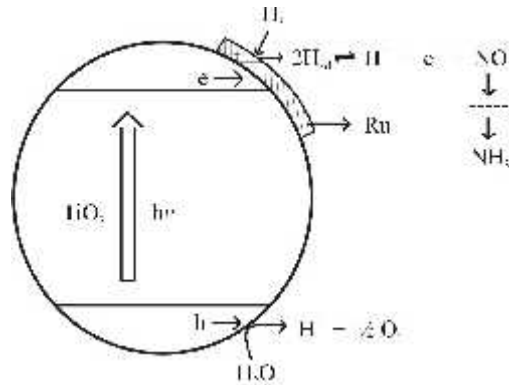
Palomares, alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ve hidrotalsit ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) destekli Pd/Cu katalizörleri kullanarak doğal sulardan, nitrat iyonunun uzaklaştırılmasını çalışmıştır. 1 litrelik cam reaktörde gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon ortamı önce hidrojen ile doyurulmuş daha sonra nitrat iyonu eklenerek

reaksiyon başlatılmıştır. Her iki katalizörde de son ürün olarak amonyak elde edilmiştir. Katalizörler kıyaslandığında, hidrotalsit destekli Pd/Cu katalizörü ile yapılan çalışmalarda daha az amonyak oluştuğu (CuPd- Al₂O₃ için 6 ppm, CuPd-hidrotalsit için 1.5 ppm) belirtilmiştir [24].

2.2.3. Nitrat İyonunun Fotokimyasal İndirgenmesi

Yarı iletken malzemeler tek başına kullanıldığında elektrokimyasal reaksiyonlarda genellikle düşük aktiviteye sahiptirler. Bu malzemeler bir metal ile kaplandığında katalitik aktivitelerinde kayda değer bir artışın olduğu gözlenmiştir. Metal ile kaplanmış katalizörler, fotokataliz alanında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda nitrat iyonu, M/TiO₂ tipi katalizörler kullanılarak fotokatalitik yöntemlerle indirgenmeye çalışılmıştır.

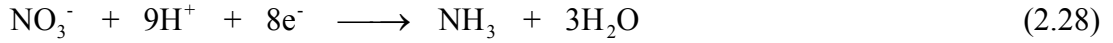
Ranjit ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada Ru/TiO₂ katalizörü kullanılarak nitrat iyonunun fotokatalitik indirgenmesi çalışılmıştır. Işık kaynağı 450 W Xe ark lambası kullanılarak gerçekleştirilen fotokatalitik indirgenme reaksiyonu sonucu tek ürünün amonyak oluştuğu belirtilmiştir [25].



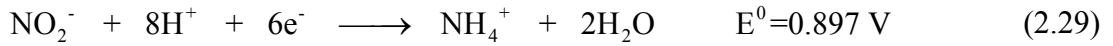
Şekil 2.3. Nitrat iyonunun Ru/TiO₂ ile fotokatalitik indirgenme şeması

Şekil 2.3'te nitrat iyonunun Ru/TiO₂ ile fotokatalitik indirgenmesi gösterilmektedir. Nitrat iyonunun fotokatalitik indirgenmesi sırasında ortama nitrit iyonları eklendiğinde amonyak oluşumunda bir artış gözlenmiş, fakat nitrat iyonunun

indirgenmesi sırasında nitrit iyonu tespit edilmemiştir. Bu da oluşan nitrit iyonunun anında amonyağa dönüştüğünü göstermektedir. Hidrojenin etkinliğini araştırmak üzere reaksiyon süresince ortama hidrojen eklendiğinde amonyak oluşumunda herhangi bir artış gözlenmemiştir. Buna göre nitrat veya nitrit iyonlarının metal üzerinde (2.28) eşitliği gereğince indirgenmediğini belirtmişlerdir.



Aynı grup tarafından yapılan bir başka çalışmada, M/TiO₂ (M= Pt, Pd, Rh) katalizörleri kullanılarak nitrat ve nitrit iyonlarının fotokatalitik indirgenmesi alkali ve asidik ortamda araştırılmıştır. Alkali (Na₂S ve KOH) ortamda yapılan çalışmada indirgenmenin gerçekleşmediği, nitrat ve nitrit iyonlarının fotokatalitik indirgenmesinin asidik ortamda (pH 5-6) aşağıdaki eşitlikler gereğince gerçekleştiği belirtilmiştir.



Yarı iletken üzerine kaplanan metalin etkisini anlamak üzere TiO₂ Pt, Pd ve Ru ile kaplanmıştır. En yüksek amonyak oluşumu Pd kaplı (Pd>Rh>Pt>Ru) katalizör ile elde edilmiştir. Hidrojen aşırı gerilimi yüksek metallere amonyak oluşumunun daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Hidrojen aşırı gerilimi arttıkça, H₂ oluşumunun engellendiği dolayısıyla metal üzerindeki H_{ad} atomunun daha kararlı kılındığı bildirilmiştir. Pd'nin hidrojen aşırı geriliminin yüksek olması H_{ad} atomlarını daha fazla stabilize ettiğini dolayısıyla fotokatalitik hidrojenasyon reaksiyonunun daha etkin olduğu belirtilmiştir [26].

2.2.4. Nitrat İyonunun Elektrokimyasal İndirgenmesi

Nitrat iyonunun geçiş metalleri kullanılarak gerçekleştirilen katalitik ve fotokatalitik indirgenme çalışmalarının yanında elektrokimyasal indirgenmesi de yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi

sonucu oluşan ürünler reaksiyon şartlarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. İndirgeme reaksiyonlarda kullanılan katot materyali, pH, sıcaklık, nitrat iyonunun derişimi, uygulanan potansiyel gibi parametreler ürün dağılımını değiştirmektedir.

2.2.4.1. Nitrat iyonunun nötral ortamda elektrokimyasal indirgenmesi

Xiang ve arkadaşları, Co-DIM (DIM=2,3-dimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3-diene) ve Co(cyclam) [cyclam=1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane] katalizörlerini kullanarak nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesini NaBr elektrolit ortamında incelemişlerdir. Katot olarak karbon keçenin kullanıldığı ve elektrolit ortamına Co-DIM ve Co(cyclam) katalizörleri eklenerak gerçekleştirilen elektrolizlerde, tek ürün olarak amonyak elde edilmiştir. Elektroliz süresince yapılan kromatografik analizlerde ara ürün olarak nitrite ve hidroksil amine rastlanmamıştır. Nitrat iyonlarının atık sulardan elektrokimyasal olarak gideriminde Co-DIM'ın katalizör olarak kullanılabileceğini önermişlerdir [27].

Sulu sodyum perklorat (pH 7) elektrolit ortamında iridyum ile modifiye edilmiş karbon fiber elektrot kullanılarak nitrat ve nitrit iyonlarının elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. 0 V ile -1 V (Ag/AgCl) aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramda negatif tarama yönünde -0.800 V'ta nitrat iyonunun nitrit iyonuna, pozitif tarama yönünde -0.775 V'ta amonyağa indirgeendiği belirtilmiştir. -0.800 V ile -0.950 V arasında 178 mV.dec⁻¹ Tafel eğimi hesaplanmıştır. Hesaplanan Tafel eğimi nitrat iyonunun indirgenmesinin elektron transfer reaksiyonu ile değil, hidrojen adsorbsiyon reaksiyonu ile gerçekleştiği belirtilmiştir [28].

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu K₂SO₄ eletrolit ortamında kalay elektrotta oldukça negatif bölgelerde (-1.8 V ile -2.9 V arasında) gerçekleştirilmiştir. -2.5 V'ta (Ag/AgCl) gerçekleştirilen elektrolizlerde azot, eser miktarda N₂O ve NO, nitrit iyonu ve amonyak belirlenmiştir. Bunun yanında çalışmada, indirgenme reaksiyon kinetiği de incelenmiştir. -2.5 V'ta zamana bağlı olarak gerçekleştirilen elektrolizler sonucu reaksiyonun birinci dereceden olduğu belirtilmiştir. Nitrat iyonlarının indirgenmesine potansiyelin etkisi de incelenmiştir.

-1.8 V ile -2.9 V arasında yapılan elektrolizlerde, -2.5 V'tan daha negatif potansiyellerden sonra %100 nitrat dönüşümü sağlanmıştır. Başlangıçta amonyak oluşumunda bir artış gözlenirken -2.2 V'tan daha negatif potansiyellere gidildikçe bir azalma gözlenmiştir. Bunun sebebinin de -2.4 V'tan daha negatif potansiyelerde kalayın aşağıdaki reaksiyon gereğince kalay hidrür oluşturduğu sonucuna varılmıştır [29].



Ayrıca K_2SO_4 elektrolit ortamında çeşitli elektrotlarda ($\text{Sn}_{85}\text{Cu}_{15}$, $\text{Cu}_{60}\text{Zn}_{40}$, Al ve Pb) farklı iki hücrede (ayrılmış ev ayrılmamış hücre) nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu da gerçekleştirilmiştir. Bütün elektrotlarla yapılan elektrolizler sonucunda NO_2^- , NH_3 , N_2 ve eser miktarda da NO_2 , NO tespit edilmiştir. Farklı elektrotlarla gerçekleştirilen reaksiyonlarda en iyi katalitik aktivitenin Al ve $\text{Sn}_{85}\text{Cu}_{15}$ elektrotlar kullanıldığında elde edildiği belirtilmiştir. Nitrat iyonunun indirgenmesine potansiyelin etkisini incelemek amacıyla $\text{Sn}_{85}\text{Cu}_{15}$ elektrotta -1.6 V ile -2.0 V (Ag/AgCl) arasında elektrolizler gerçekleştirilmiştir. 2 saatlik elektrolizler sonucunda, -1.7 V'tan sonra nitrat iyonunun dönüşümü yaklaşık sabit kalmaktadır. N_2 'nin negatif potansiyel yönünde arttığı, NO_2^- 'nin azaldığı bildirilmiştir. NH_3 -1.8 V'tan sonra kayda değer şekilde artmaktadır. -1.8 V'tan daha negatif potansiyellerde hidrojen çıkışında meydana gelen artış adsorbe NO'nun hidrojenasyon reaksiyonunu hızlandırarak amonyak oluşumunu arttırdığı belirtilmektedir. $\text{Sn}_{85}\text{Cu}_{15}$ kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda nitrat iyonunun N_2 'ye indirgendiği yan ürün olarak da nitrit iyonu ve amonyak oluştuğu bildirilmiştir. Bu çalışmada, yan ürün olarak oluşan nitrit iyonu ve amonyağın anotta yükseltgenmesini sağlamak üzere reaksiyonlar ayrılmamış hücrede gerçekleştirilmiştir. Ayrılmış hücre ile gerçekleştirilen reaksiyonlarla kıyaslandığında ayrılmamış hücrede yan ürün oluşumunda bir düşüş gözlenmiştir. Örneğin $\text{Sn}_{85}\text{Cu}_{15}$ elektrotta -1.9 V'ta ayrılmış hücrede gerçekleştirilen elektrolizlerde % 28.5 oranında amonyak ve % 22.6 oranında nitrit iyonu tespit edilmektedir. Ayrılmamış bir hücrede gerçekleştirilen elektrolizlerde bu oran amonyak için % 12.8, nitrit iyonu için % 4.7 olduğu belirtilmektedir [30].

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna destek elektrolitin (LiCl, NaCl, KCl, CsCl), destek elektrolit (NaCl) derişiminin ve potansiyelin etkisi incelenmiştir. -1.8 ile -2.8 V (Ag/AgCl) arasında iki bölmeli hücrede kalay çalışma elektrotu kullanılarak gerçekleştirilen elektrolizlerde azot, nitrit iyonu ve amonyak elde edilmiştir. -2 V'tan daha negatif potansiyellerde azot oluşumunda artış, nitrit iyonu ve amonyak oluşumunda azalma gözlenmiştir. -1.8 V'ta farklı NaCl derişimlerde gerçekleştirilen elektrolizlerde destek elektrolit derişimi arttıkça reaksiyon hızının (nitrat iyonunun zamanla indirgenme oranı) arttığı bildirilmiştir. Çalışmada destek elektrolit katyonunun etkisi de incelenmiştir. -1 V ile -2 V aralığında Li^+ , Na^+ , K^+ ve Cs^+ klorürlü ortamda kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda indirgenme akımları $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$ şeklinde arttığı belirtilmiştir. -1.8 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde nitratın indirgenme hızı yukarıda verilen sırada arttığı gözlenmiştir [31].

Aynı grubun bir başka çalışmasında, kalay elektrot üzerinde nitrat iyonu derişiminin elektrokimyasal indirgenmeye etkisi çalışılmıştır. Farklı nitrat iyonu derişimlerinde (1.6 mM ile 1 M) NaCl elektrolit ortamında -2.8 V'ta (Ag/AgCl) gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat derişimi arttıkça azot gazı oluşumu artmaktadır ve 1500 mg.L^{-1} den sonra yaklaşık sabit kalmaktadır. 1 M $NaNO_3$ + 1 M NaCl elektrolit ortamında -2.8 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrit (% 0.16), amonyak (% 8.9), azot (% 85.7) ve nitroz oksit (% 6) tespit edilmiştir [32].

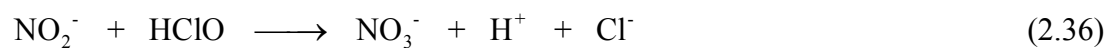
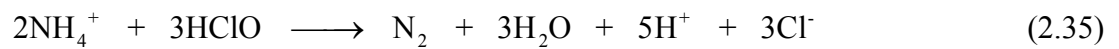
Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun bizmut elektrot üzerinde incelendiği çalışmada, azot (% 58-65), nitroz oksit (%7-22), amonyak (%3.8-19) ve nitrit (% 1.8-2.6) tespit edildiği bildirilmektedir. Nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonunun elektrokimyasal ve otokatalitik olarak gerçekleştiği öne sürülmektedir [33].

Lou ve arkadaşları, nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonunu nötral ortamda Pd, Ni, $Pd_{41}Ni_{59}$ ve $Pd_{33}Ni_{60}P_7$ elektrotları kullanarak gerçekleştirmişlerdir. İndirgenme reaksiyonu 30 °C'de 0.1 M $KClO_4$ elektrolit ortamında dört farklı elektrotta dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. -0.8 V ile -1.7 V

(Hg/HgSO₄) aralığında kaydedilen voltamogramlarda en yüksek aktivitenin Pd₃₃Ni₆₀P₇ elektrotta elde edilmiştir. Pd₃₃Ni₆₀P₇ elektrotta -1.45 V'ta 2 saat süresince gerçekleştirilen elektrolizlerde amonyak edildiği ve reaksiyon süresince gerçekleşen gaz çıkışının azot gazına ait olabileceği belirtilmiştir [34].

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunda oluşan yan ürünlerin bertaraf edilmesi ve azot gazı oluşumunun artırılması için, ayrılmamış elektrokimyasal hücrede Cu-Zn katot ve Ti/IrO₂-Pt anot kullanılmıştır. 0.5 g.L⁻¹ NaCl elektrolit ortamında 40 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrolizlerde 300 dakikalık reaksiyon süresi sonunda ne nitrit iyonu ne de amonyak tespit edilebilmiştir [35].

Bir başka çalışmada, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu Cu₆₂Zn₃₈ katot ve farklı anot (Ti/Pt, Ti/IrO₂-Pt, Ti/RuO₂-Pt) materyali kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu silindirik elektrokimyasal hücrede NaCl elektrolit ortamında 75 cm² yüzey alanına sahip katotta gerçekleştirilmiştir. Elektrolit ortamına NaCl eklenmeden 40 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrolizlerde oluşan amonyak miktarları kullanılan anot materyaline göre değişmektedir. En yüksek amonyak miktarı Ti/IrO₂-Pt, Ti/RuO₂-Pt anotlarda elde edilmiştir. Ayrıca nitratın elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu farklı NaCl derişimlerinde incelenmiştir. Reaksiyon başlangıcında amonyak artmakta daha sonra azalmaktadır. 1 g.L⁻¹ NaCl varlığında ne amonyak ne de nitrit iyonu tespit edilebilmiştir. Bunun nedeninin, amonyak ve nitrit iyonunun aşağıdaki reaksiyonlar sonucu azot ve nitrat iyonuna yükseltgenmesi gösterilmektedir [36].



Aynı grubun bir başka çalışmasında, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu Fe, Cu ve Ti elektrotlarda incelenmiştir. Ti/IrO₂-Pt'nin anot olarak kullanıldığı çalışmada nitrat iyonunun elektrokatalitik indirgenmesi NaCl elektrolit ortamında ayrılmamış bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Nitrat iyonunun katot materyalleri üzerinde elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan nitrit iyonu ve amonyak anodik oksidasyona uğrayarak nitrat iyonuna ve azot gazına yükseltgenmektedir. NaCl elektrolit ortamında 3 saatlik elektroliz sonucunda nitrat iyonu Fe elektrotta % 87 oranında N₂'ye dönüştüğü bildirilmektedir [37].

Hasnat ve çalışma arkadaşları, H⁺ geçirgen Nafion-117 destekli Pt-Rh ve Pd-Rh elektrotlarda nitrat iyonunun elektrokatalitik indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. Sulu 0.05 M NaNO₃ çözeltisi 16.67 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 3 saat elektroliz edilmiş, indirgenme ürünü olarak sadece amonyak (% 72-80) tespit edilmiştir. Reaksiyon derecesinin belirlenmesi için, elektroliz süresince nitrat, nitrit ve amonyum iyonları derişiminin zamanla değişimi incelenmiş ve birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu bildirilmiştir [38].

2.2.4.2. Nitrat iyonunun bazik ortamda elektrokimyasal indirgenmesi

Nitrat ve nitrit iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi 1 M NaOH elektrolit ortamında Cu, Ag ve yarı iletken CuInSe₂ elektrotlarda çalışılmıştır. En iyi katalitik aktivite Cu elektrotta elde edilmiştir. Cu elektrotta gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat iyonunun, -1.1 V'ta nitrit iyonuna (% 90-95) ve -1.4 V'ta amonyağa (% 80-88) indirgendiği belirtilmiştir. Gümüş elektrotta nitrat iyonu -1.4 V'ta nitrit iyonuna (% 90-94) indirgenmektedir. Cu ve Ag ile karşılaştırıldığında CuInSe₂ daha düşük bir aktivite göstermektedir. -1.4 V'ta 100 W W-Hal lambası kullanılarak gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrit iyonu (% 20-35) ve amonyak (% 25-40) elde edildiği belirtilmiştir [39].

Nitrat ve nitrit iyonlarının asidik ve bazik ortamlardaki indirgenme potansiyelleri karşılaştırıldığında asidik ortamda daha pozitif potansiyel değerlerinde indirgendiği görülmektedir (Çizelge 2.1 ve 2.2). Dolayısıyla bazik ortamda

gerçekleştirilen reaksiyonlarda aşırı gerilimi düşürmek önemlidir. Bu durum, metal yüzeyinin çeşitli materyallerle modifiye edilerek sağlamak mümkündür. Metal ftalosiyanür kompleks bileşikleri bu özelliği ile bir çok reaksiyonda kullanılmaktadır. Metal ftalosiyanür kompleks bileşikleri ile modifiye edilmiş metal elektrotlar kullanılarak indirgenme ve yükseltgenme aşırı gerilimlerin düşürülmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği belirtilmektedir [40].

Nitrat ve nitrit iyonlarının elektrokatalitik indirgenmesi metal ftalosiyanürün (Pc) Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn kompleks bileşikleri (MPc) ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotlarda (CKE) incelenmiştir. İki bölmeli bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilen elektrolizlerde anot olarak Pt (2.2 cm²) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. CuPc, CoPc, FePc ve NiPc ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotlarda gerçekleştirilen elektrolizlerde sırasıyla % 64, % 80, % 55 ve % 85 akım verimleriyle amonyak elde edildiği belirtilmiştir [40].

Ohmori ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, asidik ve bazik NaNO₃ ve CsNO₃ çözeltilerin Au elektrotta indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Kuvvetli asidik ortamda gerçekleştirilen elektrolizlerde (pH 1.6 dan düşük) sadece H₂ oluşurken, pH 2.2'de toplam % 90 akım verimiyle nitrit ve amonyak oluşmaktadır. Bazik ortamda gerçekleştirilen elektrolizlerde ise (pH 10-12.7) % 2, % 75 ve % 27 akım verimleriyle sırasıyla H₂, NH₃ ve NO₂⁻ elde edildiği belirtilmektedir. Ayrıca bu çalışmada asidik ve bazik NaNO₃ ve CsNO₃ çözeltilerin Au elektrotta elektrokimyasal indirgenme reaksiyon mekanizması önermişlerdir [41].

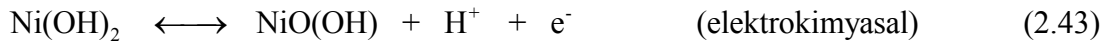
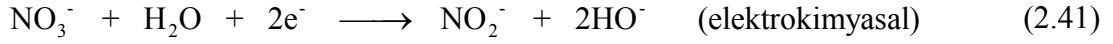


Son yıllarda şarj edilebilir bataryalarda, cihazların soğutulmasında, [42] amonyak sentezinde ve doymamış organik bileşiklerin hidrojenasyonunda hidrojen ihtiva eden alaşımlar yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [43].

Lu ve arkadaşları hidrojen ihtiva eden alaşım elektrotlarda nitratın elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu çalışmışlardır. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu, üç farklı hidrojen ihtiva eden alaşım elektrot (MH_{Cu} , MH_{Ni} ve MH_{Ce}) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrot olarak kullanılacak alaşım reaksiyondan önce aktive edilmiştir. 6 M KOH elektrolit ihtiva eden çözeltide 40 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda şarj ve deşarj edildikten sonra nitrat iyonu içeren çözeltiliye daldırılarak elektrokimyasal indirgenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Farklı nitrat iyonu derişimlerde, sabit potansiyelde ve sabit akımda yapılan elektrolizler sonucu nitrat iyonu amonyağa indirgenmiştir. Sabit akımda gerçekleştirilen elektrolizlerde MH_{Ni} ve MH_{Cu} elektrotlarda sırasıyla % 42.9 ve % 40.5 akım verimi değerlerinde amonyak elde edilmiştir. Sabit potansiyel elektrolizleri ise MH_{Cu} elektrotta gerçekleştirilmiştir. Üç farklı potansiyelde (-0.80, -1.06 ve -1.20 V/SCE) gerçekleştirilen elektrolizlerde en yüksek akım verimi -1.06 ve -1.20 V'ta sırasıyla % 92.4 ve % 89.4 olduğu ve -0.80 V'tan daha düşük potansiyelerde de akım veriminde bir düşüş olduğu belirtilmiştir [43].

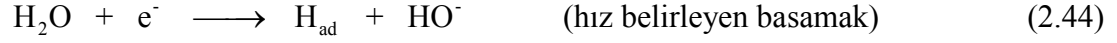
$NaHCO_3$ elektrolit ortamında Cu, Ni, Grafit ve Pt elektrotlarda nitrat ve nitrit iyonlarının elektrokimyasal indirgenmesi dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. 0 ile -1.6 V/SCE aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda en iyi katalitik aktivitenin Cu elektrotlarda elde edildiği belirtilmektedir. Ayrıca bu çalışmada Cu ve Ni elektrotlarla nitrat iyonunun sabit potansiyel elektrolizleri gerçekleştirilmiştir. Aynı şartlarda gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat iyonu Cu elektrotta % 43 akım verimle indirgenirken, Ni elektrotta bu değer % 7 olduğu belirtilmektedir. -0.85 V, -0.90 V, -1.00 V, -1.10 V ve -1.20 V'ta/SCE gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrit ve amonyak ürünleri tespit edilmiştir. -0.85 V'ta baskın olarak nitrit (240 mg.dm^{-3}) oluşurken -1.10 V'ta amonyak ($\sim 280 \text{ mg.dm}^{-3}$) tercihli olmaktadır [44].

Jayashree ve arkadaşları nikel nitrat çözeltisinden nikel hidroksit sentezleyerek bir mekanistik çalışma yapmışlardır. Nitrat iyonunun (2.41) eşitliği gereğince elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucu açığa çıkan hidroksil iyonu ile nikel, katotta (Pt) nikel hidroksit şeklinde çökmektedir [45].



Nitrat ve nitrit iyonlarının elektrokimyasal davranışları bakır-talyum kompozit elektrotlarda incelenmiştir [46]. 10 mM NaOH elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan en iyi katalitik aktivitenin Cu₄₅Tl₅₅ elektrotta gerçekleştiği belirtilmektedir. Talyum tek başına nitrat ve nitrit iyonlarına karşı inaktif iken bakır ile hazırlanan kompozit elektrotlarla elektrokimyasal indirgenme reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği söylenmektedir. Kronoamperometrik ölçümler sonucu bakır talyum elektrotların nitrat ve nitrit iyonlarına karşı iyon seçici elektrot olarak kullanılabilceği belirtilmektedir.

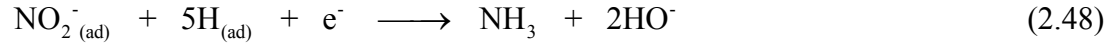
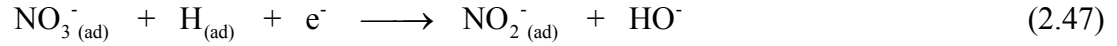
Deab [47] tiyoüre, üre, iyodür ve sülfür ile modifiye edilmiş Au elektrotlarda nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesini araştırmıştır. 0.25 M Na₂SO₄ ve 0.5 M NaNO₃ elektrolit ortamında (pH 12.5) kaydedilen dönüşümlü voltamogramda +0.75 [RHE]V'ta gözlenen pikin nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesine ait olduğu belirtilmektedir. Modifiye altın elektrotlar kullanılarak 25 °C'de gerçekleştirilen elektrolizlerde hidrojen, nitrit ve amonyak tespit edilmiştir. En iyi katalitik aktivite tiyoüre ile modifiye edilmiş altın elektrotlarla elde edilmiştir. 6 saat elektroliz sonunda % 85 NH₃, % 13 NO₂⁻ ve % 4 H₂ akım verim değerleri tespit edilmiştir. Aynı çözelti ortamında kaydedilen Tafel polarizasyon eğrilerinden 120 mV.dec⁻¹ eğim değerleri elde edilmiştir. Elde edilen Tafel eğim değerlerinden yola çıkarak nitrat iyonunun elektro indirgenme reaksiyonu için bir mekanizma önerilmiştir.



Ortamda sadece destek elektrolit varsa oluşan H_{ad} rekombinasyon reaksiyonu sonucu



oluşmaktadır. Nitrat iyonu varlığında oluşan H_{ad} ile nitrat iyonu arasında elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir.



Macova ve Bouzek [48] farklı Cu:Zn oranlarda hazırlanan elektrotlar kullanarak nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. Hazırlanan Cu:Zn alaşım elektrotlar arasında en iyi katalitik aktivitenin $\text{Cu}_{59}\text{Zn}_{41}$ ile elde edildiği bulunmuştur. -0.8 V, -0.9 V, -1.1 V ve -1.6 V'ta/SCE $\text{Cu}_{65}\text{Zn}_{35}$ kullanılarak gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrit iyonu ve amonyak tespit edilmiştir. -0.8 ve -0.9 V'ta nitrat iyonunun büyük oranda nitrit iyonuna, -0.9 V'tan daha negatif potansiyellerde nitrat ve nitrit iyonlarının tamamen amonyağa dönüştüğü bildirilmiştir.

Reyter ve arkadaşları, argon ve hava atmosferinde öğütülerek hazırlanan bakır elektrotları ($\text{Cu}_{\text{t,Argon}}$, $\text{Cu}_{\text{t,Hava}}$) kullanarak nitrat iyonunun elektrokatalitik indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. 0.1 M NaNO_3 ihtiva eden 1 M NaOH elektrolit ortamında $\text{Cu}_{6\text{saat,Argon}}$, $\text{Cu}_{6\text{saat,Hava}}$ ve $\text{Cu}_{0\text{saat}}$ elektrotlarda kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan en iyi katalitik aktivitenin $\text{Cu}_{6\text{saat,Hava}}$ elektrotların gösterdiği belirtmişlerdir. $\text{Cu}_{6\text{saat,Hava}}$ elektrotta farklı derişimlerde nitrat ve nitrit iyonu içeren 1 M NaOH elektrolit ortamında -0.70 V ile -1.05 V Hg/HgO aralığında doğrusal tarama voltamogramları alınmıştır. Nitrat iyonu derişimi artıkça -0.70 V ile

-0.90 V arasındaki indirgenme pikinde artış gözlenirken nitrit iyonu derişimi arttıkça aynı aralıktaki indirgenme pikinde artış gözlenememiştir. Bu verilere dayanarak -0.70 V ile -0.90 V arasında nitrat iyonunun iki elektron transfer reaksiyonu ile nitrit iyonuna indirgendiği vurgulanmıştır. Nitrit iyonunun indirgenmesi -0.90 V'tan daha negatif bölgelerde gerçekleştiği bildirilmiştir. Aynı voltamogramda -0.90 V'ta gözlenen indirgenme akım değerleri, nitrat iyonları derişimine karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon derecesinin 1 olduğu sonucuna varılmıştır. $Cu_{6\text{saat,Hava}}$ çalışma elektrotu kullanılarak -125 mA'de gerçekleştirilen elektrolizlerde % 79 NH_3 , % 2 NO_2^- ve % 19 H_2 , -1.3 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde % 97 NH_3 , % 1 NO_2^- ve % 2 H_2 akım verimi değerleri hesaplanmıştır [49].

Aynı grubun bir başka çalışmasında, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu bakır elektrot kullanılarak incelenmiştir. Ti/ IrO_2 'nin anot olarak kullanıldığı bu çalışmada 0.1 M $NaNO_3$ içeren 0.01 M $NaOH$ + 0.5 M $NaCl$ çözeltisi -1.4 [Hg/ HgO]V'ta ayrılmamış bir hücrede elektroliz edilmiştir. Elektroliz süresince nitrat iyonunun Cu elektrotta amonyağa indirgendiği, elektrolit ortamında bulunan klorür iyonlarının Ti/ IrO_2 'de hipoklorite dönüştürüldüğü vurgulanmaktadır. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan amonyak, hipoklorit varlığında % 100 oranında azota yükseltgenmektedir [50].

Nitrat ve nitrit iyonların elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu Rodyum ile modifiye edilmiş pirolitik grafit elektrotta (Rh/grafit) incelenmiştir [51]. pH, sıcaklık, elektrolit ve elektrot potansiyelinin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna etkisi araştırılmıştır. 0.1 M $NaNO_3$ ve 0.1 M $NaNO_2$ içeren 1 M $NaCl$ elektrolit ortamında Rh/grafit elektrotta -0.70 V ile -1.50 V/SCE arasında dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir. Ortamda sadece destek elektrolit mevcutken kaydedilen voltamogramda -0.75 V'ta akım şiddetinde gözlenen artışın H_{ad} oluşumuna ait olduğu ve -1.00 V'tan sonra hidrojen çıkışının gerçekleştiği belirtilmiştir. Elektrolit ortamına nitrat ve nitrit iyonları ilave edildiğinde sırasıyla -0.90 V ve -1.25 V'ta nitrat ve nitrit iyonlarına ait indirgenme pikleri gözlenmiştir. Bu veriler ışığında, indirgenmenin H_{ad} üzerinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. -0.89 V ve -1.04 V'ta farklı sıcaklıklarda kaydedilen voltamogramlardan nitrat ve nitrit iyonlarının

indirgenmesine ait aktivasyon (32 ve 70 kJ.mol⁻¹) enerjileri hesaplanmıştır. Buna göre nitrit iyonu Rh/grafit elektrotta nitrat iyonuna göre daha etkin bir şekilde indirgenmektedir. 4 mA.cm⁻²'de gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrit iyonu ve amonyak tespit edilmiştir. Nitrat iyonu, nitrit iyonu ve amonyak derişimlerinin, reaksiyon süresi ile değişim grafiğinden reaksiyonun ardışık reaksiyon mekanizmasına uyduğu bildirilmiştir.



