
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans Tezi

“Klor-Alkali Elektrolizde Gaz Difüzyon Elektrotların
Karakterizasyonu için Galvanostatik Akım Kesme
Ölçümleri’ ’

Hazırlayan:

Ahmet Eymen Akşener

Danışman: Prof. Dr.Sabriye Pişkin

Examiner: Prof. Dr. Ing. Jakob Jörissen

Co-Examiner: Prof. Dr. David W. Agar

Supervisor: Dipl.-Chem. Jens W. Kuhlmann

Dortmund, 6th of August 2007

İÇİNDEKİLER

1 Giriş	5
2 Klor-Alkali Elektroliz Teorisi.....	8
2.1. Klor.....	11
2.1.2. Kostik Soda.....	13
2.2. Proseslerin Türleri.....	14
2.2.1. Diafram Prosesi.....	14
2.2.2. Cıva Prosesi.....	15
2.2.3. Membran Prosesi.....	16
2.3 Oksijen Tüketen Gaz Difüzyon Elektrotlu Membran Prosesi.....	18
2.4 Gaz Difüzyon Elektrotu	21
2.4.1 Gaz Difüzyon Elektrodunun Fonksiyonelliği	21
2.4.2 Gaz Difüzyon Elektrodunun Yapısı.....	22
3. Elektrot Potansiyellerinin Analizi.....	26
3.1. Hücre Gerilimi.....	27
3.1.1. Tersinir Hücre Potansiyeli.....	29
3.1.2. Aşırı Potansiyeller.....	30
3.1.2.1. Aktivasyon Aşırı Potansiyeli.....	31
3.1.2.2. Konsantrasyon Aşırı Potansiyeli.....	33
3.1.2.2.1. Taşınım Yüzey Modeli Yaklaşımı.....	35
3.1.2.3 Ohmik Direnç (İR Düşüşü).....	37
3.2 Hücre Potansiyeli Analiz Yöntemleri.....	39
3.2.1 Akım Kesme Yönteminin Uygulanması.....	39
4. Akım Kesimi Ölçümü Karakterizasyonu.....	42
4.1 Deneye Yönelik Olarak Konunun Bilimsel ve Teknik Kısmı.....	42
4.2 Deneysel Hücrenin Tanımlanması.....	47
5 Sonuçlar ve Tartışma.....	55
5.1 Deneyin Değerlendirilmesi.....	55
5.2 Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri.....	64
5.3 Tafel Denkliği.....	66
5.4 Farklı Oranlardaki Gaz Karışımlarının Etkileri.....	70
6 Sonuç.....	73
7 Kaynaklar.....	77

Preface

I would like to express my gratitude to the University of Dortmund, Bio- and Chemical Engineering Department, Technical Chemistry A, for the provision of all possible means in order to be able to perform my assignment, to the company BAYER for placing at my disposal the gas-diffusion electrode used in my experiments, furthermore, I would like to thank particularly to Prof. Dr. Ing.. Jakob Jörissen for the technical support and scientific guidance during the implementation of my experiments.

Özet

Klor-alkali elektrolizi, kimya endüstrisinde en dikkate değer proseslerden biridir; diğer inorganik kimya prosesleriyle kıyaslandığında, en fazla üretim uygulaması içeren daldır. Klor ve kostik soda için elektrokimyasal üretim prosesleri 19. yy.' dan beri bilinmektedir. Zamanla prosesteki yeni gelişmeler ve ilerlemelerle başarılı bir şekilde enerji tüketimi azaltılabildi; buna rağmen klor-alkali endüstrisi tüm dünyada en fazla elektrik tüketen proseslerden biridir. Oksijen tüketen gaz difüzyonu elektrotunun katod olarak kullanımı uygulamasıyla, enerji tüketimi teorik olarak 30% azaltılabilir.

Gaz difüzyon elektrotlarının (GDE) kullanımına bağlı olarak 30% enerji tasarrufu sağlanabilirse; bu aynı zamanda açığa çıkan CO₂ gaz emisyonunun da tabiatta azaltılabileceği anlamına gelir.

Bu ayrıntılı çalışmada temel, deneysel olarak elde edilen galvanostatik akım kesme ölçümlerine dayanır. Gaz difüzyon elektrotunun çalışma sistemleri incelenmiş ve elektrotların gelişimine katkı sağlamak amaçlanmıştır.

Bölüm 2 klor-alkali elektrolizinin teorisini içermekte; dünyadaki klor ve kostik soda üretimi ve günümüzde bu üretim prosesinin uygulaması ve detayları hakkında bilgi vermektedir.

Bölüm 3 hücre voltajı ve katkısını içermektedir; bölümün ikinci kısmında ise hem elektrokimyasal hücre hem de yakıt pilinde galvanostatik akım kesme tekniği incelenmiştir.

Akım kesme ölçülmesinin karakterizasyonu başlığı altındaki bölüm 4'te, deneylerde kullanılan yöntemin uygulaması ve deney düzeneği hakkında bilgi verilmektedir.

Bölüm 5 ise deneyin değerlendirilmesi ve deneysel yolla elde edilen sonuçların yorumlanması üzerinedir; akım kesme yöntemi yardımıyla, GDE çeşitlemeleri hakkında bir açıklama sunmaktadır.

Bölüm 6 sonuçlar hakkında genel bir değerlendirme sunmakta ve gelecekte yapılacak çalışmalarda, üzerinde durulması gereken hususlara açıklık getirmektedir.

Burada sunulan çalışma, endüstriden ortakların da katılımıyla geniş bir işbirliği içinde gerçekleştirilmiştir. Bazı değerli hususlara, elde edilen sonuçlara, GDE'lerin yapısal planları ve değişimlerine, bu yüksek lisans tezinde projenin gizliliği nedeniyle girilmemiştir.

1 Giriş

Sodyum hidroksit sodyum karbonat gibi alkali tuzlar, ağartıcı tozlar gibi klor ya da benzeri oksitleyici üreten prosesler klor-alkali prosesleri olarak adlandırılır.

Sodyum klorürün sulu çözeltisinin elektrolizi klor ve sodyum hidroksit üretir:



Günümüzde dünya klor üretiminin %95'i klor-alkali elektrolizi ile sağlanır. Yüksek enerji tüketimi, çevreye dostu olmayan diyaframlar ve civa prosesleri nedeniyle, endüstriyel tesisler membran hücre prosesleriyle yer değiştirmektedir. Membran hücrede, anot ve katot katyonik iyon geçirgenli membran bölme ile ayrılır. Konsantre edilmiş tuz çözeltisi anot bölmesine beslenir; düşük konsantrasyonlu sodyum hidroksit çözeltisi ise katot bölmesine beslenir. Hücreden DC akımı geçirilirken NaCl bileşenlerine ayrışır. Membran Na^+ iyonlarının hücrede katot bölmesine geçmesine izin verir ve böylece sodyum hidroksit oluşur. Klorür iyonları anotta oksitlenerek klor gazı oluşturur. Hidrojen gazı ve hidroksil iyonları katot bölmesinde oluşur.

Klor-alkali elektrolizi, alüminyum üretiminden sonra ikinci en büyük elektrik tüketen prosestir. Bu nedenle enerjiyi en aza indirmek ve prosesin verimliliğini arttırmak önemlidir. Hücredeki potansiyeli artımı ile enerji tüketimi artar. Hücre potansiyel-akım eğrisi (U-I eğrisi), hücre potansiyelindeki artıma neden olan böylece de prosesin maliyetini arttıran hücre potansiyelinin unsurları hakkında hiçbir bilgi vermez.

Hücre potansiyelinin unsurlarını incelemek için, deneysel hücreye Luggin kılcal boruları yerleştirildi. Katodik potansiyel kısmı üzerinde çalışıldı. Katot bölmesi potansiyeli ve hücre potansiyelindeki direnç kayıplarını ortadan kaldırmak için, yeni bir akım kesme tekniği kullanıldı.

Akım kesilmesinden sonra ayrışma eğrilerindeki zamana bağlı değişimi elde edebilmek için, dijital kart kullanıldı. Bu kartlardan elde edilen veriler, farklı kısım potansiyelleri için incelendi. Katot potansiyeli için Tafel eşitliği kullanılarak, akım yoğunluğu değişimi ve katodik yük transfer katsayısı değerleri elde edildi. Ulaştığımız değişken akım yoğunluğu değerleri, hücrede kullanılan anodun yapısal olarak düşük fazla potansiyeli olduğunu gösterdi.

Azalan tuz çözeltisi konsantrasyonu ve anot ile katot arasındaki boşluk da hücre potansiyelinin unsurlarına olan etkilerini incelemek için değiştirildi.

Bu çalışmada şimdiye kadar klor ve sodyum hidroksit üretmek için kullanılan membran-elektroliz prosesi, gaz difüzyon elektrotları ile yer değiştirmiştir; böylece yaklaşık %30 enerji tasarrufu sağlanmış ve bu da açığa çıkan CO₂ miktarını düşürmüştür. Çalışmamızda amaç gaz difüzyon elektrodu (GDE) geliştirmek ve elektrot çalışması için en uygun hücre tasarımını açığa çıkarmaktır.

Bu çalışmanın amacı gerçek koşullarda çalışan büyük elektroliz hücreleri içinde yer alacak gaz difüzyon elektrotlarında (GDE) kullanılacak, uygulanabilir olduğu kadar, hızlı, güvenilir ve istikrarlı da olan bir ölçüm yöntemi geliştirmektir. Bu nedenle GDE'leri optimizasyonu için gerekli veri toplanmalıdır. Kullanılan ölçüm yöntemi, GDE özellikleri işlem sırasında kötüye gidiyorsa, buna karşı uygun tedbirler alınabilmesine yardımcı olacak şekilde belirlenmelidir. Bu çalışma için, kanıtlanmış bir yöntem olan galvanostatik akım kesme ölçümleri, bilhassa uygulamalar sırasında daha yüksek akım elde edilmesini sağlamıştır. Özel gereksinimlere ve sonuçların yorumları ışığında geliştirilerek, yöntemsel olarak ayarlanmalıdır.

Bu çalışmada, GDE ve hücre yapısı etkileşiminin önemli olduğu, daha büyük hücrelerdeki ölçüm teknolojisinin iyileştirilmesi için, kullanılan tekniğin geliştirilmesi planlandı. Yeni elektroliz prosesi ile amaçlanan enerji ekonomisine ulaşabilmek için; elektrot potansiyeli vasıtasıyla belirlenecek depolarize edilmiş oksijen katod GDE'lerinin çalışmasının en uygun şekilde ayarlanması önemlidir. Bu tip ölçüm türleri için, yüksek elektrik hücre akımlarına sahip olan, yeterli büyüklük ebatlarındaki hücrelerin kullanımı, çok küçük test hücrelerindeki aldanmalı sonuçları elemek için önemlidir.

GDE kalitesi için kayda değer ölçüt, elektrodun potansiyelidir, bu potansiyel termodinamikten hesap yoluyla gelen kısım, aşırı potansiyelden gelen kısmın bileşimidir. Çalışmada elektrot ve proses gelişiminindeki amaç, aşırı potansiyeli mümkün olduğunca düşük tutmaktır ve de GDE'lerin çalışma sürelerini mümkün olduğunca uzun tutarken, aşırı potansiyel yükselmesini engellemektir. Aşırı potansiyel ısı ile gelişen enerji kullanımına bağlı olarak artabilir.

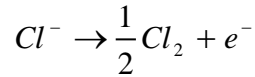
GDE yapısının başarılı bir şekilde optimizasyonu, uzun vadeli istikrarı ve hücrenin oluşturulması, ayrı bölümlerin aşırı potansiyellerinin önceden bilinmesini gerektirir; böylece yerinde GDE karakteristiği ve yapı detayları amaca uygun olarak geliştirilebilir.

2 Klor-Alkali Elektroliz Teorisi

Elektrokimyasal proseslerde farklı inorganik maddeler üretilir. Buna tipik örnek klor-alkali prosesinde üretilen klor ve kostik sodadır.

Klor-alkali endüstrisinin ürünleri: klor, kostik soda, hipoklorit, klorat, perklorat; kimyasal endüstri için çok yüksek öneme sahiptir. Bir ülkenin klor üretim miktarı o ülkenin endüstriyel olarak kalkınmışlığının bir sembolü olarak dahi görülebilir. Alüminyum üretim prosesinden sonra klor-alkali elektroliz prosesi elektrik tüketiminde ikinci sıradadır [1].

Endüstriyel klor-alkali elektrolizinde elektrolit genel olarak sulu sodyum klorür çözeltisidir; çok daha az olmak üzere de potasyum klorür çözeltisidir. Her iki durumda da birincil anot tepkimesi klorürün oksidasyonudur.



Ancak bu tepkimeye diğer tepkimeler eşlik edebilir ya da ardından başka tepkimeler gelebilir.

Katotta farklı tepkimeler yer alabilir: ürünler operasyon koşullarına bağlıdır. Klor-alkali elektrolizi hem ekonomik önemi, ilginç tepkime teknolojisi nedeniyle hakkında yapılan detaylı araştırmaları haklı çıkartır. Tek bir hammadde ve tek bir anot tepkimesinden birçok ürünün çıkartılabileceğini gösteren harika bir örnektir.. Ekipmanın tasarımına ve tepkimenin koşullarına göre ikincil tepkimeler önlenir, istenir ya da kontrol edilir.

Boyutsal olarak stabil anotlar, klorür elektrolizlerinde bilinen grafit anotlar yerine geçen rutenyum oksit titantum oksittir [2]. Son 30 yıl içerisinde bu değişim söz konusu proseslerde bu noktaya gelmemize katkı sağlamıştır.

Kostik sodanın çözeltideki üretimi 18. yy'da biliniyordu ancak kostik soda endüstriyel tüketim için bu şekilde 1890'a kadar üretilmedi. Birinci dünya savaşından kısa bir süre önce satılan kostik sodanın klor elektroliz prosesinde bir ikinci ürün olarak eldesi, neredeyse soda külünden kireç kalsinasyonu ile eldesine göre ihmal edilecek noktadaydı. Buna karşın 1940'larda elektrolitik kostik, kireç-soda kostiğini geçmeye başladı ve 1962 ve sonrasında eski yöntem neredeyse kayboldu [3].

Klorün endüstriyel olarak kullanılmasına yönelik olarak ilk patent 1799 yılında alınmıştır (keşfinden 25 yıl sonra) ve bu ağartma içindi. Klor Deacon prosesi ile hidroklorik asitten tatmin edici bir dengesi olmadan yapılırdı. Yüksek kapasiteli doğru akımlı elektrik üreticinin 19. yy'ın osnuna doğru yapılmasıyla kalsinizasyon prosesi geçersiz oldu, 20. yy'ın ortalarında dünya klorunun %99'undan fazlası elektrolitik prosesle üretiliyordu.

Klor-alkali elektrolitik prosesi için ana teknoloji civa, diafram ve ana olarak sodyum klorür kullanan çok düşük bir yüzdeyle de potasyum klorür kullanan membran hücre elektrolizi teknolojileridir. [4]

Diafram hücre prosesi ve civa hücre prosesi 1800'lerin sonlarında tanıtılmışlardı. Membran hücre prosesi çok daha yakında olmak üzere 1970'de geliştirildi.; ancak civa hücresinin önemi 1972'de civanın çevreye etkisinin dikkate alınması nedeniyle azaldı, özellikle Japonya'daki geniş çaptaki civa zehirlenmeleri civa hücresi prosesinden kaynaklanmıyor olmasına rağmen, ülkede yasal olarak yasaklanmasına neden oldu. [1]

Diafram prosesi anot ve katot bölmelerini ayırmak için diyafram kullanır, bu prosesin ana avantajı safsızlığı olan konsantre tuzlu çözeltide gerçekleşiyor olmasıdır. Etkin katyon değiştirici membranların gelişimi diafram prosesinin önemini azaltmıştır. Membran hücreleri daha konsantre tuzlu çözelti ile çalışır ve daha saf daha konsantre ürün üretimi gerçekleştirir (50 ppm NaCL içeren %33 NaOH). Böyle bir proses 1 ton %50' lik kostik soda üretimi için, 715 kilo suyun buharlaşmasını gerektirir. Bu harika bir tasarruftur ve klor-alkali elektrolizi için tercih edilen bir teknolojidir. Bu proseslerin hepsi anotda üretilen klorun kostik sodadan ayrılmasını ve de katotda doğrudan ya da dolaylı olarak hidrojen üretimini içerir.

Klor-alkali prosesinin coğrafi dağılımı farklılık gösterir (klorun üretim kapasitesi):

- Batı avrupa civa hücre prosesinin hakimiyeti (Haziran 2000): %55
- A.B.D. diyafram hücresi prosesi hakimiyeti: %75
- Japonya membran hücresi prosesinin hakimiyeti: >%90

Batı Avrupadaki klor üretimi kapasitesi, %22 diyafram, %20 membran %3 diğer proseslerdir (Haziran 2000).

Klor üretimi 1940'lardan beri plastiklerin, özellikle de PVC ve poliüretanların yüksek gereksinimi nedeniyle anormal bir şekilde artmıştır. Kloraromatikleri, propilen oksit (klorohidrin prosesi), klorlandırılmış hidrokarbonlar içeren çözücüler ve inorganik klor bileşikleride 1940'lardan sonra klor kullanımının artmasında önemli etkenlerdir. Bir ülkenin klor üretimi, o ülkenin kimyasal endüstrisinin gelişmişliğinin bir işaretidir. [5]

Klorun küresel üretim kapasitesi 1995'te 44 milyon tondur, bu kapasitenin %24'ünü AB'ye aittir. Haziran 2000'de batı avrupadaki klor üretim kapasitesi 11.3 milyon tondur. Dünyanın klor alkali kapasitesinin %65'i Kuzey Amerika, Batı Avrupa ve Japonya bölgelerindedir. 1990'ların başındaki düşüşten sonra batı avrupadaki üretim şu anda yıllık 9 milyon ton civarındadır (1999'da 9.2 milyon ton).

Klor-alkali elektroliz yöntemi yoluyla klor ve kostik sodanın elektrolitik yolla üretimi için 3 ana teknoloji vardır. Bu yöntemler katotda açığa çıkan reaksiyonların doğasına dayanır, diafram hücre proseslerini, civa hücre proseslerini ve de membran proseslerini içerirler. Her proses kloru anotta üretip, kostik soda ve katotda açığa çıkan hidrojenden ayrı tutmak için farklı bir metodu temsil eder.

3 proses arasından civa prosesi en fazla elektrik tüketendir; ancak kostik soda çözeltilisinkonsantre etmek için buhar kullanılmaz. Ancak büyük miktarlarda civa kullanımı çevreyi zehirlenmesini önlemek için ölçülü tutulur. Diyafram hücre prosesinde daha ucuz bir karışık tuz çözeltisi kullanılır ancak kostik sodayı derişiklendirmek için buharlaştırma gerkelidir. Öyle olmasına rağmen meydana gelen ağırlıkça %50'lik sodyum hidroksit çözeltisi ağırlıkça %1'lik NaCl içerir. Buharlaştırma ve kristalizasyon sodyum klorürü uzaklaştırmak için önüne geçilemez ve pahalı bir sistemdir ki bu da sistemin ekonomikliğini düşürür.

1975'ten beri membran hücre prosesi diğerlerine göre üstün gelecek şekilde geliştirilmektedir. Diğer eski iki prosese kıyasla çevresel avantajları vardır ve son yıllardaki ekonomik açıdan en avantajlı proses olmuştur. Bu avantajlara rağmen teknolojinin membran hücrelerine değişimi Batı Avrupa'da yavaştır; çünkü bir çok var olan klor tesisleri 1970'lerde 40-60 senelik hayat ömürleriyle kurulmuştur kurulmuştur ve de yeni üretim kapasiteleri için ihtiyaç yoktur ya dateknolojinin değiştirilmesi yönünde hükümetten gelen bir itici kuvvet de yoktur.

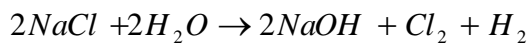
Sodyum klorür çözeltisinin elektrolizindeki temel prensip aşağıdaki gibidir:

Anotda klorür iyonları oksitlenir ve klor (Cl_2) oluşur. Katotta: civa prosesinde sodyum/civa karışımı oluşturulur ve karışımdaki sodyum ve yüzeydeki su ile tepkimesi sonucu hidrojen (H_2) ve hidroksil (OH^-) iyonları oluşur.