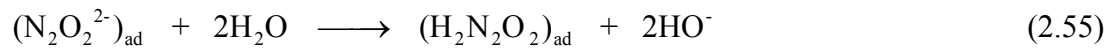
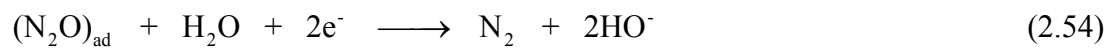
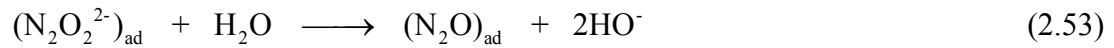
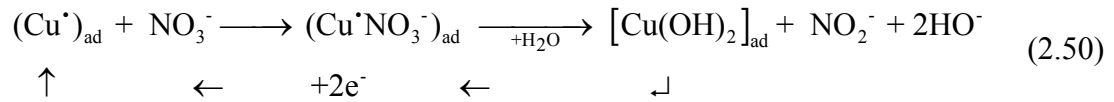
Eşitlik 2.48 gereğince türetilen diferansiyel eşitliklerinden k_1 ve k_2 hız sabitleri sırasıyla $2.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ve $2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Aynı grubun bir başka çalışmasında Cu_xNi_{1-x} elektrotların nitrat iyonlarına karşı katalitik aktiviteleri belirlenmeye çalışılmıştır [52]. Farklı oranlarda hazırlanan elektrotlarla 1 M NaOH + 1 M KNO₃ elektrolit ortamında 150 mA.cm⁻² akım şiddetinde gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrit iyonu ve amonyak tespit edilmiştir. Ni oranı fazla olan elektrotlarla gerçekleştirilen elektrolizlerde amonyak oluşumu daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Diğer taraftan, Cu oranı fazla olan elektrotlarla daha fazla nitrat iyonu dönüşümü sağlandığı vurgulanmaktadır.

Bockris ve Kim, Ni elektrotta 1.33 M NaOH elektrolit ortamında nitrat ve nitrit iyonlarının elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. -0.4 V ile -1.1 V/NHE arasında kaydedilen Tafel polarizasyon eğrilerinden 120 mV.dec⁻¹ (-0.5 V ile -0.7 V) ve 340 mV.dec⁻¹ (-0.7 V ile -1.0 V) eğim değerleri bulunmuştur. 1.33 M NaOH + 0.10 M NaNO₃ elektrolit ortamında, nikel dolgulu bir reaktörde, -0.7 [NHE]V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrit iyonu ve amonyak tespit edilmiştir [53].

Bir başka çalışmada, nitrat iyonunun elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu 0.1 M NaOH elektrolit ortamında bakır elektrotta gerçekleştirilmiştir [13]. Elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, sabit potansiyel elektrolizleri ve kulometri teknikleri ile incelenmiştir. -0.70 V ile

-1.65 V/SCE arasında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan üç bölgede (-1.10 V, -1.30 V ve -1.45 V) indirgenme pikleri gözlenmiştir. Farklı potansiyelerde kaydedilen kronoamperomogramlardan nitrat iyonunun yük transfer reaksiyonu ile nitrit iyonuna indirgendiği belirtilmiştir (-1.1 V). -1.10 V'tan daha negatif potansiyelerde (-1.3 V ve -1.4 V) karmaşık reaksiyonlar sonucu daha farklı ürünlere dönüştüğü vurgulanmıştır. Bunu desteklemek amacıyla -1.23 V ve -1.40 V'ta 20 mM NaNO₃ ihtiva eden 0.10 M NaOH elektrolit ortamında elektrolizler gerçekleştirilmiştir. -1.23 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde 3-5 mM amonyak elde edildiği ve bu potansiyelde ana ürünün azot olduğu, -1.40 V'ta gerçekleştirilen elektrolizde nitrat iyonunun tamamen amonyağa dönüştüğü tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu için bir mekanizma önerilmiştir.



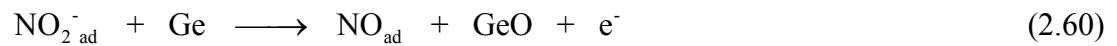
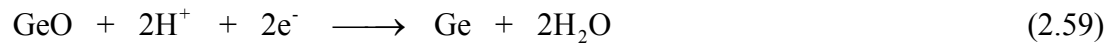
Katsounaros ve çalışma arkadaşları, nükleer atık içeren 1.80 M NaNO₃ + 0.55 M NaNO₂ + 1.66 M NaOH elektrolit çözeltisinin elektrokimyasal indirgenmesini kalay ve bizmut elektrotlarda incelemiştir. Galvanostatik olarak gerçekleştirilen elektrolizlerde her iki elektrodun yaklaşık aynı katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Örneğin, 250 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen elektrolizlerde 420 dakika sonunda nitrat iyonunun % 80 oranında dönüştüğü, nitrit iyonu derişiminin Sn ve Bi elektrotlarda sırasıyla 0.48 M ve 0.43 M olduğu tespit

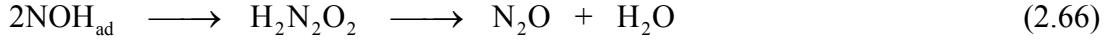
edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, kromat iyonlarının elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna etkisini incelemek amacıyla 1.80 M NaNO₃ + 0.55 M NaNO₂ + 1.66 M NaOH + 3.30x10⁻³ M Na₂CrO₄ çözeltisi 420 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda elektroliz edilmiştir. Kromat içermeyen çözeltiyle kıyaslandığında oluşan ürün dağılımların yaklaşık aynı olduğu bulunmuştur [54].

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu, elektrodepozisyon yöntemiyle farklı oranlarda hazırlanan Cu-Pd elektrotlarda incelenmiştir. Hazırlanan elektrotlarla -1.3 [Hg/HgO]V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde hidrojen ve amonyak elde edilmiştir. Bunun yanında bifazik % 77 Cu₂₀-Pd₈₀ + % 23 Cu elektrotta -0.9 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde % 77 akım verim oranında azot gazı elde edilmiştir [55].

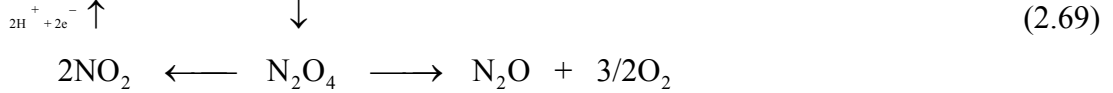
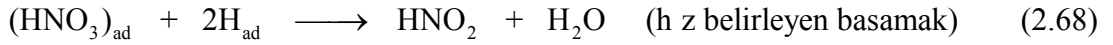
2.2.4.3. Nitrat iyonunun asidik ortamda elektrokimyasal indirgenmesi

Nitrat iyonunun elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu Ge ile modifiye edilmiş Pt, Pd ve Pt/Pd elektrotlarda çalışılmıştır [56]. Bu çalışmada nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu Diferansiyel Elektrokimyasal Kütle Spektroskopisi (DEMS) kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. 0.1 M KNO₃ ihtiva eden 0.5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında gerçekleştirilen ölçümlerde, Pt elektrotta hidroksilamin ve amonyak, Pd ve Pt/Pd elektrotlarda nitröz oksit tespit edilmiştir. Elde edilen ölçümler doğrultusunda nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi için aşağıda belirtildiği gibi bir mekanizma önermişlerdir.





Zanartu ve Yáñez [57] nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesini Pt, Ir ve Pt:Ir (70:30) elektrotlarda araştırmışlardır. Elektrotlar arasında en yüksek katalitik aktiviteyi Pt:Ir'nin gösterdiği belirtilmiştir. 0.1 M NaNO₃ içeren 0.5 M HClO₄ elektrolit ortamında gerçekleştirilen elektrolizlerde sadece N₂O tespit edilmiştir. Elektrokimyasal indirgenme mekanizmasında ilk basamağın nitrat iyonunun elektrot yüzeyine adsorpsiyonu olduğu vurgulanmıştır.



Safanova ve Petrii [58] asidik ortamda nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesine inorganik katyonların etkisini incelemişlerdir. 0.5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında Pt üzerine Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ ve Ge⁴⁺ ayrıştırılarak hazırlanan elektrotlarla gerçekleştirilen çalışmalarda en iyi katalitik aktivitenin Ge ile kaplanmış elektrotta elde edildiği bildirilmiştir. Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ ile kaplanan elektrotlarda amonyak, Ge⁴⁺ kaplanan elektrotta amonyak ve hidroksilamin tespit edilmiştir.

Vooy's ve arkadaşları [10] diferansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisini (DEMS) kullanarak paladyum/bakır elektrotlarda nitrat iyonlarının elektrokimyasal indirgenme çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. DEMS ölçümleri sonucu HClO₄ ve H₂SO₄'de NO₂⁻, NH₄⁺, N₂ ve N₂O tespit edilmiştir. Elektrot yüzeyine ayrıştırılan bakır miktarı arttıkça N₂ oluşumunun azaldığı, N₂O miktarının arttığı bildirilmiştir. Reaksiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla Pd ve Pd/Cu elektrotlarda NO₂⁻, N₂O ve NO ürünlerinin elektrokimyasal indirgenme çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Nitrit iyonunun Pd elektrotta elektrokimyasal indirgenmesi sonucu N₂, Pd/Cu

elektrotta N₂O ve eser miktarda N₂ tespit edilmiştir. Nitrik oksit, nitrit iyonlarında olduğu gibi Pd/Cu elektrotta N₂O, Pd elektrotta N₂ tespit edilmiştir.

Scharifker ve çalışma arkadaşları [59] nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesini iki bölmeli cam hücrede, camsı karbon elektrot kullanarak gerçekleştirmişlerdir. 10 mM Tl³⁺ içeren 1 M HNO₃ elektrolit çözeltinin camsı karbon elektrotta +1.00 V ile -1.60 V/SCE arasında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan +0.54 V, -0.75 V ve -0.61 V'ta gözlenen piklerin sırasıyla eşitlik (2.70), (2.71) ve (2.72)'e ait oldukları belirtmişlerdir.



10 mM Tl³⁺ içeren 1 M HNO₃ elektrolit ortamında camsı karbon elektrotta -1.1 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde amonyak tespit edilmiştir. Nitrat iyonunun katalitik indirgenmesi Tl³⁺ ve metalik Tl reaksiyonu sonucu açığa çıkan Tl²⁺ üzerinden gerçekleştiği vurgulanmıştır.

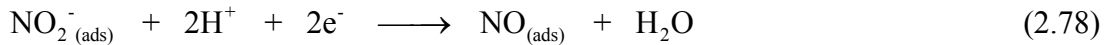
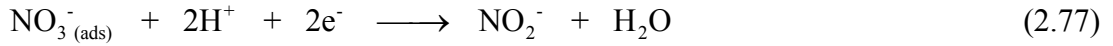


Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi Cu elektrotta Cl⁻, Br⁻ ve I⁻ iyonları içeren 0.1 M H₂SO₄ elektrolit ortamında dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Cu elektrotta 0.1 M NaNO₃ ihtiva eden 0.1 M H₂SO₄ elektrolit ortamında -0.2 V ile -0.9 V/SCE arasında kaydedilen voltamogramlardan I⁻ ve Br⁻ iyonlarının reaksiyonu yavaşlattığı, Cl⁻ iyonunun hızlandırdığı belirtilmektedir [60].

Nishimura ve arkadaşları H₂SO₄ elektrolit ortamında Pt elektrotta nitrit ve nitrat iyonlarının elektrokimyasal indirgenme mekanizmasını aydınlatmaya

çalışmışlardır. Diferansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisi (DEMS) kullanılarak nitrit ve nitrat iyonlarının indirgenme ürünleri belirlenmiştir. Nitrit iyonunun indirgenmesi sonucu NO, N₂O ve N₂, nitrat iyonunun indirgenmesi sonucu N₂O ve N₂ ürünlerinin oluştuğu bildirilmiştir [61].

Dima ve arkadaşları sekiz farklı elektrotta (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Cu, Ag ve Au) dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve DEMS tekniklerini kullanarak nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme mekanizmasını belirlemeğe çalışmışlardır. 0.1 M NaNO₃ içeren 0.5 M H₂SO₄ elektrolit çözeltinin geçiş metal elektrotlarda kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan katalitik aktivitenin Rh > Ru > Ir > Pd > Pt yönünde azaldığı belirtilmiştir. Nitrat iyonunun indirgenme ürünlerinin belirlenmesi için DEMS ölçümleri Pt, Rh ve Cu elektrotlarda gerçekleştirilmiştir. Pt ve Rh elektrotlarda gaz ürünleri tespit edilmediğinden NH₂OH ve NH₃ oluştuğu vurgulanmıştır. Cu elektrotta gaz ürünü olarak NO tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi için bir reaksiyon mekanizması önermişlerdir [9].



Nitrat iyonunun Pt ve Rh elektrotlarda indirgenmesi sonucu oluşan NH₂OH ve NH₃, NO_(ads) türünün daha ileri indirgenme reaksiyonu ile gerçekleştiği belirtilmektedir.

Simpson ve Johnson, nitrat iyonunun elektrokatalitik indirgenmesini Cu, Ni ve farklı oranlarda hazırlanan Cu-Ni elektrotlarda gerçekleştirmişlerdir. Cu ve Ni elektrotlarla kıyaslandığında Cu-Ni elektrotların daha iyi katalitik aktivite gösterdikleri belirtilmiştir. 1 mM NO₃⁻ iyonu içeren sulu 1 M HClO₄ elektrolit ortamında kaydedilen Koutecky-Levich eğrilerinden nitrat iyonunun Cu (-0.65

V/SCE) elektrotta amonyağa ve $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ (-0.55 V/SCE) elektrotta hidroksilamine indirgendiği tespit edilmiştir [11].

Tada ve arkadaşları, Pd/Sn/Au elektrotta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. 0.01 M NaNO_3 + 0.1 M HClO_4 elektrolit ortamında -0.15 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde, nitrat iyonunun N_2 (% 37.1), NH_4^+ (%30.8), N_2O (% 23.2) ve NO_2^- 'ye (% 9.3) indirgendiği bildirilmiştir [62].

Nitrat iyonunun elektrokatalitik indirgenme çalışmaları kompozit elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hwang ve çalışma arkadaşları tarafından hazırlanan Ag-Pb/Au(111) kompozit elektrodun nitrat iyonunun indirgenmesinde katalitik aktivite gösterdiği dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir. 15 mM NaNO_3 içeren sulu 0.1 M HClO_4 elektrolit ortamında Ag-Pb/Au(111) elektrotta 30 döngülük potansiyel taramasından sonra (-0.45 V ile -0.85 V $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) tek ürün olarak nitrit iyonu tespit edilmiştir [63].

Peel ve arkadaşları nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu Rh kaplı karbon keçe elektrotta incelemişler. $100 \text{ mg.L}^{-1} \text{NO}_3^-$ içeren 0.1 M NaClO_4 elektrolit ortamında -1.5V/SCE'ta 1 saatlik elektrolizler gerçekleştirilmiştir. İyon kromatografisi ile yapılan ürün analizlerinde nitrit iyonunun oluşup çok hızlı bir şekilde indirgendiği belirtilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda Rh kaplı karbon keçe elektrodun, nitrat iyonunun atık sulardan uzaklaştırılma işleminde katalizör olarak kullanılabileceği vurgulanmaktadır [64].

Casella ve Contursi camısı karbon elektrot üzerinde Pd-Sn ayrıştırarak hazırlanan katalizörün nitrat iyonunun elektrokatalitik indirgenmesine karşı aktif olduğu belirtmişlerdir [65].

Dima ve arkadaşları nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonunu Pt-Ge elektrotta diferansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisi tekniği ile incelemişlerdir. 0.1 M NaNO_3 içeren sulu 0.5 M H_2SO_4 elektrolit çözeltinin DEMS ölçümleri sonucunda hidroksilamin ve nitrik oksit (NO) tespit edilmiştir [66].

Shimazu ve arkadaşları kalay ile modifiye edilmiş paladyum ince film elektrotları kullanarak nitrat iyonunun indirgenmesini incelemiştir. -0.2 V/Ag-AgCl'de 10 mM NaNO₃ içeren sulu 0.10 M HClO₄ elektrolit ortamında gerçekleştirilen elektrolizlerde N₂O (% 83.5), NH₄⁺ (% 0.4), NH₂OH (% 13.1) ve NO₂⁻ (% 2.8) tespit edilmiştir [67].

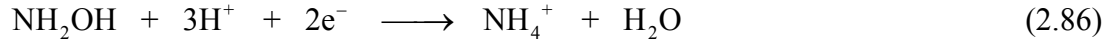
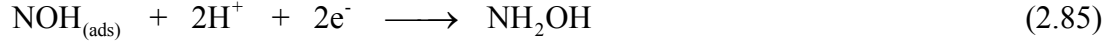
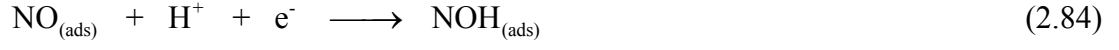
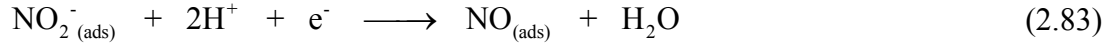
Piao ve arkadaşları kalay ile modifiye edilmiş Rh, Ru, ve Ir elektrotları kullanarak 0.1 M HClO₄ elektrolit ortamında nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonunu araştırmışlar. -0.2 V'ta/Ag-AgCl 10 mM NaNO₃ içeren 0.1 M HClO₄ elektrolit ortamında Sn/Rh, Sn/Ru ve Sn/Ir elektrotlarda 5 saatlik elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrot materyaline göre ürün dağılımları Çizelge 2.3'te gösterilmektedir [68].

Çizelge 2.3. Kalay ile modifiye edilmiş elektrotlarda oluşan ürünlerin dağılımları

	Ürün dağılımları/ %				
	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	NH ₂ OH	N ₂ O	N ₂
Sn/Rh	--	19	22	59	--
Sn/Ru	--	41	46	--	--
Sn/Ir	17	--	56	11	17

Taguchi ve Feliu nitrat iyonlarının elektrokimyasal indirgenme kinetiğini araştırmışlardır. 1mM, 5 mM, 10 mM ve 25 mM KNO₃ içeren 0.1 M HClO₄ elektrolit ortamında Pt(110) elektrotta kaydedilen Tafel polarizasyon eğrilerinden sırasıyla 65, 66, 68 ve 64 mV.dec⁻¹ eğim değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan Tafel değerlerinden nitrat iyonlarının H_{ad} üzerinden indirgenmediğini öne sürmüşlerdir [16].



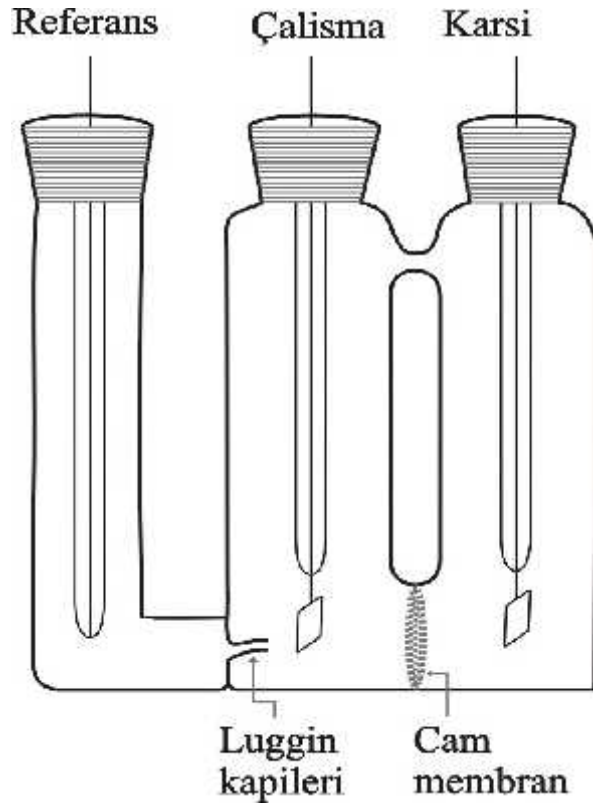


3. MATERYAL ve METOT

3.1. MATERYALLER

3.1.1. Elektrokimyasal Hücreler

Deneysel aşamalarda üç bölmeli (H-tipi hücre) elektrokimyasal cam hücre kullanılmıştır. Bu hücre, çalışma elektrodu, karşı ve referans elektrotları olmak üzere üç ayrı elektrodu içeren bir sistemdir (Şekil 3.1). Çalışma elektrodunun polimer filmi ile kaplanması, sabit potansiyelde yapılan elektrolizler ve elektrokimyasal ölçümler Şekil 3.1'de gösterilen elektrokimyasal cam hücrede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Üç bölmeli elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal indirgenme işlemlerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal deney düzeneği

3.1.2. Elektrotlar

3.1.2.1. Çalışma elektrotları

Deneysel aşamalarda sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizlerde çalışma elektrodu olarak 7.50 cm^2 yüzey alanına sahip Cu-levha, elektrokimyasal ölçümler için (dönüşümlü voltametri) 0.85 cm^2 yüzey alanına sahip Cu-disk kullanılmıştır.

3.1.2.2. Karşı elektrot

Bütün deneysel aşamalarda karşı elektrot olarak 7.50 cm^2 yüzey alanına sahip Pt ağ sarılmış Pt-levha kullanılmıştır.

3.1.2.3. Referans elektrot

Bütün deneysel aşamalarda referans olarak Ag/AgCl (3.5 M KCl) elektrodu kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

3.1.3.1. Potansiyostat

Nitrat iyonlarının elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu potansiyel kontrollü olarak incelenmiştir. Sabit potansiyel elektrolizleri Potentioscan Wenking POS 73 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.3.2. Multimetre

Sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektroliz işlemlerinde sistemden geçen akım miktarını belirlemek için Fluke 187 True RMS model multimetre kullanılmıştır.

3.1.3.3. Kulonmetre

Bakır çalışma elektrodun yüzeyine ayrıştırılan Pd miktarı, devreden geçen yük ölçülerek belirlenmiştir. Pd yükleme sırasında devreden geçen yük miktarını belirlemek için Denko HF 201 model cihaz kullanılmıştır.

3.1.3.4. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun kinetik incelemeleri CHI 660B model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.3.5. UV-VIS spektrofotometre

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan amonyak, nitrit iyonunun ve reaksiyon ortamında kalan nitrat iyonunun kalitatif ve kantitatif analizleri Shimadzu 1700 model spektrofotometre ile yapılmıştır.

3.1.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar Malzemeler

Saf su : Çözücü olarak kullanılmıştır.

Lityum perklorat [LiClO₄] : Elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Perklorik asit [HClO₄] : Reaksiyon ortamının pH'sını sağlamak amacıyla destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Potasyum nitrat (KNO₃) : Elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunda nitrat iyonu kaynağı olarak kullanılmıştır.

Salisilik asit [C₆H₄(OH)CO₂H] : Nitrat iyonunun spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Sülfürik asit [H₂SO₄] : Nitrat iyonunun spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit [NaOH] : Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan amonyağın spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Amonyum klorür [NH₄Cl] : Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda oluşan amonyağın spektrofotometrik tayininde standart olarak kullanılmıştır.

Sodyum nitroprusido [Na₂[Fe(CN)NO].2H₂O] : Amonyagın spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Sodyum hipoklorit [NaOCl] : Amonyagın spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Fenol [C_6H_6O] : Amonyanın spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Potasyum nitrit (KNO_2) : Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda oluşan nitritin spektrofotometrik tayininde standart olarak kullanılmıştır.

N-(1-naftil) etilendiamin dihidroklorür [$C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$] : Nitrit iyonunun spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Sülfanil amit [$C_6H_8N_2O_2S$] : Nitrit iyonunun spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Hidroklorik asit [HCl] : Nitrit iyonunun spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır.

Potasyum sodyum tartarat [$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$] : Polianilin kaplı çalışma elektrotunun hazırlanmasında elektrolit olarak kullanılmıştır.

Anilin [C_6H_7N] : Polianilin kaplı çalışma elektrotunun hazırlanmasında monomer olarak kullanılmıştır.

Paladyum klorür dihidrat [$PdCl_2 \cdot 2H_2O$] : Bakır paladyum çalışma elektrotunun hazırlanmasında paladyum kaynağı olarak kullanılmıştır.

3.2. METOT

3.2.1. Cu-PAni Elektrodun Hazırlanması

Bakır yüzeyine ayrıştırılacak polianilin için, taze destillenmiş 0.2 M anilin içeren 0.2 M potasyum sodyum tartarat elektrolit çözeltisi kullanılmıştır. Polimerizasyon işleminde ilk döngü -0.80 V ile -1.50 V [Ag/AgCl] aralığında,

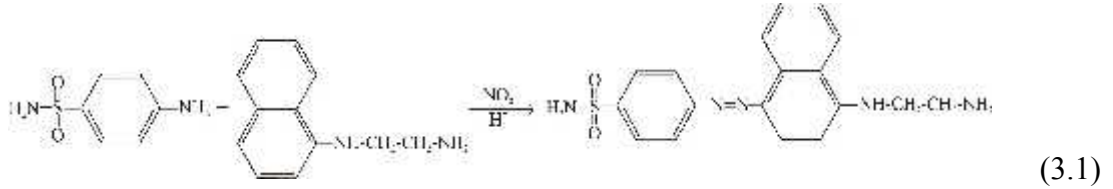
sonraki döngüler -0.20 V ile +0.85 V aralığında 20 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilmiştir. Bu şekilde bakır yüzeyine 40 döngülük polianilin filmi elde edilmiştir.

3.2.2. Cu-Pd Elektrodun Hazırlanması

Bakır yüzeyine ayrıştırılacak paladyum için, 1 mM PdCl₂'nin 10 mM NH₄Cl içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Bakır yüzeyinin paladyum ile kaplanması işlemi -0.6 V//ta Ag/AgCl farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde bakır yüzeyine farklı miktarlarda Pd ayrıştırılmış Cu-Pd elektrotları elde edilmiştir.

3.2.3. Spektrofotometrik Nitrit İyonu Tayini

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşan nitrit iyonu, N-(1-naftil) etilen diamin (NEDA) ve sülfanil amit varlığında aşağıdaki reaksiyona göre bir diazo bileşiği oluşturmaktadır. Oluşan diazo bileşiği 540 nm dalga boyuna ayarlanmış UV-Vıs kullanılarak spektrofotometrik analizi yapılmaktadır [69].



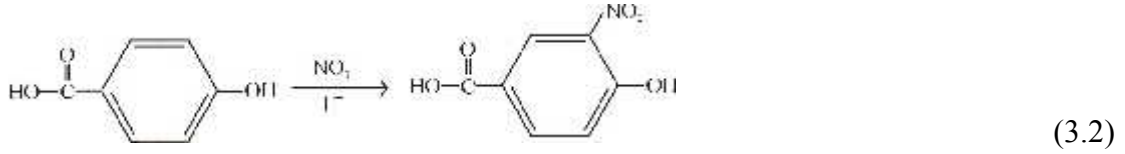
Prosedür: 2 mL örnek çözeltisine 1 mL N-(1-naftil) etilen diamin ve 1 mL sülfanil amid çözeltileri eklenir. 60 dakika sonra 540 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede analiz edilir (Ek 1).

N-(1-naftil) etilen daimin çözeltisi : 3 mg N-(1-naftil) etilen daimin 100 mL suda çözülerek hazırlanır.

Sülfanilamid çözeltisi : 3 mg sülfanilamid, 33 mL der.HCl ve 67 mL suda çözülerek hazırlanır.

3.2.4. Spektrofotometrik Nitrat İyonu Tayini

Spektrofotometrik nitrat iyonu tayini genel olarak, Cu/Cd kolon kullanılarak gerçekleştirilir. Nitrat iyonu, Cu/Cd kolonda nitrit iyonuna indirgenir ve oluşan nitrit iyonu yukarıda bahsedildiği gibi diazo bileşiği [70,71] oluşturularak dolaylı olarak analizi yapılabildiği gibi, salisilik asitin nitrolanma reaksiyonuyla da hassas bir şekilde yapılabilmektedir [72].



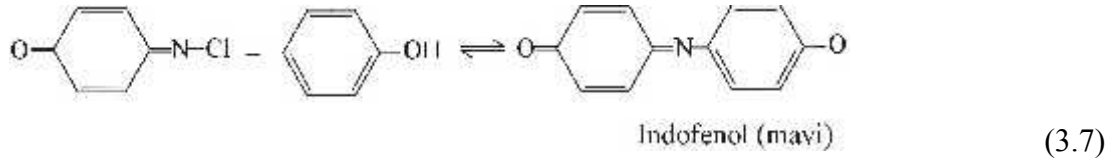
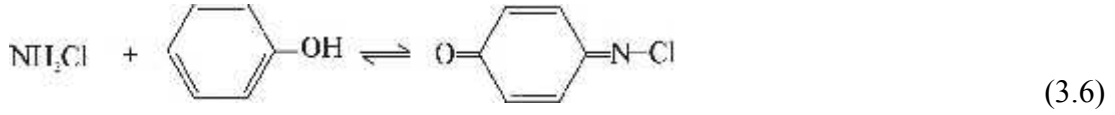
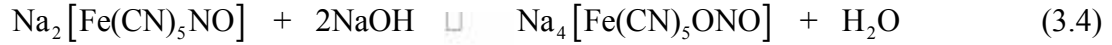
Prosedür : 0.25 mL örnek çözeltisine 0.8 mL salisilik asit ve 19 mL sodyum hidroksit çözeltileri eklenir. 15 dakika sonra 410 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede analizi yapılır (Ek 2).

Salisilik asit çözeltisi : Sudan kristallendirilen salisilik asitten 0.5 g alınır, 10 mL der.H₂SO₄'te çözülerek hazırlanır.

Sodyum hidroksit çözeltisi : 8 g sodyum hidroksit 100 mL suda çözülerek hazırlanır.

3.2.5. Spektrofotometrik Amonyak Tayini

Spektrofotometrik amonyak tayini İndophenol yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir [73,74].



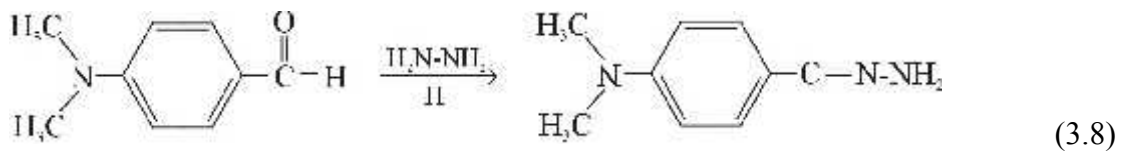
Prosedür : 2 mL örnek çözeltisine 1 mL Reaktif B ve 1 mL Reaktif A çözeltilerinden eklenir. 15 dakika sonra 630 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede analizi yapılır (Ek 3).

Reaktif A : 10 g fenol ve 0.052 g sodyum nitroprussido 100 mL suda çözülerek hazırlanır.

Reaktif B : 5 g sodyum hidroksit ve 8 mL sodyum hipoklorit 100 mL suda çözülerek hazırlanır.

3.2.6. Spektrofotometrik Hidrazin Tayini

Karbonil bileşiklerinin hidrazin türevleri ile reaksiyonu çok kolay yürütülen bir reaksiyon olup karbonil bileşiklerinin tanınması için kullanılmaktadır [75]. Nitrat iyonunun bir indirgenme ürünü olan hidrazinin varlığı spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir.



Prosedür : 1 mL örnek çözeltisine 2 mL 1 M HCl ve 1 mL renklendirici reaktiften eklenir. 15 dakika sonunda 458 nm dalga boyuna ayarlanmış spektrofotometrede analizi yapılır [76].

Renklendirici reaktif : 0.4 g *p*-dimetilaminobenzaldehitin 20 mL etanoldeki çözeltisine 2 mL *der.*HCl eklenerek hazırlanır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

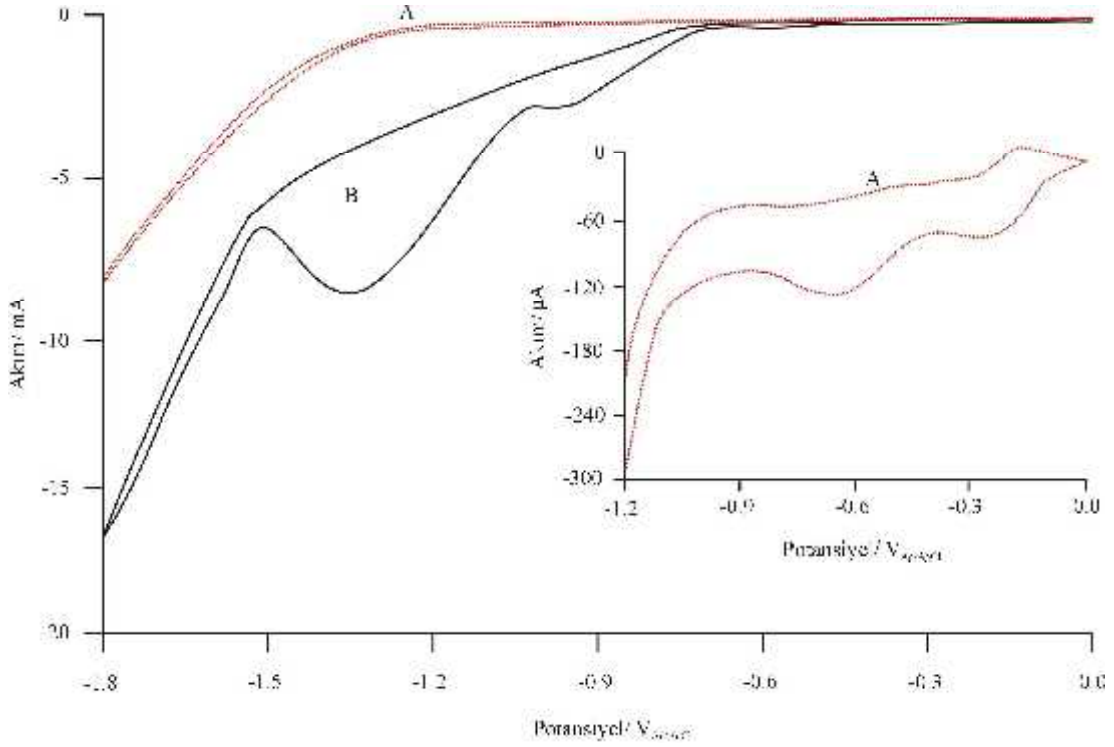
4.1. NİTRAT İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu sulu asidik ortamda incelenmiştir. Elektrokimyasal indirgenme işlemi bakır (Cu), polianilin kaplı bakır (Cu-PAni), paladyum ile modifiye edilmiş bakır (Cu-Pd) ve polianilin kaplı bakır/paladyum (Cu-Pd-PAni) elektrotlarda gerçekleştirilmiştir. Dört farklı bakır elektrotta gerçekleştirilen reaksiyona pH'nın, elektrot potansiyelinin ve nitrat iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat iyonunun ve oluşan ürünlerin zamanla derişim değişimleri incelenmiş ve reaksiyon hız ifadeleri türetilmiştir.

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesi oda şartlarında sulu 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında gerçekleştirilmiştir. Sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektroliz sonucunda nitrat iyonunun, nitrit ve amonyum iyonlarına dönüştüğü spektrofotometrik analizler yardımıyla tespit edilmiştir. Reaksiyon süresince hidrazin ve hidroksil amin tespit edilmemiştir

4.1.1. Nitrat İyonunun Cu Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu potansiyel kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. İndirgenme potansiyelleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenmiştir. 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve 0.05 M KNO₃ içeren sulu 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında (pH=3) gerçekleşen reaksiyonun 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1'de görülmektedir.



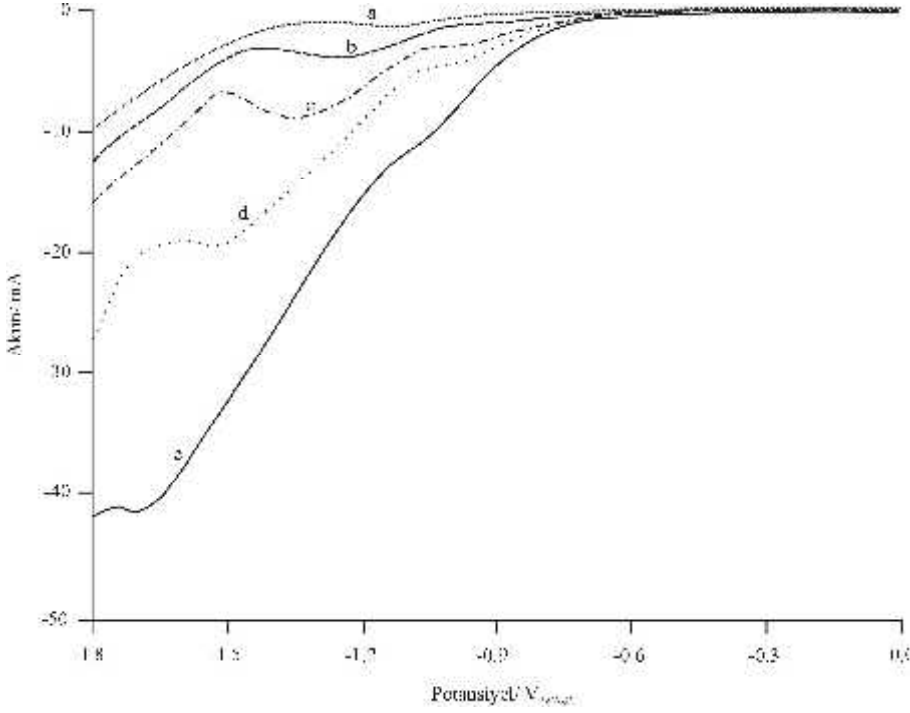
Şekil 4.1. Cu elektrodun (A) 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve (B) 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramı. İç diyagram: 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ (A) elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramın genişletilmiş hali.

Voltamogram incelendiğinde, 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve 50 mM KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamlarında -0.3 V ve -0.6 V'ta bakıra ait indirgenme pikleri gözlenmektedir [37]. 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ (A) elektrolit ortamında hidrojen oluşum reaksiyonunun -1.2 V'tan sonra gerçekleştiği görülmektedir. Nitrat iyonu varlığında (B), -0.9 V ve -1.3 V'ta gözlenen indirgenme piklerinin nitrat iyonunun indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir. -1.5 V'ten daha negatif potansiyellerde akımda gözlenen artış hidrojen çıkışından kaynaklanmaktadır.

4.1.1.1. İndirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi

Nitrat iyonunun sulu ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.2'de Cu elektrotta

farklı derişimlerde (5 mM, 20 mM, 50 mM, 100 mM ve 200 mM) nitrat iyonu içeren sulu 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. -0.6 V'tan sonra nitrat iyonu derişimi arttıkça indirgenme akımlarında belirgin bir artış gözlenmektedir.



Şekil 4.2. y mM KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektrodun 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y; (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, reaksiyon derecesinin belirlenmesi kinetik çalışmalar açısından önemlidir. Dönüşümlü voltametriyle yapılan çalışmalarda elde edilen kinetik parametrelerden biri de reaksiyon derecesidir. Nitrat iyonu derişimine bağlı olarak akımdaki değişim oranından belirlenen reaksiyon derecesi aşağıda gösterilen Butler-Volmer eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmaktadır.

$$i = n(\vec{i}_r - \vec{i}_r) = nF \left(k_r C_A^a C_B^b \dots \dots \dots e^{-\alpha n F (E - E^0)} - k_r C_{A'} C_{B'} \dots \dots \dots e^{\alpha n F (E - E^0)} \right) \quad (4.1)$$

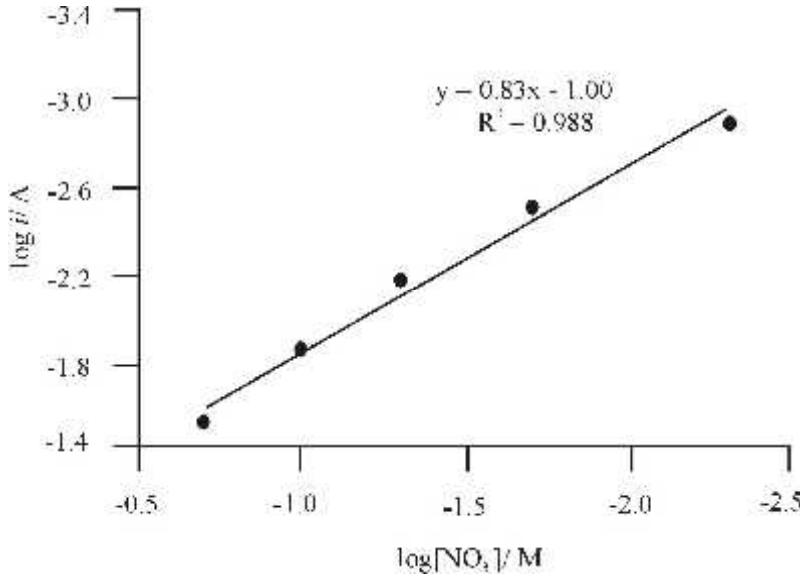
Butler-Volmer eşitliği uyarınca, akım ile reaksiyona girecek olan türün derişimi arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur. Eşitlikte, a ve b; reaksiyon

derecelerini, F ; Faraday sabitini, $\Delta\Phi$; potansiyel farkını, C_A ve C_B ; reaksiyona girecek türün derişimini ifade etmektedir. (4.1) eşitliğinde potansiyelin sabit olduğu koşullarda

$$\left(\frac{d \log i}{d \log c}\right) = a \quad (4.2)$$

eşitliği elde edilir [77,78].

Nitrat iyonu derişiminin logaritmik değerleri sabit bir potansiyeldeki indirgenme akımlarının logaritmik değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon derecesi belirlenebilmektedir. Şekil 4.3'teki voltamogramlardan -1.3 [Ag/AgCl]V'ta elde edilen akım değerleri nitrat iyonları derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon derecesi 0.83 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.3). Hesaplanan bu değer literatür verileriyle Pt (0.51) [9], Pd/Cu (0.70) [10], Sn (0.63) [29], Pd₃₃Ni₆₀P₇ (0.61) [34], Pd₄₁Ni₅₉ (0.87) [34], Cu-Tl (0.72) [46] ve Pd-Ge (0.69) [56] kıyaslandığında uyum içinde oldukları görülmüştür.



Şekil 4.3. 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektrotta nitrat iyonları derişiminin akımla değişim grafiği, $\nu = 3$ mV.s⁻¹.

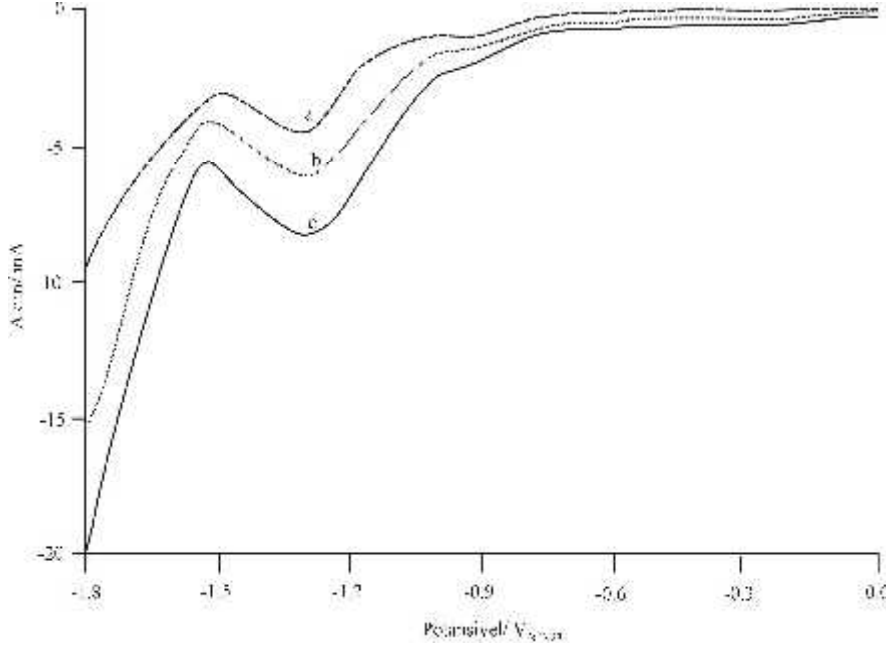
Elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizlerle belirlenmeye çalışılmıştır. Cu elektrotta 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı nitrat iyonu derişiminde gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrit iyonu ve amonyak tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). Artan nitrat iyonu derişimine bağlı olarak amonyak ve nitrit iyonu oluşumunda artış gözlenmiştir. Başlangıçta nitrat iyonu derişimi arttıkça dönüşüm oranı artmış ve en yüksek dönüşüm 50 mM nitrat iyonu varlığında (% 47) elde edilmiştir. 50 mM'dan daha yüksek derişimlerde nitrat iyonunun elektrot yüzeyine difüzyonu zorlaştığından dolayı dönüşüm oranı azalmıştır.

Çizelge 4.1. *y* mM KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektrotta -1.4 V'ta 5 saatlik elektrolizler sonucunda oluşan ürünlerin nitrat iyonu derişimine bağlı değişimi. (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.

	% Dönüşüm	NH ₄ ⁺ /mM	NO ₂ ⁻ /mM
a	40	0.9	0.35
b	42.5	2	1.5
c	47	9.5	5
d	46.5	15.3	7
e	45	17	8

4.1.1.2. İndirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi

Nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonunun, hidrojenasyon (H_{ad}) [47,51] veya direk elektron transfer reaksiyonu sonucu [9] gerçekleştiği bildirilmektedir. Nitrat iyonunun sulu ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun bir hidrojenasyon reaksiyonu olup olmadığını belirlemek için farklı derişimlerde HClO₄ içerecek şekilde hazırlanan 0.1 M LiClO₄ elektrolit ortamında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi -1.0 V'tan daha negatif bölgede, hidrojen çıkışı bölgesi, asit derişimi arttıkça akımda bir artış gözlenmektedir.



Şekil 4.4. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/y M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektrodun 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y; (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M.

Elektrolitteki asit derişiminin reaksiyon verimini ne ölçüde etkilediğini belirlemek için 0.05 M KNO₃ içeren 0.1 M LiClO₄ içinde farklı HClO₄ derişimlerinde (0.0001M, 0.001M ve 0.01M) elektrolizler gerçekleştirilmiştir.

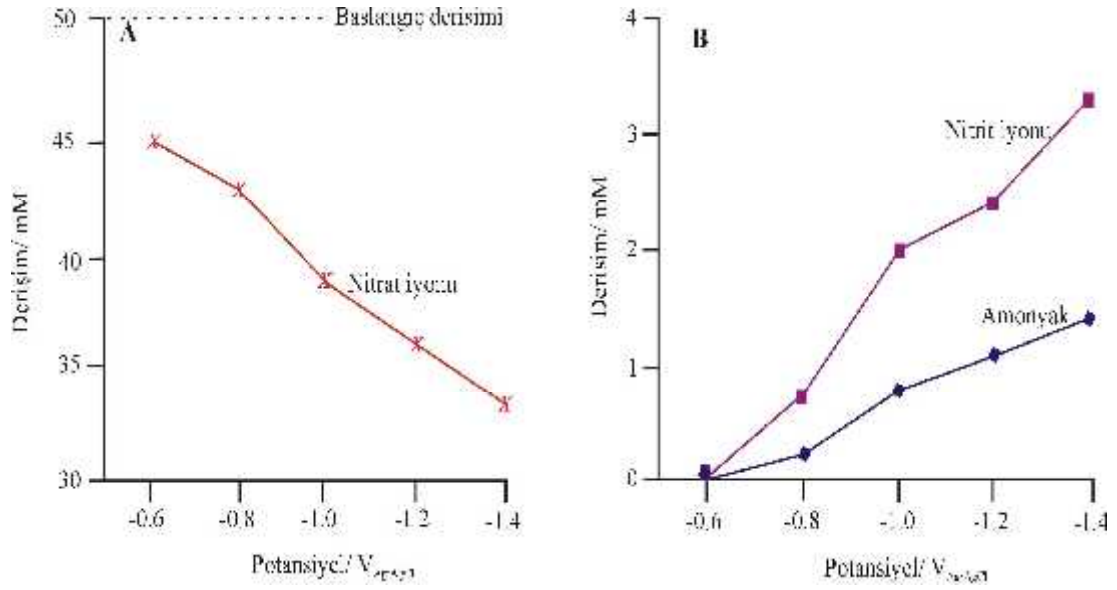
Çizelge 4.2'de asit derişimine bağlı olarak oluşan ürünlerin değişimi görülmektedir. Elektrolit ortamındaki asit derişimi arttıkça nitrat iyonu dönüşümünde ve buna bağlı olarak amonyak ve nitrit iyonu oluşumunda artış gözlenmektedir. HClO₄ içermeyen (0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄) elektrolit ortamında -1.4 V'ta gerçekleştirilen kontrol amaçlı elektroliz sonucunda 4.7 mM NH₄⁺ ve 1.8 mM NO₂⁻ tespit edilmiştir. Bulunan bu değer Çizelge 4.1'deki değerlerle kıyaslandığında, hidrojenasyon ürünü olan amonyak oluşumunda yaklaşık iki katı kadar azalma olmuştur. Dolayısıyla, nitrat iyonunun indirgenmesinin, elektrokimyasal hidrojenasyon mekanizması üzerinden gerçekleştiği söylenebilir.

Çizelge 4.2. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/y M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektrotta -1.4 V'ta 5 saatlik elektrolizler sonucunda dönüşen nitrat iyonunun ve oluşan ürünlerin asit derişimine bağlı değişimi. y; (a) 0.0001 M; (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M.

	% Dönüşüm	NI ₄ ⁺ /mM	NO ₂ ⁻ /mM
a	42.4	9.2	4
b	47	9.5	5
c	49.6	10	5.3

4.1.1.3. İndergenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi

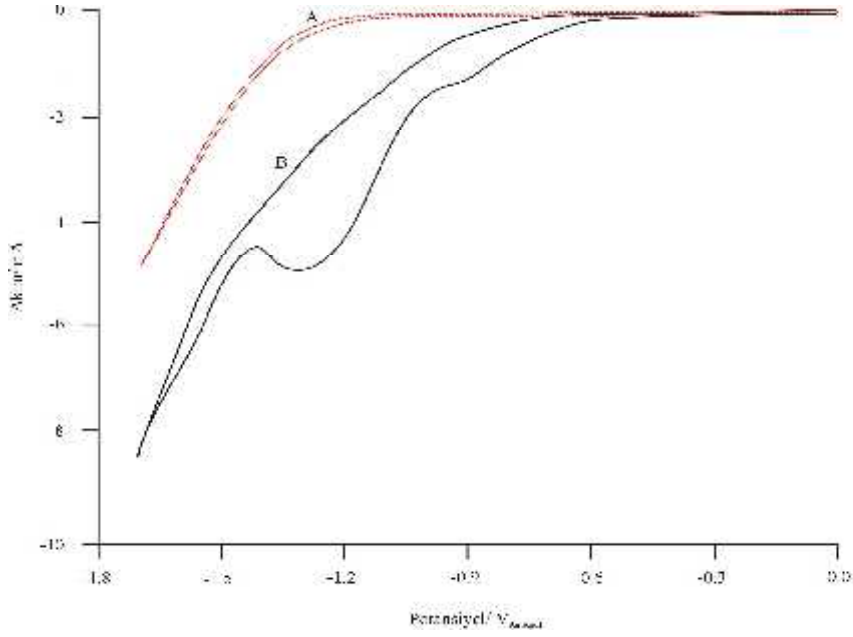
Nitrat iyonunun sulu asidik ortamda elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisini incelemek amacıyla 5 farklı potansiyelde (-0.6 V, -0.8 V, -1.0 V, -1.2 V ve -1.4 V_{Ag/AgCl}) elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'te nitrat iyonunun sulu asidik ortamda Cu elektrotta elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun potansiyele bağlı olarak değişimi görülmektedir. Negatif potansiyellere doğru gidildikçe nitrat iyonu dönüşümü ve buna paralel olarak indirgenme ürünleri oluşumu da artmaktadır. En yüksek nitrat iyonu dönüşümünün 5 saat sonunda elde edildiği tespit edilmiştir. 5 saatlik elektrolizler sonucunda oluşan amonyak, nitrit ve reaksiyon ortamında kalan nitrat iyonları derişimleri spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5. 0.001 M HClO₄/0.05 M KNO₃ elektrolit ortamında Cu elektrotta, (A) nitrat iyonu (x), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyak (♦) derişimlerinin uygulanan potansiyele bağlı olarak değişimi. Elektroliz süresi 5 saat.

4.1.2. Nitrat İyonunun Cu-PAni Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi

Nitrat iyonunun sulu asidik ortamda elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunda farklı elektrot materyalinin etkisini incelemek amacıyla polianilin kaplı bakır, paladyum kaplı bakır ve paladyum/polianilin kaplı bakır elektrotlarda indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu polianilin kaplı bakır elektrotta potansiyel kontrollü gerçekleştirilmiştir. Cu yüzeyine ayrıştırılan polianilin filminin -1.7 V'tan daha negatif potansiyelerde elektrot yüzeyinden akmasından dolayı dönüşümlü voltamogramalar 0 V ile -1.7 [Ag/AgCl]V aralığında alınmıştır. Cu-PAni elektrodun, 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve 0.05 M KNO₃ içeren 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.6'da görülmektedir.

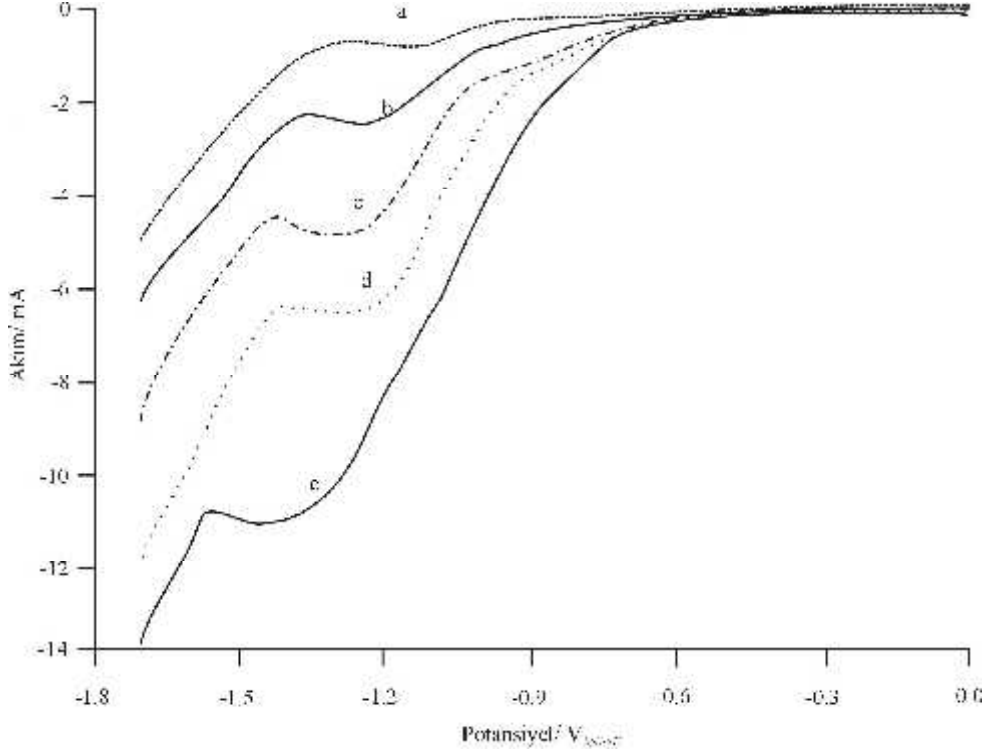


Şekil 4.6. Cu-PANI elektrodun (A) 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve (B) 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

Sulu asidik ortamda elde edilen voltamogram incelendiğinde, nitrat iyonu içermeyen destek elektrolit (A) ortamında -1.2 V'ta hidrojen oluşum reaksiyonundan kaynaklanan akım artışı gözlenmektedir. 50 mM nitrat iyonu içeren elektrolit (B) ortamında yaklaşık -0.9 V ve -1.3 [Ag/AgCl]V'ta iki indirgenme piki görülmektedir.

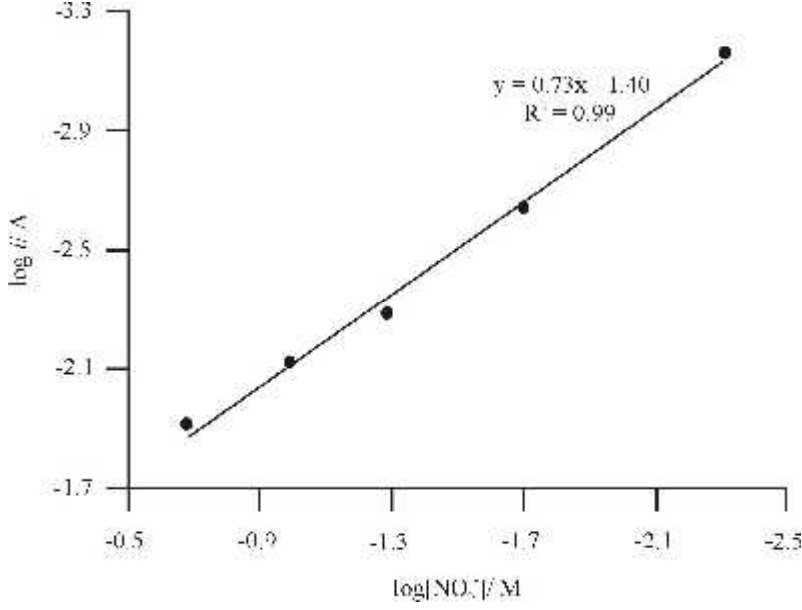
4.1.2.1. İndirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi

Nitrat iyonunun sulu ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.7'de Cu-PANI elektrotta farklı derişimlerde nitrat iyonu içeren sulu 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde, nitrat iyonu derişimi arttıkça -1.3 V'ta gözlenen indirgenme akımında artış görülmektedir.



Şekil 4.7. y mM KNO_3 + 0.1 M $\text{LiClO}_4/0.001$ M HClO_4 elektrolit ortamında Cu-PANI elektrodun 3 mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y ; (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.

Nitrat iyonu derişiminin logaritmik değerleri sabit bir potansiyeldeki indirgenme akımlarının logaritmik değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon derecesi belirlenmiştir. Şekil 4.7'deki voltamogramlardan -1.3 [Ag/AgCl]V'ta elde edilen akım değerleri nitrat iyonunun derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon derecesi 0.73 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. Sulu 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-PAni elektrotta nitrat iyonları derişiminin akımla değişim grafiği, $v = 3 \text{ mV.s}^{-1}$.

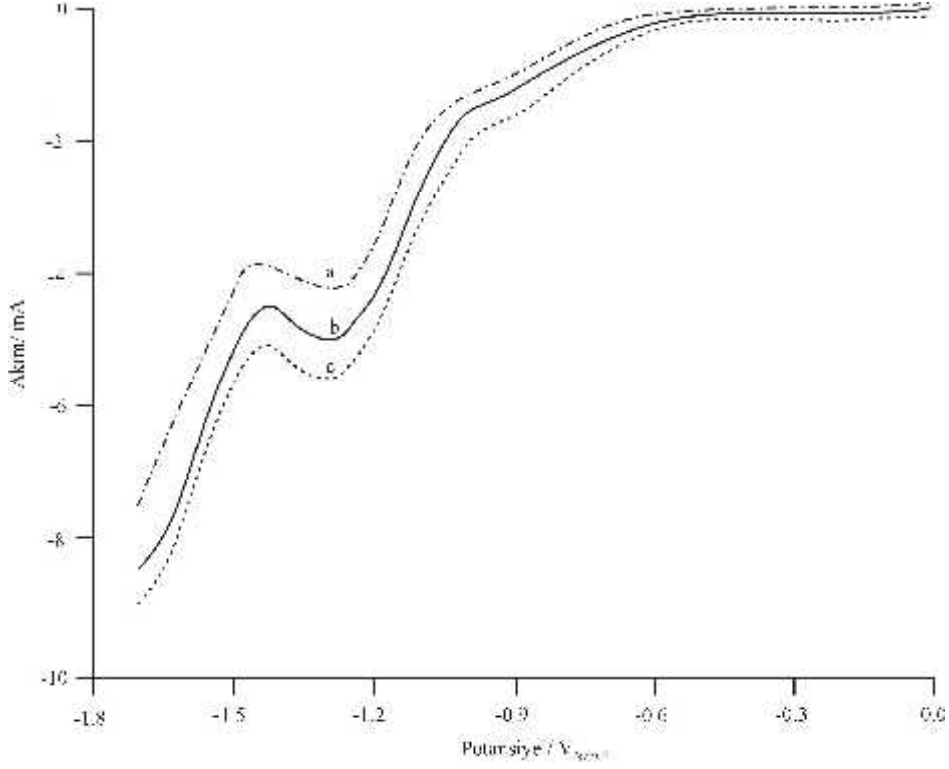
Nitrat iyonu derişiminin etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerde nitrat iyonu içerecek şekilde hazırlanan çözeltiler sabit potansiyelde elektroliz edilmiştir. Cu-PAni elektrotta 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı derişimde nitrat iyonu (5 mM, 20 mM, 50 mM, 100 mM ve 200 mM) içeren çözeltilerle -1.4 V'ta elektroliz gerçekleştirilmiştir. 5 saatlik elektroliz süresi sonunda nitrit iyonu ve amonyak tespit edilmiştir. (Çizelge 4.3). Nitrat iyonu derişimi arttırdıkça, nitrit iyonu ve amonyak oluşumunda bir artış gözlenmiştir. Buna paralel olarak nitrat iyonunun dönüşüm oranı 50 mM'a kadar artmakta, 50 mM'dan daha yüksek derişimdeki nitrat iyonlarının elektrot yüzeyine difüzyonu zorlaştığından dolayı dönüşüm oranı azalmaktadır.

Çizelge 4.3. y mM KNO_3 + 0.1 M LiClO_4 /0.001 M HClO_4 elektrolit ortamında Cu-PAni elektrotta -1.4 V'ta 5 saatlik elektrolizler sonucunda oluşan ürünlerin nitrat iyonunun derişimine bağlı değişimi. (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.

	% Dönüşüm	NH_4^+/mM	NO_2^-/mM
a	58	1.95	0.4
b	65	8	2
c	72	17.5	3.6
d	71	33	8
e	70	38.3	9.2

4.1.2.2. İndirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi

Nitrat iyonları derişiminin ürün oluşumuna etkisi incelendikten sonra (Bölüm 4.1.2.1) asit derişimindeki değişimin ürün oluşumuna etkisi de incelenmiştir (Şekil 4.9). Polianilin kaplı bakır elektrot kullanılarak farklı derişimlerde HClO_4 içeren 0.1 M LiClO_4 + 0.05 M KNO_3 (sabit nitrat iyonu derişiminde) elektrolit ortamında 3 mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.9'da görülmektedir. Şekil 4.9'dan anlaşılacağı üzere, -1.3 V'ta gözlenen ve NO_3^- derişimiyle belirgin bir şekilde değişen akım değerleri (Şekil 4.8) asit derişimiyle büyük bir değişim göstermemektedir. Hesaplanan reaksiyon derecesi de (0.73) bunun beklenen bir sonuç olacağını göstermektedir.