Membran ve diafram hücrelerinde su hidrojen (H_2) ve katotda hidroksil (OH^-) iyonları oluşturmak için ayrıştır

The general reaction occurring in the electrolysis of brine is:

Elektrolizde tuzun genel olarak tepkimesi aşağıdaki gibi olur:



Tuzun elektrolizi için Yukarıda bahsedilen proseslerden herbiri kendine özgü olarak farklı karakteristiğe sahiptir.

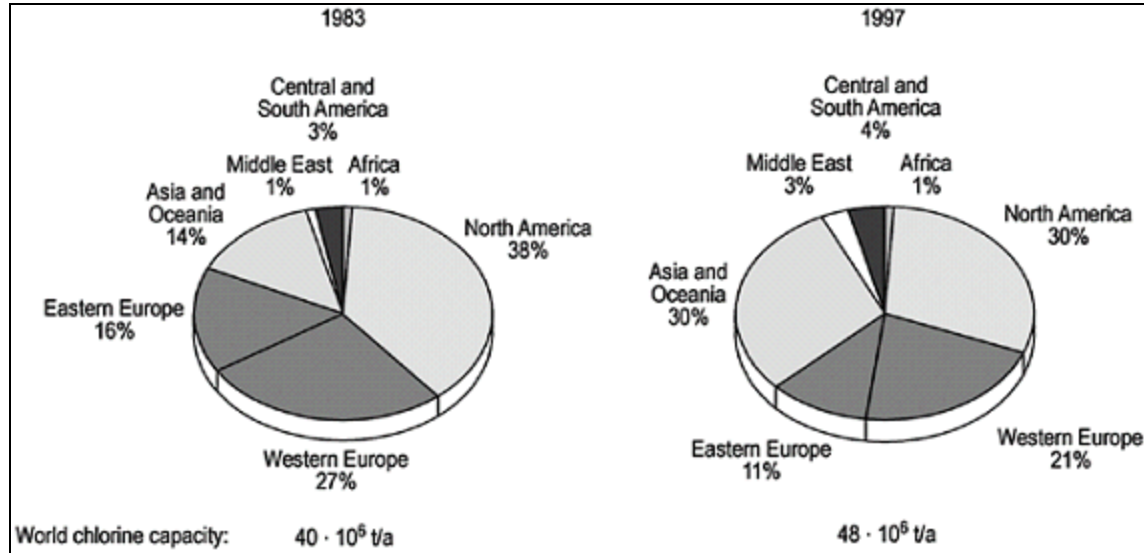
Klor-alkali elektrolizinin ana ürünleri klor ve kostik sodadır; diğerleri arasında hipoklorit, klorat, perkloratve hidrojenidir. Ancak bunlar endüstride geniş uygulama alanları bulunan kostik soda ve klora kıyasla daha az önemlidir.

2.1. Klor

C. W. Scheele klor gazının mangan dioksitten hidroklorik asitle tepkimesi sonucu oluştuğunu 1774 yılında buldu ancak gazı bir element olarak tespit etmedi. Klorun kabul edilen kaşifi H. Davy'dir; gazı yeşilimsi sarı manasına gelen chloros olarak isimlendirdi [7]. Klor aynı zamanda Deacon prosesiyle de üretildi; bu teknik bir geçiş metal oksidini katalizör olarak kullanarak hidrojen klorürden klor üretimini içerir ancak hidrojen klorürün tamamlanamayan dönüşümü nedeniyle yüksek verimle sonlanamaz; buna karşın klor-alkali prosesi daha iyi verim verir; bu nedenle daha iyi bir alternatif sunar ve daha rövaçta bir teknolojidir.

Klor kimyasal tekstil tarım ve kağıt endüstrisinde son ürünlerin üretimi için en önemli hammaddelerden biridir. Klor ilk olarak 1800'lerde tekstil ve kapıt için apartıcı ajanlar olarak, temizlik ve dezenfeksiyon için kullanıldı. Daha sonrada kullanışlı bir kimyasal ajan olarak lanse edildi, üretim ilk başlarda düşük olsa da sentetik organik kimya için hammadde olarak

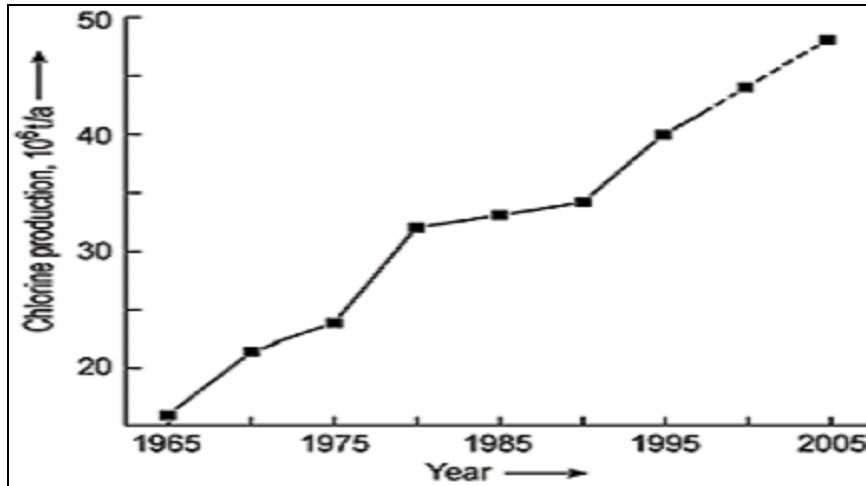
önemi keşfedildiğinde 1900'lerde arttı. 1940'larda plastik endüstrisinde PVC poliüretan ve diğer kimyasallar nedeniyle oluşan talepten dolayı klor üretimi dünyada farkedilir şekilde arttı.



Şekil 2.1: Ekonomik alanlarda klor gazı üretim kapasitesinin grafik gösterimi (1983 ve 1997) [7]

Batı avrupa doğu avrupa ve afrikadaki klor kapasitelerinin 1983 ile 1997 yılları arasındaki kıyası. Kuzeyamerikadaki kanadada amerikanın büyümesinden dolayı düşük kapasite kayıtl edilirken, bu değer orta doğuda yükselmiştir. Asya ve okyanusya da ve kısmen de çinde üretim 3 katına çıkar. 1997 ile 2005 arasındaki büyümede payın %35 i kuzey amerikanın %40'ı asyanın %15'i de orta doğunundur [8]. Çinin yıllık üretimi 2000'den beri $5.5 \cdot 10^6$ t' a yükselerek çini bu konuda amerikadan sonra ikinci yapar. Şekil 2.1 klor kapasitesinin ekonomik bölgelere göre büyüme kapasitesini vermektedir, şekil 2.2 ise dünyada 1965-2005 arasındaki klor üretimini evrmektedir.

Klorun önemi kimyasal endüstride bir ara ajan olması fazla vurgulanamaz, kullanımı uygulanış şekillleri ve küreselolarak üretimi zamanla artacaktır.

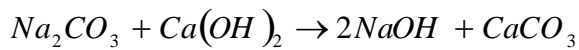


Şekil 2.2: Dünyadaki klor gazı üretimi [7]

2.1.2. Kostik Soda

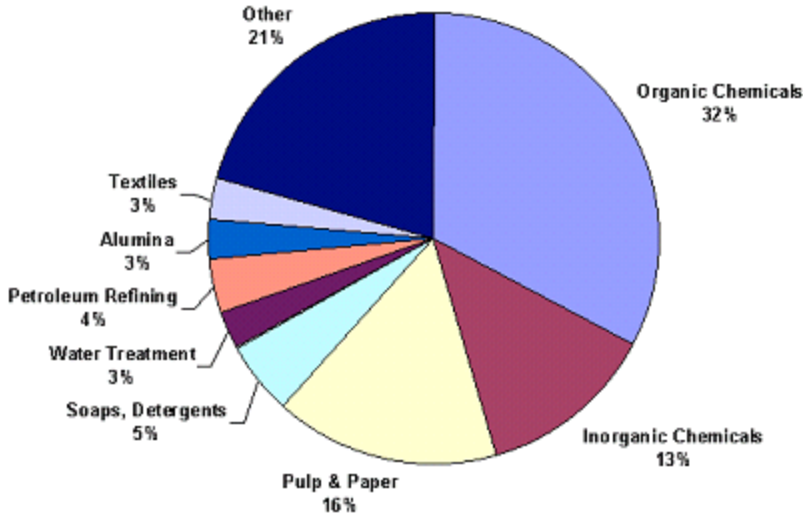
Kostik soda veya sodyum hidroksit insan yapımı en eski kimyasallardan biridir, kökleri mısır ve hidistanda sodyum karbonatın kalsine edilmiş kireç taşıyla tepkimesi ile 2000 sene öncesine dayanır

Kostik soda orjinla olarak LeBlanch sodasını (kül) kireç ile batch tipi kalsinizasyonu ile yapılır.



Kalsiyum karbonatın kostik sodada hemen hemen hiç çözünmemesi esasına dayanır. Kostik soda tuzların elektrolizinden bir yan ürün olarak üretilir ve kimya endüstrisinde inorganik organik kağıt tekstil ve alüminyum alanlarında geniş uygulama alanları bulur

Genel olarak elektroliz tesisleri %50'lik NaOH çözeltisi üretir. %100 katı NaOH çözeltinin suyunun 0.5 ila 1.5 % ağırlıkça uçurulmasına kadar buharlaştırılmasıyla elde edilir. Önemli miktarlar elektrokaplama petrol sanayii ve doğal gaz endüstrilerinde kullanılır. Dünya da toplam NaOH üretimi 1995' te $40.96 \cdot 10^6$ t/a dır, en fazl miktar bu sene ABD'de üretilmiştir. Birlikte üretilen klor ise artan talebe dayalı olarak yaklaşık ya da daha fazla miktarda üretilmiştir. Elektrolitik NaOH açığı ileriki birkaç yıl beklenmemektedir.



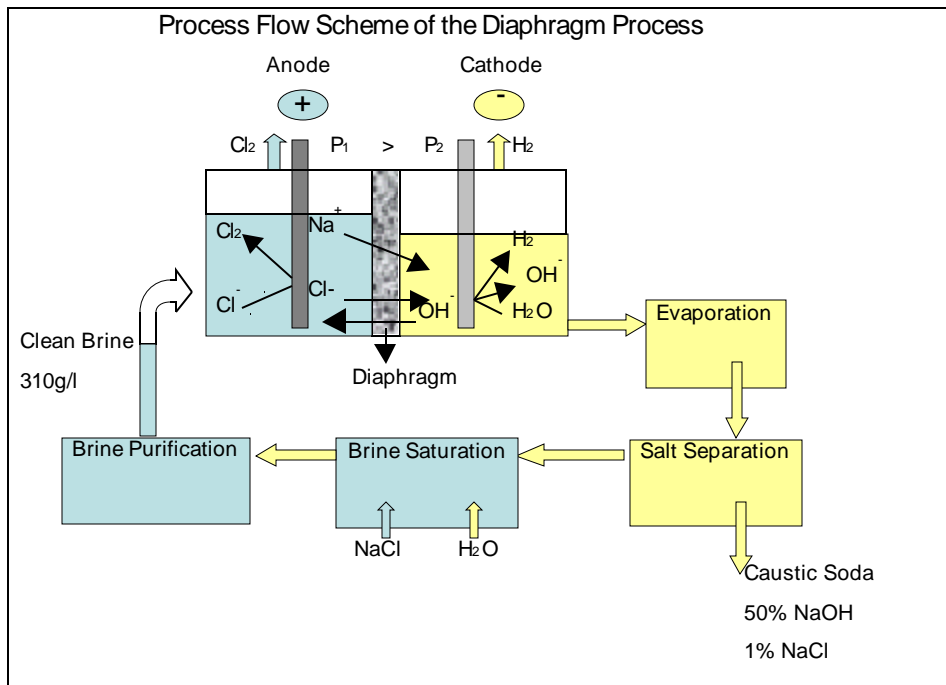
Şekil 2.3: 2005 yılında dünyadaki kostik soda kullanımını [16]

2.2. Proseslerin Türleri

2.2.1. Diafram Prosesi

Diafram prosesi diafram denilen ince yapısal bir malzemi içerde elektroliti ve de elektrokimyasal hücreyi iki ya da daha fazla kısma ayırmak için de kullanılır. Daha geniş gözenekli malzeme demirle elektriğe bağlanmış katot üzerinede birikir ve elektrolitin bir kısımdan diğerine akmasına izin verir fakat iki ayrı çözeltinin karışmasını da engeller.

Şekil 2.4 diafram prosesinin akım şemasını göstermektedir. Diyafram hücresinde anot çözeltisi diyaframdan katot kısmına doğru iki kısım arasındaki sıvı seviyesi farkından dolayı akar akar. Katot çözeltisi sodyum klorür ve sodyum hidroksitten yapılmış bir çözelti içerir çünkü suyun bir kısmı katotda hidroksil iyonuna çevrilir. Klor gazı anotta oluşur prosesin ilerlemesi için tepeden alınır. Kostik soda çözeltisi ve hidrojen gazı doğrudan katotda oluşur, hidrojen gazı katot odasının tepesindeki çıkıştan alınır. diyafram OH^- iyonlarının geri difüzyonunu azaltırken, katotda OH^- iyonları oluşur



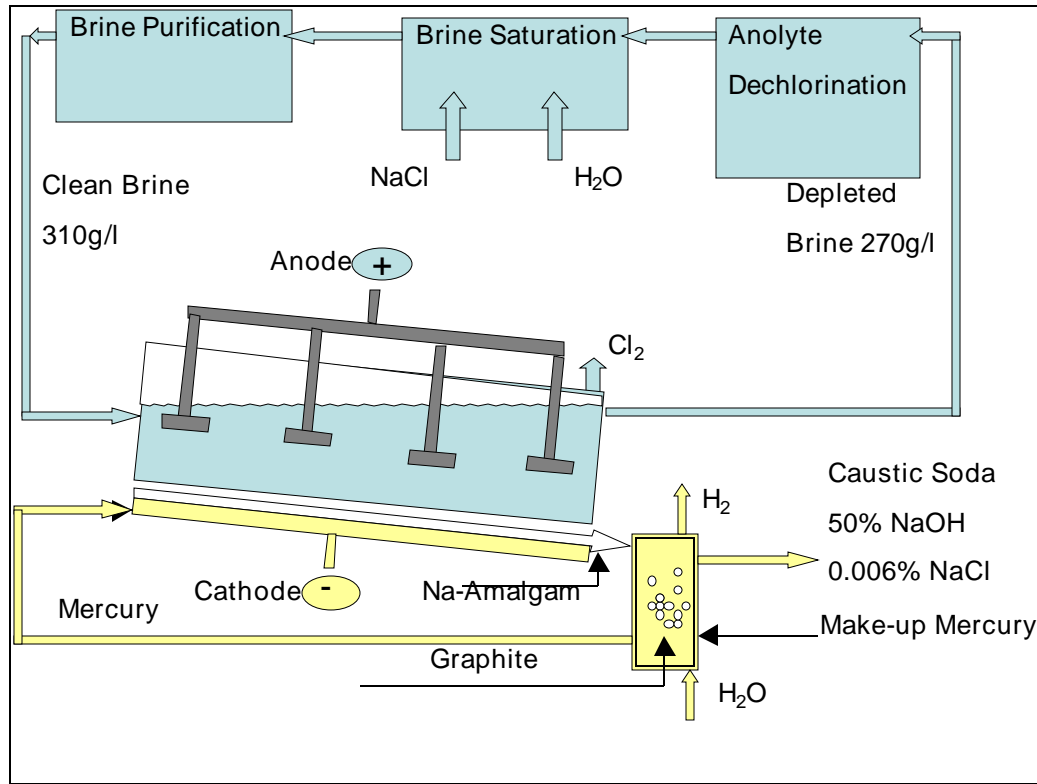
Şekil 2.4: Diyafram prosesinin akım şeması [16]

Diyafram gözenekler arasından diyafram boyunca diğer taraftaki anoda doğru yeteri kadar OH yığının akışını sağlamak için (elektrik alana bağlı olarak) bunu karşılayacak şekilde çalıştırılır. Tipik bir diyafram hücre operasyonunda sıvı akış hızı kabaca hidroksil iyonlarının ortalama yer değiştirme hızlarından 3 kadar fazla olmalıdır ki, iyon sızdırması denilen geriye doğru yer değiştirme önlenmiş olsun. Hidroksil iyonlarının geri difüzyonu diyafram hücrelerindeki akım verimi kayıplarının ana nedenini teşkil eder.

2.2.2. Civa Prosesi

Civa prosesinde civa doğru akım sağlayıcısının olduğu yöne aşağıya doğru akar. Hidrojen ve sodyum hidroksit katotta üretilmez bunun yerine sodyum üretilir ve civada karışım olarak çözünür.

Sıvı karışım elektrolitik hücreden ayrı ayrıştırıcı denilen bir reaktöre taşınır. Karışım burada katalizör eşliğinde suyla tepkimeye girer sodyum hidroksit ve hidrojen gazı oluşur. Anot ve civa katot arasında küçük bir boşluk vardır. Elektrik akımı hücreden geçerken tuzlu çözeltiyi elektrotlar arasındaki dar kısımdan geçerken ayrıştırır, bu tepkime sırasında anotda klor gazı (Cl₂) katottada metalik sodyum (Na) açığa çıkar, sodyum katod civanın yüzeyinde açığa çıkar çıkmaz karışım oluşturur.



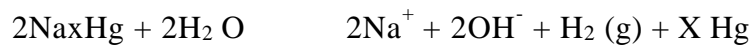
Şekil 2.5 : Civa prosesinin akım şeması [16]

Klor gazı ve bozunmuş tuz çözeltisi hücre dışına doğru akar ayrı ayrı ya da iki fazlı karışım şeklinde bir sonraki prosese gider.

Açılgan çıkan elektroliz tepkimesi:



Karışımın ayrışma tepkimesi ise aşağıdaki gibi verilir:

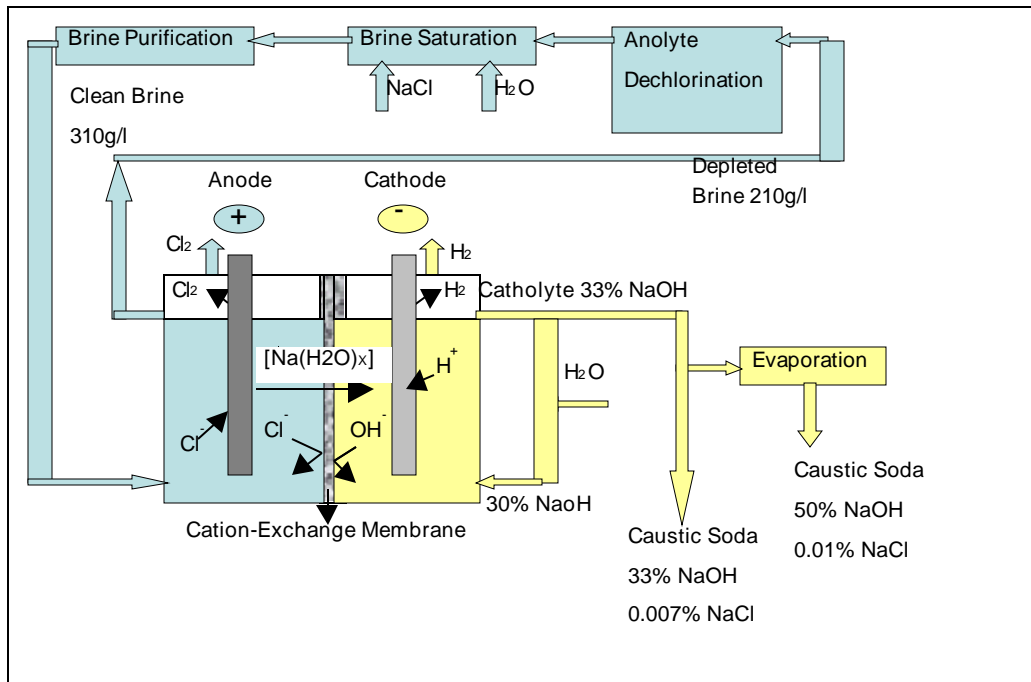


Civa hücresi prosesinin temel kazancı yüksek saflıkta sodyum hidroksit çözeltisi oluşması neredeyse tamamen klor zehirlenmesinden muaftır.

2.2.3. Membran Prosesi

Kasyon değiştirici membranların etkinliğinin gelişmesi diğer prosesi daha az önemli hale getirmiştir. Membran hücresindeki florlandırılmış kation değiştirici membranlar kullanılır. Diaframlardan farklı olarak membranlar suyun hidrodinamik akışını engeller ancak kation transferine katyonların yer değiştirmesi şekliyle izin verirler. Ve bu şekilde katot ve anbot

çözeltilerinin nerdeyse tamamen birbirindne ayrılmasını sağlarlar. Buna karşın fazlasıyla hareketli hidroksil iyonlarının membranı geçmesi tamamen önlenemez. Yüksek alkali konsantrasyonda katot kısmı OH^- difüzyonuna salık verir, anot çözeltilisinin tampon görevi görmesine katkıda bulunur ve hipoklorit oluşumuna ve anodik oksidasyona neden olur. Bu etkilere klorürün oksijen içeriği incelenerek açıklık getirilebilir.



Şekil 2.6 : Membran prosesinin akım şeması [16]

Membran prosesinde doyurulmuş tuz çözeltisi anot kısmına doyurulur, burada elektrik alan sodyum iyonlarının membrandan katot tarafına geçmesine neden olurken ve katot kısmı içinde sürerli bir kostik soda döngüsü söz konusuyken, klor gazı anotda açığa çıkar; katot kısmında ise, katotda sodyum iyonlarıyla nüfuz ederek kostik sodayı teşkil eden hidroksil iyonlarını bırakarak hidrojen açığa çıkar. Kostik soda tipik olarak %32-35'lik bir konsantrasyona çözeltinin içeride tekrar sirküle olmasıyla gelecek, bu değerde hücrü terkeder.

Membran klor iyonlarının anot kısmından katot kısmına doğruyer değiştirmesini sağlar; bununla beraber üretilen kostik soda çözeltisi diyafram hücre prosesindeki gibi tuz içermez. Tükenmiş tuz çözeltisi anot kısmından boşaltılır ve de tekrar tuz ile doyurulur. Kostik sıvı katotda üretilirken, %50 konsantrasyona derişiklenmesi için buharlaştırma yapılır.

Membran prosesinde tuz çözeltisinin yüksek saflıkta olması kati birşeydir çünkü membran üstündeki tuzların çökmesine dayalı bozunma safsızlıkları akım etkinliğini azaltır ve de hücre voltajını arttırır. Membran hücreleri çok yüksek saflıkta kostik soda üretimi avantajına sahiptir ve diğer proseslere nazaran daha az elektrik tüketir.

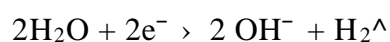
Membran prosesinin dezavantajları üretilen kostik sodanın derişiklendirilmesi için buharlaştırmaya ihtiyaç duyulması, bazı uygulamalarda üretilen klor gazından oksijenin uzaklaştırılması için prosese ihtiyaç duyulması. Bundan başka membran hücreye gelen tuz çok yüksek saflıkta olmalıdır; bu nedenle de elektrolize gelmeden önce ek bir saflaştırma aşamasından geçmelidir.

Klor-alkali prosesleri üretilen klorun ve kostiğin kalitesine, ekipmana ve operasyon maliyetine göre kıyaslanır. Çeşitli proses optimizasyonlarına ve proses gelişimine bağlı olarak bağlı olarak, membran prosesinin enerji tüketimi klor için 2200 KWh/t'dır ki bu civa ve diyafram proseslerine göre çok daha düşüktür. Membran prosesi diğer proseslerin gerektirdiği enerjinin %70 kadarını gerektirir.

Günümüzde membran prosesi klor ve sodyum hidroksit üreitmi ile adeta özdeşleşmiştir. Tüm yeni tesisler bu teknolojiyi kullanır, 2001'de tüm dünya klor üretiminin %28'i membran prosesi ile sağlanır. Diafram proses kapasitesi, civa hücre kapasitesinde azalma olduğu halde, sabit kalır. 3 prosesinde çalışma maliyetleri hemen hemen aynıdır; ancak membran prosesi tuzun saflaştırılması için membranın kalsiyum magnezyum gibi küçük miktardaki safsızlıklara karşı hassas olduğu için, daha yüksek bir maliyet gerektirir; burada söz konusu tuzların safsızlık ölçüdü 50 ppb'den az olmalıdır.

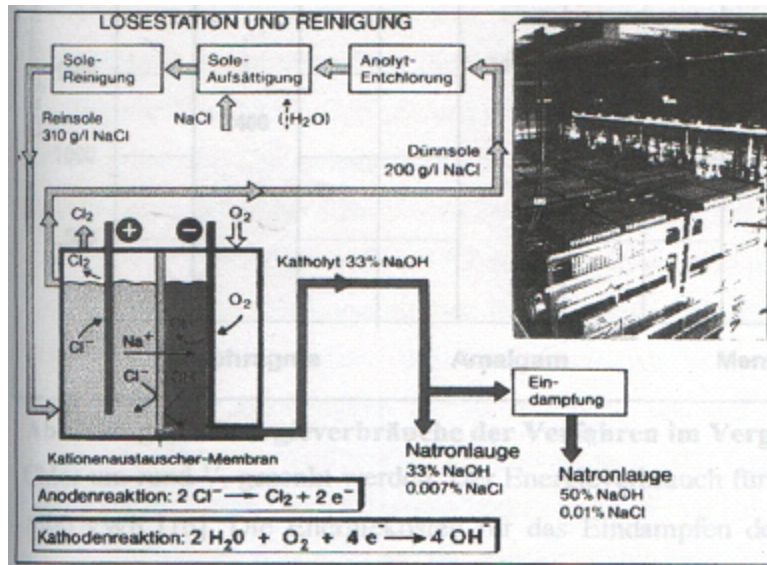
2.3 Oksijen Tüketen Gaz Difüzyon Elektrotlu Membran Prosesi

Oksijen tüketen gaz difüzyon elektrotuyla (GDE) membran prosesi membran prosesine yönelik olarak incelenen bir ileri gelişmeyi temsil eder. Anot taraflı tepkime sonlanımı aynı kalır; buna karşın katot tarafındaki tepkime tamamen transfer edilir. Şimdiye kadar sunulan tüm prosesler su molekülündeki hidrojeni azaltır. Bu tepkime sırasında hidrojen katotta ya da karışım ayrıştırıcısında ayrıştırılır.



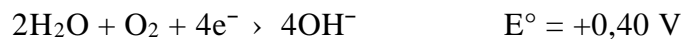
$$E^{\circ} = - 0.83 \text{ V}$$

Elektroliz hidrojen prosesleri çok yüksek bir saflıktadır (%99.9) ancak basınçsızdır, bu nedenle endüstriyel kimya için değeri kısıtlıdır. Hidrojen için dünya pazarı doludur. Rutin elektrolizin %50'si hidrojenin ısı amaçla enerji üretimi için kullanılmasıdır [29].



Şekil 2.7: Oksijen tüketen gaz difüzyon elektrotlu membran prosesinin çalışma sistemi [30]

Membran prosesinde GDE ile, elektrot katot bölmesini iki kısma ayırır. Membranı karşılayan taraf katot çözeltisiyle doludur, ve katot bölmesi arasından elektroliz hücresine oksijen akar. Oksijen akımı elektrotla difüz eder ve orada katot çözeltisindeki suyla tepkimeye girer; aynı zamanda oksijen gazı üretilir.



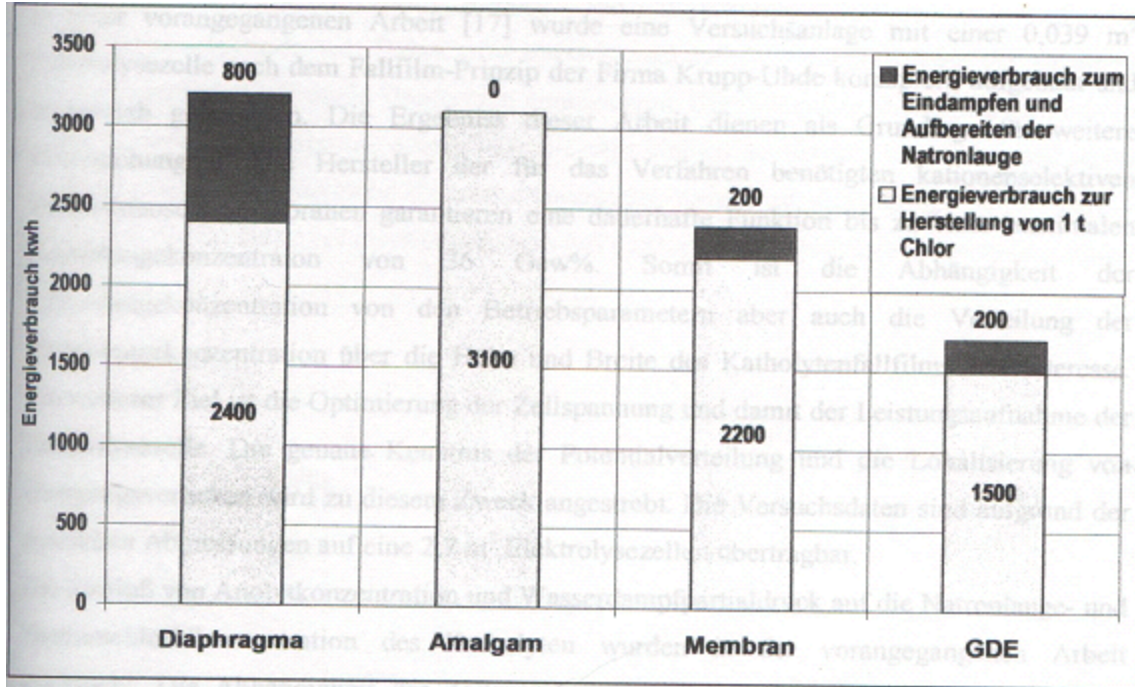
Açığa çıkan OH iyonları elektrottan katot çözeltisine doğru girerler, katot çözeltisi hücreden boşaltılır ve buharlaştırılır. Oksijen tüketen GDE prosesinden katot çözeltisinin ileri prosesi, hidrojen açığa çıkararak membran prosesine karşılık gelir.

Sonuç olarak hücre voltajı teorik olarak 1.23 V'a düşebilir. Hücre gerilimindeki düşüş 0.8'den 1 V'a kadar olursa bu teknik açıdan fizibildir [31]. Hidrojen üretimiyle ilgili modern membran prosesleri yaklaşık 2.8 V'luk hücre gerilimleriyle 3 kA/m^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilebilir. 1 ton klor üretimi için gerekli enerji miktarı 2200 kWh'tir [32].

DISSOLVING POSITION AND CLEANING

Brine Cleaning – Brine Saturation
– Analyte Dechlorination Clean
Brine

Thinbrine Catalyst Evaporation
Cation Exchanging Membrane Sodium
Hydroxide Anode Reaction
Cathode Reaction



Şekil 2.8: Enerji tüketimi açısından proseslerin karşılaştırılması [32]

- Energy consumption for evaporation and processing of sodium hydroxide
- Energy consumption for production of 1 t of chlorine

Oksijen tüketen GDE prosesinde bu fasilite tekrar yapılandırılırsa hücre geriliminde 0.8'den 1 V'a kadar düşüş beklenebilir; aynı akım yoğunluğuyla yaklaşık 2 V. Bu nedenle 1 ton klor üretimi için hücre gerilimi ve buna bağlı olarak enerji tüketimi 1/3 oranında azalabilir. Üretim miktarları için enerji tüketimi o zaman yaklaşık 1500 kWh olur [33]. Katot çözeltilinde %50 gew sodyum hidroksitin buharlaşma için enerji maliyetleri, toplam enerji tüketiminde henüz kayıda alınmamıştır.

Enerji maliyetlerindeki düşüş konvansiyonel membran proseslerine göre yaklaşık %29 ve diyafram ya da amalgam proseslerine göre de %45 olarak teknik açıdan fizibıldır [24]. 3 geleneksel prosese karşı bu yüksek avantajın yanında oksijen tüketen gaz difüzyon elektrotları yanında membran proseslerinin de avantajları vardır.

İyon değiştirici membranın iletkenliği kalıcı seçiciliğin artmasıyla düşer. Daha düşük iletkenlik daha yüksek bir ohmik direnç ve membranda daha fazla voltaj düşüşü demektir. Bu iyon değiştirici membranın iki yüzlü yapısının nedenidir: sülfonik asit gruplarıyla film tabakası ancak bir elektrolit geçirgenliğinde olabilir, iyon değiştirici yüzey için karboksilli asit

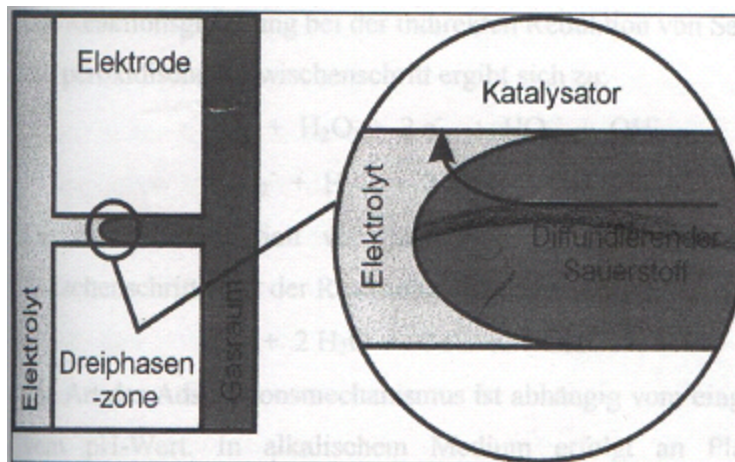
gruplarıyla birlikte mekanik taşıyıcı görevi görür. Bu film katman iyon değştirici membranın gerçek fonksiyonunu üstlenir. [32]

2.4 Gaz Difüzyon Elektrotu

2.4.1 Gaz Difüzyon Elektrodunun Fonksiyonelliği

Oksijen tüketen gaz difüzyon elektrotu modeli 4 ana adımda toplanabilir: birincisi oksijen gaz odasından gözenekli elektrotta difüz eder, orada katalizöre adsorblanır ve elektrolitle reaksiyona getirilir. Tepkimenin ürünleri elektrolit arasından elektrotu terk eder. Elektrottaki tepkime sadece 3 fazlı bölgede gerçekleşebilir. Bu bölge katalizörün (katı) oksijenin (gaz) ve elektrolitin (sıvı) birarada olduğu yerdir. Şekil 2.9 da 3 fazlı bölge gösterilmiştir.

Elektrotta büyük bir 3 fazlı bölge oluşturabilmek için elektrotun hem hidrofilik hem de hidrofobik karakterde olması bir şarttır. Diğer taraftan gözenekleri birarada tutabilmek için elektrolitin kapiler kuvvetlerine maruz kalmamalıdır. Ancak oksijenin elektrotun gözeneklerine nüfuz etme özeliği yoktur, ve oraya daha fazla transfer edilemez, bu andan elektrot boğulur. Diğer taraftan da hücre içindeki gaz basıncı çok yüksek olmamalıdır. Eğer oksijen elektrolit içindeki elektrot arasından fokurdatılırsa. Elektrotun gözenekleri arasında adsorbe edilmiş oksijen molekülleriyle tepkimeye girecek elektrolit daha fazla bulunamaz .

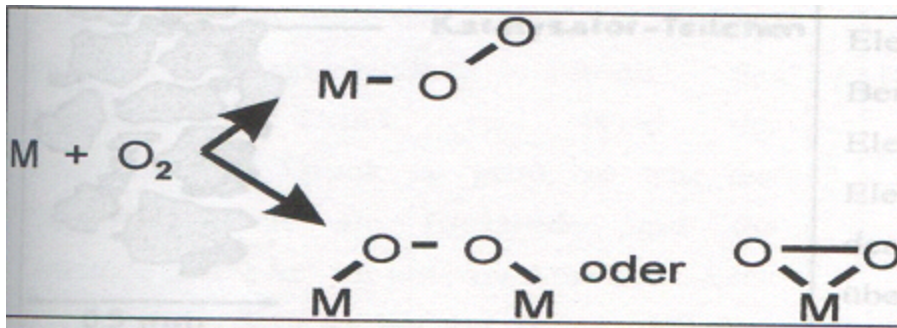


Şekil 2.9: GDN'nin porlarındaki 3 fazlı bölge [30]

Electrode, Electrolyte, Three-Phase Zone, Catalyst

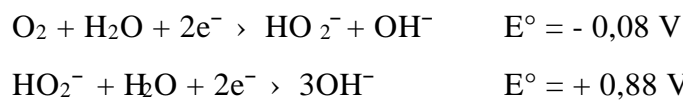
2.4.2 Gaz Difüzyon Elektrodunun Yapısı

Oksijenin indirgenmesi alkali ortamlarda iki ayrı mekanizmayla yer alabilir. Katalizördeki adsorpsiyon katidir. Eğer adsorpsiyon oksijen molekülünün bir ucundaki aktif merkezde (M) gerçekleşmişse, kalan O-O bağı etkilenmeyecektir. Bu adsorpsiyon mekanizması mekanizması perosit ara ürününün oluşumunu kolaylaştırır, halbuki stabil O-O bağları neticede açılmamış biçimde kalır. Bir ya da iki aktif katalizör merkezli olan adsorpsiyon durumunda kalan O-O bağları varlığını sürdürür. Bu adsorpsiyon mekanizması oksijenin peroksit ara adımı olmaksızın doğrudan indirgenmesini kolaylaştırır.



Şekil 2.10: Adsorpsiyonun mümkün olan mekanizması [30]

Tepkimenin eşitliği oksijenin alkali ortamda peroksit ara adımı ile dolaylı olarak indirgenmesi aşağıdaki gibi gerçekleşir:



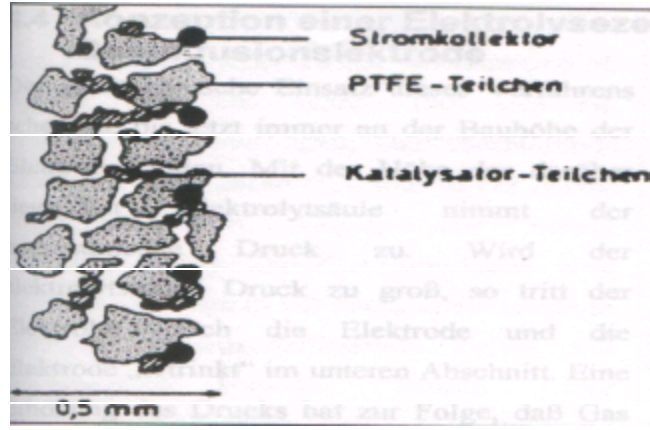
Oksijenin alkali ortamda peroksit ara adımı olmaksızın indirgenmesi aşağıda verildiği gibidir:



Adsorpsiyon mekanizmasını türü uygulanan katalizörün malzemesine ve pH hızına bağlıdır. Alkali ortada oksijenin platin grubu metaller ve gümüşle tepkimesi ancak görülür. Redüksiyon ağırlıklı olarak altın, grafit ve karbon malzemelerinin çoğunda görülür. Civa ile de dolaylı bir şekilde peroksit ara basamağıyla ancak gerçekleşir [35].

Oksijenin doğrudan indirgenmesi enerjiye uyulmak suretiyle dolaylı indirgenmeye kıyasla daha uygundur. Bu nedenle gümüş ve gümüş oksit oksijen tüketen gaz elektrotlarında

katalizör olarak kullanılır. Stabilizasyon amacı ve elektrot içerisindeki akım dağıtımını için gümüş ya da gümüşle kaplanmış nikelden bir tel yapı kullanılır. Gaz difüzyon elektrotlarının hidrofobik karakteristiği, kutupsal grupları olmayan sentetiklerin yardımıyla açığa çıkarılır. Bu konuda özellikle doyurulmuş perfluoro polimerler PTFE tavsiye edilir [36].