Şekil 4.9. 0.05 M KNO_3 + 0.1 M LiClO_4/y M HClO_4 elektrolit ortamında Cu-PANI elektrodun 3 mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y; (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M.

Asit derişiminin indirgenme reaksiyonuna etkisinin incelendiği çalışmalarda sabit potansiyel elektrolizleri gerçekleştirilmiştir. Cu-PANI elektrotta, 0.05 M KNO_3 içeren 0.1 M LiClO_4 içinde farklı HClO_4 (0.0001 M, 0.001 M ve 0.01 M) içecek şekilde hazırlanan özeltiiler kullanılarak -1.4 V'ta elektroliz gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sonucu elde edilen ürün dağılımları izelge 4.4'te verilmiştir.

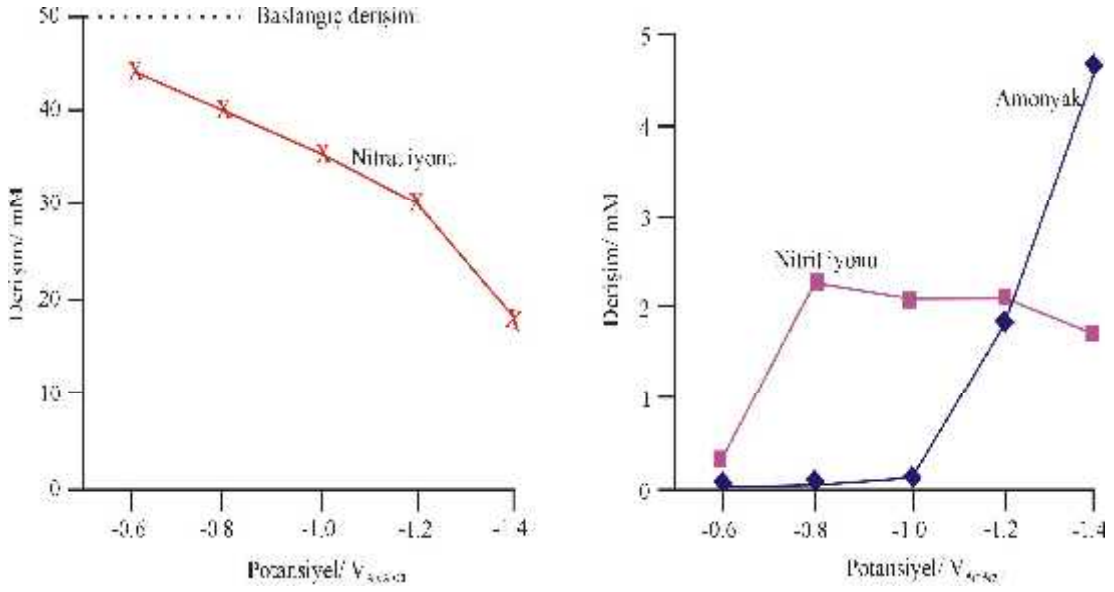
Çizelge 4.4. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/y M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-PAni elektrotta -1.4 V'ta 5 saatlik elektrolizler sonucunda dönüşen nitrat iyonunun ve oluşan ürünlerin asit derişimine bağlı değişimi. y; (a) 0.0001 M; (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M.

	% Dönüşüm	NH ₄ ⁺ /mM	NO ₂ ⁻ /mM
a	60	11.6	3.2
b	72	17.5	3.6
c	76	21.3	4.3

Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi elektrolit ortamının asit derişimi arttırdıkça ortamda kalan nitrat iyonu derişimi azalmakta buna paralel olarak dönüşüm oranı artmaktadır. Bir hidrojenasyon ürünü olan amonyak, asit derişimine bağlı olarak artmaktadır.

4.1.2.3. İndirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi

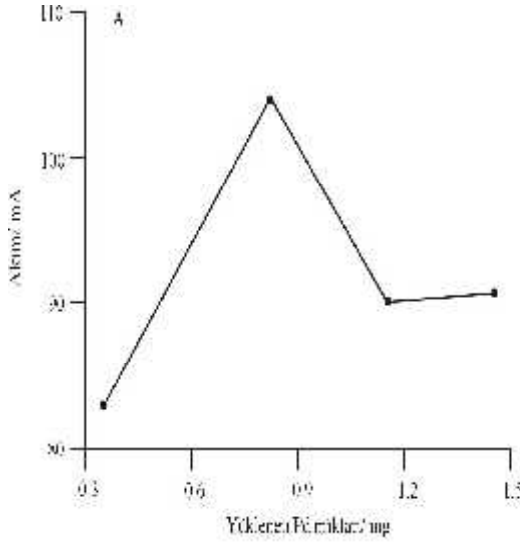
Nitrat iyonunun sulu asidik ortamda elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisini incelemek amacıyla 5 farklı potansiyelde (-0.6, -0.8, -1.0, -1.2 ve -1.4 V Ag/AgCl) elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10'da nitrat iyonunun Cu-PAni elektrotta elektrokimyasal indirgenmesinin potansiyele bağlı olarak değişimi görülmektedir. 5 saatlik elektrolizler sonucunda oluşan amonyak, nitrit ve reaksiyon ortamında kalan nitrat iyonları derişimleri spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Negatif potansiyellere doğru gidildikçe nitrat iyonu dönüşümü artmaktadır. Nitrit iyonu -0.8 V'ta kadar artmakta, -0.8 V'tan daha negatif potansiyellere doğru gidildikçe azalmaktadır. Buna paralel olarak amonyak -1.0 V'tan sonra hidrojen oluşumundan dolayı belirgin bir şekilde artmaktadır.



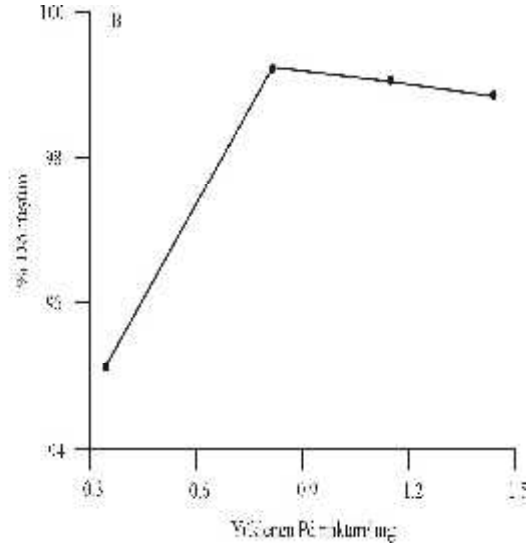
Şekil 4.10. 0.001 M HClO₄/0.05 M KNO₃ elektrolit ortamında Cu-PAni elektrotta, (A) nitrat iyonu (x), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyak (◆) derişiminin uygulanan potansiyelle bağı olarak değişimi. Reaksiyon süresi 5 saat.

4.1.3. Nitrat İyonunun Cu-Pd Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi

Bakır elektrot yüzeyine ayrıştırılacak paladyum miktarının etkisini incelemek amacıyla farklı miktarlarda paladyum yüklenmiş Cu-Pd elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan Cu-Pd elektrotların katalitik aktiviteleri, 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında incelenmiştir. Farklı miktarlarda paladyum yüklenerek hazırlanan elektrotlarla elde edilen indirgenme akım değerleri ve nitrat iyonunun dönüşüm oranları yüklenen paladyum miktarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.11 ve 4.12). Şekil 4.11'de görüldüğü gibi bakır yüzeyine yüklenen paladyum miktarı arttıkça indirgenme akımında bir artış gözlenmiş ve en yüksek akım değeri (104 mA) 0.82 mg paladyum yüklenmiş Cu-Pd elektrotta elde edilmiştir. 0.82 mg'dan daha fazla paladyum yüklenmiş Cu-Pd elektrotlarla elde edilen akım değerleri yaklaşık sabit kalmaktadır. Şekil 4.12'de yüklenen paladyum miktarına bağı olarak nitrat iyonunun dönüşüm oranı görülmektedir. Dolayısıyla, bu çalışma için 0.82 mg paladyum yüklenerek hazırlanan Cu-Pd elektrotların daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

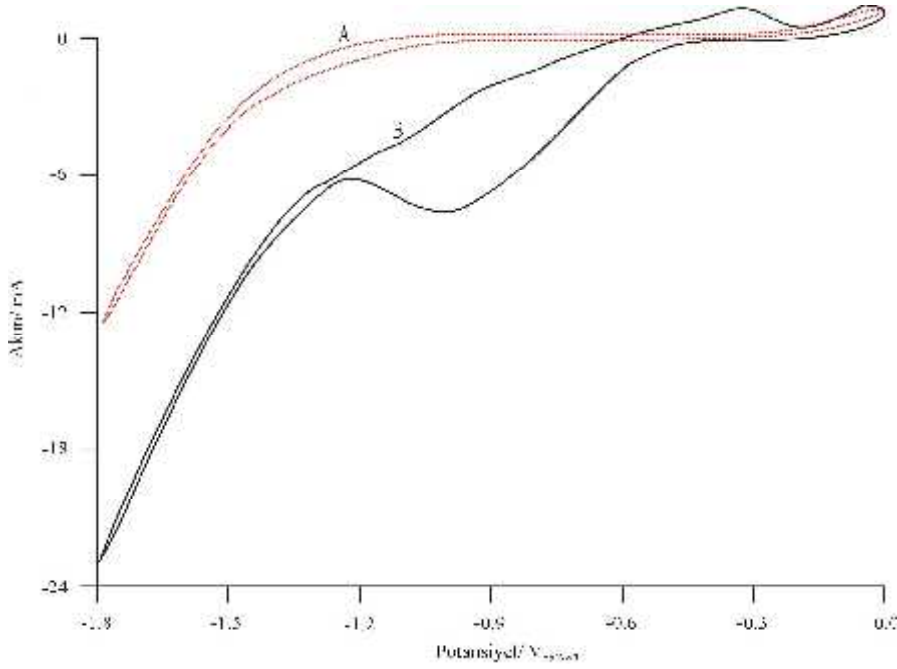


Şekil 4.11. 0.001 M HClO₄/0.05 M KNO₃ elektrolit ortamında yüklenen paladyum miktarına bağlı olarak sistemden geçen akım.



Şekil 4.12. Yüklenen paladyum miktarına bağlı olarak nitrat iyonu dönüşümü

Hazırlanan Cu-Pd elektrotlarda nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu potansiyel kontrollü gerçekleştirilmiştir. Cu-Pd elektrodun, 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve 0.05 M KNO₃ içeren 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamgramı Şekil 4.13'te görülmektedir.



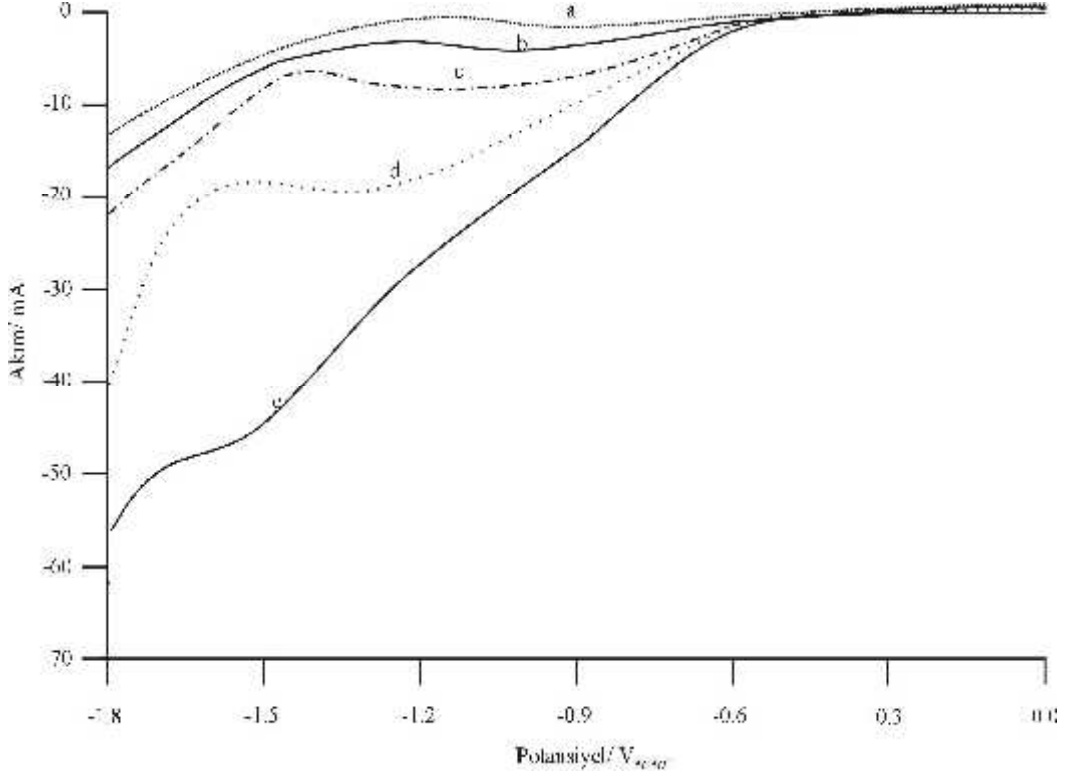
Şekil 4.13. Cu-Pd elektrotta (A) 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve (B) 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

Voltamogram incelendiğinde, 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında (A) hidrojen oluşumu reaksiyonunun yaklaşık -0.9 V'tan sonra gerçekleştiği görülmektedir. 50 mM KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında (B) -1.0 V'ta nitrat iyonlarının indirgenmesinden kaynaklanan pik akımı gözlenmektedir. Cu ve Cu-PAni elektrotları ile kıyasalandığında nitrat iyonunun indirgenmesi Cu-Pd elektrotta yaklaşık 300 mV daha pozitif bir değerde gerçekleşmektedir. Pd'nin hidrojen aşırı geriliminin yüksek olmasından [26] dolayı nitrat iyonunun indirgenmesi Cu ve Cu-PAni elektrotlara göre pozitif potansiyele kaymıştır.

4.1.3.1. İndirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi

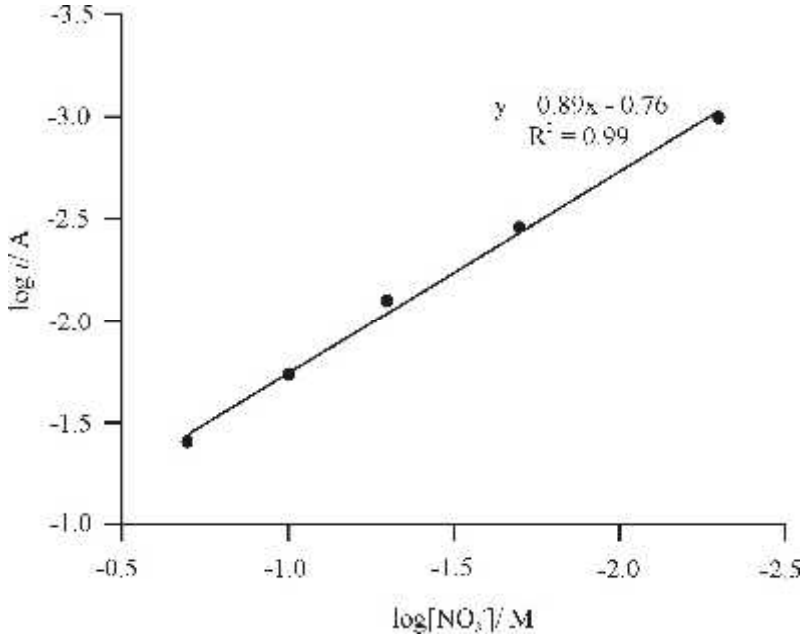
Nitrat iyonunun sulu ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisini incelenmiştir. Şekil 4.14'te Cu-Pd elektrotta farklı derişimlerde nitrat iyonu içeren sulu 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄

elektrolit ortamında 3 mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde, nitrat iyonu derişimi arttıkça akımda belirgin bir artış olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14. $y \text{ mM KNO}_3 + 0.1 \text{ M LiClO}_4/0.001 \text{ M HClO}_4$ elektrolit ortamında Cu-Pd elektrodun 3 mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y ; (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.

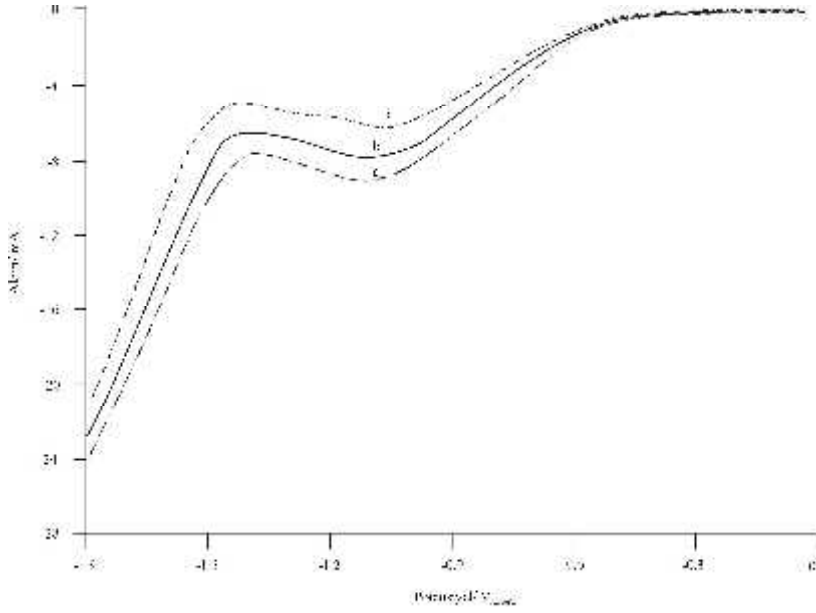
Cu-Pd elektrotta farklı derişimde nitrat iyonu içeren çözeltilerle kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde elde edilen akım değerleri nitrat iyonunun derişimine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Eşitlik (4.2) dikkate alınarak, -1.1 V 'taki akım değerlerinin logaritmik değerlerine karşı nitrat iyonu derişiminin logaritmik değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmektedir (Şekil 4.15). Elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon derecesi 0.89 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.15. 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd elektrotta nitrat iyonları derişiminin akımla değişim grafiği, $\nu = 3 \text{ mV.s}^{-1}$.

4.1.3.2. İndirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi

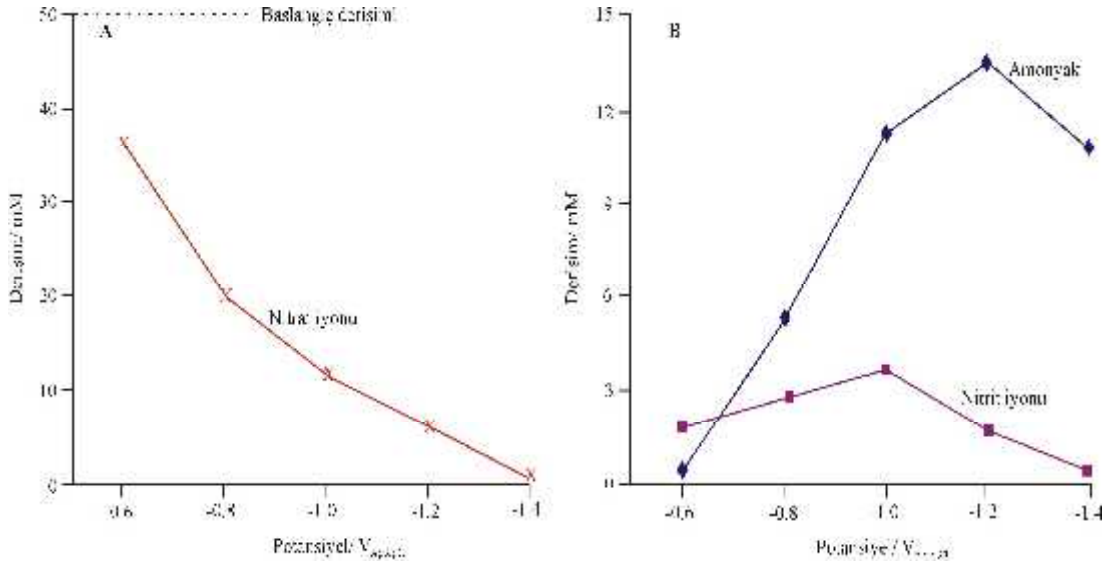
Sulu ortamda paladyum ile modifiye edilmiş bakır (Cu-Pd) elektrotta, elektrolit ortamındaki asit derişiminin indirgenme reaksiyonuna etkisi dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. Sabit nitrat iyonu derişimi (0.05 M KNO₃) içeren 0.1 M LiClO₄ elektrolit ortamında farklı HClO₄ derişimlerinde (0.0001, 0.001 ve 0.01 M) Cu-Pd elektrotta 3 mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.16'da görülmektedir. Şekil 4.16'dan da görüldüğü gibi, yaklaşık -1.1 V'ta gözlenen ve NO₃⁻ derişimiyle belirgin bir şekilde değişen akım değerleri (Şekil 4.14) asit derişimiyle büyük bir değişim göstermemektedir.



Şekil 4.16. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/y M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd elektrodun 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y: (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M.

4.1.3.3. İndirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi

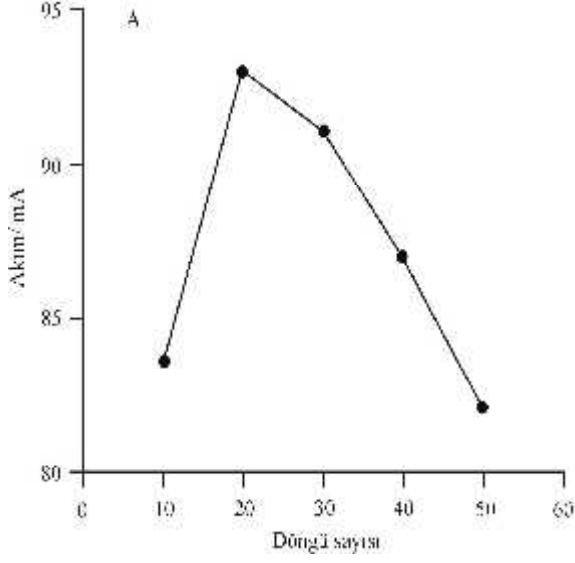
Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisini incelemek amacıyla Cu-Pd elektrotta elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17'de nitrat iyonunun Cu-Pd elektrotta elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun potansiyele bağlı olarak değişimi görülmektedir. Maksimum nitrat iyonu dönüşümünün 3 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edildiği tespit edilmiştir. Negatif potansiyellere doğru gidildikçe nitrat iyonu dönüşüm oranı belirgin bir şekilde artmaktadır. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında gerçekleştirilen 3 saatlik elektrolizler sonucunda oluşan amonyak, nitrit ve reaksiyon ortamında kalan nitrat iyonları derişimleri spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Nitrit iyonu -1 V'ta kadar yaklaşık sabit bir değerde iken, -1.0 V'tan daha negatif potansiyellere doğru gidildikçe azalmaktadır. Amonyak, -1.2 V'ta kadar artmakta, -1.2 V'tan daha negatif bölgede azalmaktadır.



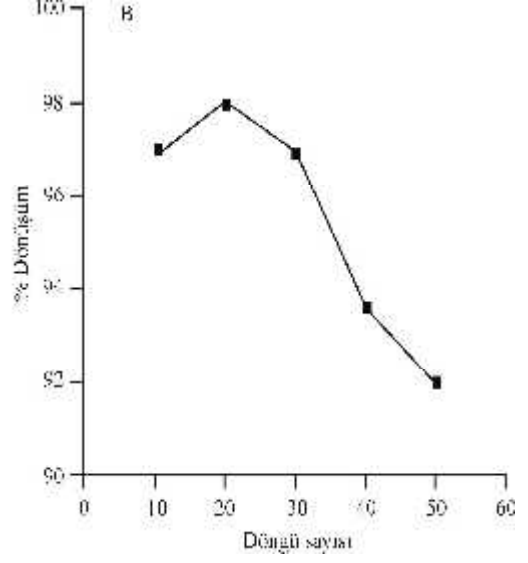
Şekil 4.17. 0.001 M HClO₄/0.05 M KNO₃ elektrolit ortamında Cu-Pd elektrotta (A) nitrat iyonu (x) ve (B) nitrit iyonu (■) ve amonyak (◆) derişiminin uygulanan potansiyele bağılı olarak değişimi. Reaksiyon süresi 3 saat

4.1.4. Nitrat İyonunun Cu-Pd-PAni Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi

Cu-Pd elektrodun yüzeyine ayrıştırılacak PAni film kalınlığının etkisini incelemek için farklı döngü sayılarında (10, 20, 30, 40 ve 50) polianilin sentezlenmiştir (Şekil 4.18 ve 4.19). Optimum film kalınlığı, sistemden geçen akıma ve dönüşen nitrat iyonu oranına göre belirlenmiştir. Şekil 4.18 incelendiğinde, Cu-Pd yüzeyine farklı döngülerde sentezlenen PAni filmine bağılı olarak sistemden geçen akım görülmektedir. En yüksek akım değeri 20 döngü sonucunda (93 mA) elde edildiği tespit edilmiştir.

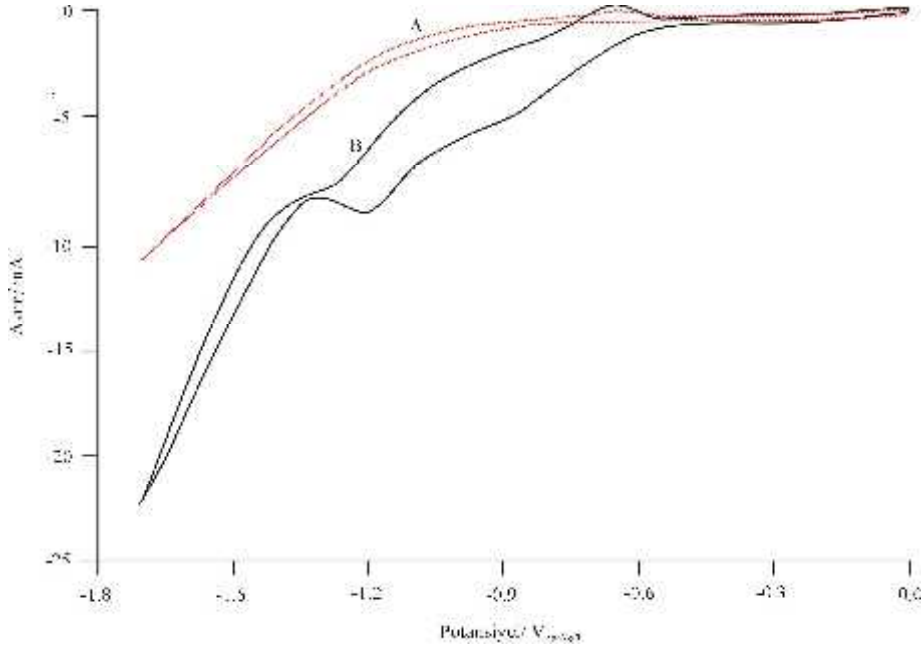


Şekil 4.18. 0.05 M KNO₃/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında PANi döngü sayısına bağlı olarak sistemden geçen akım. Potansiyel -1.4 V, reaksiyon süresi 4 saat



Şekil 4.19. 0.05 M KNO₃/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında PANi döngü sayısına bağlı olarak dönüşen nitrat iyonu oranı. Potansiyel -1.4 V, reaksiyon süresi 4 saat

Hazırlanan Cu-Pd-PANi elektrotlarda nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu potansiyel kontrollü gerçekleştirilmiştir. Cu-Pd-PANi elektrodun, 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamgramları Şekil 4.20'de görülmektedir.

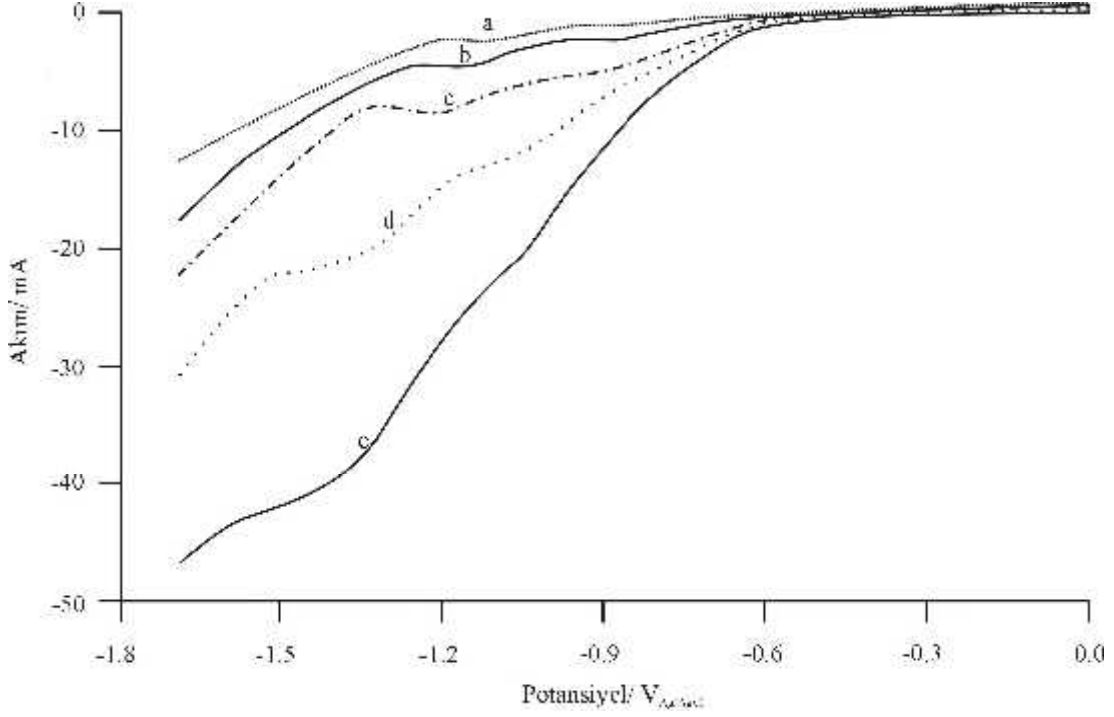


Şekil 4.20. Cu-Pd-PANI elektrodun (A) 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ ve (B) 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

Voltamogram incelendiğinde, 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında (A) yaklaşık -1 V'tan sonra akımda gözlenen artış hidrojen oluşum reaksiyonundan kaynaklanmaktadır. 0.05 M KNO₃ içeren 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında, (B) -1.2 V'ta gözlenen pik akımı nitrat iyonunun indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir.

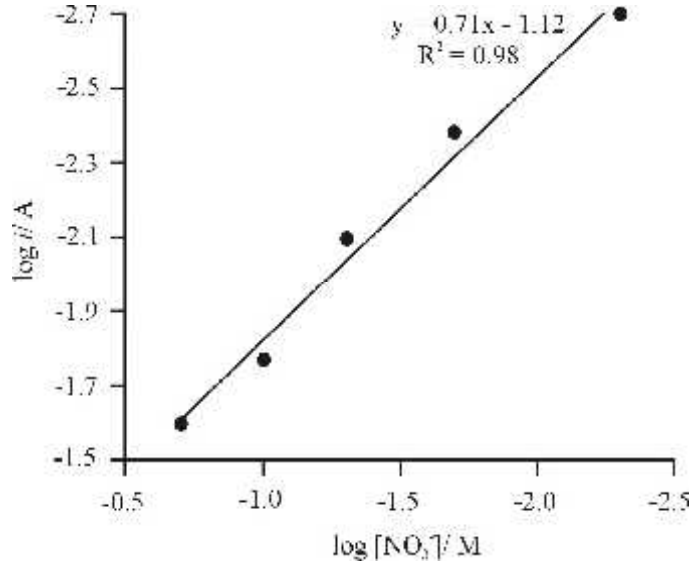
4.1.4.1. İndirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi

Nitrat iyonunun sulu ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Şekil 4.21'de Cu-Pd-PANI elektrotta farklı derişimlerde nitrat iyonu içeren sulu 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde, artan nitrat iyonu derişimine bağlı olarak yaklaşık -1.3 V'ta gözlenen indirgenme akımlarında bir artış görülmektedir.



Şekil 4.21. y mM KNO_3 + 0.1 M LiClO_4 /0.001 M HClO_4 elektrolit ortamında Cu-Pd-PANI elektrodun 3 mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y ; (a) 5 mM; (b) 20 mM; (c) 50 mM; (d) 100 mM ve (e) 200 mM.

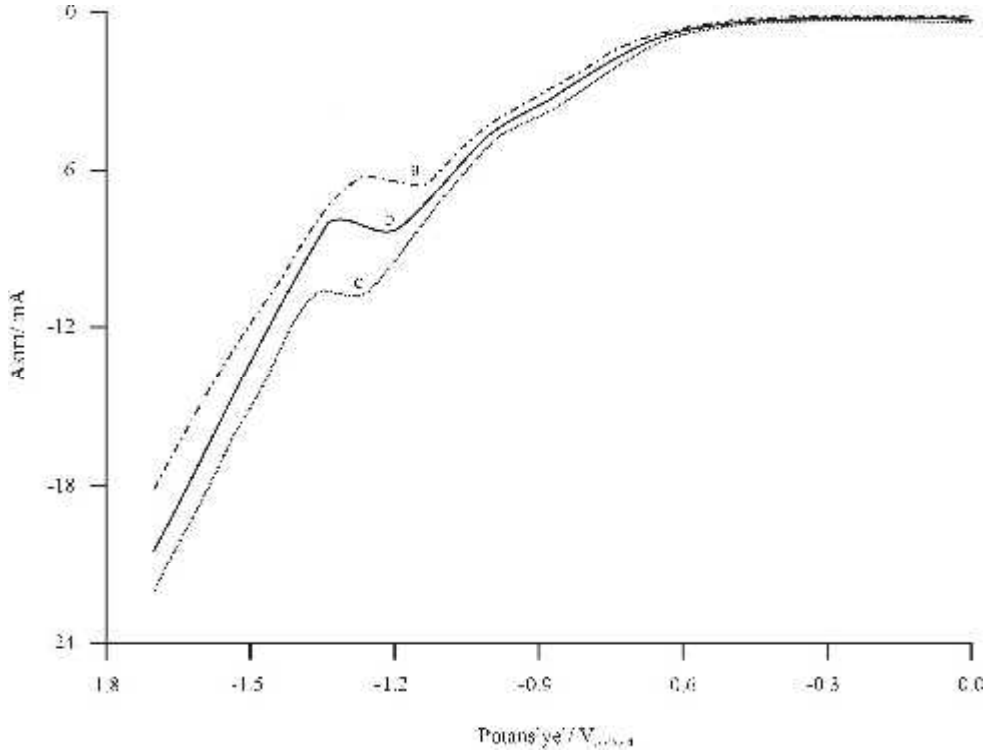
Cu-Pd-PANI elektrotta farklı nitrat iyonu derişimlerinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde elde edilen akım değerlerinin nitrat iyonlarının derişimine bağılı olarak değıştiğı görülmektedir. Eşitlik (4.2) dikkate alınarak, -1.3 V'taki akım değerlerinin logaritmik değıerleri nitrat iyonları derişiminin logaritmik değıerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmektedir (Şekil 4.22). Elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon derecesinin 0.71 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.22. 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd-PAni elektrotta nitrat iyonları derişiminin akımla değişim grafiği, $v = 3 \text{ mV.s}^{-1}$.

4.1.4.2. İndirgenme reaksiyonuna asit derişiminin etkisi

Sulu ortamda Cu-Pd-PAni elektrotta asit derişiminin indirgenme reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. Farklı derişimlerde HClO₄ (0.0001, 0.001 ve 0.01 M) içerecek şekilde hazırlanan 0.5 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄ çözeltilerin Cu-Pd-PAni elektrotta 3 mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.23'de görülmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde, elektrolit ortamının asit derişimi arttırıldıkça yaklaşık -1.3 V'ta gözlenen ve nitrat iyonu derişimiyle belirgin bir şekilde artan akım değerleri, asit derişimiyle belirgin bir artış göstermemektedir.

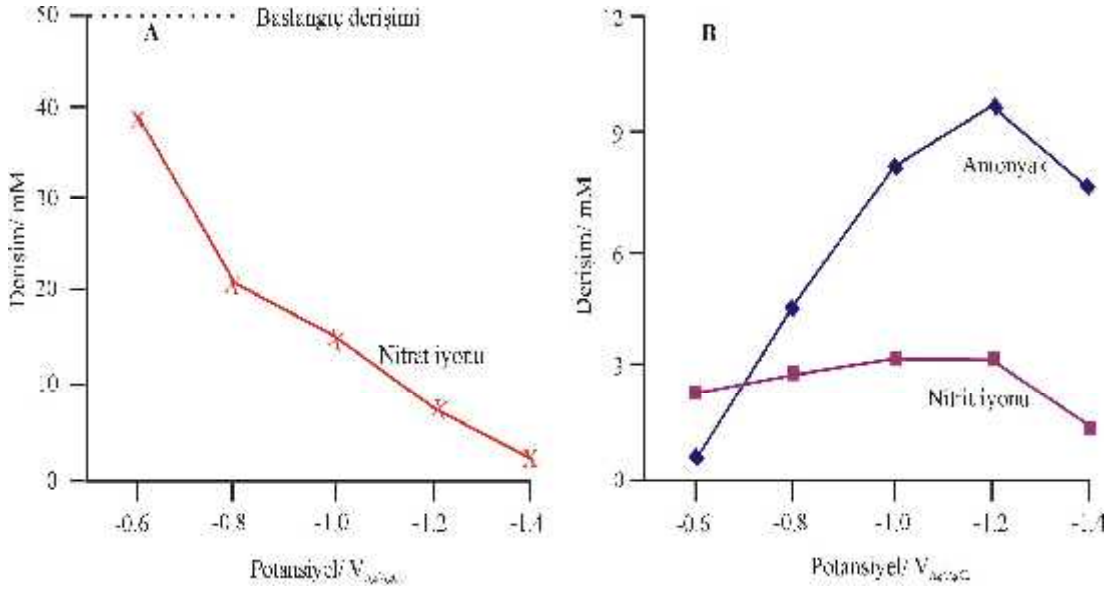


Şekil 4.23. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/y M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd-PANI elektrodun 3 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. y: (a) 0.0001 M, (b) 0.001 M ve (c) 0.01 M.

4.1.4.3. İndergenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi

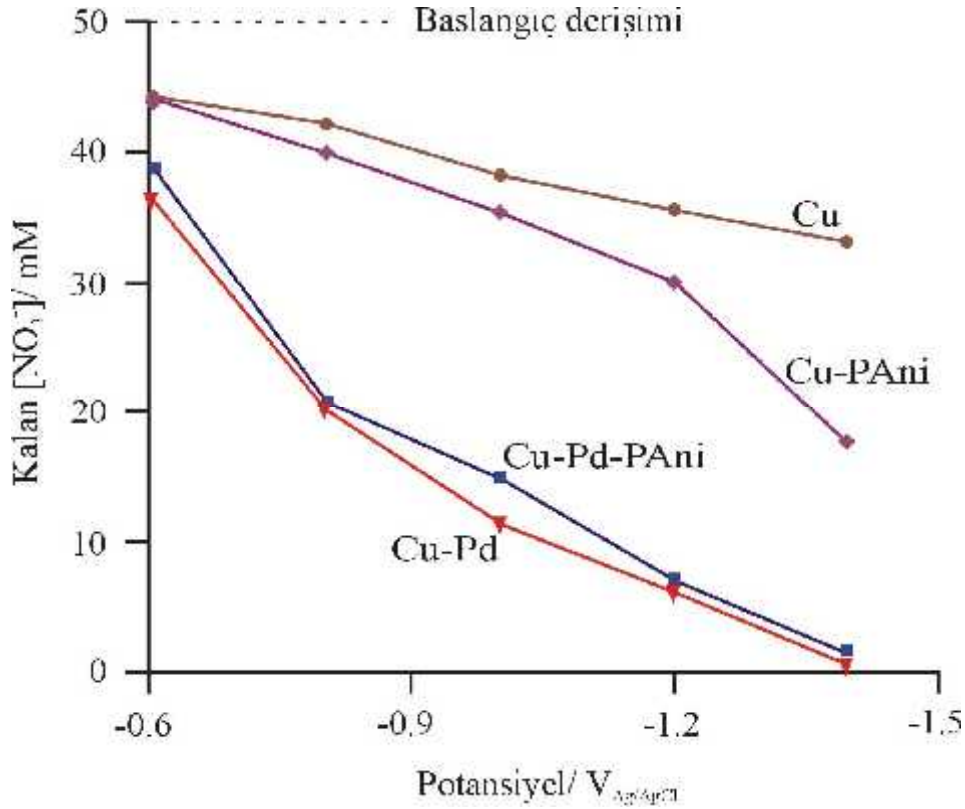
Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisini incelemek amacıyla Cu-Pd-PANI elektrotta elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Maksimum nitrat iyonu dönüşümü 4 saatlik elektroliz süresi sonunda elde edilmiştir. Şekil 4.24'de nitrat iyonunun Cu-Pd-PANI elektrotta elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun potansiyele bağlı olarak değişimi görülmektedir. Negatif potansiyellere gidildikçe nitrat iyonunun derişimi belirgin bir şekilde azalmaktadır. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında gerçekleştirilen 4 saatlik elektrolizler sonucunda oluşan amonyak, nitrit ve reaksiyon ortamında kalan nitrat iyonları derişimleri spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Nitrit iyonu -1.2 V'a kadar yaklaşık sabit bir değerde iken, -1.2 V'tan daha negatif potansiyellere doğru gidildikçe hidrojen oluşumundan dolayı azalmaktadır azalmaktadır. Amonyak, -0.6

V'tan -1.2 V'ta kadar belirgin bir artma, -1.2 V'tan daha negatif bölgede bir azalma gözlenmektedir.



Şekil 4.24. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd-PAni elektrotta (A) nitrat iyonu (x), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyak (◆) derişiminin uygulanan potansiyele bağlı olarak değişimi. Reaksiyon süresi 4 saat.

Şekil 4.25'te 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında dört farklı elektrotta gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat iyonunun potansiyele bağlı olarak değişimi görülmektedir. -0.6 V'tan daha negatif potansiyellere gidildikçe hidrojen oluşumu arttığından nitrat iyonu derişimi azalmaktadır. Elektrotlar kıyaslandığında en yüksek nitrat iyonu dönüşümü Cu-Pd elektrotta elde edilmektedir. Bu sonuçlar, dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen sonuçlarla son derece uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.25. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu, Cu-PAni, Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni elektrotlarla gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat iyonu derişiminin potansiyele bağı olarak değişimi.

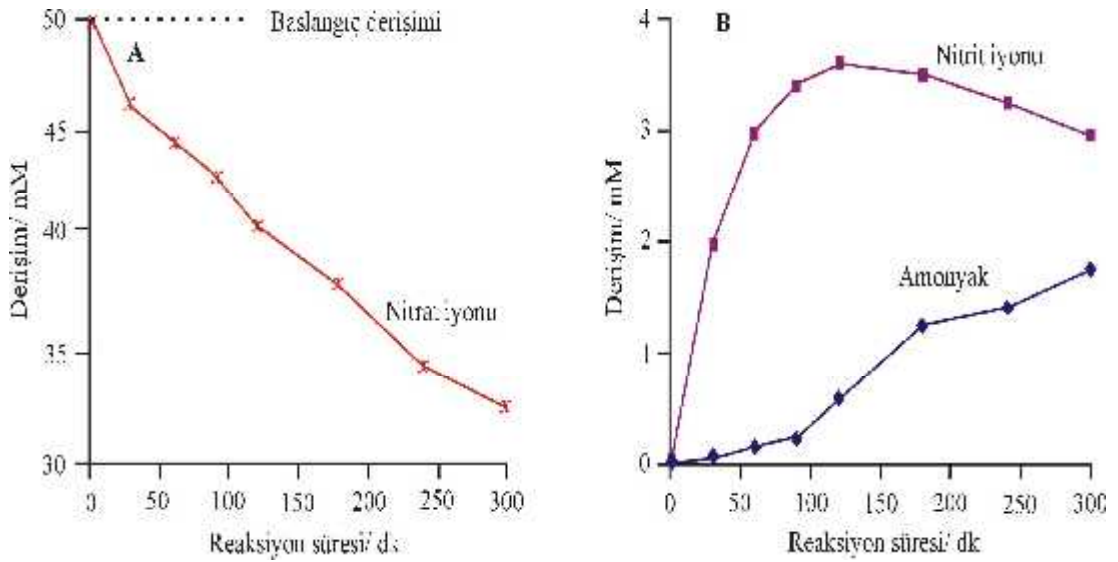
4.2. NİTRAT İYONUNUN ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENME KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun kinetik incelemesi asidik ortamda gerçekleştirilmiştir. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde reaksiyon süresine bağı olarak nitrat iyonu, nitrit iyonu ve amonyak derişimleri belirlenmiştir. Reaksiyon süresine bağı olarak derişim değişimlerinden reaksiyon hız ifadeleri türetilmiştir. Ayrıca, dönüşümlü voltametri tekniği ile difüzyon katsayıları ve α transfer katsayıları gibi kinetik veriler değerlendirilmiştir.

4.2.1. Reaksiyon Hız İfadelerinin Belirlenmesi

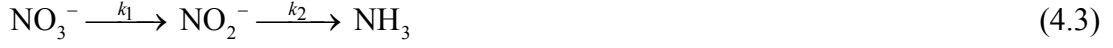
4.2.1.1. Cu elektrotta yapılan kinetik incelemeler

Nitrat iyonunun sulu asidik ortamda elektrokimyasal indirgenme reaksiyon kinetiğini belirlemek amacıyla, nitrat iyonu derişiminin zamana bağılı değişimi incelenmiştir. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit çözeltisi, Cu elektrotta -1.4 V'ta 5 saat süreyle elektroliz edilmiştir. Reaksiyon süresince, belirli zaman aralıklarında nitrat, nitrit ve amonyum iyonları derişimleri belirlenmiştir. Şekil 4.26'da, -1.4 V'ta nitrat, nitrit ve amonyum iyonları derişimlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Nitrat iyonunun derişimi zamanla azalmaktadır. Nitrit iyonu, 120. dakikaya kadar artmakta daha sonra azalmaktadır. Amonyum iyonu oluşumunda, 90. dakikaya kadar az, daha sonra belirgin bir artış gözlenmektedir. Nitrat iyonu derişiminin zamanla buna benzer değişiminin Pb [53] ve bronz [30] elektrotlarla elde edildiği bildirilmektedir. Bu çalışmalarda, indirgenmenin ardışık reaksiyon mekanizmasına uyduğunu ve birinci dereceden olduğunu vurgulanmaktadır.



Şekil 4.26. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde, (A) nitrat iyonu (X), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyak (◆) derişiminin zamana bağılı olarak değişimi.

Ardışık birinci derece reaksiyonları, tepkime sonucu oluşan ürünlerin yeni ürünlere dönüştüğü reaksiyonlar olup aşağıda gösterildiği gibi gerçekleştiği belirtilmektedir [79-81].



Eşitlik 4.3 için yazılan hız ifadeleri (4.4) ve (4.5) eşitlikleri ile verilmiştir.

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = -k_1[\text{NO}_3^-] \quad (4.4)$$

$$\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = k_1[\text{NO}_3^-] - k_2[\text{NO}_2^-] \quad (4.5)$$

Eşitlik (4.4)'ün diferansiyel çözümü sonucu aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$\ln\left(\frac{[\text{NO}_3^-]_{t=0}}{[\text{NO}_3^-]_t}\right) = -k_1 t \quad (4.6)$$

$$[\text{NO}_3^-]_t = [\text{NO}_3^-]_{t=0} e^{-k_1 t} \quad (4.7)$$

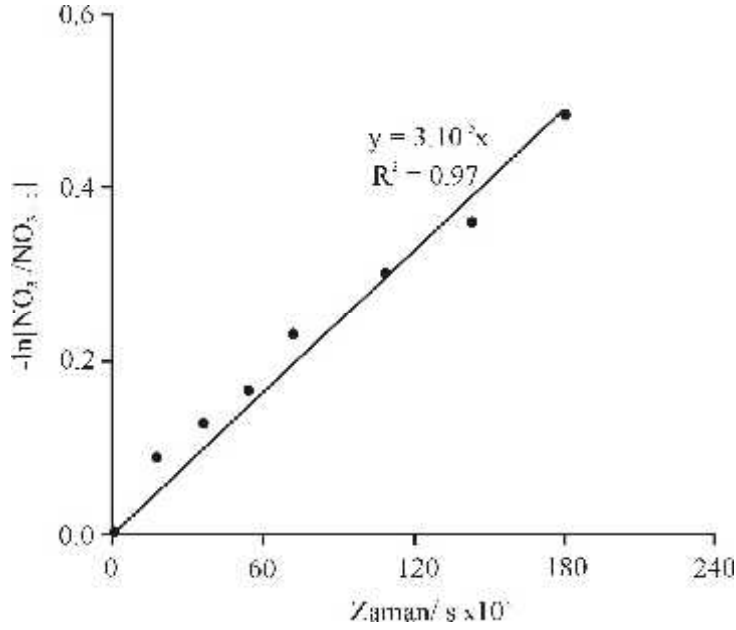
Laplace dönüşümleri kullanılarak Eşitlik 4.5'in çözümlenmesi sonucu Eşitlik 4.8 elde edilmiş olur.

$$[\text{NO}_2^-]_t = [\text{NO}_3^-]_{t=0} \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \quad (4.8)$$

Birinci dereceden bir reaksiyon için, reaksiyona giren nitrat iyonu derişimi ile reaksiyon süresi (t) arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur. $\ln C_0/C$ (başlangıç derişiminin t anındaki derişime oranı) t 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde eşitlik (4.6) gereğince bir doğru elde edilmektedir.

Farklı nitrat iyonu derişimlerinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan, nitrat iyonu derişimine bağlı olarak geçen akım grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde

edilmektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden reaksiyon dereceleri hesaplanmış ve birinci dereceden olduğu belirlenmişti (Bölüm 4.1.1.1). Reaksiyon derecesinin birinci dereceden olduğunu teyit etmek amacıyla Şekil 4.26 A'daki verilerden yararlanarak nitrat iyonları derişiminin logaritmik değerleri reaksiyon süresi t 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve bir doğru elde edilmiştir (Şekil 4.27). Elde edilen doğrunun eğiminden k_1 hız sabiti $3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

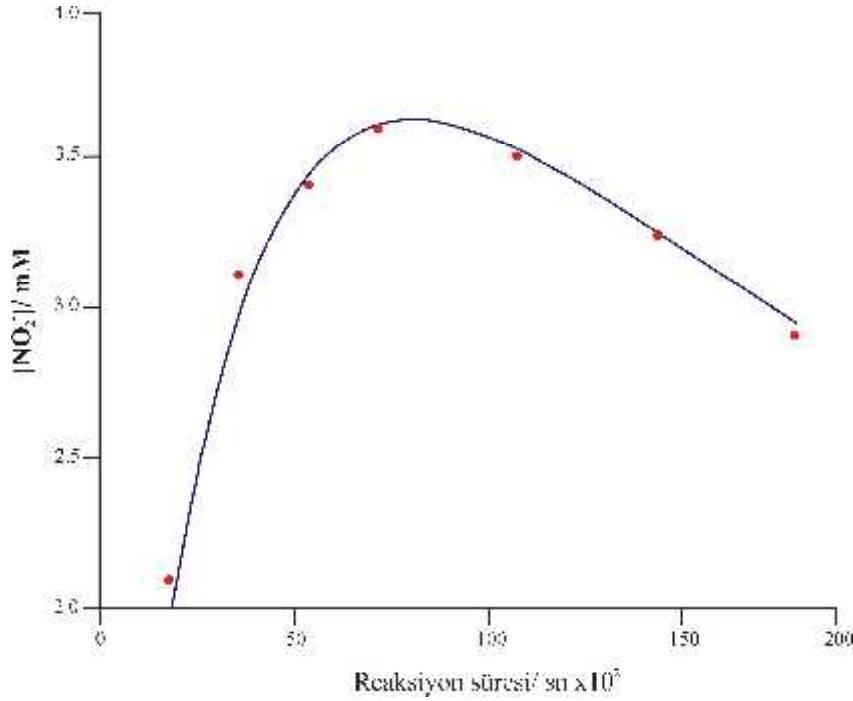


Şekil 4.27. Cu elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyon derecesini belirleme testi.

Eşitlik (4.8) ile ifade edilen matematiksel ifadenin çözülmesi (Mathematica 6) sonucu k_2 değeri belirlenmiştir. Eşitlikte, $k_1=3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ve başlangıç koşullarındaki $[NO_3^-] = 50 \text{ mM}$ ve $[NO_2^-] = 0$ değerleri alındığında $k_2=3.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen k_2 ($3.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) değerinin, k_1 ($3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) ile kıyaslandığında yaklaşık 11 kat daha büyük olduğu bulunmuştur. Bu değer, Cu elektrotta nitrat iyonunun, nitrit iyonuna indirgendiği basamağın hız belirleyen basamak olduğuna işaret etmektedir.

Nitrat iyonunun indirgenmesi sonucu belirlenen NO_2^- derişimi ile Eşitlik 4.8'de k_1 ve k_2 değerlerinin yerlerine konulmasıyla hesaplanan NO_2^- derişimi

değerlerinin kıyaslandığı grafik Şekil 4.28'de görülmektedir. Şekil 4.28'den anlaşılacağı üzere, elektroliz sonucu oluşan nitrit iyonu derişimi ile Eşitlik 4.8 gereğince hesaplanan nitrit iyonu derişiminin zamanla değişimi uyum içersindedir. Bu durum, hesaplanan k_2 değerinin ve elektroliz sonucu belirlenen NO_2^- derişim değerlerinin doğruluğunu teyit etmektedir.

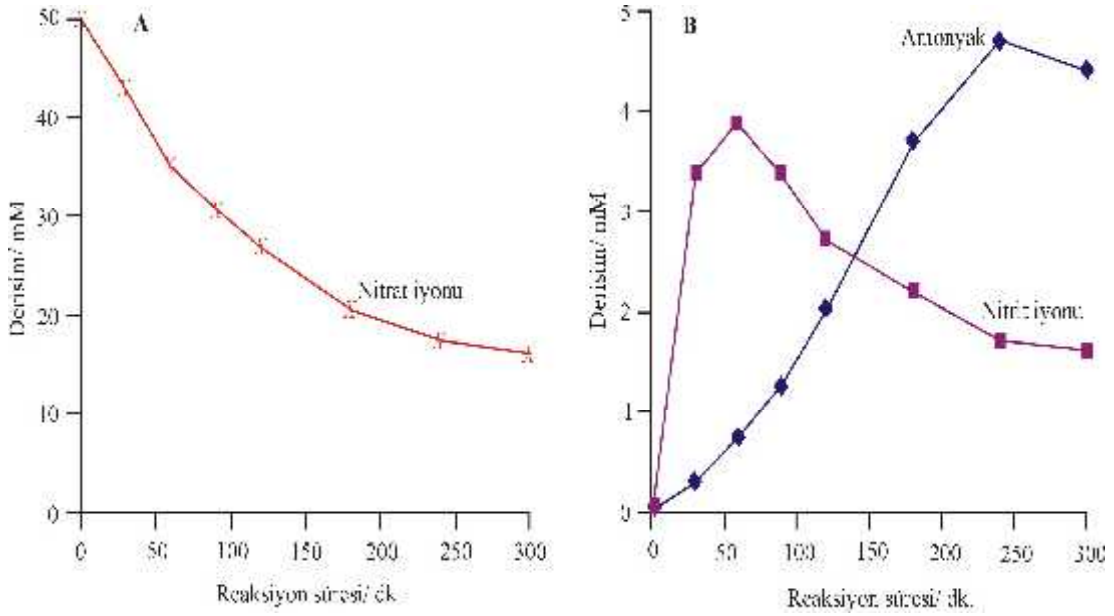


Şekil 4.28. Cu elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan nitrit iyonu derişimi ile simülasyon programıyla belirlenmiş nitrit iyonu derişiminin zamanla değişimi. Noktalar deneysel, düz çizgi simülasyon programı ile belirlenmiş sonuçlardır.

4.2.1.2. Cu-PAni elektrotta yapılan kinetik incelemeler

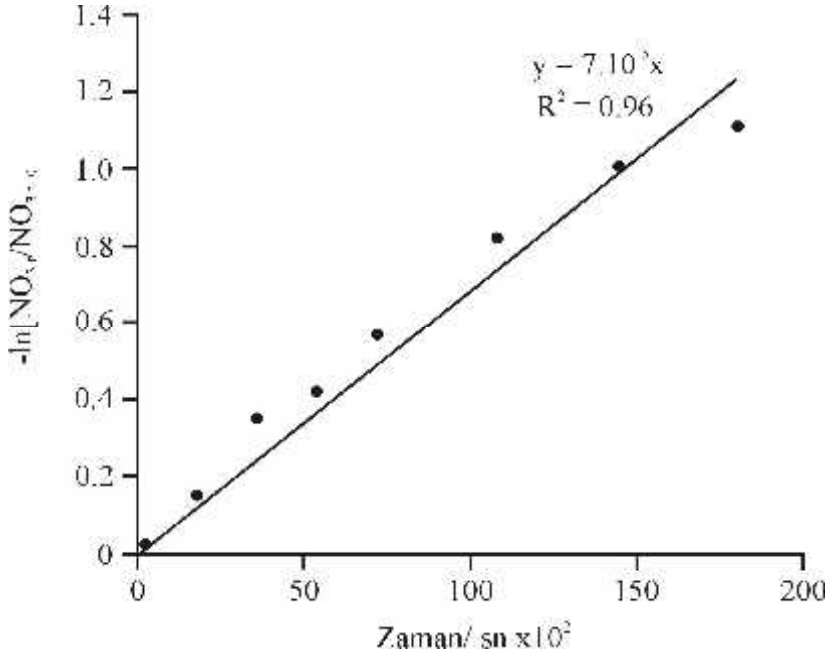
Cu-PAni elektrotta gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun, reaksiyon dereceleri benzer şekilde belirlenmiştir. 0.05 M KNO_3 + 0.001 M HClO_4 elektrolit çözeltisi, -1.4 V'ta 5 saat süreyle elektroliz edilmiş ve belirli zaman aralıklarında nitrat, nitrit ve amonyum iyonları derişimleri belirlenmiştir. Şekil 4.29'da, -1.4 V'ta nitrat, nitrit ve amonyum iyonları derişimlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Nitrat iyonları derişimi üstel olarak azalmaktadır. Nitrit iyonları derişimi 60. dakikaya kadar artmakta daha sonra

azalmaktadır. Buna paralel olarak amonyum iyonu, 30. dakikadan itibaren belirgin bir şekilde artmaktadır. Şekil 4.29 B'de nitrat iyonunun Cu-PAni elektrotta elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu sonucunda elde edilen nitrit iyonu ve amonyak miktarları görülmektedir.



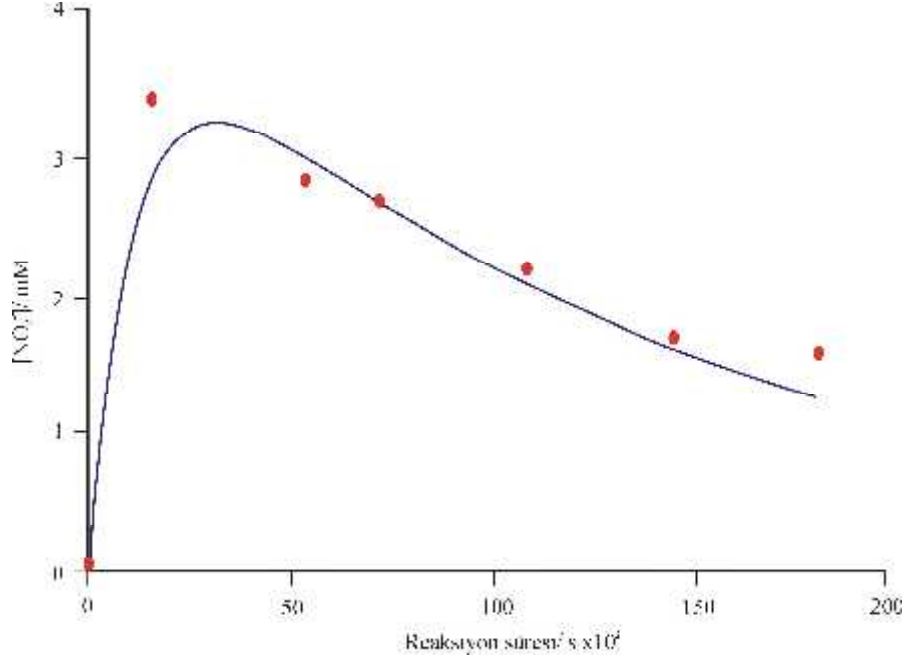
Şekil 4.29. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-PAni elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde (A) nitrat iyonu (X), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyum iyonu (◆) derişiminin zamana bağı olarak değişimi.

Cu-PAni elektrotta gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun derecesi, Şekil 4.29A'daki verilerden yararlanarak belirlenmiştir. Nitrat iyonu derişiminin logaritmik değerleri reaksiyon süresi t 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve bir doğru elde edilmiştir (Şekil 4.30). Elde edilen doğrunun eğiminden k_1 hız sabiti $7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.30. Cu-PAni elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyon derecesini belirleme testi.

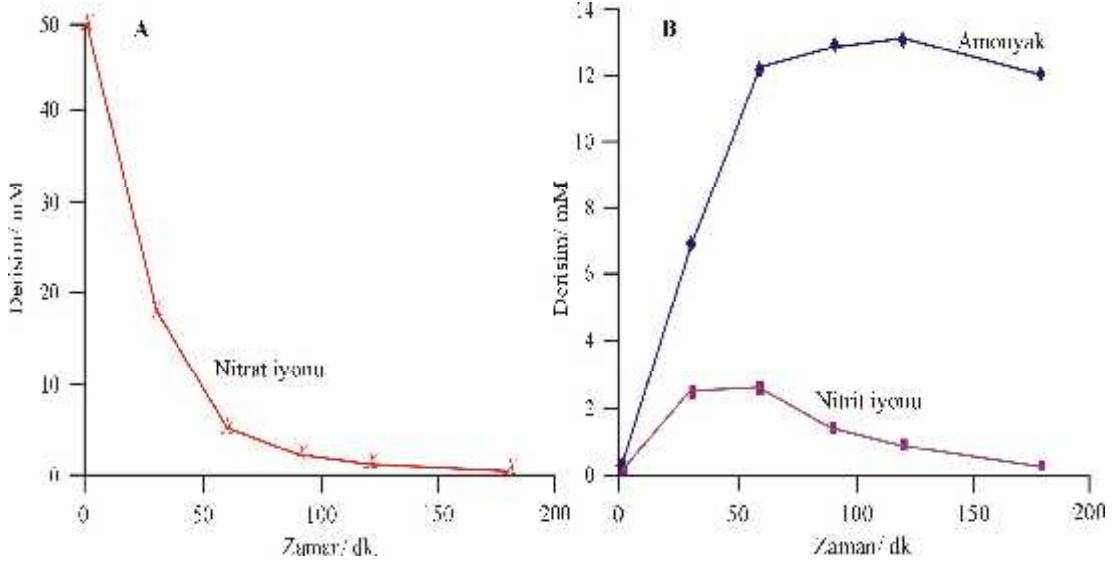
0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ için hesaplanan k_1 değeri dikkate alınarak Eşitlik 4.8'de, $k_1=7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ve başlangıç koşullarındaki $[\text{NO}_3^-]=50 \text{ mM}$, $[\text{NO}_2^-]=0$ değerleri alındığında $k_2=8.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Nitrat iyonunun Cu-PAni elektrotta indirgenmesi sonucu belirlenen NO_2^- derişimi ile Eşitlik 4.8 gereğince hesaplanan NO_2^- derişimi değerlerinin kıyaslandığı grafik Şekil 4.31'de görülmektedir. Şekil 4.31'den anlaşılacağı üzere, elektroliz sonucu oluşan nitrit iyonu derişimi ile Eşitlik 4.8 gereğince hesaplanan nitrit iyonu derişiminin zamanla değışimi uyum içersindedir. Bu durum, hesaplanan k_2 değerinin ve elektroliz sonucu belirlenen NO_2^- derişim değerlerinin doğruluğunu teyit etmektedir.