Şekil 2.11:

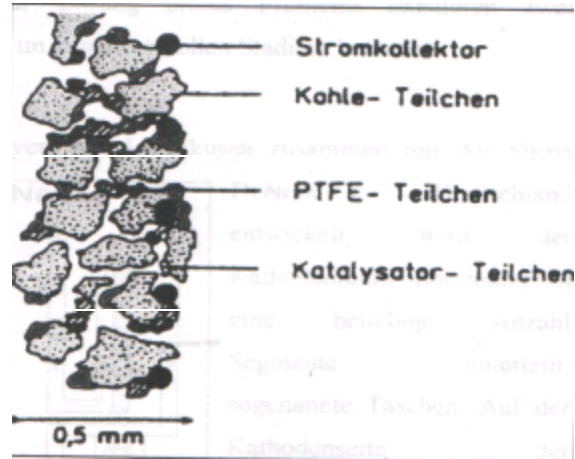
Gas difüzyon elektrottan bir kesit [30]

Stream Collector, PTFE – Particles, Catalyst – Particles

Gözenekli elektrotların üretiminde ya elektrottan ayrılırlar, siflon elektrotunda olduğu gibi isopropanol ya da elektrotta kalırlar örneğin Ox-Ag elektrotundaki aktif karbon gibi. O zaman aktif karbon hem sözkonusu fonksiyonu hem de elektrokatalitik karakteristiği üzerine alır, bu da onu gümüş ya da gümüş okside karşı rekabette daha kuvvetli kılar.

Bu nedenle elektrodun hidrofilik karakteristiği aktif karbonun paylaşımıyla artar. Elektrotlarda aktif karbon olmaksızın katalizör:sentetikler oranı 50:00'dır, aynı koşulda bu oran kütlece yoğunluktaki aşırı fark nedeniyle 90:10'dur [36]. Katalizörün bu yüksel hidrofobik etki paylaşımı olmazsınız, polymer polimer çok güçlü olabilir ve bu nedenle kullanılamayabilir. Aktif karbon elektrotları katalizörün pahalı kullanımını azaltır ve böylece de üretim maliyetini düşürür.

Aktif karbonla elektrotlar elektroliz operasyonu sırasında hassas bir şekilde tepkimeye girerler. Elektron akışı olmaksızın peroksitler adsorbentte kalırlar; bu durum elektrodun korozyonuyla sonuçlanır. Aktif karbon kendini temizler ve elektrotun özellikleri azalan hidrofilik özellik nedeniyle geriler.



Şekil 2.12: Aktif karbonlu GDE' den bir kesit [30]

Stream Collector, Carbon – Particles, PTFE – Particles, Catalyst – Particles

GDE'de söz konusu elektroliz tepkimeleri için enerji girişi açısından büyük miktarda bir düşüş gözlenir.

Klor-alkali elektrolizi ve klor üretimi tepkimeleri aşağıdaki gibidir:

Anotta:



Anotla aynı şekilde katotta da hidrojen ara ürün olarak çıkar.



Katodik hidrojen üretimi normal elektrot yerine, GDE ve tepkime ortağı olarak oksijen kullanılarak engellenir:



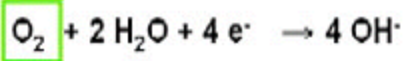
Oksijenin indirgenmeleri karşılaştırıldığında, hidrojen üretimi sonucu açığa çıkan yüksek aşırı potansiyelin bir sonucu olarak apolar oksijen katodu pratikte 1.0 V' luk enerji tasarrufuna olanak sağlar. Bu şekil 2.13'te gösterilmiştir.

Chlor-Alkali-Elektrolyse

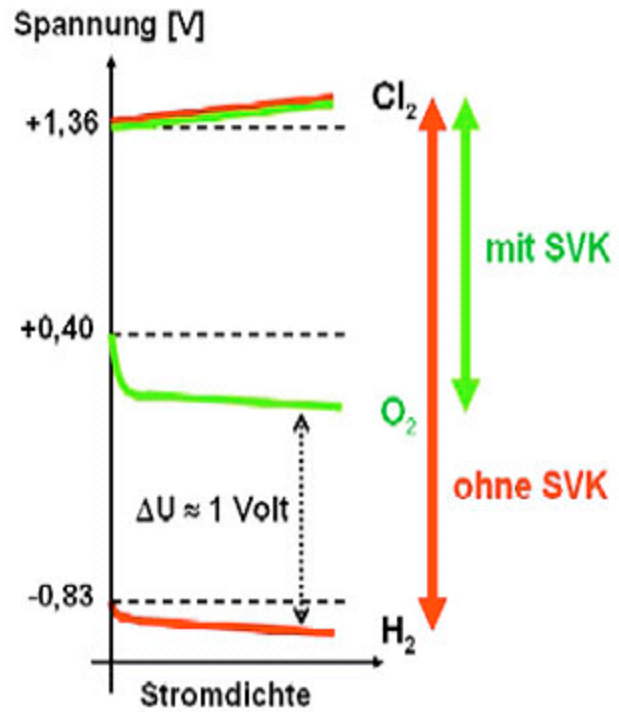
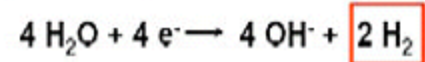
Anode



Sauerstoffverzehrkatode



Kathode (konventionell)



Şekil 2.13 : Klor-alkali elektrolizde GDE' li ve GDE' siz durumlardaki hücre potansiyelleri [28]

Chlor-Alkali-Elektolyse : Chlor-alkali electrolysis

Anode : Anode, Sauerstoffverzehrkatode: Oxygen-depolarized-cathode

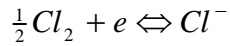
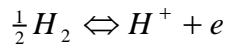
Kathode : Cathode, Spannung : Voltage , Stromdichte: Current density

3. Elektrot Potansiyellerinin Analizi

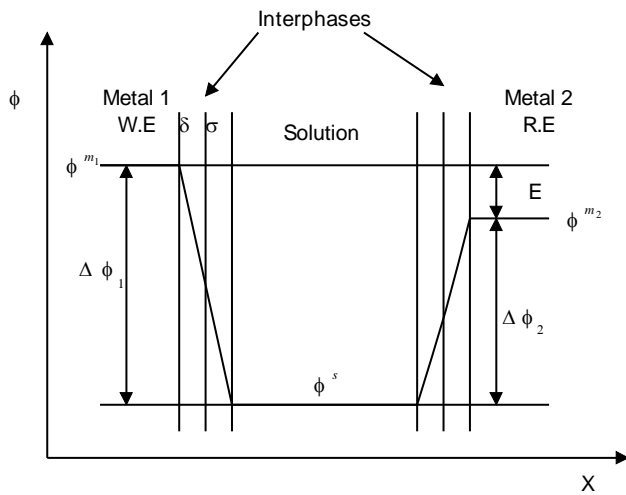
Elektrot potansiyeli, elektrotla elektrolit arasındaki arayüzdeki potansiyel farkıdır. Yarı hücrenin elektrot potansiyeli, söz konusu element çözelti iyonlarıyla temas halindeyken elektronlarını kaybettiğinde ölçülen değerdir. Çözeltiye bir metal daldırıldığında, yüzeyindeki denge aşağıdaki gibi kurulur:



Çoğu sistem oda sıcaklığında dengeye çabuk gelir, geri kalan sistemlerde ise bu yavaş seyreder. Deneysel hücredeki gibi operasyon fonksiyonundaki çözelti iyonlarıyla birlikte, dengedeki gazları içeren gaz elektrotların denge bağıntıları aşağıdaki gibidir:



Bunlar gaz iyonlarının bulunduğu çözeltiye batırılan inert elektrot yüzeyi üzerinde gazın fokurdamasını gerektirir. Elektrot yüzeyinde adsorplanan gazlar çözelti içindeki iyonlarla dengeye gelir ve elektrodun denge potansiyeli karakteristiğine uyum sağlamasına neden olur. Hidrojen elektrotunda görülür ki okside olmuş yapı çözülmüştür; klor elektrodu için okside olan yapı yüzeyde adsorplanır. [9]



Şekil: 3.1 Potansiyel farkı ve elektrot potansiyeli [16]

$\Delta\phi_i$ = metal i ile arayüzey arasındaki potansiyel fark

$\Delta\phi^{m_i}$ = metal i'nin potansiyeli

δ = sabit fazın kalınlığı

σ = difüzyon fazının kalınlığı

Yukarıda tanımlanan elektrotlar yarı hücre olarak bilinen yapıyı oluştururlar. Tam bir elektrokimyasal hücreyi oluşturabilmek için iki ayrı elektrodun biraraya getirilmesi gerekmektedir. Standart çevre koşullarında (sıcaklık 298K ve gazlar için 1 bar) ölçülen elektrot potansiyeli, standart elektrot potansiyelidir, E^0 . Elektrot potansiyeli türlerinin aktivitesine bağlıdır.

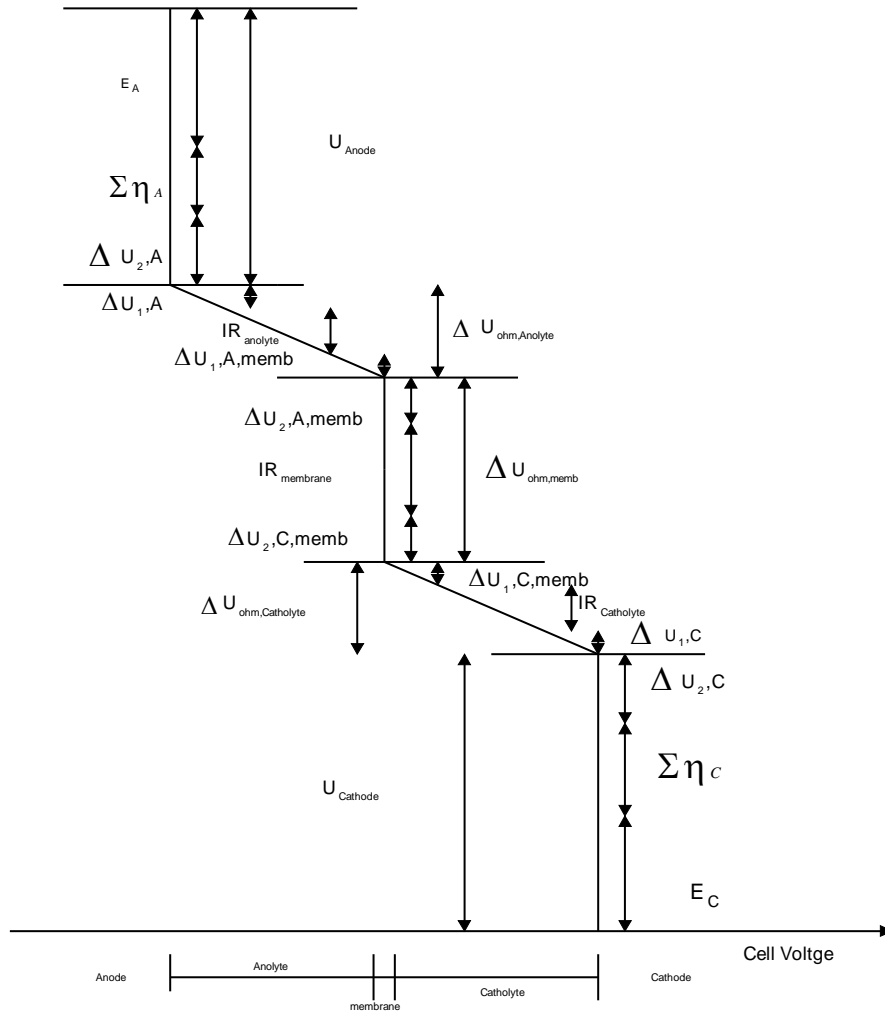
Şekil 3.1 söz konusu elektrotların (çalışma ve referans elektrotları) hiçbir aygıtla ölçümü yapılamayan arayüzeyle ilintili olarak $\Delta\phi_i = \phi^{m_i} - \phi^s$ potansiyel farkını gösterir. İki elektrot arasındaki potansiyel farkı $E = \Delta\phi_1 - \Delta\phi_2$ miktarla ölçülebilir.

Tek bir elektrotun potansiyelini ölçmek mümkün değildir; bu yüzden iki elektrotun oluşturduğu sistemdeki potansiyel farkı ölçülür. Voltmetre ya da elektrometre gibi herhangi bir potansiyel ölçüm aygıtı iki metalik bölmeye sahiptir, bu bölmeler potansiyel farkının ölçüldüğü iki noktaya bağlanmalıdır. Bir bölme çalışma elektroduna bağlanırken, diğer kısım kesinlikle potansiyeli sabit ve tekrarlanabilir olan referans elektroduna bağlanmalıdır [10]. Bu nedenle bu ölçüm en azından iki elektrot potansiyeli içerir.

Bu ölçümü deneysel olarak yapmak basit olsa bile, bu sonucun yorumlanması, farklı bileşen konsantrasyonlarındaki çözelti, hücre içinde akım akarken mukavemetli IR düşüşleri ve akım geçişi ile açığa çıkan kimyasal değişimlerin neden olduğu elektrot polarizasyonları nedeniyle karmaşık olabilir.

3.1. Hücre Gerilimi

Elektrokimyasal hücrenin elektrotlarının potansiyeli denge potansiyelleri kadar aşırı potansiyeller ve ohmik potansiyel düşüşlerini de içerir. Bu şekil 3.2’de görüldüğü gibi farklı parçalara bölünebilir.



Şekil 3.2 : Elektrokimyasal hücredeki gerilimin bileşenleri

Şekil 3.2’de gösterildiği gibi, IR düşüşü belirtilen nedenlerden kaynaklanır: membranda, katotda, anotta, anot çözeltisi ve anot ara yüzeylerinde, anot ve membranda, katot çözeltisi ve katotda, katotda ve membranda

Şekil 3.2’de

E_C = Denge katodik potansiyeli

E_a = Denge anodik potansiyeli

$\Delta U_{2,c}$ = Katot yapısındaki ohmik kayıplar

$\Delta U_{2,A}$ = Anot yapısındaki ohmik kayıplar

$\Delta U_{1,c}$ = Katot çözeltisi ve katot arasındaki arayüzeydeki ohmik kayıplar

$\Delta U_{1,A}$ = Anot çözeltisi ve anot arayüzeyindeki ohmik kayıplar

$\Sigma\eta_c$ = Katotdaki aşırı potansiyeli

$\Sigma\eta_A$ = Anottaki aşırı potansiyel

$\Delta U_{2, c, memb}$ = Katot tarafındaki membrandaki direnç kayıpları

$\Delta U_{2, A, memb}$ = Anot tarafında membranda direnç kayıpları

$\Delta U_{1, c, memb}$ = Katot çözeltisi ve membran arayüzeyindeki direnç kayıpları

$\Delta U_{1, A, memb}$ = Anot çözeltisi ve membran arayüzeyindeki direnç kayıpları

IR_i = Membran anot çözeltisi ve katot çözeltisindeki direnç kayıpları

Elektrokimyasal hücrenin toplam hücre potansiyeli aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$U_{Cell} = U_{Cell Rev.} + \eta_A + \eta_C + \sum IR \quad (3.2)$$

Burada

$$U_{Cell} = \text{Hücre voltajı (V)}$$

$$U_{Cell Rev.} = \text{Tersinir hücre voltajı (V)}$$

$$\eta_A = \text{Anodik aşırı potansiyel (V)}$$

$$\eta_C = \text{Katodik aşırı potansiyel (V)}$$

$$\sum IR = \text{Toplam direnç kaybı. (V)}$$

3.1.1. Tersinir Hücre Potansiyeli

Tersinir hücre potansiyeli iki elektrot reaksiyonlarının denge potansiyellerinin farkına eşittir ve 1 mol maddenin tepkimesinin serbest enerjisinin elektriksel olarak eşdeğerine karşılık gelir.

$$\Delta G = W_{Elec.} = U_{Cell Rev} \times Q$$

$$\Delta G = U_{Cell Rev} \times n_e \times F$$

$$n_e = \frac{Q}{F}$$

ΔG = Tepkimenin serbest enerjisi

Q = Elektriksel yük (C)

F = Faraday sabiti 96487 (A.s/mol)

n_e = Elektron sayısı

Tersinir hücre potansiyeli içinden akım akmazken elektrokimyasal hücrenin bölmeleri arasındaki potansiyel ya da voltaj farkıdır. Tersinir hücre potansiyeli hücredeki faz sınırları ya da arayüzeylerde elektron ya da iyon yüklerinin yer değiştirmesi ile açığa çıkan elektriksel

potansiyel farkların toplamıdır. Herbir potansiyel farkın büyüklüğü temas halinde olan iki fazın kimyasal yapısıyla alakalıdır. Tersinir hücre voltajı 3.3 bağıntısıyla formülize edilir.

$$U_{Cell\ Rev.} = U_{Anode} - U_{Cathode} \quad (3.3)$$

$$U_{Anode} = E_{Anode}^{\bullet} + \eta_{Ctr.A} + \eta_{D.A} \quad (3.4)$$

$$U_{Cathode} = E_{Cathode}^{\bullet} + \eta_{Ctr.C} + \eta_{D.C} \quad (3.5)$$

Herbir anot ve katot potansiyelleri 3.4 ve 3.5 bağıntılarıyla verilen denge potansiyelleri ve aşırı potansiyellerin toplamına eşittir. Katot ve anotun standart denge potansiyelleri sırasıyla -0.83 ve 1.37 V' tur.

Burada,

$$U_{Anode} = \text{Anot potansiyeli (V)}$$

$$U_{Cathode} = \text{Katot potansiyeli (V)}$$

$$E_{Anode}^{\circ} = \text{Anodik denge potansiyeli (V)}$$

$$E_{Cathode}^{\circ} = \text{Katodik denge potansiyeli (V)}$$

$$\eta_{Ctr.A} = \text{Anodik yük transfer aşırı potansiyeli (V)}$$

$$\eta_{ctr.C} = \text{Katodik yük transfer aşırı potansiyeli (V)}$$

$$\eta_{D.A} = \text{Difüzyona bağlı anodik aşırı potansiyeli (V)}$$

$$\eta_{D,C} = \text{Difüzyona bağlı katodik aşırı potansiyeli (V)}$$

3.1.2. Aşırı Potansiyeller

Elektrokimyasal hücrede voltajın artması elektrotlardaki aşırı potansiyeller nedeniyle açığa çıkar. Aşırı potansiyeller elektrodun elektrot ve denge potansiyelleri arasındaki farka eşittir. Söz konusu tepkimenin gerçekleşebilmesi için bu aşırı potansiyellerin aşılması bir mecburiyettir. Aşırı potansiyel anot için pozitif katot için negatiftir. Hücredeki çalışmayı anlamak ve kısıtlayan faktörlerin performansını belirleyebilmek için; birbirinden farklı aşırı potansiyel çeşitlerinin saptanması gerekmektedir. Bu kısıtlayıcı etkenler elektrot kinetiğini, direnç kayıplarını ve taşınım kısıtlamalarını içerir [14]. 3 çeşit aşırı potansiyel vardır ve bunlar aşağıdaki alt bölümlerde açıklanacaktır.

3.1.2.1. Aktivasyon Aşırı Potansiyeli

Eğer elektron ya da iyonların elektrot elektrolit arayüzeyi ya da elektrokimyasal çift katmandan transferi en yavaş adım ise, o zaman o aşamadaki tepkimenin aşırı potansiyeli aktivasyon aşırı potansiyeli (yük transferi aşırı potansiyeli) olarak adlandırılır. Eğer söz konusu tepkime uygun bir hızda ilerliyorsa ve etkin miktarda ürün açığa çıkıyorsa, o zaman yavaş elektron transferinin yüksek aktivasyon enerjisi vardır. Denge de olan değerin üzerine aşırı potansiyel formundaki uygulanan potansiyelde kayda değer miktarda değişime ihtiyaç vardır. Bu tanım prosesteki yavaş adımın, yüksek aktivasyon enerjisi bariyerini geçme mecburiyeti olduğu için elektron trafngeri olduğunu vurgular.

Anodik ve katodik aktivasyon kontrolünün matematiksel olarak ifadesi:

$$i_a = i_o \exp\left(\frac{\beta \times v_e \times F}{R \times T} \eta\right) \quad (3.6)$$

$$i_c = i_o \exp\left(-\frac{(1 - \beta) \times v_e \times F}{R \times T} \eta\right) \quad (3.7)$$

Eğer bu iki eşitliği birleştirirsek, elektrokimyasal tepkimeler için toplam polarizasyon eğrisini elde etmiş oluruz.