Şekil 4.31. Cu-PAni elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan nitrit iyonu derişimi ile simülasyon programıyla belirlenmiş nitrit iyonu derişiminin zamanla değişimi. Noktalar deneysel, düz çizgi simülasyon programı ile belirlenmiş sonuçlardır.

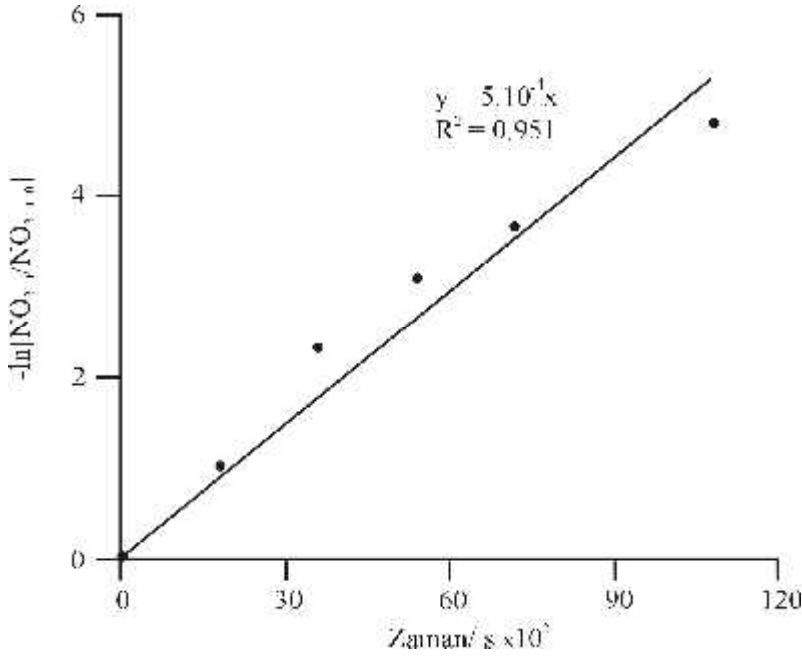
4.2.1.3. Cu-Pd elektrotta yapılan kinetik incelemeler

0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrot ortamında -1.4 V'ta elektrotta gerçekleştirilen elektrolizlerde, reaksiyon süresine bağlı olarak nitrat iyonunun, nitrit iyonunun ve amonyağın derişim değişimleri belirlenmiştir (Şekil 4.32). Şekil 4.32 incelendiğinde, nitrat iyonu derişimi üstel olarak azalmaktadır. Nitrit iyonu 30. dakikaya kadar artmakta, daha sonra azalmaktadır.



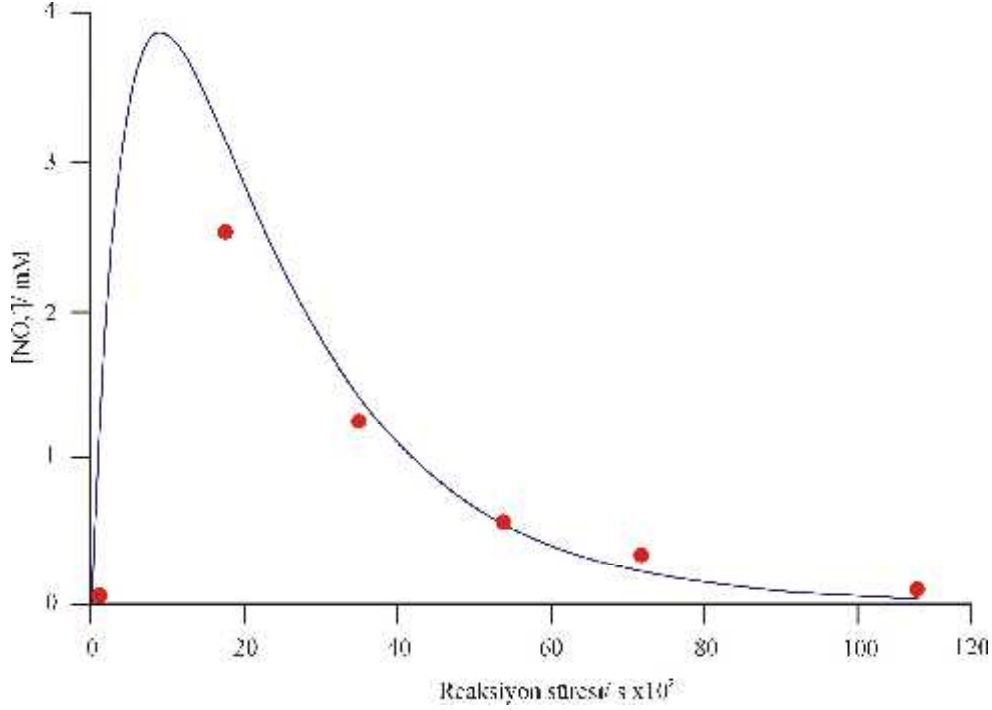
Şekil 4.32. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde (A) nitrat iyonu (X), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyum iyonu (◆) derişiminin zamana bağı olarak değişimi.

Cu-Pd elektrotta gerçekleştirilen elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun derecesi Şekil 4.32'deki verilerden yararlanarak belirlenmiştir. Nitrat iyonu derişiminin logaritmik değerleri reaksiyon süresi t 'ye karşı grafiğe geçirilmiş ve bir doğru elde edilmiştir (Şekil 4.33). Elde edilen doğrunun eğiminden k_1 hız sabiti $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.33. Cu-Pd elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyon derecesini belirleme testi.

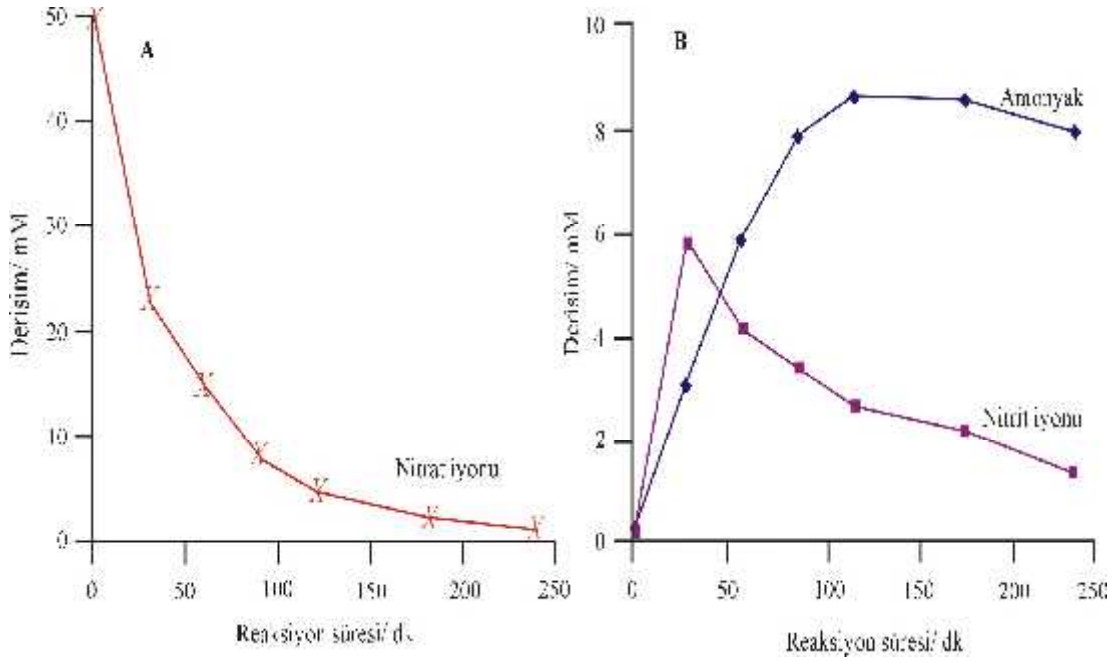
Cu-Pd için hesaplanan k_1 değeri dikkate alınarak Eşitlik 4.8'de, $k_1=510^{-4} \text{ s}^{-1}$ ve başlangıç koşullarındaki $[\text{NO}_3^-]=50 \text{ mM}$, $[\text{NO}_2^-]=0$ değerleri alındığında $k_2=2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Nitrat iyonunun Cu-Pd elektrotta indirgenmesi sonucu belirlenen NO_2^- derişimi ile Eşitlik 4.8 gereğince hesaplanan NO_2^- derişimi değerlerinin kıyaslandığı grafik Şekil 4.34'de görülmektedir. Şekil 4.34'ten anlaşılacağı üzere, elektroliz sonucu oluşan nitrit iyonu derişimi ile Eşitlik 4.8 gereğince hesaplanan nitrit iyonu derişiminin zamanla değışimi uyum içersindedir. Bu durum, hesaplanan k_2 değerinin ve elektroliz sonucu belirlenen NO_2^- derişim değerlerinin doğruluğunu teyit etmektedir.



Şekil 4.34. Cu-Pd elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan ve simülasyon programıyla belirlenmiş nitrit iyonu derişiminin zamanla değişimi. Noktalar deneysel olarak, düz çizgi simülasyon programı ile belirlenmiş sonuçlardır.

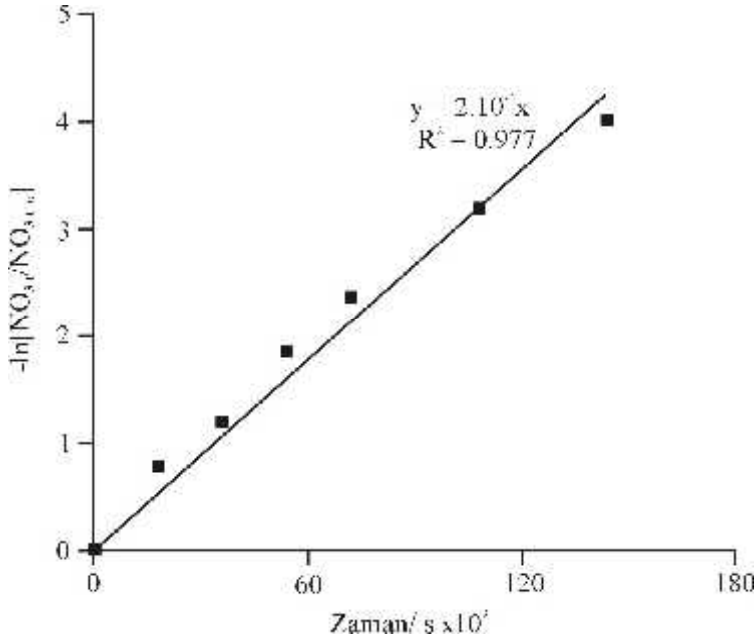
4.2.1.4. Cu-Pd-PAni elektrotta yapılan kinetik incelemeler

0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit çözeltisi Cu-Pd-PAni elektrotta -1.4 V'ta 4 saat süreyle elektroliz edilmiş ve belirli zaman aralıklarında nitrat, nitrit ve amonyum iyonları derişimleri belirlenmiştir. Şekil 4.35'te, -1.4 V'ta nitrat, nitrit ve amonyum iyonları derişimlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Nitrat iyonu derişimi zamanla üstel olarak azalmaktadır. Nitrit iyonu derişimi 30. dakikaya kadar artmakta daha sonra azalmakta, buna paralel olarak amonyum iyonu, 30. dakikadan itibaren belirgin bir şekilde artmaktadır.



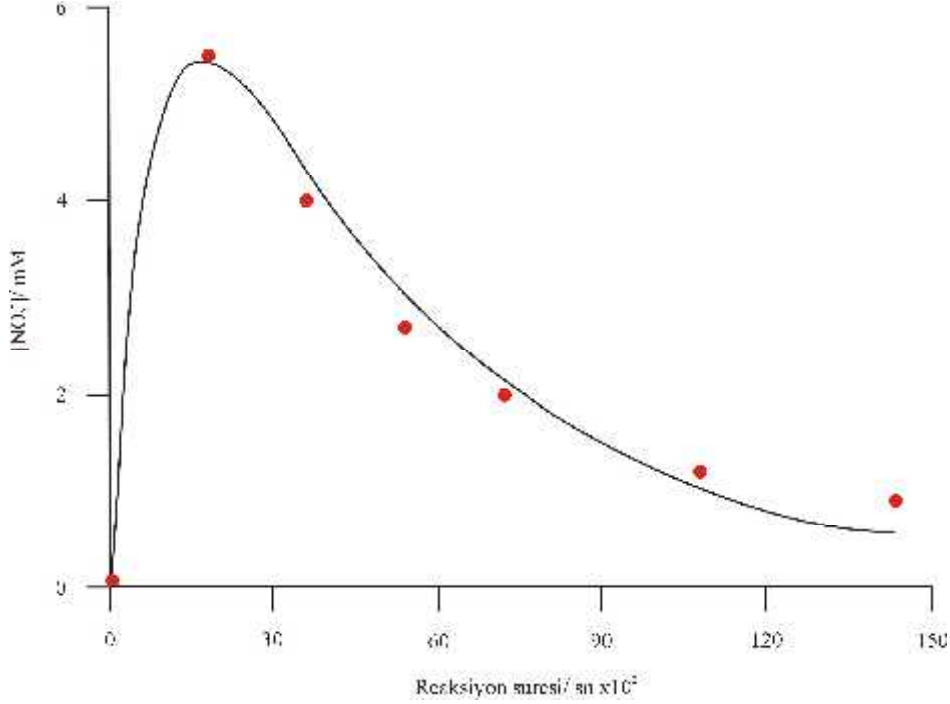
Şekil 4.35. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd-PAni elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde, (A) nitrat iyonu (X), (B) nitrit iyonu (■) ve amonyak iyonu (◆) derişiminin zamana bağlı olarak değişimi.

Cu-Pd-PAni elektrotta gerçekleştirilen elektrolizlerde Eşitlik 4.6 gereğince, reaksiyon süresi t ile nitrat iyonları derişiminin logaritmik değerleri arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur (Şekil 4.36). Elde edilen doğru, Cu-Pd-PAni elektrotta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun birinci dereceden bir reaksiyon üzerinden yürüdüğünü göstermiştir. Doğrunun eğiminden, nitrat iyonunun reaksiyon hız sabiti $k_1 = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.36. Cu-Pd-PAni elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyon derecesini belirleme testi.

Cu-Pd-PAni için hesaplanan k_1 değeri dikkate alınarak Eşitlik 4.8'in simülasyon programıyla hesaplanan nitrit iyonu derişimleri ile deneysel veriler sonucunda elde edilen nitrit iyonu derişimlerinin kıyaslandığı grafik Şekil 4.37'de görülmektedir. Eşitlik 4.8'de, k_1 ve başlangıç koşullarındaki $[\text{NO}_3^-] = 50 \text{ mM}$, $[\text{NO}_2^-] = 0$ ve $[\text{NH}_3] = 0$ değerleri dikkate alındığında $k_2 = 1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.37. Cu-Pd-PAni elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan ve simülasyon programıyla belirlenmiş nitrit iyonu derişiminin zamanla değişimi. Noktalar deneysel olarak, düz çizgi simülasyon programı ile belirlenmiş sonuçlardır.

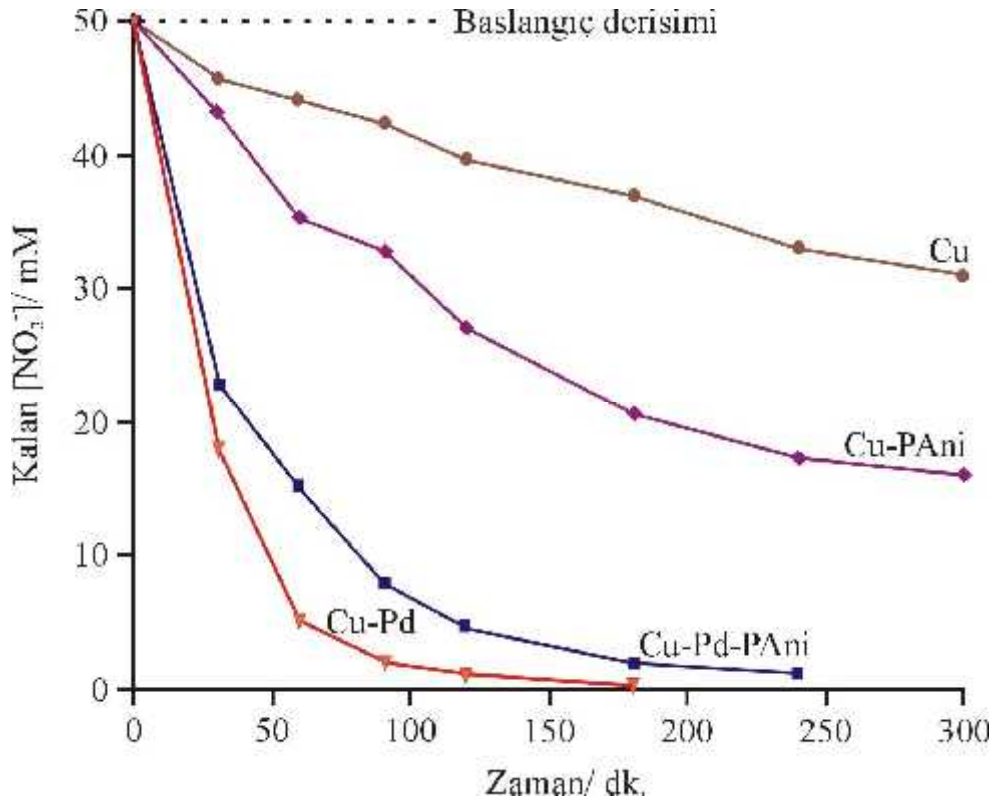
Çizelge 4.5. Eşitlik 4.6 ve 4.8 gereğince farklı elektrot materyali üzerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri. Elektrolit 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄, -1.4 V_{Ag/AgCl}

Elektrot materyali	k_1 ($\times 10^{-5}$ sn ⁻¹)	k_2 ($\times 10^{-4}$ sn ⁻¹)	Referans
Cu	3.00	3.2	[Bu çalışma]
Cu-PAni	7.00	8.5	[Bu çalışma]
Cu-Pd	50.00	20.3	[Bu çalışma]
Cu-Pd-PAni	20.00	13.0	[Bu çalışma]
Sn	98.00	15.0	[29]
Sn ₈₅ Cu ₁₅	49.00	17.6	[30]
Rh/Grafit	0.26	0.2	[51]
Cu-Ni	0.57	[52]

Çizelge 4.5 incelendiğinde, bu çalışmada kullanılan bütün elektrotlar için belirlenen k_2 değerleri k_1 değerlerinden daha büyük olduğu görölmektedir. Bu durum, nitrat iyonunun nitrit iyonuna indirgendiği basamağın hız belirleyen basamak

olduğunu ve nitrit iyonunun elektrokimyasal indirgenmesinin nitrat iyonuna göre daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir [51]. Literatür verileri ile kıyaslandığında, bu çalışmada kullanılan dört elektrodun da (Cu, Cu-PAni, Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni) k_1 ve k_2 hız sabitleri değerleri, Sn [29] ve Sn₈₅Cu₁₅ [30] için hesaplanan k_1 ve k_2 hız sabiti değerlerinden küçük olduğu görülmektedir.

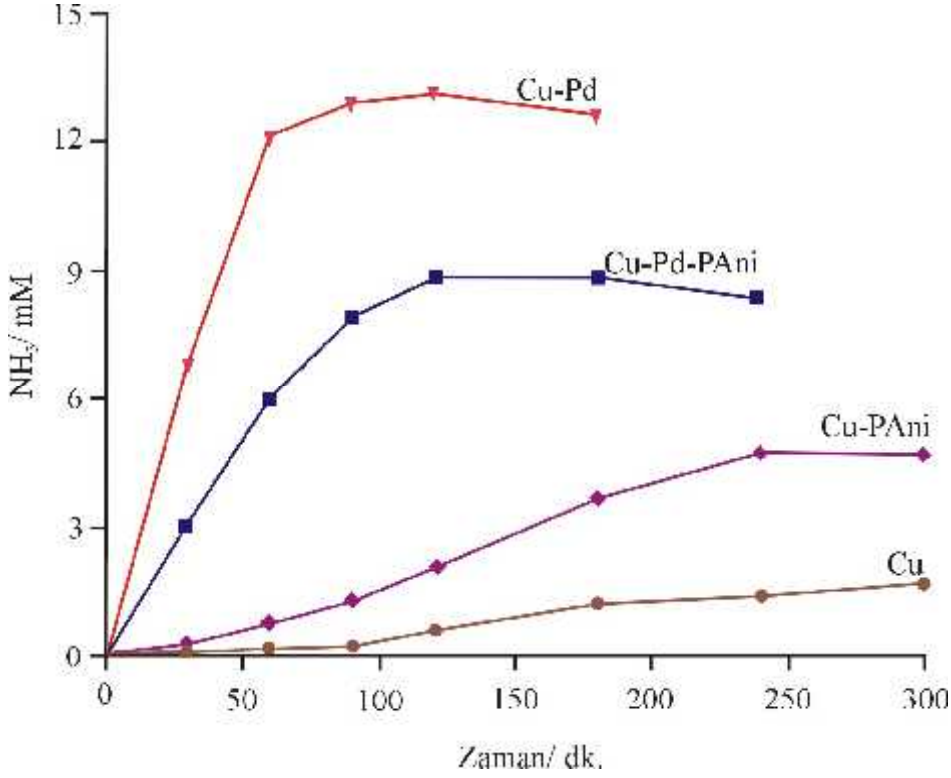
Şekil 4.38'de 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu, Cu-PAni, Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni elektrotlarla gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat iyonu derişiminin zamanla değişimi görülmektedir. Şekil incelendiğinde, Cu-Pd elektrotta 3 saatlik reaksiyon süresi sonunda nitrat iyonu % 99 oranında dönüşüme uğramış ve en iyi katalitik aktivite bu elektrotla elde edilmiştir.



Şekil 4.38. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde elektrot materyaline bağlı olarak nitrat iyonu derişiminin zamanla değişimi.

0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde elektrot materyaline bağlı olarak amonyak derişiminin

zamanla değişimi Şekil 4.39'de görülmektedir. Bütün elektrotlarda reaksiyon süresi arttıkça oluşan amonyak miktarı artmaktadır. En yüksek amonyak miktarı (13.2 mM) Cu-Pd elektrotta 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.39. 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde elektrot materyaline bağlı olarak amonyum iyonu derişiminin zamanla değişimi.

4.2.2. Difüzyon Katsayısının Belirlenmesi

Yük transfer hızının çok büyük olduğu elektrokimyasal reaksiyonlarda (indirgenme veya yükseltgenme) reaksiyon hızını, çözelti ortamından elektrot yüzeyine gelen elektroaktif maddenin difüzyon oranı kontrol etmektedir [82]. Zamanla difüzyon tabakası kalınlaşacağından, difüzyon hızı azalacak ve buna bağlı olarak da akım azalacaktır. Dönüşümlü voltametri, tarama hızı önemli parametrelerden biridir ve tarama hızı (v) pik akımı (i_p) değişiminden faydalanılarak adsorpsiyon, difüzyon özellikleri incelenebilir. Tarama hızına bağlı olarak belirlenen difüzyon katsayısı, Randles-Sevcik eşitliğinden yararlanılarak belirlenmektedir.

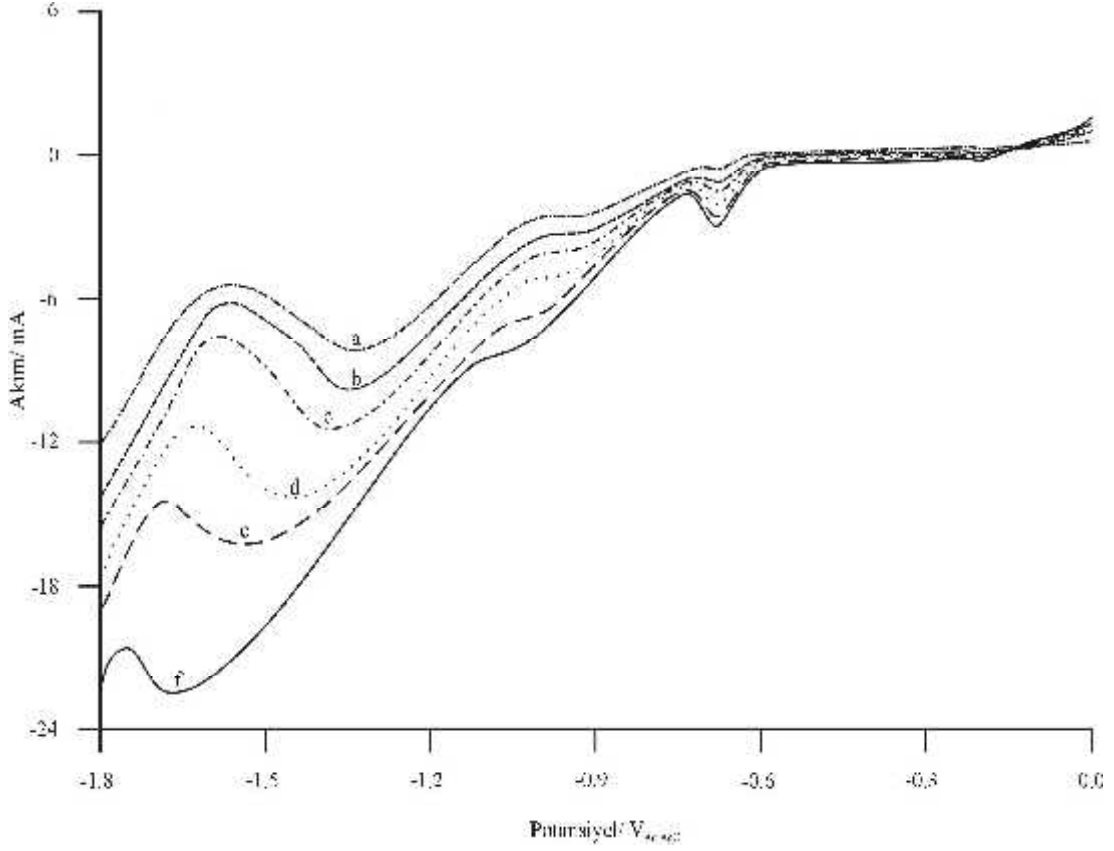
$$i_p = 0.4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} AD^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (4.9)$$

Eşitlikte, A; elektrot alanını (cm^2), C^* ; çözelti ortamındaki derişimi (mol.cm^{-3}), D; difüzyon katsayısını ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), n; indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonu için gereken elektron sayısını, F; Faraday sabitini (96485 C.mol^{-1}), R; evrensel gaz sabitini ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T; sıcaklığı (K) ve v ; tarama hızını (V.s^{-1}) ifade etmektedir. Sıcaklık $25 \text{ }^\circ\text{C}$ alındığında ve diğer sabitler Eşitlik 4.9'da yerine konulduğunda,

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} AC^* v^{1/2} \quad (4.10)$$

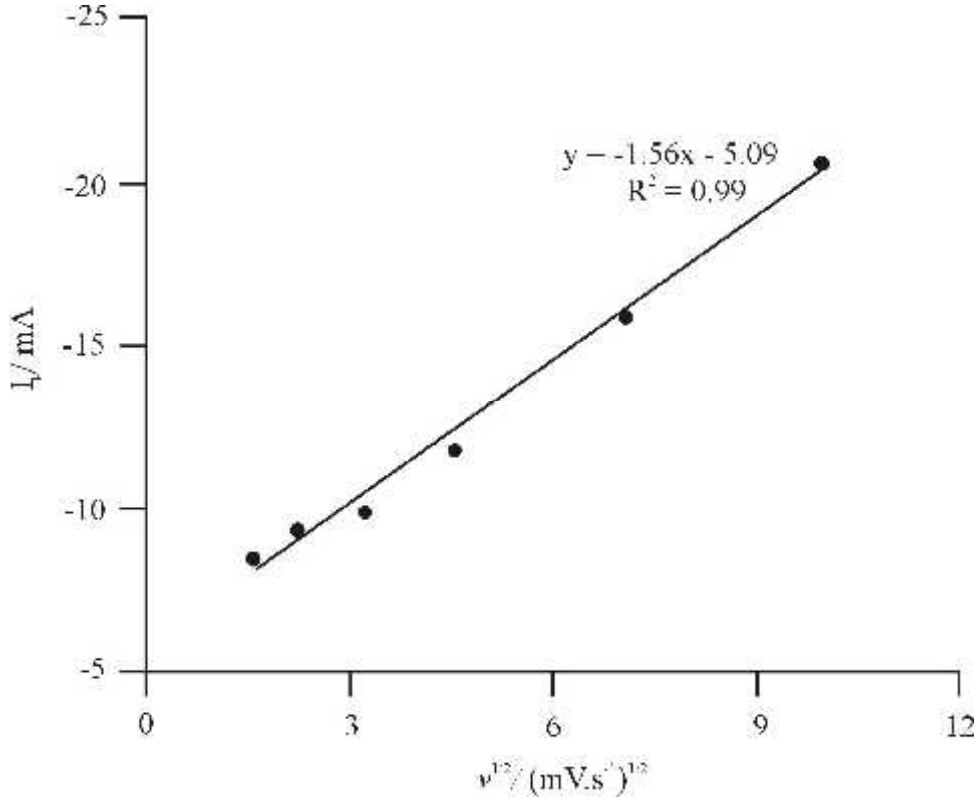
elde edilmektedir.

Cu elektrotta, $0.05 \text{ M KNO}_3 + 0.1 \text{ M LiClO}_4/0.001 \text{ M HClO}_4$ elektrolit ortamında farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.40'ta görülmektedir.