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\beta \times v_e \times F}{R \times T} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \beta) \times v_e \times F}{R \times T} \eta\right) \right] \quad (3.8)$$

Burada,

$$\alpha_a = \beta \times v_e$$

Ve

$$\alpha_c = (1 - \beta) \times v_e$$

α_a = Anot yük transfer katsayısı

α_c = Katot yük transfer katsayısı

i_a = Anot akım yoğunluğu (A/m^2)

i_c = Katot akım yoğunluğu (A/m^2)

i_o = Akım yoğunluğu değişimi (A/m^2)

β = Simetri faktörü

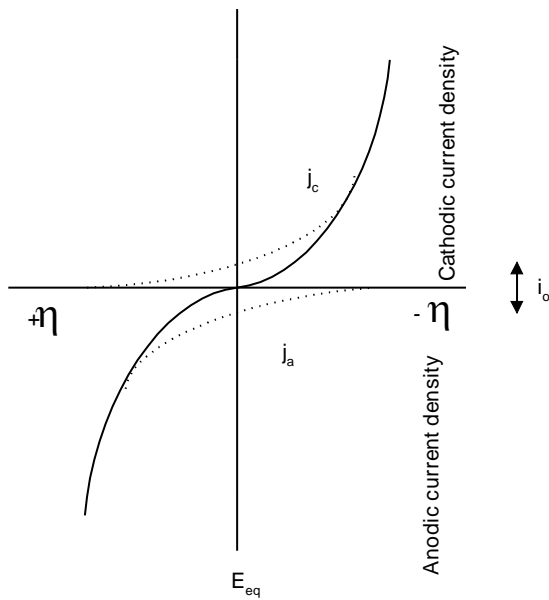
ν_e = Reaksiyonda yer alan elektronların sayısı (1)

R = Evrensel gaz sabiti 8.314 (VAs/Kmol)

T = sıcaklık (K)

η = Yük transferi aşırı potansiyeli (V)

Bu eşitlik salt anot ya da katot tepkimesi için uygulanır, arkada devam eden tepkimeyi her safhada göz ardı ederek. Bağntı 3.8'de eğer aşırı potansiyel büyükse üstel terimlerden biri göz ardı edilir; o zaman Tafel eşitliği anot ve katot tepkimeleri için türetilir.



Şekil 3.3 Elektrot aşırı geriliminin η katodik ve anodik bileşenlerinin akım olarak fonksiyonu [10]

Bu değişen akım yoğunluğunu i_o tanımlayan Butler-Volmer bağıntısıdır. Bu değişen akım yoğunluğu, elektrot yüzeyinin her santimetre karesinden transfer edilen elektronların mol miktarı ile doğru orantılıdır ve elektrot tepkime hızının ölçütüdür. [10]

$$|\eta| = -2.3 \left(\frac{R \times T}{\alpha_a \times F} \right) \log i_o + 2.3 \left(\frac{R \times T}{\alpha_a \times F} \right) \log i \quad (3.9)$$

Veya daha sade bir biçimde;

$$\log i = \log i_o + \left(\frac{\alpha_a \times F}{2.3 \times R \times T} \right) |\eta| \quad (3.10)$$

$$\log i = \log i_o + [(1-\alpha) z F / 2,3 RT] |\eta| \quad (3.10 / a)$$

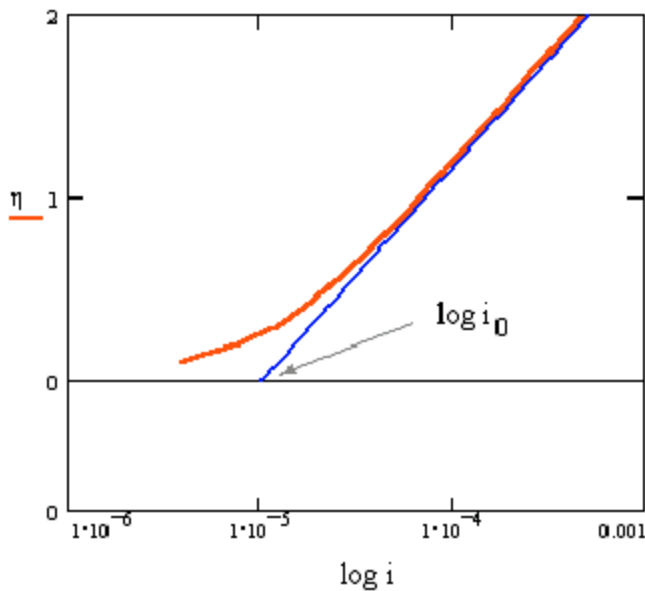
Bu bağıntı genel olarak şekil 3.4'te gösterildiği gibi, aktivasyon kontrolü tepkimelerinde polarizasyon eğrilerinin çizilmesi için kullanılır.

Şekil 3.4'ten görüleceği gibi $|\eta| = 0$ a karşılık, grafiğin x kesimi, akım yoğunluğu değişimi değerini i_0 verir, eğimin tersi de Tafel eğimini (b) verir.

$$b = d|\eta| / d \log i$$

$$b = -2,3 RT / (1-\alpha) z F \quad (3.11)$$

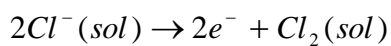
Akım yoğunluğu değişimi ve Tafel eğimi herhangi bir elektrot tepkimesi için sabit değildir ve elektrot malzemesi ile elektrolit bileşimine bağlıdır.



Şekil 3.4 : Yük transfer reaksiyonu için Tafel grafiği [16]

3.1.2.2. Konsantrasyon Aşırı Potansiyeli

Anotta açığa çıkan oksidasyon potansiyeli;



Bu tepkimede reaktan Cl^- anot yüzeyinde tüketilir ve çözelti yığnında yenilenmek zorundadır. Bu yenilenme ani ve tamamen olmadıkça, yüzey ve yığın konsantrasyonları arasında, yığnında daha fazla Cl^- konsantrasyonu olacak şekilde, bir uyumsuzluk açığa çıkar

$$c_{Cl^-}^s < c_{Cl^-}^b$$

Benzer şekilde elektrotta oluşan Cl_2 etrafı saran çözeltilen uzaklaştırılmalıdır; eğer bu uzaklaştırma %100 etkin ise, karşıt eşitsizlik oluşur.

$$c_{Cl_2}^s > c_{Cl_2}^b$$

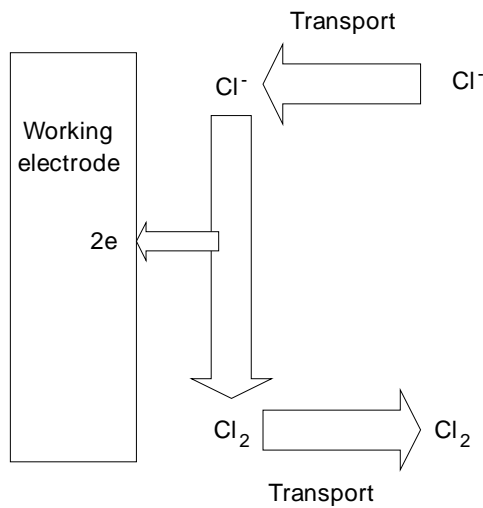
Burada,

$$c_{species}^s = \text{Anot üzerindeki türlerin konsantrasyonları}$$

$$c_{species}^b = \text{Çözelti yığınındaki türlerin konsantrasyonları}$$

Bu eşitsizlikler nedeniyle konsantrasyon aşırı potansiyeli varolur. Bu eşitsizliklerin uzantısı proseslerin yapısına ve Cl^- ile Cl_2 'nin elektron yüzeyine/yüzeyinden taşınımının etkinliğine bağlıdır. [11]

Tüm proses şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5: Anot yüzeyindeki oksidasyon reaksiyonunun mekanizması [11]

Aktivasyon aşırı potansiyeli var ise, konsantrasyon polarizasyonu ile birlikte aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$\frac{i}{nF} = k^o (c_{Cl^-}^b)^{\alpha} (c_{Cl_2}^b)^{1-\alpha} \left[\frac{c_{Cl^-}^s}{c_{Cl^-}^b} \exp\left\{(1-\alpha)\frac{nF}{RT}\eta\right\} - \frac{c_{Cl_2}^s}{c_{Cl_2}^b} \exp\left\{-\alpha\frac{nF}{RT}\eta\right\} \right] \quad (3.12)$$

Bu eşitlikte η her iki alırı potansiyelin birleşik etkisini temsil eder (yük transferi ve difüzyon).

Burada,

$$n = \text{Tranfer edilen elektrotların no'su}$$

$$\alpha = \text{Katodik yük transferi katsayısı}$$

Diğer taraftan konsantrasyon aşırı potansiyeli tek polarizasyon ise Nernst eşitliği kullanılır.

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Cl^-}^s}{c_{Cl_2}^s} \quad (3.13)$$

Bağıntı uygulandığında yüzey konsantrasyonları yığın değerlerini alır ve potansiyel Nernst bağıntısında verildiği gibi sıfır değerini alır:

$$E_N = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Cl^-}^b}{c_{Cl_2}^b} \quad (3.14)$$

Son iki bağıntının birbirinden çıkarılması konsantrasyon polarizasyonunun temel eşitliğini verir;

$$\eta_{Conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{c_{Cl^-}^b c_{Cl_2}^s}{c_{Cl^-}^s c_{Cl_2}^b} \right\} \quad (3.15)$$

Bu temel bağıntı sadece aktivasyon aşırı potansiyelinin yokluğunda uygulanır.

Burada,

E = Elektrot potansiyeli

E^o = Standart elektrot potansiyeli

E_N = Denedeki elektrot potansiyeli

3.1.2.2.1. Taşınım Yüzey Modeli Yaklaşımı

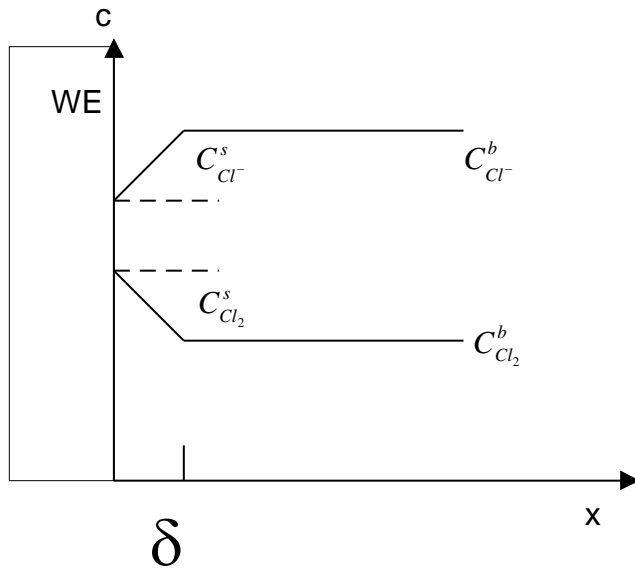
Bu yaklaşımda elektrot yüzeyinden çözelti yığına doğru olan akışta açığa çıkan konsantrasyon değişimleri önlenir. Bir örnek olmayan konsantrasyonlar, konsantrasyon profillerinin doğrusal olduğu (konsantrasyonun uzaklığa karşı grafiği) sabit kalınlıktaki bir yüzeyle δ sınırlanır.

Herbir elektroaktif tür yüzey boyunca taşınımı esnasında, bu yüzeyin uçları arasındaki konsantrasyon farkı $c^s - c^b$ ile orantılı bir hızla hareket eder. Oksidasyon hızı $2Cl^- \rightarrow 2e^- + Cl_2$ klor gazının elektrodu terk ettiği ve klor iyonunun ulaşmış olduğu hıza eşittir.

$$r_{net} = m_{Cl_2} (c_{Cl_2}^s - c_{Cl_2}^b) = m_{Cl^-} (c_{Cl^-}^b - c_{Cl^-}^s) \quad (3.16)$$

Orantı sabitleri m_{Cl_2} ve m_{Cl^-} taşınım katsayıları ya da kütle transfer sabitleri olarak bilinir.

r_{net} = Elektrot prosesinin hızıdır ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

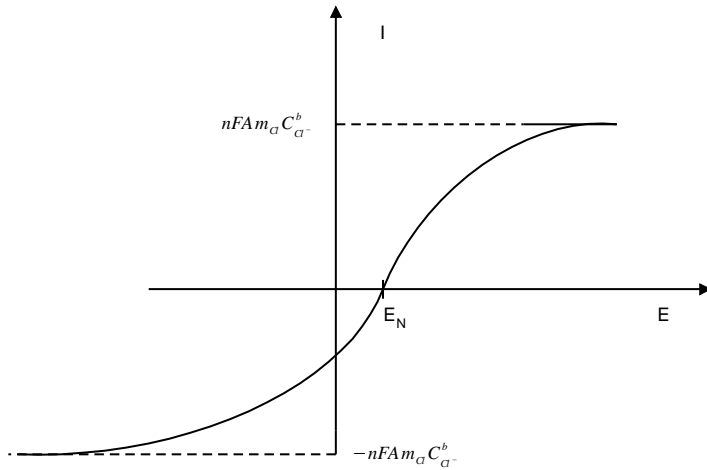


Şekil: 3.6 Taşınım yüzey modeli [11]

Bu eşitliğin temel eşitlikle birleştirilmesi sonucunda konsantrasyon polarizasyonu eşitliği açığa çıkar.

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{m_{Cl^-} c_{Cl^-}^b}{m_{Cl_2} c_{Cl_2}^b} \right\} + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{I + nFA m_{Cl_2} c_{Cl_2}^b}{nFA m_{Cl^-} c_{Cl^-}^b - I} \right\} \quad (3.17)$$

Bu sonuç gösterir ki akım $nFA m_R c_R^b$ 'i aşmaz ve bu değere limiti olarak $\eta_{conc} \rightarrow +\infty$ aynı biçimde $\eta_{conc} \rightarrow -\infty$ şeklinde yaklaşır I sabit olan $-nFA m_o c_o^b$ 'e yaklaşır. Bağlantı 3.17'de geçen voltamogram aşağıda gösterilmiştir ve voltametrik dalga olarak bilinen bir şekli vardır. Dalganın iki düzlüğü vardır, E yeterli şekilde pozitif olduğunda anodik kısıtlama akımı ve yüksek negatif aşırı potansiyellerde katodikkısıtlayıcı akım. Yüzey taşınım modeli lineer konsantrasyon profilleriyle gerçek halden biraz uzak olsa da, taşınım katsayıları m_R ve m_o değerlendirildiğinde, kullanılan voltamogramlardan tahminler yapılabilir.



Şekil: 3.7 Voltammogram eşitliği (3.17) [11]

3.1.2.3 Ohmik Direnç (IR Düşüşü)

Ohmik direnç genellikle elektrotu çevreleyen elektrolit çözeltisinden akım geçtiği sırada aşırı potansiyelin yükselmesi sonucu açığa çıkar. Böyle çözeltilerin sınırsız iletkenliği yoktur, ve akıma karşı direnç gösterir, ve bu da çalışma elektrotları arasında IR düşüşüyle sonuçlanır. Akımın akması için, iyonlar iyonik bir iletkende hareket etmeli ve bu iyonların hareketi için elektrik alan gerekli.

Ohmik aşırı potansiyelin büyüklüğü çalışma ve referans elektrotu arasındaki potansiyel farkı ile bulunur.

$$\eta_{ohm} = \Phi_{work} - \Phi_{ref}$$

Burada,

$$\eta_{ohm} = \text{Ohmik kayıplar}$$

$$\Phi_{work} = \text{Çalışma elektrotunun potansiyeli}$$

$$\Phi_{ref} = \text{Referans elektrotunun potansiyeli}$$

$\Phi_{work} - \Phi_{ref}$ farkı arayüzeyle sınırdaş çalışma elektrodu üzerindeki bir nokta ile aynı şekilde referans elektrotu üzerindeki bir nokta arasındaki potansiyel farkını verir ve ohmik direnç aynı zamanda basit bir şekilde ohm kanununu kullanarak da gösterilebilir.

$$\eta_{ohm} = IR_{sol}$$

Burada R_{sol} iki elektrot arasındaki çözeltinin direncidir ve ohmik potansiyelin neden sıkça IR düşüşü olarak geçtiğini açıklar.

Ohmik düşüş, referans elektrotun çözeltisini çalışma elektrotununkinden kapiler boru yerleştirerek yalıtılmak suretiyle, minimize edilir; açık uç elektrot yüzeyine bu elektrot yüzeyinde tek alan kuvvetine uyacak şekilde yakın konuma getirilir. Bir hücredeki ohmik kayıpların en büyük kaynağı, elektrolit ayırıcısı olarak davranan katyon değiştirici membranlardır.

Genel organik membran materyallerinin iletkenliği büyük ölçüde membranın nemlilik durumuna bağlıdır. Bu nedenle ohmik kayıpların ölçümü bize suyun kontrolü hakkında önemli bilgi verir. Su kontrolü akım yoğunluğu, hücre sıcaklığı gibi parametrelerden etkilenir; ohmik kayıpların artışı, aynı zamanda membranın safsızlıklar ile zehirlenmesine bir işaret de olabilir; bu safsızlıklara örnek olarak hücrenin metalik parçalarının iyonları verilebilir ve bu iyonlar membranı kirletir ve iletkenliğini azaltır (yakıt pillerinde olduğu gibi) [12]. Membranın zehirlenmesinin, ohmik kayıplarda ciddi bir etkisi vardır.

Ohmik aşırı potansiyelin daha az raslanan formu, elektrot yüzeyindeki tepkimedeki oluşum nedeniyle meydana gelen yapışık film tabakadan dolayı nispeten elektrik iletkenliğinin düşmesidir. Yüzey oksit filmleri benzer bir davranış gösterir ki, yüzlerce voltluk aşırı potansiyel oluşumun bile neden olabilirler. [11]

Birçok elektrokimyasal çalışmada ohmik aşırı potansiyel η_{ohm} istenmeyen bir olgudur ve deneysel çalışmalarda minimuma indirilmeye çalışılır. Çözelti iletkenliği artırılır ve böylece η_{ohm} hücre çözeltisine fazladan elektrolit ekleyerek azaltılır. İyon sağlayan ancak söz konusu iyonları elektrot tepkimelerinde yer almayan elektrolitlere destekleyici elektrolit denir. [11]

Sıkça fazladan iletkenlik katkısı sağlayan destekleyici elektrolitler, elektrokimyasal hücredeki çözeltiye eklenir; bu hususun birkaç faydalı etkisi vardır; bunlardan biri de ohmik kayıpların minimize edilmesidir; klor-alkali teknolojisinde bu yöntem kullanılmaz.

3.2 Hücre Potansiyeli Analiz Yöntemleri

Elektrokimyasal hücrede ohmik kayıpları ölçmek için iki yöntem, akım kesme yöntemi ve ac empedans spektroskopisidir.

Akım kesme yönteminde elektrot potansiyelinin ohmik kısmı, elektrokimyasal kayıplardan (aşırı potansiyeller) ayrılır; bu yöntem akım kesildiğinde ohmik kayıpların elektrokimyasal aşırı potansiyellere kıyasla çok daha hızlı bir şekilde kaybolması avantajına dayanır.

Empedans spektroskopisi yönteminde ise, çalışılan sistemin ac sinyallerine tepkisi, eşzamanlı faz ve genlik ölçümleri sistemin devre modeline ya da kısmi diferansiyel bağıntılarda belirtildiği gibi bir modele karşılık gelecek şekilde incelenir. [14]

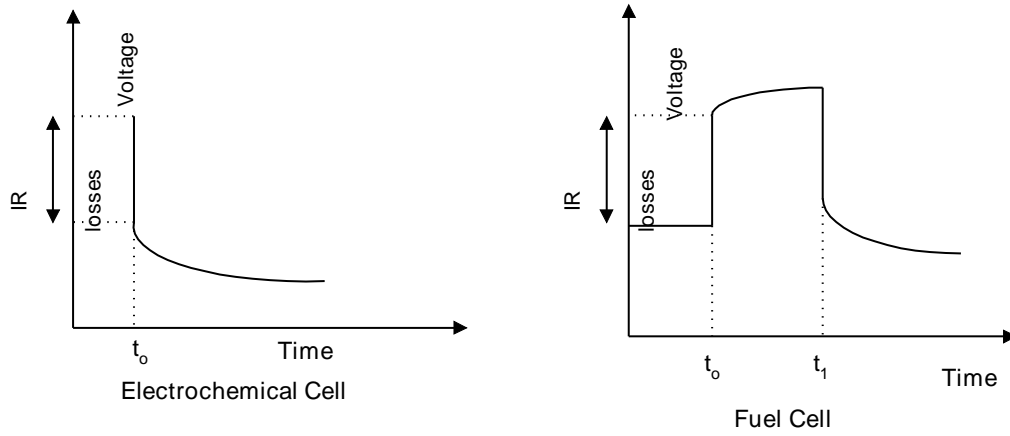
Akım kesme yöntemi genel olarak tek hücre çalışmalarında kullanılır, ve bu yöntem yığın halindeki yakıt pillerinde toplam direnç kaybını ölçmek için de kullanılır.

3.2.1 Akım Kesme Yönteminin Uygulanması

Akım kesme yönteminin temel prensibi akımı kesmek ve sonuçtaki voltaj değişimini izlemektir. Bu yöntem hem elektrokimyasal hücrelerde hem de yakıt pillerinde kullanılabilir. Yakıt pillerinde elektriksel enerji reaktanların tüketimi ile üretilir; elektrokimyasal hücrelerde ise elektrik enerjisi maliyetiyle kimyasal ürünler üretilir.

Akım kesildiğinde iki hücrenin verdiği eğimlerin davranışları birbirine karşıt biçimdedir. Yakıt pilinde hücredeki voltaj akımkesiminden sonra yukarı çıkarken, elektrokimyasal hücrede aşağıya iner. Her iki hücre içinde akım kesiminden sonra voltaj değişiminin alması gereken ideal durum şekil 3.9'da gösterilmiştir.

Ohmik direnç ile potansiyel kaybı neredeyse hemen olur, halbuki elektrokimyasal aşırı potansiyelin azalımı buna kıyasla daha yavaş hızda gerçekleşir. Bu nedenle ohmik kayıplar akım kesiminde hemen önce ve sonra potansiyel farkındaki değişim hesaplanarak ölçülür. Böylece empedans spektroskopisine kıyasla, akım kesme yönteminin daha açık bir şekilde veri incelemesine salık veren bir yöntem olduğu söylenebilir.

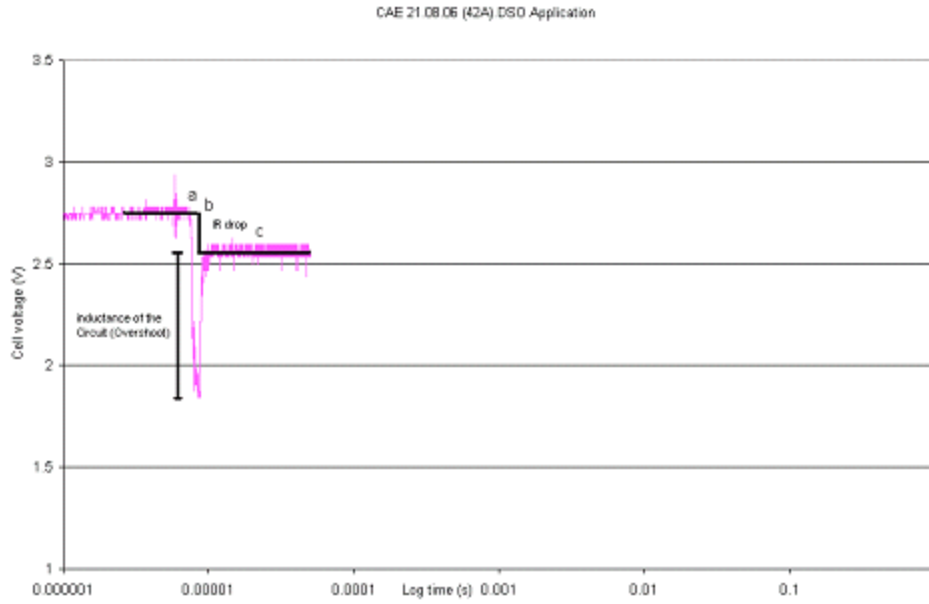


Şekil: 3.8 Elektrokimyasal hücre ve yakıt pilinin akım kesilmesinden sonraki karşılaştırılması [14]

Pratikte yakıt pillerindeki ve elektrokimyasal hücrelerdeki voltaj geçişleri voltaj geçişleri şekil 3.8’de gösterildiği gibi ideal eğrilerde belirtildiği gibi değildir. Akım kesiminden sonra, voltaj değeri aşımı gerçekleşir, bunu takiben de salınım hem elektrokimyasal hücrelerde hem de yakıt pillerinde gözlenir. Aynı türden etkiler tersi işlemde de akım tekrar gönderildiğinde yakıt pillerinde gözlenir. Bu etkiler, devre sistemi akımının endüktansı kaynaklı sonuçlardır. Bu nedenle devredeki akım yükü arttırıldığında, yukarıda belirttiğimiz söz konusu etkiler daha da kötüye gider. Endüktansla ilintili etkilere ek olarak, elde edilen datalar ölçüm aygıtları kaynaklı istenmeyen etkiler de içerirler.

Şekil 3.9’da net bir şekilde belirtildiği gibi akımkesiminden sonra elektrokimyasal hücrede büyük bir değer aşımı olur. Parazitten sonra dalgalanma da olur; bu nedenle ortalama oturtulan çizgi ile (şekildeki kalın çizgi) olayı daha iyi bir şekilde anlamak mümkün olabilir.[16]

Kayıt edilen voltaj geçişlerindeki, ideal olmayan ve korkulan bu etkiler nedeniyle elde edilen verilerden direnç kaybını belirlemek bizi düşünmeye itmeli. Açık bir şekilde belirtirsek yöntem direnç kaybını, voltaj değerlerini kesimden hemen önce ve kısa bir süre sonra kayıt etmek ve bu değerlerin farkını almaktır. Bu durumda (şekil 3.9) metodun kesin sonuç vermesi, akım kesimi ve voltaj ölçümü arasındaki gecikmeyi ayarlamaya bağlıdır. [16]



Şekil: 3.9 Akım kesilmesinden sonra elektrokimyasal hücredeki elektriksel değişim[16]

Eğer IR serbest voltajı şekil 3.9'daki gibi a noktasında ölçülürse, okuma değeri atımı ve kesimden hemen sonra gerçekleşen salınım nedeniyle bizi yanlış bir değerlendirmeye taşır. Diğer taraftan bu ölçümü b noktasında yaparsak direnç kaybını sistematik bir şekilde olduğundan fazla tahmin etmiş oluruz; çünkü bazı elektrokimyasal potansiyel bozunmaları o noktada çoktan başlamış olur (yani tahmin edilen IR düşüşü söz konusu noktada, yük transferi aşırı potansiyelinin bazı kısımlarını da şekil 3.9'dan görülebileceği gibi içerir). Bu nedenle sonuçların kesinleştirilmesi, yükselen voltaj eğrisini (akım kesiminden sonraki eğri) kesimin gerçekleştiği noktaya doğru geri uzatmayla sağlanabilir.

Ölçümlerin analizlerinde uygun metodları seçebilmek için, esas husus en yavaş ve en hızlı elektriksel prosesler için hız kestiriminde bulunmaktır. Direnç kayıplardaki bozunma için hız tahmini, hücredeki iyonik ve elektronik iletkenlerin dielektrik bozunma zamanlarını düşünerek gerçekleştirilir. [15]

4. Akım Kesimi Ölçümü Karakterizasyonu

4.1 Deneye Yönelik Olarak Konunun Bilimsel ve Teknik Kısmı

GDE'nin kalitesi için anlamlı ölçüt, termodinamik ve aşırı potansiyelden gelen denge potansiyeli ile oluşturulan elektrodun potansiyelidir. Çalışmamızda elektrotların ve proses gelişiminin amacı, ısı açığa çıkmasıyla daha fazla enerji kullanımına neden olan aşırı potansiyeli mümkün olduğunca düşük tutmak ve de aşırı potansiyel artmasını, operasyon sırasındaki GDE kullanım süresini mümkün olduğunca arttırmaktır. Yapının ve uzun vadeli işleyen bir GDE'nin, hücre inşaatı gibi başarılı bir şekilde optimize edilmesi, birbirinden ayrı aşırı potansiyel kısımları hakkında bilgi ile mümkündür. Bu şekilde söz konusu GDE karakteristiği ve yapı detayları, amaca uygun olarak geliştirilebilir.

Aşırı potansiyellerin analizi aynı zamanda bu çalışmanın da amacıdır. Tezin ilerleyen kısımlarında, önceden görülmüş olan galvanostatik akım kesim ölçümü tekniğinden özellikle daha büyük elektrokimyasal hücreler için neler beklenebileceği açıklanabilecektir.

Bir yöntem özel olarak yakıt pillerinin gelişiminde, literatürde de genel olarak uygulanıyor olduğundan bahsedildiği gibi, elektrokimyasal empedans spektroskopisidir (ör. 17,18). Bu sebeple elektrot (burada GDE), potansiyelin daha düşük miktarda ve değişik frekanslardaki yüklerle ayarlandığı, potansiyostatik temelli olarak çalıştırılır. Potansiyelin bir fonksiyonu olan akım ve frekansa bağlı olarak akım ve potansiyeldeki faz değişimleri, matematiksel değerlendirmeye bağlı olarak istenen bilgiyi bize sağlar.

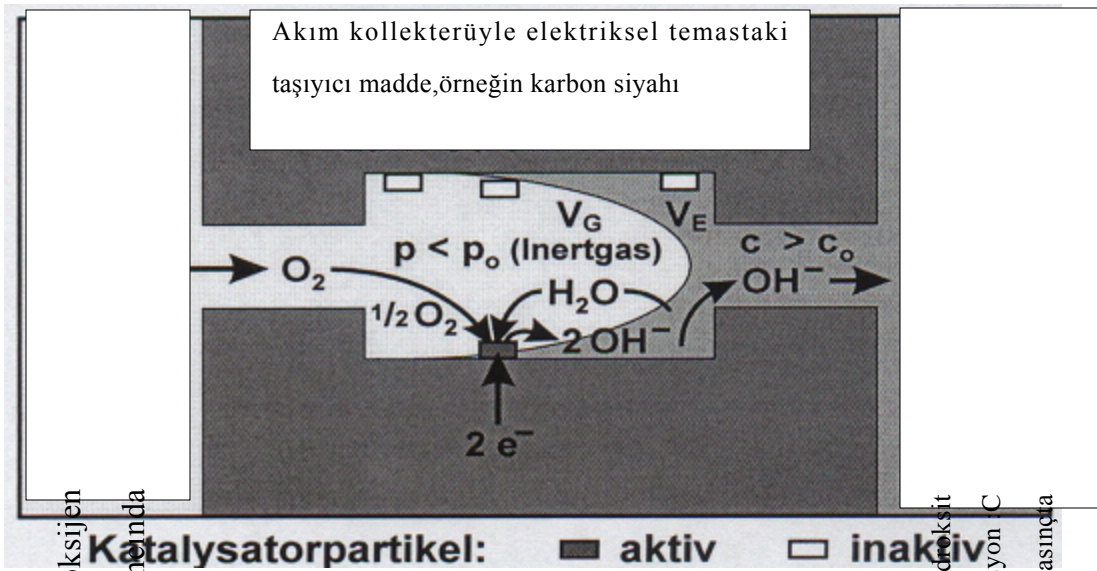
Otomatik aygıtlar vasıtasıyla, bu yöntem kolaylıkla kontrol edilebilir. Potansiyostat yukarıda belirtildiği gibi, test edilmiş geniş frekans alanında verilen potansiyel prosesi, ölçüm aygıtı potansiyelini ve akımı aynı anda, hatasız ve fazladan gelen faz değişimiyle, doğru bir şekilde okuyabilmelidir. Bu aygıtlar nispeten pahalıdır, özellikle de pilot tesis boyutlarında, yüksek akım gerektiren bir test hücresi için. Eğer aygıtların ideal davranıştan sapması, böylece suni yanlış sonuçlara yönelim öz konusu olursa; yanlış sonuçların tehlikesi düşünülebilir. Elverişsiz bir durumda, bu sonuçlar ayırt edilemeyebilir, bu nedenle sorunun nedeni GDE için yanlış olarak önerilebilir.

Karşıt olarak, söz konusu çalışmadaki galvanostatik akım kesme ölçümünde tek bir akım kesimi gerekmektedir, bu günümüzdeki kullanılan elektronik aygıtlarla da, büyük akımlarda

etkin bir şekilde çalışır. Bu düzenleme açısından kıyas edildiğinde önemli ölçüde daha basit ve daha güvenilir ve fazla karışma olmaksızın sonuç veren potansiyelin ölçülmesiyle sağlanır. Aynı zamanda empedans spektroskopisinde olduğu gibi, karşılaştırılabilir veri de elde edilebilir; ancak aygıtlara yönelik harcamalar oldukça azaltılmıştır. Prensip olarak güncel yöntemler 30 sene önce çoktan geliştirilmişti; bu metodlar önemli şekilde basit ve bugünkü kullanılan elektronik aygıtlarla çok daha fazla etkin bir şekilde kullanılabilirdi.

Galvanostatik akım kesme ölçümü, ohm potansiyel düşüşünü diğer aşırı potansiyellerden ayırmak için, iyi bir şekilde denenmiş olan en basit yöntemdir. Ölçüm prensibi, otomatik IR karşılama elektronik ölçüm aygıtlarında da, Luggin kapiler borusuyla elektrotlar arasındaki voltaj düşüşünü yok etmek için uygulanabilir (ör. [19]). Günümüzde galvanostatik akım kesme ölçüm yöntemi, yakıt pillerinin geliştirilmesinde, empedans spektroskopisinin ohm potansiyel düşüşlerinin tespitinde daha az gecikmeyle çalıştığı hakikatine yönelik olarak, ilaveten kullanılır. [20]

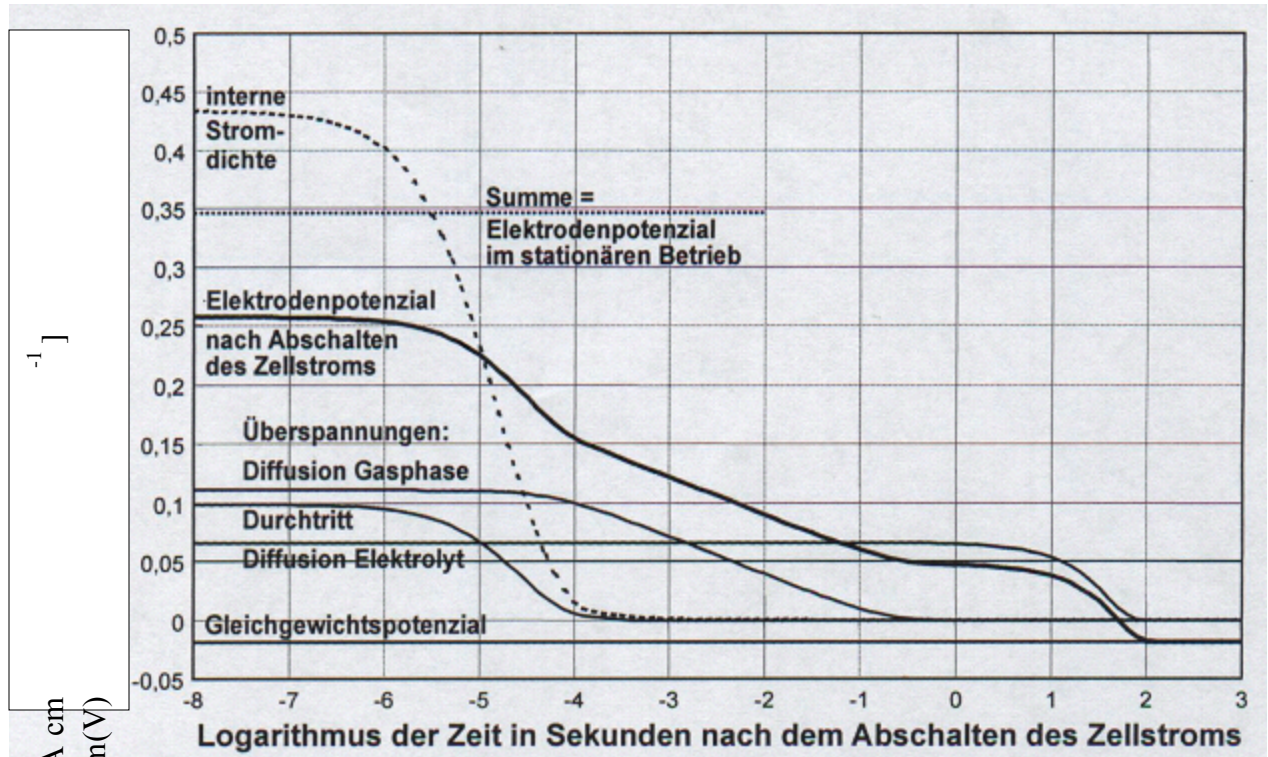
Başlangıçta galvanostatik akım kesme ölçüm yöntemiyle, GDE'leri muayenesinde bilgi toplamak mümkündür. Daha sonraları bu yöntem başarılı bir şekilde Katı Polimer Elektrolit Teknolojisi'nde (SPE, prensip olarak Proton Geçirgen Membranlı Yakıt Pillerine PEMFC, karşılık gelir) tuz eklemesi olmadan sulu olmayan ortamda, elektro-organik sentezler için kullanıldı. Burada okunan hücre potansiyeli kısımları, kesimden sonraki oluşum sıralarına göre ve gözenekli ya da gözeneksiz anot yüzeyindeki birikmelere, küçük miktarlarda eklenen sülfirik asit vasıtasıyla geriye çekilebilir ve minimize edilebilir [21-22]. Kullanımda olan ve yüksek direnç gösteren, Luggin kılçak borularıyla uygulanan Nafion membranlarına karşın, etkin bir şekilde çalışan ölçme teknolojisi kurulabilir.



Şekil 4.1: GDE'de bir por içindeki meydana gelen olayların şematik gösterimi [23].

Elektrokimyasal tepkime $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^-$ ancak 3 fazlı bölgede oluşabilir. Aktif katalizör kısımları, tepkimenin gerçekleşmesi için elektron sağlamak amacıyla, akım toplayıcıya uygun bir elektriksel bağlantı ile katı fazda olmalıdır. GDE'lerde yakıt pilleri için elektrik iletim katalizör maddesi olarak karbon siyahı kullanılır, oksijen tüketen katotlar klor-alkali elektrolizi için doğrudan katalizör olarak davranan gümüş, akla gelir (ör. 24). Bundan başka gaz fazına ve elektrolit faza iyi yapılmış bağlantı gereklidir. Belirtilen koşulları karşılamayan katalizör tanecikleri aktif değildir.

Durağan elektroliz operasyonunda, GDE'nin elektrot potansiyeli potansiyel kısımların toplamı ile tabloda belirtildiği gibi oluşturulur. Eğer galvanostatik akım kesimi ölçümünde, hücre akımı çok kısa bir zaman süresinde ($< 1 \mu s$) hücre akımı kesilirse ve akabinde potansiyeli daha yüksek absorpsiyon hızında bırakırsa, şekil 2'deki gibi sonuçlar alınır. Logaritmik zaman aralığında (25, 26, 27'ye uygun olarak), zaman aralığına 10^{-8} den 1000 saniyeye kadar hücre akımı kesimi incelenmiştir. Şekil 2 potansiyel prosese uygun olarak, hesaplamaların sonuçlarını göstermektedir. Burada hidrojen tüketen anot için, tekli etki büyüklükleri için literatürden makul sonuçlar alınmıştır.



Şekil 4. Akım kesiminden sonraki hidrojen-tüketen anoda dair simuiasion hesabı

Hesaplanana bir hesaplama tablosu programı kullanılarak matematiksel karmaşıklık olmadan yapılabılır (mesela Excel gibi). Bu hesaplamada model denklemleri bir modifikasyona gerek olmadan, sistem gereksinimlerine göre ayarlanır. Oksijen tüketen katot için sonuç veren diğer cebirsel ifadeler ve nümerik değerler vardır; ancak karakteristikler genel olarak kıyaslanabilir.