Şekil 4.40. Cu elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı tarama hızlarıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. a; 3 mV.s⁻¹, b; 5 mV.s⁻¹, c; 10 mV.s⁻¹, d; 20 mV.s⁻¹, e; 50 mV.s⁻¹ ve f; 100 mV.s⁻¹

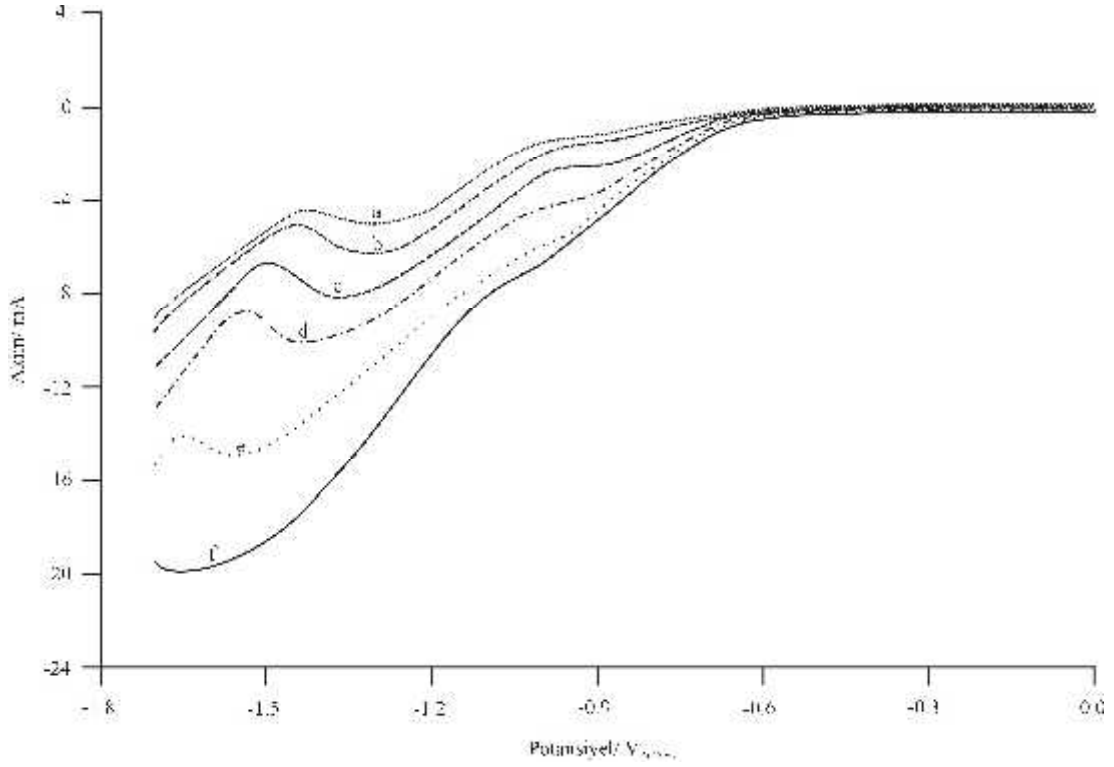
Şekil 4.40'ta görüldüğü gibi elde edilen pik akımı (~ -1.5 V) tarama hızlarına bağlı olarak değişmektedir. Tarama hızı arttıkça, indirgenme akımlarının negatif potansiyellere doğru kayması reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. 4.10 nolu Randles-Sevcik eşitliği dikkate alınarak, tarama hızlarının kareköklerine karşı indirgenme akımları grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmektedir (Şekil 4.41).



Şekil 4.41. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektroda ait i_p - $v^{1/2}$ diyagramı.

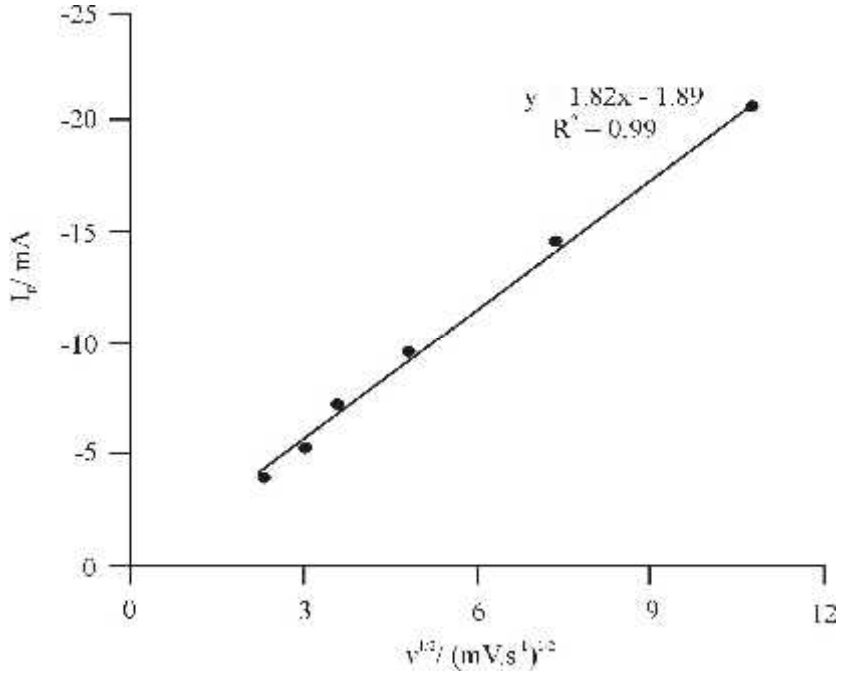
Eşitlik 4.10 göz önünde bulundurulduğunda, nitrat iyonu derişimi 5×10^{-5} mol.cm⁻³ (0.05 mol.L⁻¹), elektrot yüzeyi 0.85 cm² ve nitrat iyonunun amonyağa indirgenmesi için gerekli elektron sayısı 8 olarak alındığında, elde edilen doğrunun eğiminden difüzyon katsayısı 3.6×10^{-5} cm².s⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Cu-PAni elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı tarama hızlarıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.42'de gösterilmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde, indirgenme pik akımlarının tarama hızına bağlı olarak değiştiği görülmektedir.



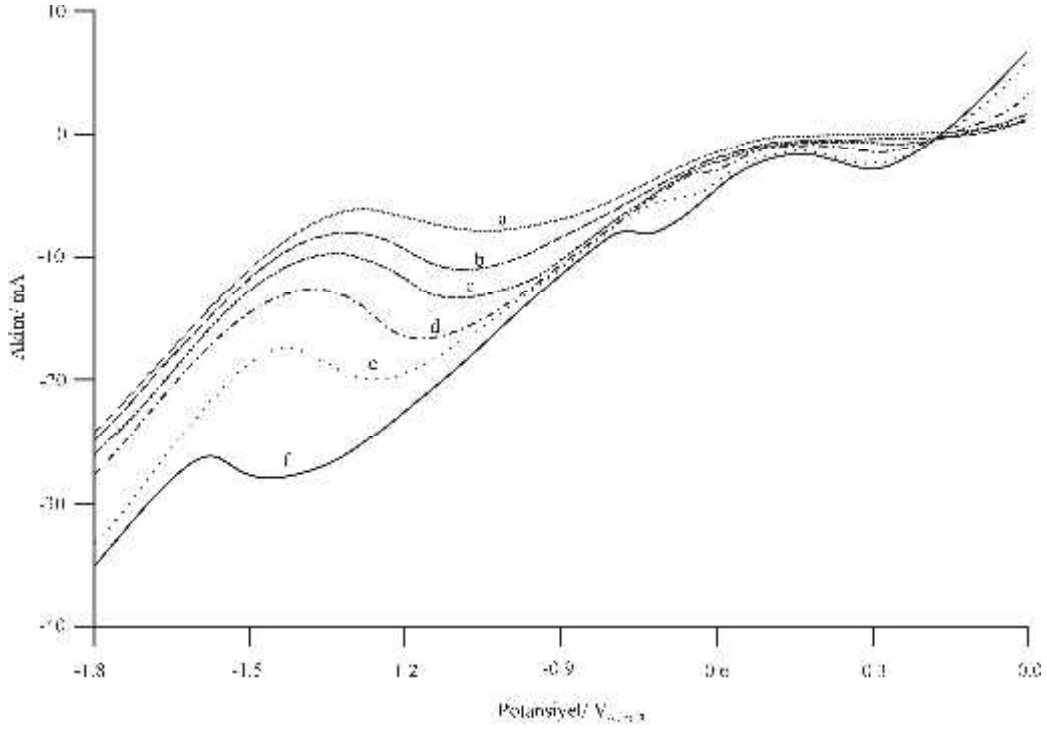
Şekil 4.42. Cu-PAni elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı tarama hızlarıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. a; 3 mV.s⁻¹, b; 5 mV.s⁻¹, c; 10 mV.s⁻¹, d; 20 mV.s⁻¹, e; 50 mV.s⁻¹ ve f; 100 mV.s⁻¹.

Tarama hızlarının kareköküne karşı indirgenme akımlarının değişimi Şekil 4.43'te görülmektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden Eşitlik 4.10 kullanılarak Cu-PAni elektrot için difüzyon katsayısı $4.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



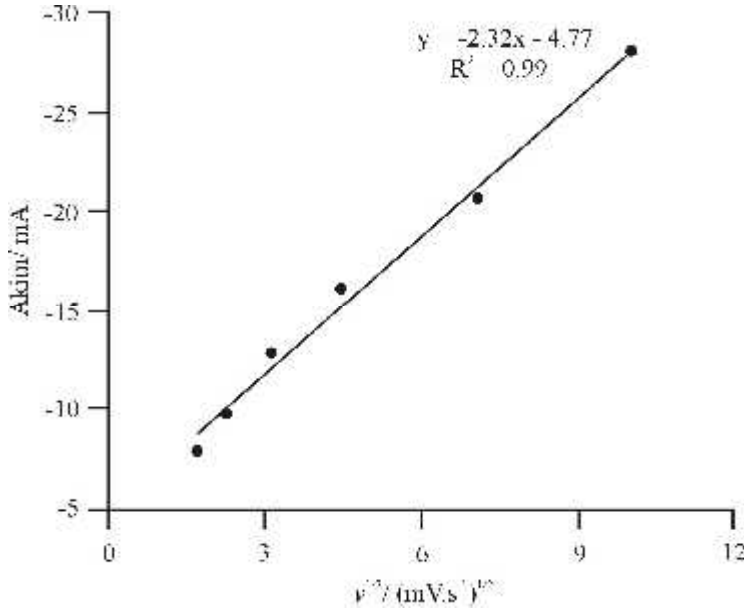
Şekil 4.43. 0.05 M KNO_3 + 0.1 M LiClO_4 /0.001 M HClO_4 elektrolit ortamında Cu-PAni elektroda ait i_p - $v^{1/2}$ diyagramı.

Cu-Pd elektrotta 0.05 M KNO_3 + 0.1 M LiClO_4 /0.001 M HClO_4 elektrolit ortamında farklı tarama hızlarıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.44'te görülmektedir. Voltamogramlar incelendiğinde pik akımlarının ve pik potansiyellerinin tarama hızlarına bağlı olarak değiştiği görülmektedir.



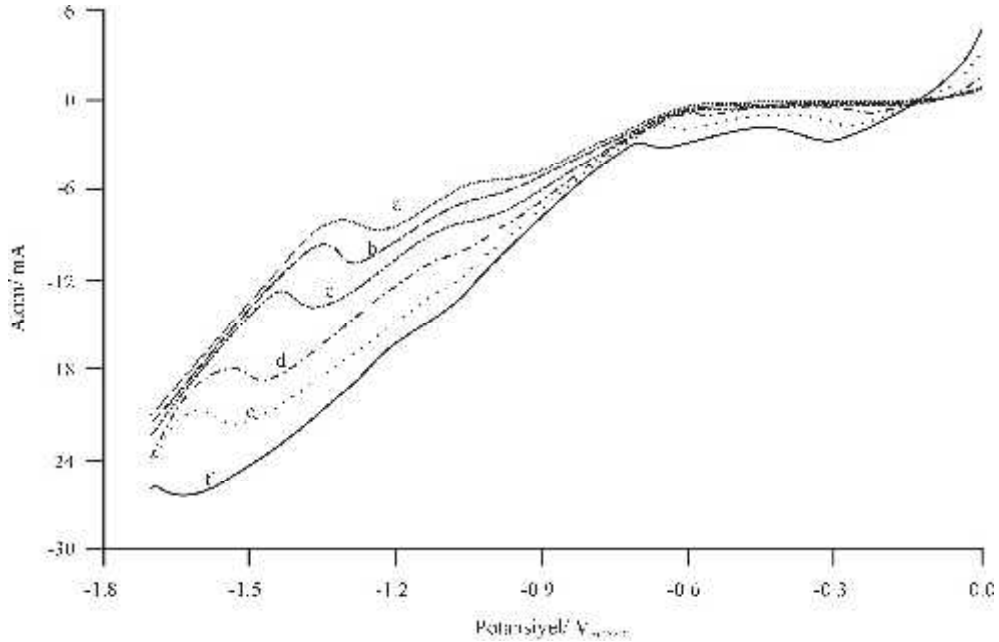
Şekil 4.44. Cu-Pd elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı tarama hızlarıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar.

Tarama hızlarının kareköklerine karşı pik akımlarının değişimi Şekil 4.45'te görülmektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden Eşitlik 4.10 kullanılarak Cu-Pd elektrotta nitrat iyonunun difüzyon katsayısı $8.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



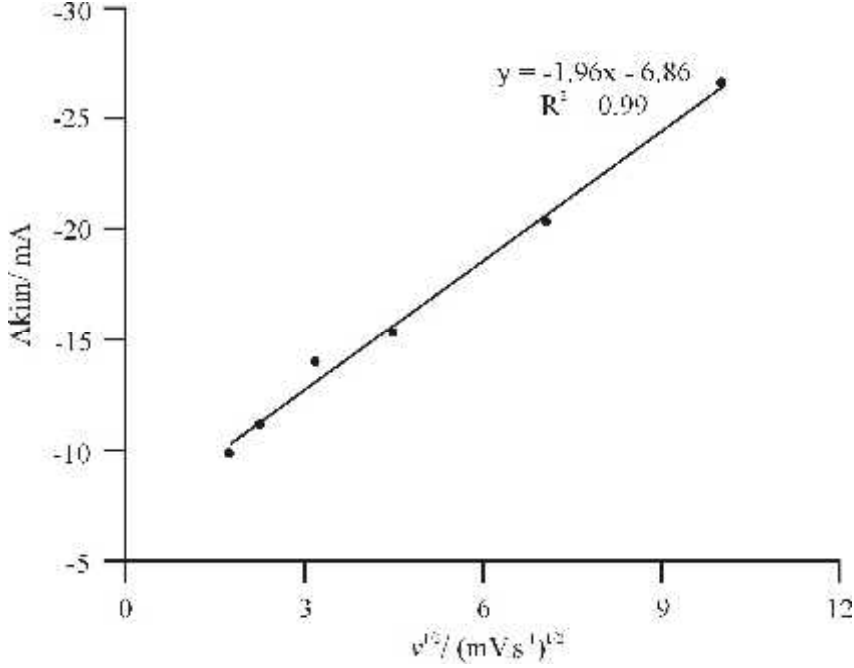
Şekil 4.45. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-Pd elektroda ait $i_p-v^{1/2}$ diyagramı.

Cu-Pd-PAni elektrotta farklı tarama hızlarında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde indirgenme akımlarının (~ -1 V) tarama hızına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 4.46).



Şekil 4.46. Cu-Pd-PAni elektrotta 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında farklı tarama hızlarıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar. a; 3 mV.s⁻¹, b; 5 mV.s⁻¹, c; 10 mV.s⁻¹, d; 20 mV.s⁻¹, e; 50 mV.s⁻¹ ve f; 100 mV.s⁻¹.

Tarama hızlarının kareköklerine karşı indirgenme akımlarının değişimi Şekil 4.47'de görülmektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak Cu-Pd-PAni elektrotta nitratın difüzyon katsayısı $5.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.47. 0.05 M KNO_3 + 0.1 M LiClO_4 /0.001 M HClO_4 elektrolit ortamında Cu-Pd-PAni elektroda ait i_p - $v^{1/2}$ diyagramı.

Çizelge 4.6'da elektrota materyaline bağlı olarak elde edilen difüzyon katsayıları görülmektedir.

Çizelge 4.6. 0.05 M KNO_3 + 0.1 M LiClO_4 /0.001 M HClO_4 elektrolit ortamında elektrot materyaline bağlı olarak belirlenen nitrat iyonunun difüzyon katsayıları.

Elektrot materyali	Difüzyon katsayısı [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
Cu	3.6×10^{-5}
Cu-PAni	4.9×10^{-5}
Cu-Pd	8.1×10^{-5}
Cu-Pd-PAni	5.7×10^{-5}

Sulu çözeltideki iyonların oda sıcaklığında 6×10^{-6} ile $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ arasında değişen difüzyon katsayısı değerlerine sahip olduğu belirtilmektedir [83]. Literatür çalışmalarına bakıldığında, Reyter [84] ve Massai [85] $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Aouina [86] $1.31 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ difüzyon katsayısı değerlerini hesapladıkları bildirilmektedir. Çizelge 4.6 incelendiğinde, hesaplanan difüzyon katsayısı değerlerinin literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Kullanılan elektrotlar birbirleri ile karşılaştırıldığında, en büyük difüzyon katsayısı Cu-Pd elektrotta elde edildiği görülmektedir. Bu durum, nitrat iyonlarının Cu-Pd yüzeyine daha hızlı taşındığını göstermektedir.

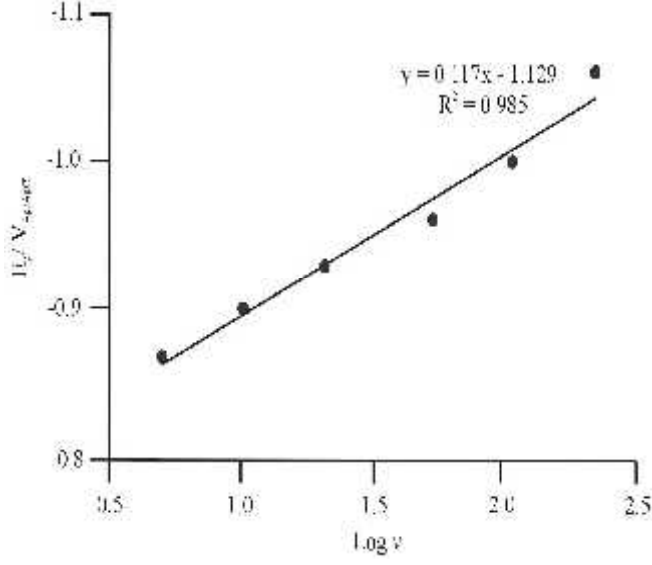
Dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılan çalışmalarda elde edilen kinetik parametrelerden biri de α yük transfer katsayısıdır. Tarama hızına bağlı olarak belirlenen yük transfer katsayısı Laviron eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmaktadır. Laviron eşitliği gereğince, pik potansiyelleri (E_p) ile tarama hızının logaritmik ($\log v$) değerleri arasında doğrusal bir ilişki vardır [87,88].

$$E_p = E^0 - \left(\frac{2.3RT}{anF} \right) \log v \quad (4.11)$$

Tarama hızlarına bağlı olarak kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan, pik potansiyelleri tarama hızlarının logaritmik değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden aşağıdaki eşitliğe göre α yük transfer katsayısı belirlenebilmektedir.

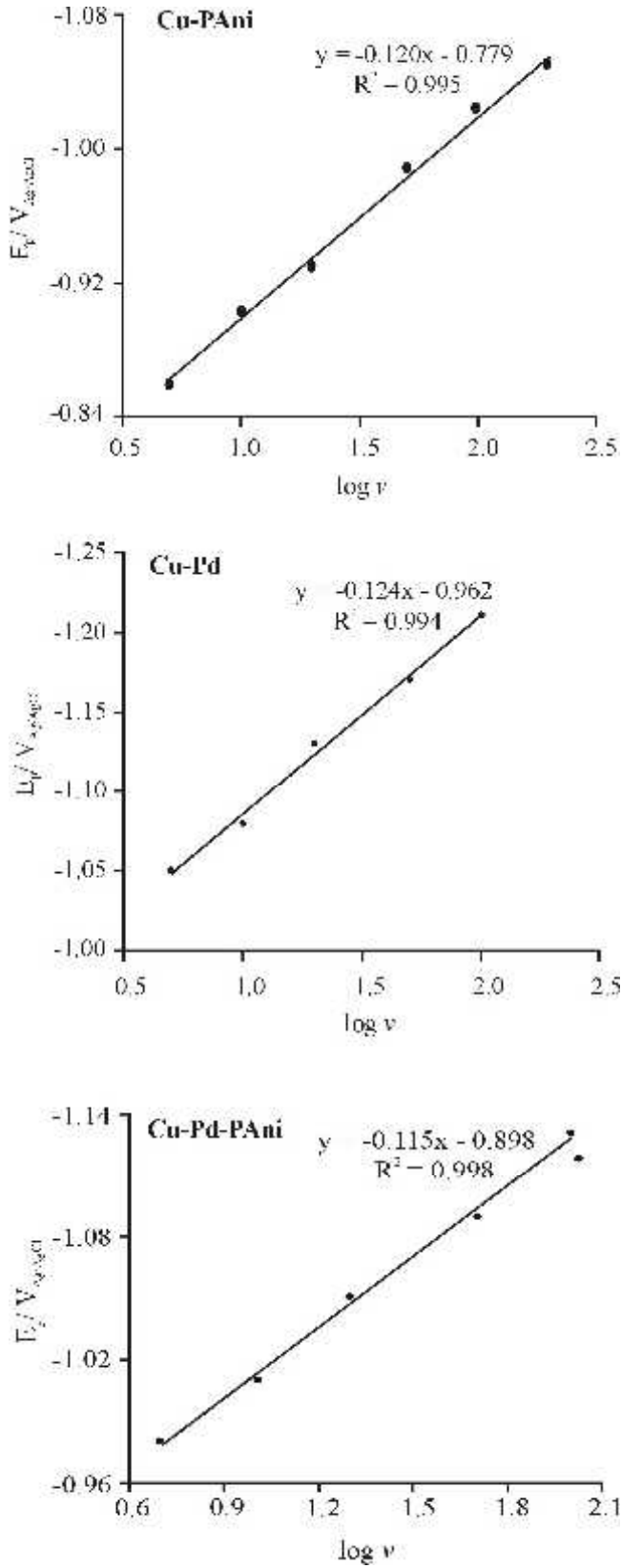
$$egim = \frac{-2.3RT}{anF} \quad (4.12)$$

Şekil 4.48'de Cu elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan, pik potansiyellerine karşı tarama hızlarının logaritmik değerleri grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde edilmiş ve elde edilen doğrunun eğimi 0.117 V olarak belirlenmiştir. Belirlenen eğim değeri Eşitlik 4.12'de yerine konularak, $\alpha = 0.47$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.48. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu elektroda ait E_p-log v diyagramı.

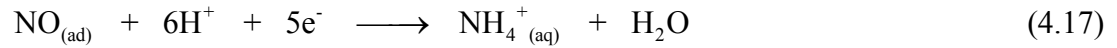
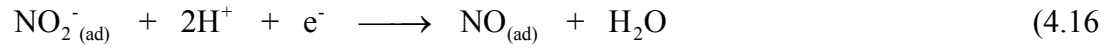
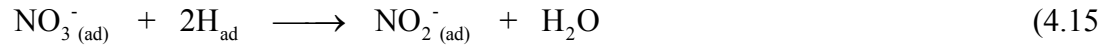
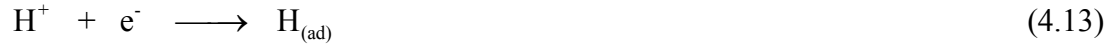
Aynı işlemler Cu-PAni, Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni elektrotlar için hesaplandığında eğimler sırasıyla 0.120 V, 0.124 V ve 0.115 V olarak belirlenmiştir (Şekil 4.49). Belirlenen eğim değerleri Eşitlik 4.12'de yerine konursa α yük transfer katsayıları sırasıyla 0.49, 0.47 ve 0.51 olarak hesaplanmıştır. Her dört elektrot için belirlenen α yük transfer katsayısının, hidrojen oluşumu için hesaplanan α yük transfer katsayısına (0.5) yakın olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.49. 0.05 M KNO₃ + 0.1 M LiClO₄/0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında Cu-PAni, Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni elektrotlara ait E_p - $\log v$ diyagramı.

4.2.3. Nitrat İyonunun Elektrokimyasal İndirgenme Mekanizması

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu dört farklı elektrotta incelenmiştir. Farklı asit derişimlerde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda, asit derişimi arttıkça indirgenme akımlarında bir artış meydana gelmektedir. Farklı asit derişimlerde gerçekleştirilen elektrolizlerde, asit derişimi arttıkça nitrat iyonunun dönüşüm oranı artmakta ve buna paralel olarak bir hidrojenasyon ürünü olan amonyak miktarlarında bir artma gözlenmiştir. Ayrıca, dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmalarda elde edilen kinetik parametrelerden biri olan α yük transfer katsayısının, hidrojen oluşumu için hesaplanan α yük transfer katsayısına (0.5) yakın olduğu belirlenmiştir. Bu veriler ışığında nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun H_{ad} üzerinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Nitrat iyonunun, elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu sulu asidik ortamda incelenmiştir. Sulu asidik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda, nitrat iyonu, nitrit iyonu ve amonyak spektrofotometrik olarak tespit edilmiştir. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna elektrot materyalinin, nitrat iyonu derişiminin, elektrolit ortamındaki asit derişiminin ve elektrot potansiyelinin etkisi incelenmiştir.

Elektrot materyalinin, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna etkisini incelemek amacıyla dört farklı elektrot (Cu, Cu-PAni, Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni) kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile nitrat iyonunun her bir elektrotta elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar kıyaslandığında en iyi katalitik aktivitenin Cu-Pd elektrotta elde edildiği görülmüştür.

İndirgenme reaksiyonuna nitrat iyonu derişiminin etkisi incelenmiştir. Nitrat iyonunun derişim etkisi dönüşümlü voltametri ve sabit potansiyel elektrolizleri ile incelenmiştir. Farklı derişimlerde nitrat iyonu (5 mM, 20 mM, 50 mM, 100 mM ve 200 mM) içerecek şekilde hazırlanan elektrolit çözeltilerle 0 V ile -1.8 V_{Ag/AgCl} potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan, nitrat iyonu derişimi arttıkça indirgenme akımlarında belirgin bir artış meydana gelmiştir. Ayrıca, Cu ve Cu-PAni elektrotta, indirgenme reaksiyonunda nitrat iyonu derişiminin etkinliği sabit potansiyel elektrolizleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. 5 mM ile 200 mM arasında değişen nitrat iyonu derişimi içeren elektrolit çözeltilisinin -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerinde nitrit iyonu ve amonyak tespit edilmiştir. Nitrat iyonu derişimi arttıkça, elektrot yüzeyine adsorblanan madde arttığından indirgenme ürünleri oluşumunda artış gözlenmiştir.

Benzer şekilde, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesine asit derişiminin etkisi de dönüşümlü voltametri tekniği ve sabit potansiyel elektrolizleri ile incelenmiştir. 0 V ile -1.8 V_{Ag/AgCl} aralığında farklı HClO₄ derişimlerinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlardan, nitrat iyonu derişimiyle belirgin bir

şekilde artan akım değerleri asit derişimiyle büyük bir değişim göstermemiştir. İndirgenme reaksiyonunda, Cu ve Cu-PAni elektrotta, asit derişiminin etkisini belirlemek amacıyla sabit potansiyelde elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde, asit derişimi arttıkça nitrat iyonu dönüşümünde de ve hidrojenasyon ürünü olan amonyak oluşumunda da belirgin bir artış gözlenememiştir.

Potansiyele bağlı olarak incelenen indirgeme işlemi -0.6 V ile -1.4 V aralığında gerçekleştirilmiştir. Bütün elektrotlarda potansiyele bağlı olarak nitrat iyonu dönüşümünde ve ürün oluşumunda değişim gözlenmiştir. Cu elektrotta negatif potansiyellere doğru gidildikçe nitrit iyonu ve amonyak oluşumunda artış gözlenmiştir. Cu-PAni elektrotta nitrit iyonu -0.8 V'ta artmakta, -0.8 V'tan daha negatif potansiyelerde hidrojen oluşumundan dolayı nitrit iyonu azalmakta, amonyak oluşumu artmaktadır. Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni elektrotlarda -1.0 V'ta kadar nitrit iyonu derişimi yaklaşık sabit, daha negatif potansiyelerde düşmektedir. Bunun yanında, amonyak -0.6 V'tan itibaren artmaktadır.

Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun kinetik incelemesi yapılmıştır. Dört farklı elektrotta -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde, reaksiyon süresine bağlı olarak nitrat iyonunun ve oluşan ürünlerin değişimleri incelenmiş ve reaksiyon hız ifadeleri türetilmiştir. Nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenmesinde, nitrat iyonu derişimi üstel olarak azalmaktadır. Nitrit iyonu bir ara ürün olarak oluşmakta ve ilerleyen reaksiyon sürelerinde azalarak amonyağa dönüşmektedir. Nitrat iyonu derişiminin reaksiyon süresince üstel bir şekilde azalması ve nitrit iyonunun bir ara ürün olarak oluşup azalması ardışık reaksiyon olduğunu göstermektedir [29, 30, 51, 52, 89]. Ayrıca, farklı nitrat iyonu derişimlerinde kaydedilen voltamogramlardan, nitrat iyonu derişimine bağlı olarak akımın logaritmik değerleri nitrat iyonu derişiminin logaritmasına karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğruların eğimlerinden reaksiyon dereceleri hesaplanmıştır.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile α yük transfer katsayıları hesaplanmıştır. Tarama hızlarına bağlı olarak kaydedilen voltamogramlardan elde edilen pik

potansiyelleri tarama hızlarının logaritmik değerlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden α yük transfer katsayıları Cu, Cu-PAni, Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni için sırasıyla 0.47, 0.49, 0.47 ve 0.51 olarak hesaplanmıştır. Cu, Cu-PAni, Cu-Pd ve Cu-Pd-PAni için hesaplanan α yük transfer katsayı değerleri, hidrojen oluşum reaksiyonu için genellikle 0.5 olarak hesaplanan değerle uyumlu oldukları gözönünde bulundurulduğunda, nitrat iyonunun indirgenme reaksiyonunun bir elektrokimyasal hidrojenasyon reaksiyonu üzerinden gerçekleştiği söylenebilir.

0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizlerde nitrat iyonu, nitrit iyonu ve amonyum iyonu derişimleri belirlenmiştir. Reaksiyon süresine bağlı olarak nitrat, nitrit ve amonyum iyonlarının derişimlerindeki değişimlerden birinci dereceden ardışık bir reaksiyon olduğu belirlenmiştir. Birince dereceden ardışık bir reaksiyon için hız ifadeleri türetilmiş ve nitrat iyonunun nitrit iyonuna indirgenme hız sabiti k_1 ve nitrit iyonunun amonyum iyonuna indirgenme hız sabiti k_2 hesaplanmıştır.

İncelenen tüm parametreler değerlendirildiğinde, 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta Cu-Pd elektrotta gerçekleştirilen reaksiyonda en yüksek nitrat iyonu dönüşümü % 99, Cu-Pd-PAni elektrotta % 96, Cu-PAni elektrotta % 59 ve Cu elektrotta % 26 olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu asidik ortamda dört farklı elektrotta gerçekleştirilmiştir. Sulu asidik ortamda gerçekleştirilen nitrat iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunda en iyi katalitik aktiviteyi Cu-Pd elektrodun gösterdiği kinetik verilerden, dönüşümlü voltamogramlardan ve sabit potansiyel elektrolizlerden tespit edilmiştir. Ayrıca, 0.05 M KNO₃ + 0.001 M HClO₄ elektrolit ortamında -1.4 V'ta gerçekleştirilen elektrolizlerde 3 saat sonunda 13.4 mM amonyak elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Gilchrist, M., Winyard, P.G., Benjamin, N., "Dietary Nitrate-Good or Bad", Nitric Oxide 22: 104-109 (2010)
- [2] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Nitrat> (18.03.2010)
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nitrate> (18.03.2010)
- [4] Kapoor, A., Viraraghavan, T. "Nitrat Removal From Drinking Water", Journal of Environmental Engineering 123(4): 371-380 (1997)
- [5] Kesore, K., Janowski, F., Shaposhnik, V.A. "Highly Effective Electrodialysis for Selective Elimination of Nitrates From Drinking Water", Journal of Membrane Science 127: 17-24 (1997)
- [6] Gayle, B. P., Boardman, G. D., Sherrard, J. H., Benoit, R. E. "Biological Denitrification of Water", Journal of Environmental Engineering 115(5): 930-943 (1989)
- [7] Koparal, A.S., Ögütveren, Ü.B. "Removal of Nitrate From Water by Electroreduction and Electrocoagulation", Journal of Hazardous Materials B89: 83-94 (2002)
- [8] Li, H., Robertson, D.H., Chambers, J.Q. "Electrochemical Reduction of Nitrate and Nitrite in Concentrated Sodium Hydroxide at Platinum and Nickel Electrodes", Journal of Electrochemical Society 135(5): 1154-1158 (1988)
- [9] Dima, G.E., Vooyo, A.C.A., Koper, M.T.M., "Electrocatalytic Reduction of Nitrate at Low Concentration and Transition-metal Electrodes in Acidic Solutions", Journal of Electroanalytical Chemistry 554-555: 1-9 (2003)
- [10] Vooyo, A.C.A., Santen, R.A., Veen, J.A.R., "Electrocatalytic Reduction of NO₃⁻ on Palladium/Copper Electrodes", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 154: 203-215 (2000)
- [11] Simpson, B.K., Johnson, D.C., "Electrocatalysis of Nitrate Reduction at Copper-Nickel Alloy Electrodes in Acidic Media", Electroanalysis 16(7): 532-538 (2004)
- [12] Huang, C.P., Wang, H.W., Chiu, P.C., "Nitrate Reduction by Metallic Iron", Water Research 32(8): 2257-2264 (1998)
- [13] Badea, G.E., "Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Copper Electrode in Alkaline Solution", Electrochimica Acta 54: 996-1001 (2009)

- [14] Groot, M.T., Koper, M.T.M., "The Influence of Nitrate Concentration and Acidity on The Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Platinum", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 562: 81–94 (2004)
- [15] De, D., Kalu, E.E., Tarjan, P.P., Englehardt, J.D., "Kinetic Studies of The Electrochemical Treatment of The Nitrate and Nitrite Ions on Iridium-Modified Carbon Fiber", *Chemical Engineering and Technology*, 27(1): 56-64 (2004)
- [16] Taguchi, S., Feliu, J.M., "Kinetic Study of Nitrate Reduction on Pt(110) Electrode in Perchloric Acid Solution", *Electrochimica Acta* 53: 3626–3634 (2008)
- [17] Bard, A.J., "Encyclopedia_of_Electrochemistry" Vol.7 p.241 Wiley (2007)
- [18] Fannig, J.C., "The Chemical Reduction of Nitrate in Aqueous Solution", *Coordination Chemistry Reviews* 199: 159–179 (2000)
- [19] Till, B.A., Weathers, L.J., Alvarez, P.J.J., "Fe(0)-Supported Autotrophic Denitrification" *Environmental Science Technology* 32: 634-639 (1998)
- [20] Värnå, J., Turunen, I., Salmi, T., Maunula, T., "Kinetics, of REDuction in Monolith Reactor" *Chemical Engineering Science* 49(2B): 5763-5773 (1994)
- [21] Prüsse, U., Hähnlein, M., Daum, J., Vorlop, K.D., "Improving The Catalytic Nitrate Reduction" *Catalysis Today* 55: 79-90 (2000)
- [22] Epron, F., Gauthard, F., Pinéda, C., Barbier, J., "Catalytic Reduction of Nitrate on Pt-Cu/Al₂O₃ Catalysts in Aqueous Solution: Role of The Interaction Between Copper and Platinum in The Reaction" *Journal of Catalysis* 198: 309-318 (2001)
- [23] Gauthard, F., Epron, F., Barbier, J., "Palladium and Platinum-based Catalysts in the Catalytic Reduction of Nitrate in Water: Effect of Copper, Silver and Gold Addition", *Journal of Catalysis* 200: 182-191 (2003)
- [24] Palomeras, A.E., Prato, J.G., Márquez, F., Corma, A., "Denitrification of Natural Water on Supported Pd/Cu Catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental* 41: 3-13 (2003)
- [25] Ranjit, K.T., Varadarajan, T.K., Viswanathan, B., "Photocatalytic Reduction of Nitrite and Nitrate Ions to Ammonia on Ru/TiO₂ Catalysts", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 89: 67-68 (1995)
- [26] Ranjit, K.T., Viswanathan, B., "Photocatalytic reduction of nitrite and nitrate Ions to Ammonia on M/TiO₂ Catalysts", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108: 73-78 (1997)

- [27] Xiang, Y., Zhou, D.L., Rusling, J.F., "Electrochemical Conversion of Nitrate to Ammonia in Water Using Cobalt-DIM as Catalyst", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 424: 1-3 (1997)
- [28] De, D., Englehardt, J.D., Kalu, E.E., "Cyclic Voltametric Studies of Nitrate and Nitrite Ion Reduction at the Surface of Iridium-Modified Carbon Fiber Electrode", *Journal of The Electrochemical Society* 147(1): 4224-4228 (2000)
- [29] Katsounaros, I., Ipsakis, D., Polatides, C., Kyriacou, G., "Efficient Electrochemical Reduction of Nitrate to Nitrogen on Tin Cathode at Very High Potentials", *Electrochimica Acta* 52: 1329-1338 (2006)
- [30] Polatides, C., Kyriacou, G., "Electrochemical Reduction of Nitrate Ion on Various Cathodes-Reaction Kinetics on Bronze Cathode", *Journal of Applied Electrochemistry* 35: 421-427 (2005)
- [31] Katsounaros, I., Kyriacou, G., "Influence of The Concentration and The Nature of The Supporting Electrolyte on The Electrochemical Reduction of Nitrate on Tin Cathode", *Electrochimica Acta* 52: 6412-6420 (2007)
- [32] Katsounaros, I., Kyriacou, G., "Influence of Nitrate Concentration on Its Electrochemical Reduction on Tin Cathode: Identification of Reaction Intermediates", *Electrochimica Acta* 53: 5477-5484 (2008)
- [33] Dortsiou, M., Kyriacou, G., "Electrochemical Reduction of Nitrate on Bismuth Cathode", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 630: 69-74 (2009)
- [34] Lou, Y., Shao, Y., Li, P., Li, Z., Niu, Z., "Electrocatalytic Reduction of NO_3^- in Neutral Solution on An Electrodeposited Film of Amorphous $\text{Pd}_{33}\text{Ni}_{60}\text{P}_7$ Alloy", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 64: 33-38 (2008)
- [35] Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Lei, X., Chen, R., Yang, Y., Sugiura, N., "Simultaneous Reduction of Nitrate and Oxidation of By-products Using Electrochemical Method", *Journal of Hazardous Materials* 171: 724-730 (2009)
- [36] Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Shen, Z., Sugiura, N., "Electrocatalytic Reduction of Nitrate Using Various Anodes and A Cu/Zn Cathode", *Electrochemistry Communication* 11: 1853-1856 (2009)
- [37] Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Shen, Z., Sugiura, N., "Efficient Electrochemical Reduction of Nitrate to Nitrogen Using Ti/IrO₂-Pt Anode and Different Cathodes", *Electrochimica Acta* 54: 4600-4606 (2009)
- [38] Hasnat, M.A., Islam, M.A., Borhanuddin, Chowdhury, M.R.U., Machida, M., "Influence of Rh on Electrocatalytic Reduction of NO_3^- and NO_2^- Over Pt and Pd Films", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 317: 61-67 2010]

- [39] Cattarin, S., "Electrochemical Reduction of Nitrogen Oxyanions in 1 M sodium Hydroxide Solutions at Silver, Copper and CuInSe₂ Electrodes", Journal of Applied Electrochemistry 22: 1077-1081 (1992)
- [40] Chebotareva, N., Nyokong, T., "Metallophthalocyanine Catalysed Electroreduction of Nitrate and Nitrite Ions in Alkaline Media", Journal of Applied Electrochemistry 27: 975-981 (1997)
- [41] Ohmori, T., Deab, M.S., Osawa, M., "Electroreduction of Nitrate Ion to Nitrite and Ammonia on A Gold Electrode in Acidic and Basic Sodium and Cesium Nitrate Solutions", Journal of Electroanalytical Chemistry 470: 46-52 (1999)
- [42] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/alternative-energy-materials/hydrogen-storage-alloys.html> (06.04.2010)
- [43] Lu, C., Lu, S., Qiu, W., Liu, Q., "Electroreduction of Nitrate to Ammonia in Alkaline Solutions Using Hydrogen Storage Alloy Cathodes", Electrochimica Acta 44: 2193-2197 (1999)
- [44] Bouzek, K., Paidar, M., Sadikova, A., Bergmann, H., "Electrochemical Reduction of Nitrate in Weakly Alkaline Solutions", Journal of Applied Electrochemistry 31: 1185-1193 (2001)
- [45] Jayashree, R.S., Kamath, P.V., "Nickel Hydroxide Electrodeposition From Nickel Nitrate Solutions: Mechanistic Studies", Journal of Power Sources 93: 273-278 (2001)
- [46] Casella I.G., Gatta, M., "Electrochemical Reduction of NO₃⁻ and NO₂⁻ on A Composite Copper Thallium Electrode in Alkaline Solutions", Journal of Electroanalytical Chemistry 568: 183-188 (2004)
- [47] Deab, M.S., "Electrochemical Reduction of Nitrate to Ammonia at Modified Gold Electrodes", Electrochimica Acta 49: 1639-1645 (2004)
- [48] Macova, Z., Bouzek, K., "Electrocatalytic Activity of Copper Alloys for NO₃⁻ Reduction in A Weakly Alkaline solution Part 1: Copper-Zinc", Journal of Applied Electrochemistry 35: 1203-1211 (2005)
- [49] Reyter, D., Chamoulaud, G., Belanger, D., Roue, L., "Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Copper Electrodes Prepared by High-Energy Ball Milling", Journal of Electroanalytical Chemistry 596: 13-24 (2006)
- [50] Reyter, D., Belanger, D., Roue, L., "Nitrate Removal By a Paired Electrolysis on Copper and Ti/IrO₂ Coupled Electrodes - Influence of The Anode/Cathode Surface Area Ratio", Water Research 44: 1918-1926 (2010)

- [51] Brylev, O., Sarrazin, M., Ruoé, L., Bélanger, D., "Nitrate and Nitrite Electrochemical Reduction on Rh-Modified Pyrolytic Graphite Electrodes", *Electrochimica Acta* 52: 6237-6247 (2007)
- [52] Durivault, L., Brylev, O., Reyter, D., Sarrazin, M., Bélanger, D., Roué, "Cu-Ni Materials Prepared by Mechanical Milling: Their Properties and Electrochemical Activity Towards Nitrate Reduction in Alkaline Medium", *Journal of Alloys and Compounds* 432: 323-332 (2007)
- [53] Bockris, J.O'M., Kim, J., "Electrochemical Treatment of Low-Level Nuclear Wastes", *Journal of Applied Electrochemistry* 27: 623-634 (1997)
- [54] Katsounaros, I., Dortsiou, M., Kyriacou, G., "Electrochemical Reduction of Nitrate and Nitrite in Stimulated Liquid Nuclear Wastes", *Journal of Hazardous Materials* 171: 323-327 (2009)
- [55] Reyter, D., Bélanger, D., Roué, L., "Elaboration of Cu-Pd Films by Coelectrodeposition: Application to Nitrate Electroreduction", *Journal of Physical Chemistry C* 113: 290-297 (2009)
- [56] Gootzen, J.F.E., Peeters, P.G.J.M., Dukres, J.M.B., Lefferts, L., Visscher, W., Veen, J.A.R., "The Electrochemical Reduction of NO_3^- on Pt, Pd and Pt+Pd Electrodes Activated with Ge", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 434: 171-183 (1997)
- [57] Zanartu, S.U., Yáñez, C., "Electroreduction of Nitrate Ion on Pt,Ir and on 70:30 Pt:Ir Alloy", *Electrochimica Acta* 42(11): 1725-1731 (1997)
- [58] Safanova, T.Y., Petrii, O.A., "Effect of Inorganic Cations on the Electroreduction of Nitrates Anions on Pt/Pt Electrodes in Sulfuric Acid Solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 448: 211-216 (1998)
- [59] Scharifker, B.R., Mostany, J., Serruya A., "Catalytic Reduction of Nitrate During Electrodeposition of Thallium From Tl^{3+} Solution", *Electrochemistry Communication* 2: 448-451 (2000)
- [60] Rodavici, O., Badea, G.E., Badea, T., "Effect of The Halogen Ions on The Cyclic Voltammetry Behaviour of The Nitrate Ion Reduction in Sulphuric Acid Solutions", *Revue Roumaine Chimie* 48(8): 591-596 (2003)
- [61] Nishimura, K., Machida, K., Enyo, M., "On-Line Mass Spectroscopy Applied to Electroreduction of Nitrite and Nitrate Ions at Porous Pt Electrode in Sulphuric Acid Solutions", *Electrochimica Acta* 36(5/6) 877-880 (1991)
- [62] Tada, K., Kawaguchi, T., Shimazu, K., "High Electrochemical Performance of Pd/Sn/Au Electrodes for Nitrate Reduction", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 572: 93-99 (2004)

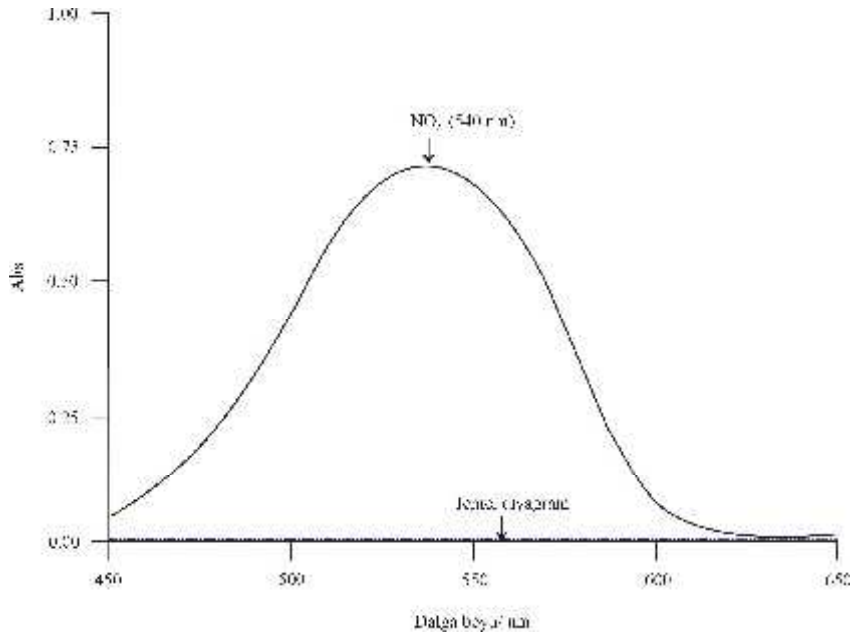
- [63] Hwang, S., Lee, J., Kwak, J., "Nitrate Reduction Catalyzed by Nanocomposite Layer of Ag and Pb on Au(111)", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 579: 143-152 (2005)
- [64] Peel, J.W., Reddy, K.J., Sullivan, B.P., Bowen, J.M., "Electrocatalytic Reduction of Nitrate in Water", *Water Research* 37: 2512-2519 (2003)
- [65] Casella, I.G., Contursi, M., "An Electrochemical and XPS Study of The Electrodeposited Binary Pd-Sn Catalyst: The Electroreduction of Nitrate Ions in Acid Medium", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 588: 147-154 (2006)
- [66] Dima, G.E., Rosca, V., Koper, M.T.M., "Role of Germanium in Promoting The Electrocatalytic Reduction of Nitrate on Platinum: An FTIR and DEMS Study", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 599(2): 167-176 (2007)
- [67] Shimazu, K., Goto, R., Piao, S., Kayama, Y., Nakata, K., Yoshinaga, Y., "Reduction of Nitrate Ion on Tin-Modified Palladium Thin Film Electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 601: 161-168 (2007)
- [68] Piao, S., Kayama, Y., Nakano, Y., Nakata, K., Yoshinaga, Y., Shimazu, K., "Nitrate Reduction on Tin-Modified Rhodium, Ruthenium and Iridium Electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 629: 110-116 (2009)
- [69] <http://bats.bios.edu/methods/chapter10.pdf> (19.04.2010)
- [70] Paixão, T.R.L.C., Cardoso, J.L., Bertott, M., "Determination of Nitrate in Mineral Water and Sausage Samples by Using a Renewable *in situ* Copper Modified Electrode", *Talanta* 71: 186-191 (2007)
- [71] Moorcroft, M.J., Davis, J., Compton, R.G., "Detection and Determination of Nitrate and Nitrite: A Review", *Talanta* 54: 785-803 (2001)
- [72] <https://www.msu.edu/course/lbs/1711/Manual/analysis%20of%20nitrate%20using%20salicylic%20acid.pdf> (19.04.2010)
- [73] Weichselbaum, T.E., Hagerty, J.C., Mark, H.B., "A Reaction Rate Method for Ammonia and Blood Urea Nitrogen Utilizing a Pentacyanonitrosylferrate Catalyzed Berthelot Reaction", *Analytical Chemistry* 41(6): 848-850 (1960)
- [74] Nollet, L.M.L "Water Analysis Second Edition" CRC Press Taylor&Francis Group, New York, 236. s., (2007)
- [75] Solomons, T.W.G., "Organic Chemistry, Third Edition". JohnWiley&Sons New York, 725-726 (1984)
- [76] Watt, G.W., Chrisp, J.D., "Spectrophotometric Method for Determination of Hydrazine", *Analytical Chemistry* 24(12): 2006-2008 (1952)

- [77] Bockris, J.O.M., Reddy, A.K.N., Aldeco, M.G., "Modern Electrochemistry Volume 2A, Second Edition", Kluwer Academic Publisher, New York, 1187 s., (2002)
- [78] Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering, Third Edition", JohnWiley&Sons, New York, 98. s., (1999)
- [79] Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering, Third Edition", JohnWiley&Sons, New York, 53. s., (1999)
- [80] Sarıkaya, Y., "Fizikokimya, Genişletilmiş 2. Baskı ", Gazi Kitabevi, Ankara, 721. s., (1997)
- [81] House, J.E., "Principles of Chemical Kinetics Second Edition", Elsevier, Burlington USA, 47. s., (2007)
- [82] White, R.E., Vayenas, C.G., Aldeco, M.E.G., "Modern Aspects of Electrochemistry No.45", Springer, New York, 99. s., (2009)
- [83] http://en.wikipedia.org/wiki/Fick%27s_laws_of_diffusion (18.03.2010)
- [84] Reyter, D., Bèlanger, D., Rouè, L., "Study of The Electroreduction of Nitrate On Copper in Alkaline Solution", *Electrochimica Acta*, 53: 5977-5984 (2008)
- [85] Massai, H., Loura, B.B., Ketcha, M.J., Chtaini, A., "Study of Electrocatalytical Reduction of Nitrate On Copper Electrode", *Portugaliae Electrochimica Acta*, 27(6): 691-698 (2009)
- [86] Aouina, N., Cachet, H., Chouvy, C.D., Tran, T.H.M., "Insight Into The Reduction of Nitrate Ions At A Copper Electrode, in Neutral Solution, After Determination of Their Diffusion Coefficient by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Electrochimica Acta*, 55: 7341-7345 (2010)
- [87] Laviron, E., "General Expression of The Linear Potential Sweep Voltamogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101: 19-28 (1979)
- [88] Li, X., Wang, Y., Sun, X., Zhan, T., Sun, W., "Direct Electrochemistry of Hemoglobin Entrapped in Dextran Film on Carbon Ionic Liquid Electrode", *Journal of Chemical Science* 122(2): 271–278 (2010)
- [89] Hasnat, M.A., Karim, M.R., Machida, M., "Electrocatalytic Ammonia Synthesis: Role of Cathode Materials and Reactor Configuration", *Catalysis Communications*, 10: 1975-1979 (2009)

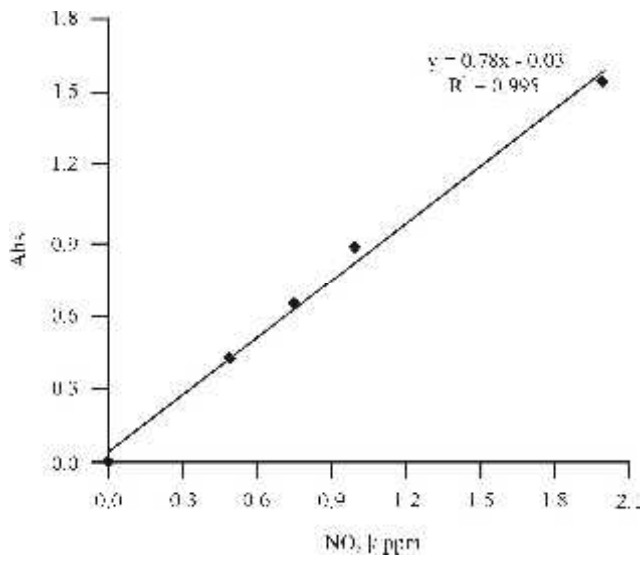
EKLER

Analitik çalışmalara ilişkin UV-Vis spektrumları ve kalibrasyon eğrileri.

Ek 1.

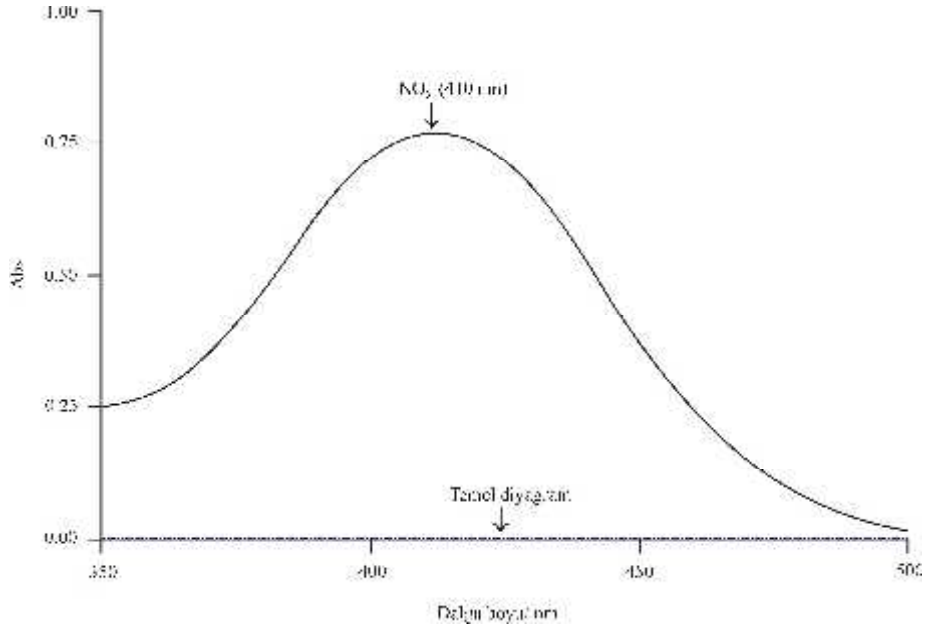


NO_2^- iyonunun UV-Vis spektrumu

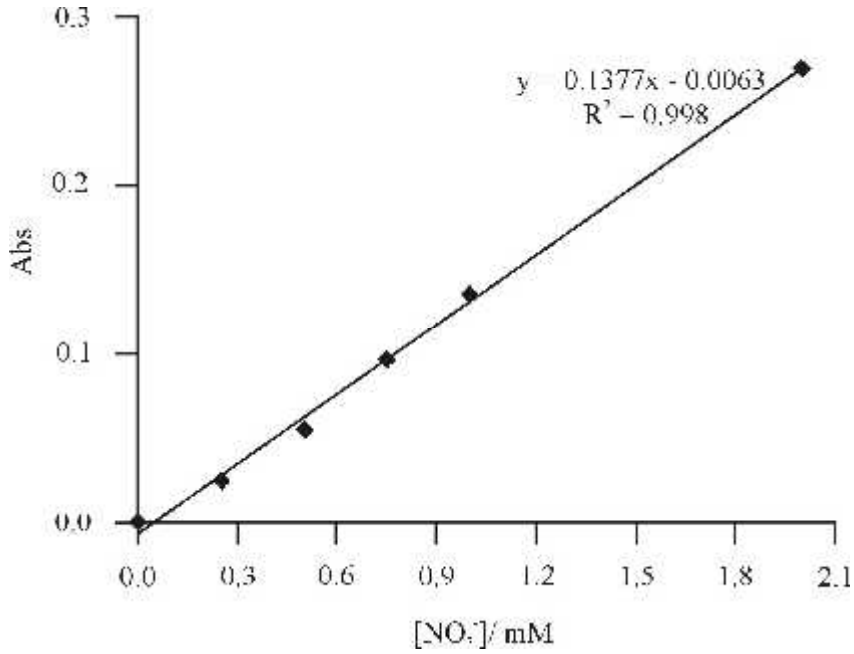


NO_2^- iyonunun kalibrasyon eğrisi

Ek 2.

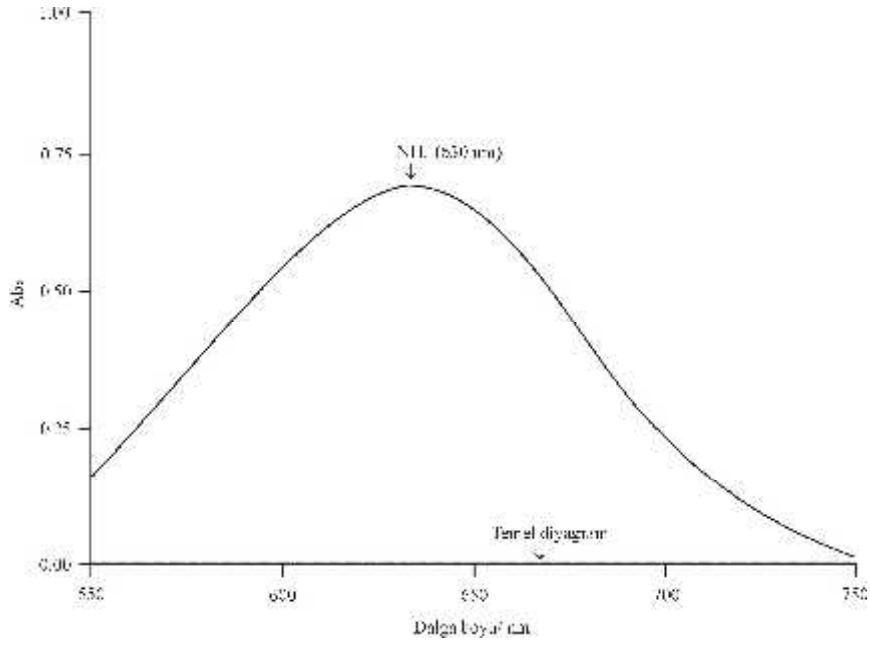


NO₃⁻ nin UV-Vis spektrumu

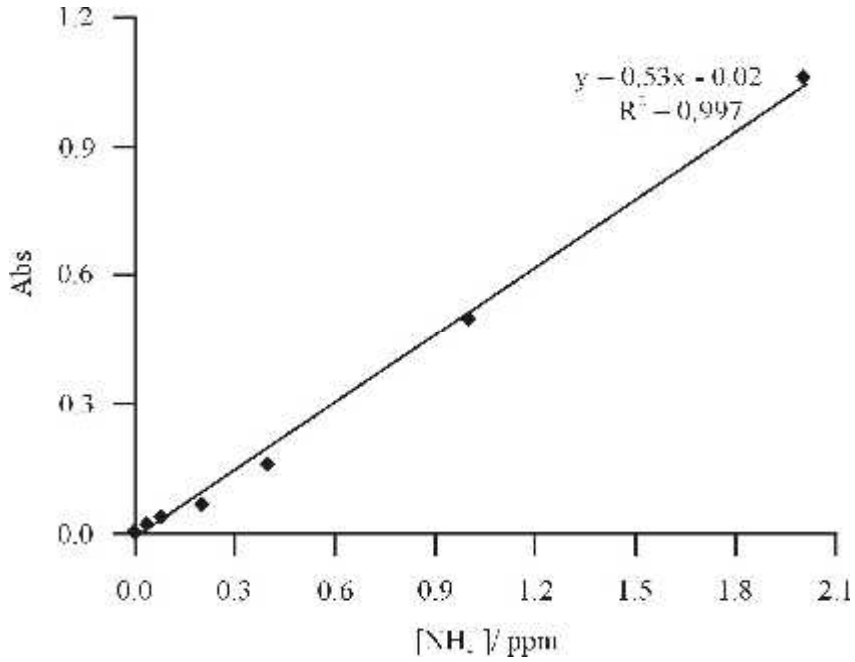


NO₃⁻ nin kalibrasyon eğrisi

Ek 3.



NH_4^+ iyonunun UV-Vis spektrumu



NH_4^+ iyonunun kalibrasyon eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ersan TURUNÇ

Doğum Tarihi: 15/02/1974

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Antakya Lisesi		1989-1992
Lisans	Kimya	Çukurova Üniversitesi	1993-1999
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2000-2002

Görevler

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Araştırma Görevlisi	Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2001-

A) Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlananlar

- Ersan Turunç**, Fatma Aydın, "Hexamethylenetetraamonium Fluorochromate: A New Reagent For Oxidation of Organic Substrates", Organic Preparations and Procedures International 36(4), 363-366, 2004
- Fatma Aydın and **Ersan Turunç**, "The Use of Pyridinium Fluorochromate (PFC) Supported on Trisyl Silica Gel For Oxidation Reactions", Journal of Serbian Chemical Society Vol 72 (2), 129-132, 2007

B) Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

- Turunç E.**, Balun D., Dündar D., Cengiz K., Aydın R., Köleli F., "Electrochemical reduction of nitrate on Cu-granules in a fixed-bed reactor", II.

International Aegean Physical Chemistry Days, 54, 7-10, Ekim, Ayvalık/Balıkesir, 2004

2. Dündar D., Cengiz K., **Turunç E.**, Balun D., Aydın R., Röpke T., Köleli F., "Indole/Aniline copolymers and SEESR spectroscopic investigations", II. International Aegean Physical Chemistry Days, 53, 7-10, Ekim, Ayvalık/Balıkesir, 2004

3. Köleli F., Röpke T., Dündar D., Balun D., **Turunç E.**, Cengiz K., Aydın R., "Electrochemical fixation of nitrogen to ammonia", II. International Aegean Physical Chemistry Days, 20, 7-10 Ekim, Ayvalık/Balıkesir 2004

4. Aydın R., Dündar D., Balun D., **Turunç E.**, Cengiz K., Erdoğan E., Köleli F., "The hydrogen evolution reaction on polyaniline and polypyrrole electrodes", II. International Aegean Physical Chemistry Days, 71, 7-10 Ekim, Ayvalık/Balıkesir, 2004

5. **Turunç, E.**, Aydın, F. "Hexamethylene tetrammonium fluorochromate (VI) $C_6H_{12}N_4H[CrO_3F]$ (HMTFC): a new reagent for oxidation of organic compounds", MKU International Organic Chemistry Meeting, Hatay/Turkey, 25-28 March 2002

C) Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

1. **Turunç, E.**, Köleli, F., "Nitratın Polianilin Kaplı Bakır (Cu-PAn) Elektrotlar Üzerinde Elektrokimyasal İndirgenmesi"

XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007 Malatya

2. Köleli F., **Turunç E.**, "Electroreduction of nitrate to ammonia on copper granules in a fixed-bed reactor" 7. Elektrokimya Günleri, 28-30 Haziran 2006 Hacettepe Üniversitesi/Ankara

3. **E. Turunç**, F. Köleli, "Nitratın sabit ve akışkan yataklı reaktörde elektrokimyasal indirgenmesi" 6. Elektrokimya Günleri, Anadolu Üniversitesi/Eskişehir 2005

4. Turunç E., Aydın F., "TriSyl Destek Materyali Üzerinde Piridinyumfluorokromatin (PFC) Oksidatif Etkisi" XVI. Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül 2002 Konya

D) Projeler

1. "Karbondiyoksit ve Azotun Yüksek Basıncıta Elektrokatalitik İndirgenmesi" (104T353) TÜBİTAK