Örnekte kesimden önce sabit durumda, $0,434 \text{ A cm}^{-2}$ büyüklükte bir akım yoğunluğu uygulanır. Denge potansiyeli elektrolit olarak 0.5 normal asit ve 60°C için geçerlidir. Ortalama aşırı potansiyel Butler-Volmer denkliğine göre hesaplanır; bu hesapta literatürden alınan uygun dalar: platinde değişen akım yoğunluğu değeri $0,08 \text{ A cm}^{-2}$ pasajın katsayısı 0.5'tir. Dolayısıyla sonuç 0.1 V civarında bir ortalama aşırı potansiyeldir.

Bununla birlikte hidrojen gazı ve iyonları taşınım sırasında Fick'in ilk kanununa göre direnç karşılaşılır. Bu bizi düşmüş olan hidrojen kısmi basıncına ve tepkime bölgesindeki statik akım akışı sırasında, artmış hidrojen iyon konsantrasyonuna götürür. Akabinde gaz ve elektrolit taraflarındaki difüzyon aşırı potansiyelleri Nernst eşitliği ile hesaplanabilir. Elektrot potansiyeli, ohmik direncin neden olduğu direnç polarizasyonu da dahil olmak üzere, bu kısımların potansiyellerinin toplamının bir sonucudur.

Hücre akımı sona erdiğinde, direnç polarizasyonu derhal sonlanır; halbuki diğer aşırı potansiyeller çift katmalı bölgede varlıklarını sürdürürler. Bu sebeple direnç polarizasyonu, durağan işlemlerde elektrot potansiyelleri ile hücre akımının sona ermesi arasında belirlenebilir. (Şekil 4.2 0.085 V). Bunun için ön koşul hücre akımının uygun çabuklukta ve karışma olmadan kesilmesidir.

(21-22)'den kazanılan deneyime yönelik olarak bahsedilenin gerçekleştirilmesi, kesme transistörleriyle eğer doğrudan hücreye bağlı iseler ve indüktans mümkün olduğunca önleniyorsa (sadece 20 cm uzunluğundaki eğrilmiş bir kablunun bile indüktansı, μs süresince kuvvetli potansiyel salınımına neden olmuştur ve bu da akım kesme ölçümünde net olmayan sonuçlar alınmasına neden olur; ancak bu doğrudan bağlantılar sayesinde önlenebilir) mümkündür. Yüksek akım değerlerinde, akım elektromanyetik bütünlük manasında, sadece kesilmez ancak indüktanssız hücre direnci için, uygun bir değere değiştirilir de.

Müteakiben akım temini düzenli bir temelde kesilebilir. Kesme transistörleri bütünüyle akımı kesemez, bu ek olarak sisteme konulan elektromekanik akım kesici ile sağlanır. Ayrıca Luggin kılcal boruları ile GDE arasındaki potansiyel düşüşü bilinmelidir; bu nedenle varsayılan ölçülmüş direnç polarizasyonunda değildir. Güvenilir olan yöntem, GDE yüzeyinde net bir şekilde belirlenen bir sürede en azn Luggin kılcal borusundan ölçerek değer almak ve bu değerleri extrapole etmektir.

Hücre akımını kestikten sonra, elektrot potansiyeli üzerine şarj edilen çift katman kapasitesi pasaj tepkimesi sırasında yükünü boşaltır; bundan dolayı da çift katman kapasitesi olarak $100 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (geometrik elektrot yüzeyine bağlı olarak) kullanılabilir. Bu suretle görünen iç akım yoğunluğu, birincil olarak durağan hücrenin dayanım frekansına karşılık gelir. Alınan veriler ışığında, elektrot potansiyelinde 10^{-6} saniyeden önce olmamak üzere farkedilir bir düşüş, özellikle hızlı hidrojen tepkimeleri için beklenmelidir. Hemen hemen 1 Mhz kayıt frekansı ile ölçüm değerlerinin toplamı ve de (21-22)'nin analizlerinde onaylananlar (orada 2 MHz) yeterli olmalıdır.

Kısmi basınç, konsantrasyon farkları gaz ve elektrolit fazda difüzyon aşırı potansiyellerine neden olur. Bu nedenle elektrot potansiyeli son durumda, denge potansiyelinden daha sonra açığa çıkar, örnekte bu 100 saniye sonradır. Hesaplama amaçlı olarak tepkime bölgesinde gaz ve elektrolit fazdan hacimler V_G and V_E alınmalıdır; bunlardaki gerçek konsantrasyonlar

saklanır ve difüzyon taşınım direncine bağlı olarak göreceli bir şekilde yavaşça ayrıştırılmalıdır. Tipik merdivenimsi eğriler bu tip proseslerde, apsisde logaritmik zaman uygulandığında sabit zamanda açığa çıkar (bkz. Şekil 4.2).

İçakış büyüklükleri, merdivenimsi eğrilerin yükseklik ve zaman sabiti değişken ayarlarına yönelik olarak yapılan kestirimler yardımıyla hesaplanır. Kıyaslanabilir ölçümler arasından, yani gaz bileşenlerinde ve akım frekansında, bilgi elde edilebilir; bu da merdivenimsi eğrilerde bir çeşit aşırı potansiyel olarak değerlendirilebilir; daha fazla bir şekilde etkilerin açığa çıkması yoluyla, bilinir hale gelir. Gösterilen örnekte gaz difüzyon elektrotu için basit bir modelin altı çizilmektedir. Bu model çalışmada izlenen yola bağlı olarak, değişkenlere yönelik bir şekilde rahatça değiştirilebilir.

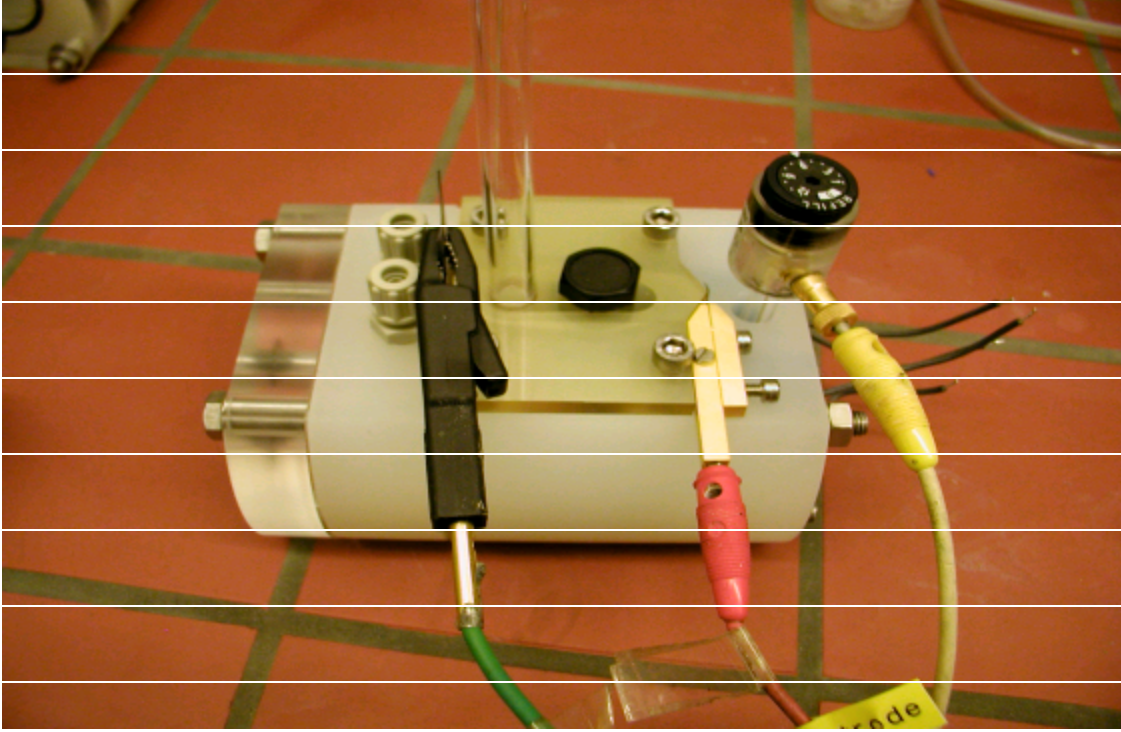
Bu nedenle ilerlemiş bir proses içinde yetersiz bir performansın, yani azalan katalizör aktivitesi ya da gaz ve elektrolit fazdaki taşınım engellerinin nedenlerini bulmak için çalışma yapılır ve pilot tesis ölçeğindeki daha büyük hücrelerde elde edilebilecek olan bu değerler, elektrotun oluşturulması ve oprasyon koşullarının belirlenmesi için gereklidir.

4.2 Deneysel Hücrenin Tanımlanması

Yarı hücre tipi: Gaskatel firmasına ait HZ-PP01 modeli deneylerimizde kullanılmıştır. Yarı hücre hakkındaki bilgi aşağıda belirtildiği gibidir:

		İş Elektrotu	Karşı Elektrot
O ₂	Alkali	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$
	Asidik	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
H ₂	Alkali	$H_2 + 2OH^- + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^- + 2e^-$
	Asidik	$H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^+$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

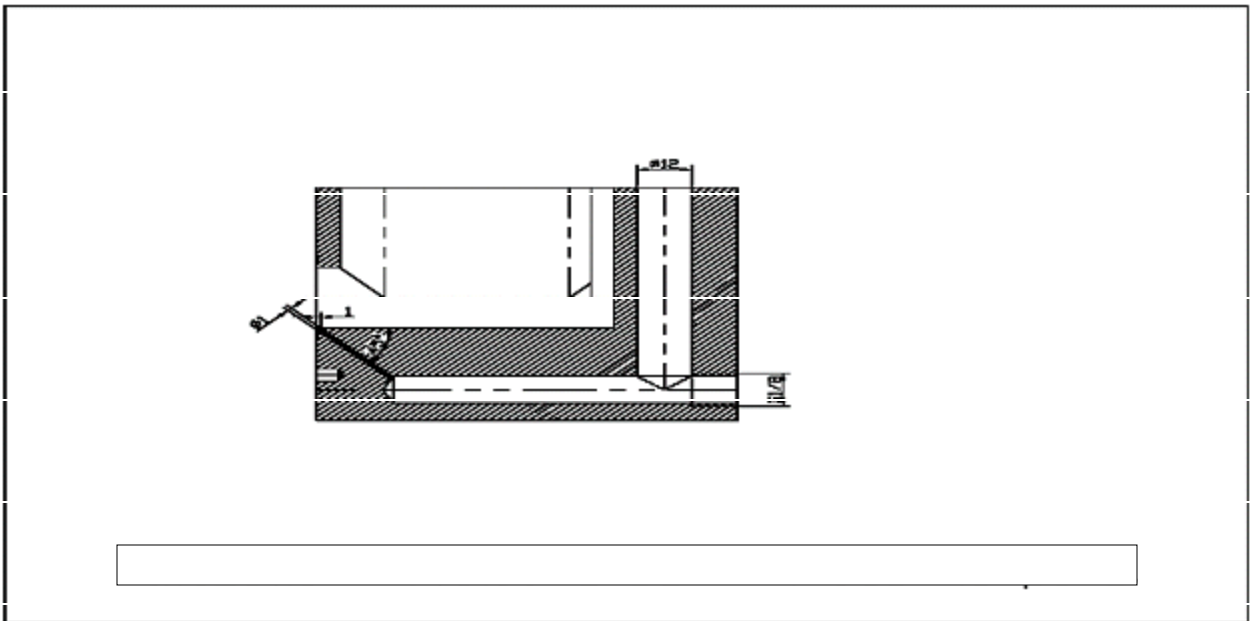
Tablo 4.1: GDE' deki muhtemel reaksiyonlar



Şekil 4.3: Deneylerde kullanılan Gaskatel firmasının hücresi

Tablo 4.1’de alkali ve asit çözeltilerdeki gaz difüzyon elektrotlarında yer alan tipik tepkimeleri göstermektedir. Tablodan da görülebileceği gibi karşıt elektrotta, çalışılan elektroda kıyasla ters bir tepkime yürümektedir.

Yarı hücrede kullanılan elektrolit ölçümler sırasında değiştirilmemiştir; böylece uzun ve periyodik ölçümlere izin verilmiş olur.



Şekil 4.4: Hücre gövdesinin kesiti

Elektrolit Odası:

Yarı hücrenin elektrolit odacığı boru şeklindedir ve elektrotlar bu borunun iki ayrı ucundadır; böylece elektrolitten geçen akım mümkün olduğunca düzenlidir. Hücre buharlaşmayı en aşağı düzeyde tutmak için bir kapakla çevrilidir. Ayrıca karşıt elektrottan gazı serbest bırakmak için bir yoğuşma borusu vardır. Bu şekilde gaz serbest bırakılmış ve soğutulmuş olur; su buharı ise yoğuşarak elektrolit odacığına geri döner.

Gaz Odası:

GDE'de gaz sadece elektrolitle temas halinde olmak zorundadır. Bu nedene bağlı olarak gaz odası yarı hücre odasından ayrılmalıdır. Bu ayırımı Plexiglas tabakasının yardımı sayesinde gerçekleştirilir. Özellikle Plexiglas'ın kullanılmasının nedeni bu tabakaların saydam olmasıdır; bu da elektrodun kontrol edilebilmesine olanak tanır. Gaz odası aşağıdaki birleşenlerden oluşur:

- Gaz girişi
- Gaz çıkışı
- Kondensat çıkışı.

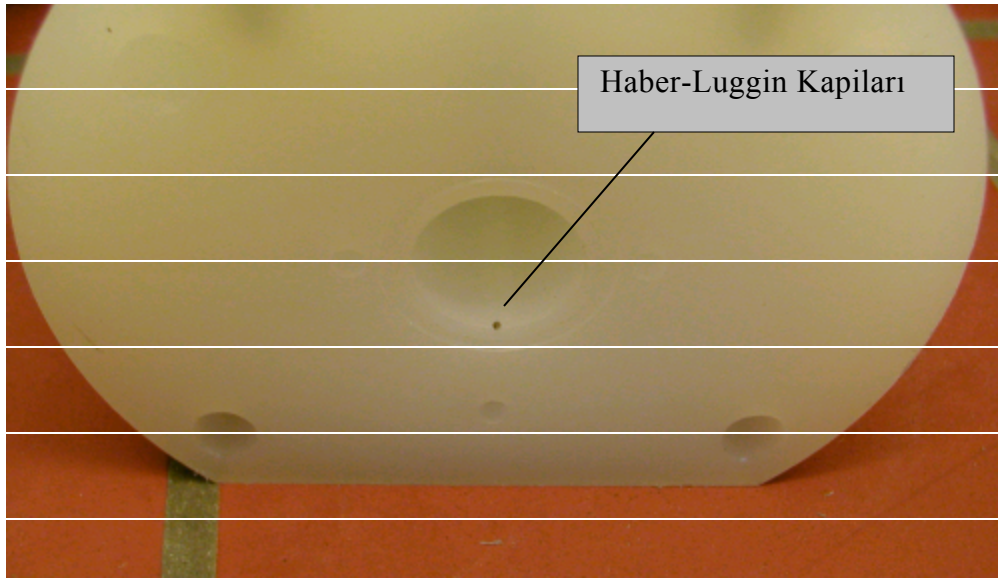
Gaz odasının konik bir biçimi vardır; böylece yoğuşan madde birikerek elektrodu engellemez.

Haber-Luggin Kapiler Tübü:

Haber-Luggin kapiler tüpleri, referans ve çalışma elektrotları arasındaki bağlantıyı sağlamak için kullanılır. Haber-Luggin kapiler tüplerini düzgün bir şekilde kullanabilmek için, yerine getirilmesi gereken hususlar vardır:

- Elektrolitlerde bozulmayan akış çizgileri (daha küçük çapraz geçiş boyutları),
- Düşük elektrolitik direnç (daha geniş çapraz geçiş boyutları),
- Çalışma elektrotunun hemen önünde konumlanma,
- Kapiler tübe bağlanabilen gaz borularında yoğunluk.

Haber-Luggin kapiler tüpleri çok ince olarak tasarlanır; böylece yukarıda belirtilen gereksinimler gözlenebilir.



Şekil 4.5: Haber-Luggin Kapılarının pozisyonu

Referans elektrodu:

Referans elektrodu olarak Gaskatel firması tarafından üretilen HydroFlex modeli kullanılmıştır.



Şekil 4.6: Gaskatel firmasının HydroFlex tipi referans elektrodu

Luggin kılcal borularının yardımı ile katot ve referans elektrot bağlantıda olurlar, böylece katodun potansiyelinin ölçülmesi mümkün olur. Referans elektrotun genel karakteristiği aşağıda listelenmiştir:

Boyutlar:

Bir kurşun kalem kadar küçük ve ele gelebilecek boyuttadır. Toplam uzunluğu 12 cm'dir.

Tüpün çapı 8 mm'dir.

Madde:

Standart tipi PMMA dayanıklı plastiğinden yapılır. Tüp maddesi olarak PTFE’de kullanılabilir.

Çalışma sıcaklığı:

PTFE’de yapıma tüp 210 ° C’a kadar kullanılabilir.

Ölçüm çözeltileri:

HydroFlex farklı çözeltilerle kullanılabilir. Hg/HgO- ve Ag/AgCl- gibi elektrotlara karşı olarak, alkali çözeltiyle olduğu gibi asit çözeltisiyle de kullanılabilir.

HydroFlex içinde akışkan elektrolit yoktur; bu nedenle HydroFlex ek bir elektrolit köprüsü olmadan kullanılabilir; böylece olası safsızlık ya da çökeltme etkileri de ortadan kalkmış olur.

Çalışma Elektrodu:

Çalışma elektrodu olarak Bayer’in gaz difüzyon elektrodu kullanılmıştır.

Karşı Elektrot:

Uygulamanın amacına yönelik olarak platin, titanyum ve nikel olabilir.

Karşı elektroda yönelik olarak gerekli durumlar aşağıdaki gibidir:

- Elektro-kimyasal ayrışmaya karşı direnç
- Akım iletkenliği.

Deneylerimizde kullanılan platin tabaka 0.025 nm kalınlığa ve 20 mOhm dirence sahiptir.

Standar hücrede bazı değişikliklere gidildi; burada amaç çalışmamız için söz konusu koşulları sağlamaktı:

Isıtma Sistemi:

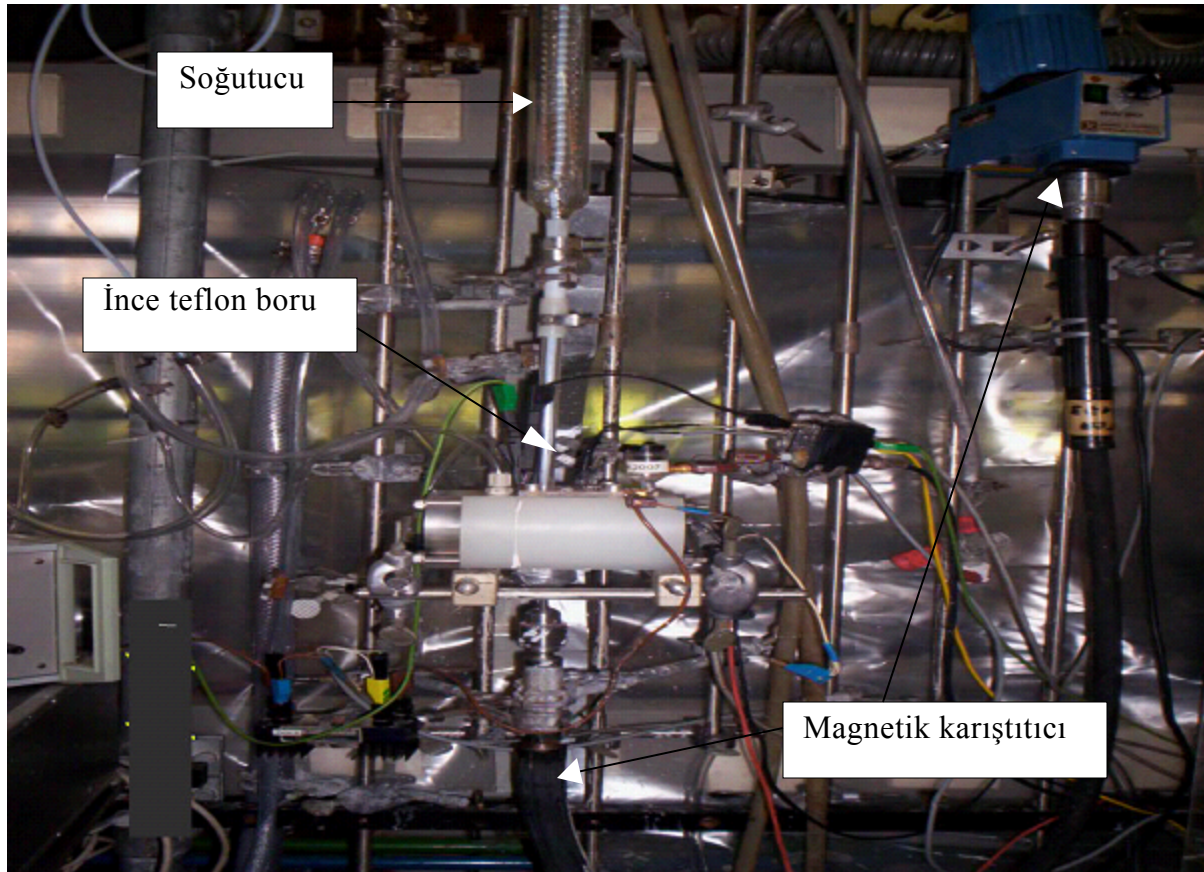
Standart doğrudan akım ile çalışan ısıtma sistemi alternatif akımla çalışmak için dönüştürüldü ve birbiriyle seri olarak bağlandı. Hücreye ısı algılayıcı bağlandı ve bir kontrol düzenleyicisiyle bağlantılandı.

Karıştırıcı:

Küçük çaplı bir mıknatıs hücreye yerleştirildi ve dışarıdan magnetik karıştırıcı ile homojenliği ve hücrede iyonların hareketini sağlamak için, sabitlendi.

Soğutucu:

Yüksek akımda tutarlı bir şekilde çalışırken, hücrede olabilecek hidrojen gazı konsantrasyonunu düşürmek böylece açığa çıkabilecek patlama tehlikesi önlemek için, yoğuşma borusun içinde olan ince bir teflon borudan hücreye azot gazı verilir. Bu amaç için soğutucu soğutma borusu üzerine yerleştirilir; böylece yoğuşma prosesi negatif etkilerden uzak tutulmuş olur.



Şekil 4.7: Deney düzeneği

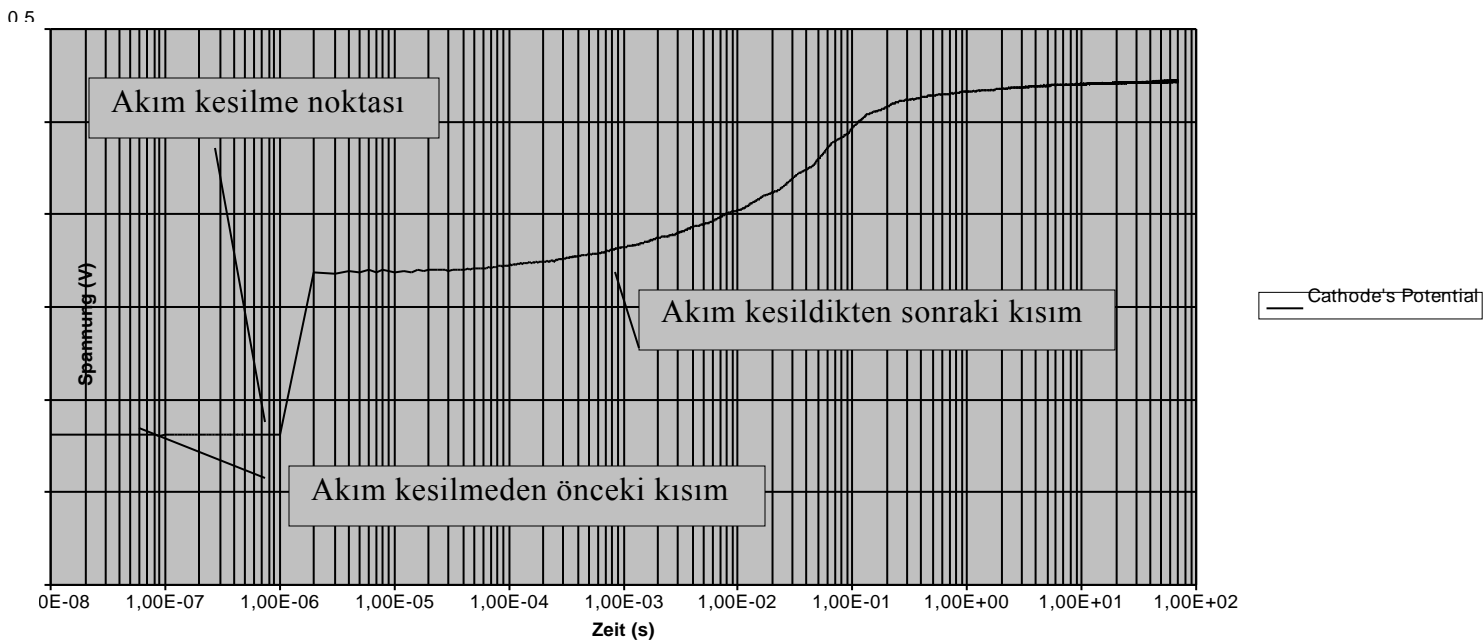
Deneyler sırasında magnetik karıştırıcının ve ısıtma sisteminin ölçümler üzerinde etki kurduğunu ve bu şekilde sonuçların güvenilirliğinin zarar göreceğini farkettilik. Bu nedenle tam kesin bir sonuç alamadık; bu yüzden geçerli ölçümler alabilmek için, karıştırıcı ve ısıtma sistemini kapattık.

Bundan başka sonuçlarımızı ölçüm kartının ve hücreye bağlı olan kablo uzunluklarının ve bunların pozisyonlarının etkilediğini tespit ettik. Negatif etkileri azaltmak için, kabloları mümkün olduğunca kısalttık. Spiral kabloların anlık olarak yarattığı indüksiyonun da etkisi vardı; bu nedenle kabloları değişmez bir şekilde düz hale getirdik ve bu durumda sabitledik.

Sonuca doğru ilerlerken, katot potansiyelinde beklenmedik bir değişim olduğunu fark ettik. Nedeni araştırırken gaz ve elektroliz odaları arasında söz konusu olabilece bir sızmayı engellemek için konulmuş kapağın silikondan yapılmış olduğunu fark ettik. Silikonun kuvvetli alkalilere karşı aşırı hassas olduğunu düşünerek, bozunmaya uğrayıp sonuçları etkileyeceğini düşündük ve silikon kapakları teflon olanlarıyla değiştirdik. Ölçümleri tekrarlayarak katot potansiyelinin eski taslakta tahmin edildiği gibi normal duruma geldiğini farkettilik. Bu şekilde çalışmamızın temeli olan galvanostatik akım kesim yönteminin herhangi bir beklenmeyen problemin teşhisinde kullanılabileceğini de anlamış olduk, örneğin silikon kapaklar hususu.

Bu deneysel çalışmanın amacı elektroliz hücresinden geçen akımın kesilmesi sırasında, elektriksel durumdaki ani değişiklikleri belirlemektir. Bu değişimi tanımlayabilmek için 3 ayrı ana noktayı dikkate almak gerekir: birincisi, akım hücre boyunca ilerlerken geçen zaman; ikincisi, akımın kesilme anı; üçüncüsü, akım kesildikten sonraki zaman. Akım kesilme anı çok kısa bir sürede gerçekteştiği için, bu anı analizlemek çok zordur; bu nedenle yorumlarımız, akım kesiminden önceki ve sonraki olmak suretiyle, iki zaman dilimini içerir.

06.07.2007



şekil 4.8: Katot potansiyeli

Hücreden gelen elektrik sinyallerini analiz etmek için, iki ölçüm kartı ve bir frekans ayırıcı kullandık. Frekans ayırıcı kullanmamızın amacı, farklı frekanslarda kesin data toplamak ve bu şekilde gereksiz verileri iptal etmektir.

Kısaca frekans ayırıcısının nasıl çalıştığını belirtmek isterim. Daha önce de bahsedildiği gibi deneysel çalışmamda sonuç almak için uğraştığımız iki kısım var. Akım kesiminde önce ölçüm kartı 1 Mhz'deki ilk 50 sinyali gönderir ve kayıt eder.

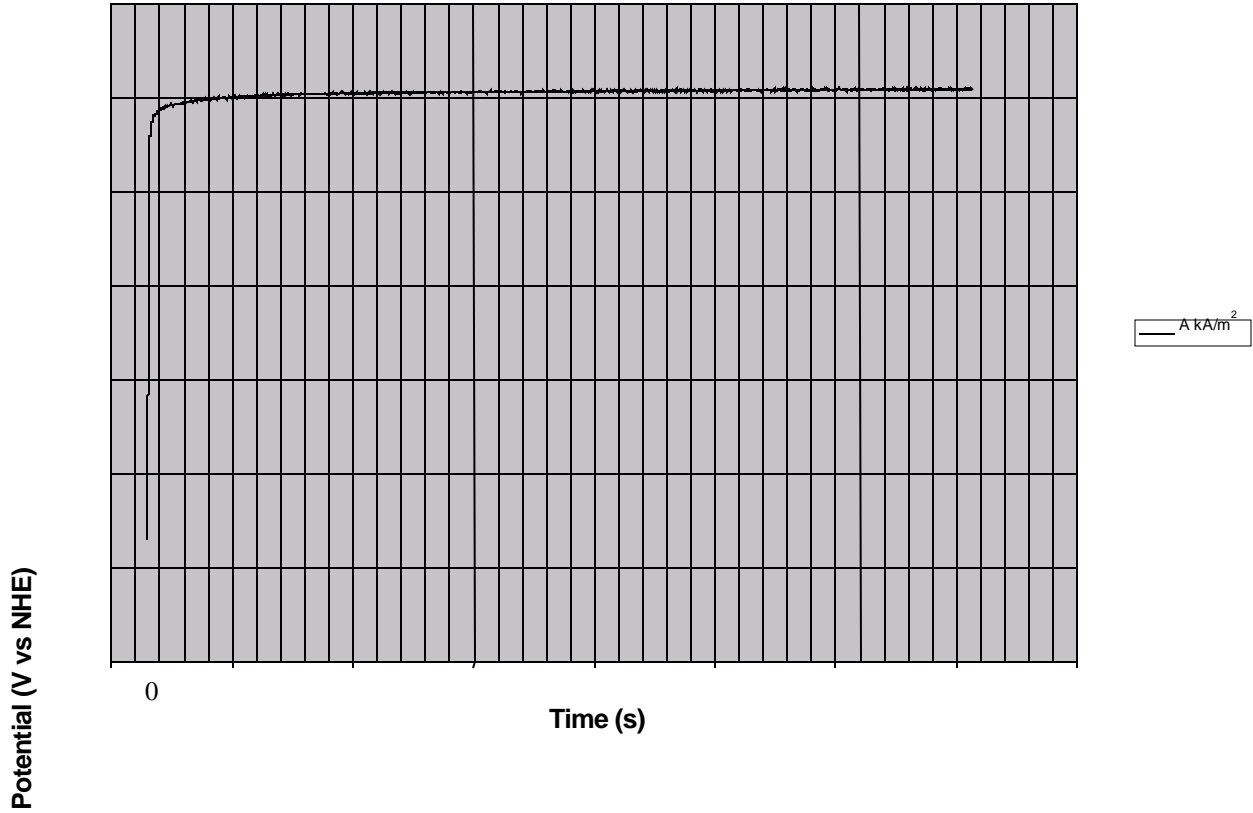
Akım kesildiğinde frekans ayırıcısı 1 Mhz'te 8 sinyal gönderir, sonra frekansı 0.5 MHz'e böler ve geriye kalan 64 sinyali bu frekansta ölçüm kartına gönderir ve tüm sinyaller kayıt edilir. Daha sonra frekans ayırıcısı kalan 64 sinyali 0.25 MHz'te gönderir ve bunlarda kayıtedilir. Bu süreç ayrıştırılmış 14 bölümde gerçekleştirilir. En son kısımda sinyaller 61 Hz'te kayıt edilir. Böylece toplamda 5000 sinyal analiz edilmiş olur.

Çalışmamızda %33'lük NaOH çözeltisi elektrolit olarak ve saf oksijen gazı kullanılmıştır; fakat GDE'nin farklı gaz ortamlarında nasıl çalıştığını gözlemlemek için, belirli bir yüzde azot dahil edilmek üzere, suni hava ve saf oksijen gaz karışımlarının oluşturduğu atmosfer altında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

5 Sonuçlar ve Tartışma

5.1 Deneyin Dğerlendirilmesi

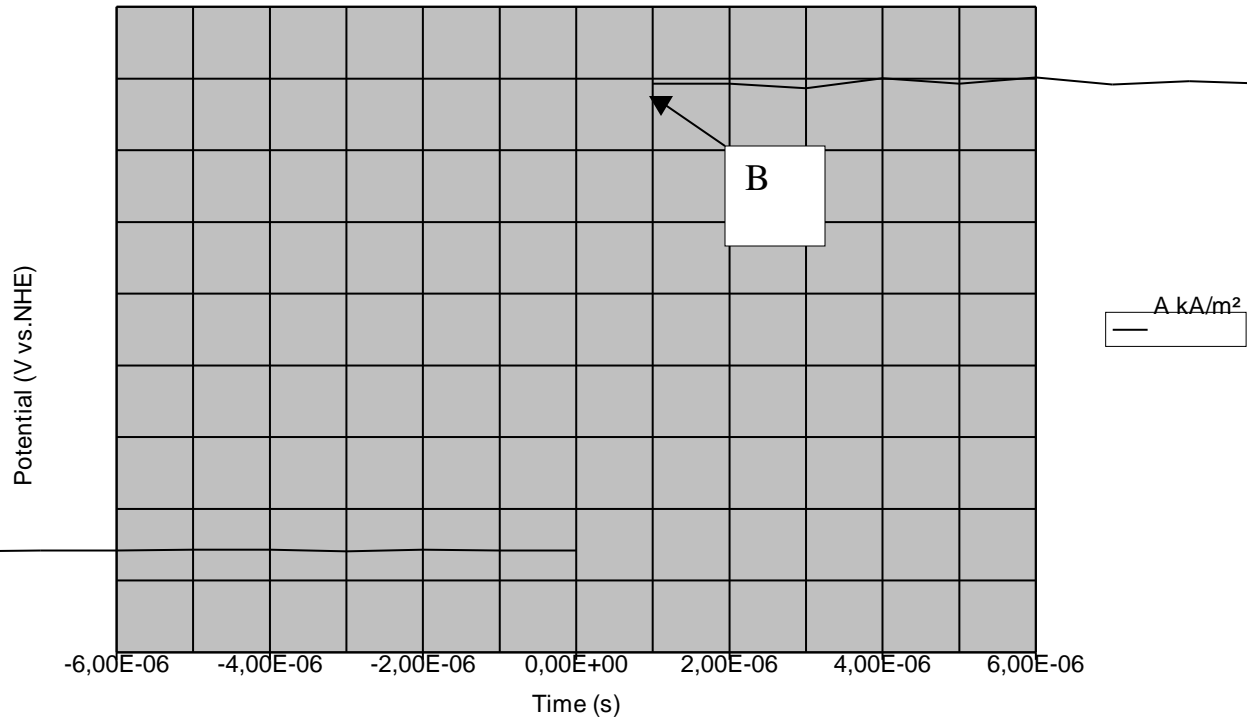
Şekil 5.1’de, 6 Temmuz 2007 tarihinde yapılan deneyde akım kesildiğinde, zamana karşı katod potansiyelindeki değişim görölmektedir. Zaman değerleri aşağıdaki grafikte lineer ölçekte görölmektedir. Akım kesiminden sonra ilk değer çok hızlı kayıt edilmiştir.



Şekil 5.1: 6 Haziran 2007’de $A \text{ kA/m}^2$ değerinde yapılan deneyin verilerinin grafiği

Her nasılsa şekil 5.1’de görölebileceği gibi, akım kesiminin gerçekteleştiği ve bu kesimin yapıldığı zaman, şekilde ağıkça görölememektedir.

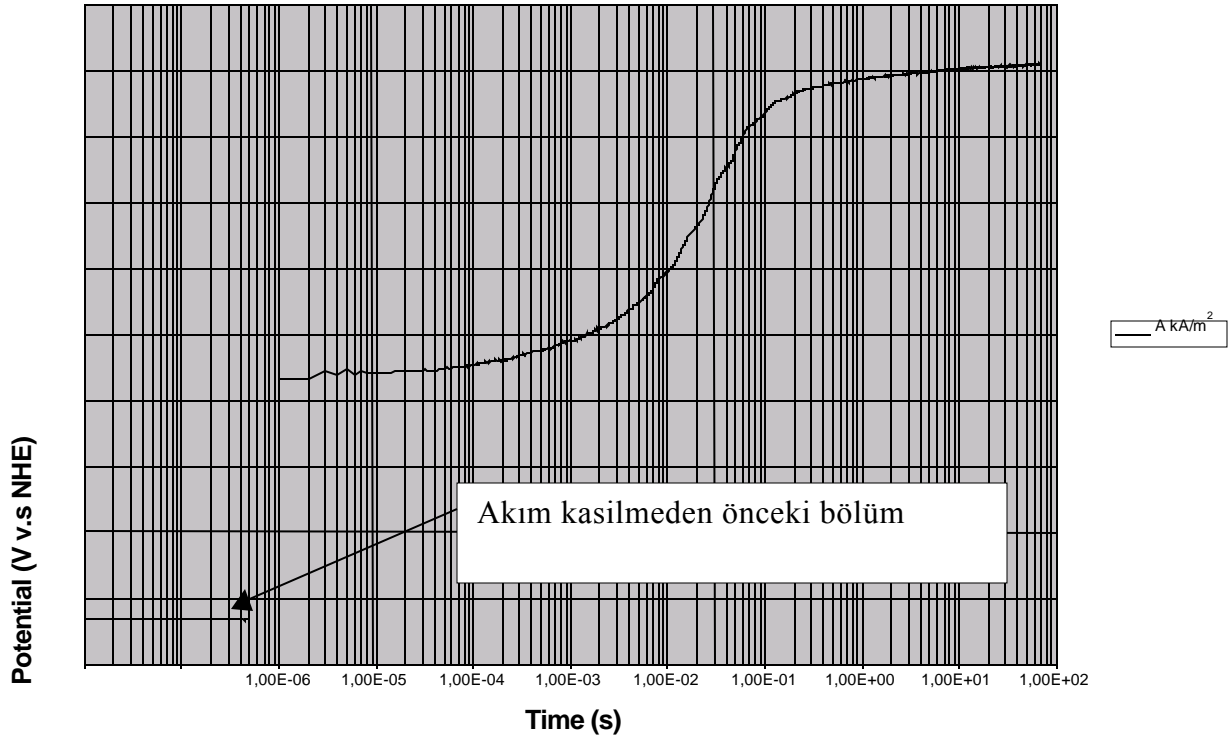
Bu yüzden aynı datalar genişletilmiş olarak şekil 5.2’de gösterilmektedir. Burada ilk ölçümdeki dataların çok azı gösterilmektedir. B olarak belirtilen noktada, akım kesiminden sonra 0 saniyedeki katod potansiyelinin ilk değeri kayıt edilmiştir. Bu noktadan önceki değerler akım kesilmesinin sıfır saniyesinden önceki değerlerdir. Bunlar öncül tetikleyen datalar denir ve kesim noktası ile ilk alınan değer arasındaki daha yüksek frekansta elde edilen değerlerdir.



Şekil 5.2: 6 haziran 2007 tarihli deney verilerinin linear zaman skalasına aktarılmış grafiği

Deneyden elde edilen sonuç verilerini daha net ve kullanışlı bir şekilde görebilmek için doğrusal bir zaman ölçeği yerine logaritmik olan tercih edilmelidir. Şekil 5.3'te 6 Temmuz 2007'de yapılan deneyin değerleri, logaritmik zaman ölçeği ile çizilen grafikte görülmektedir. Logaritmik ölçekte net bir şekilde görülür ki, akım kesiminden sonraki ilk ölçüm değeri $1e-6$ saniyesindedir ve öncül tetikleyen değerler akım kesilmesinden önce kayıt edilmiştir.

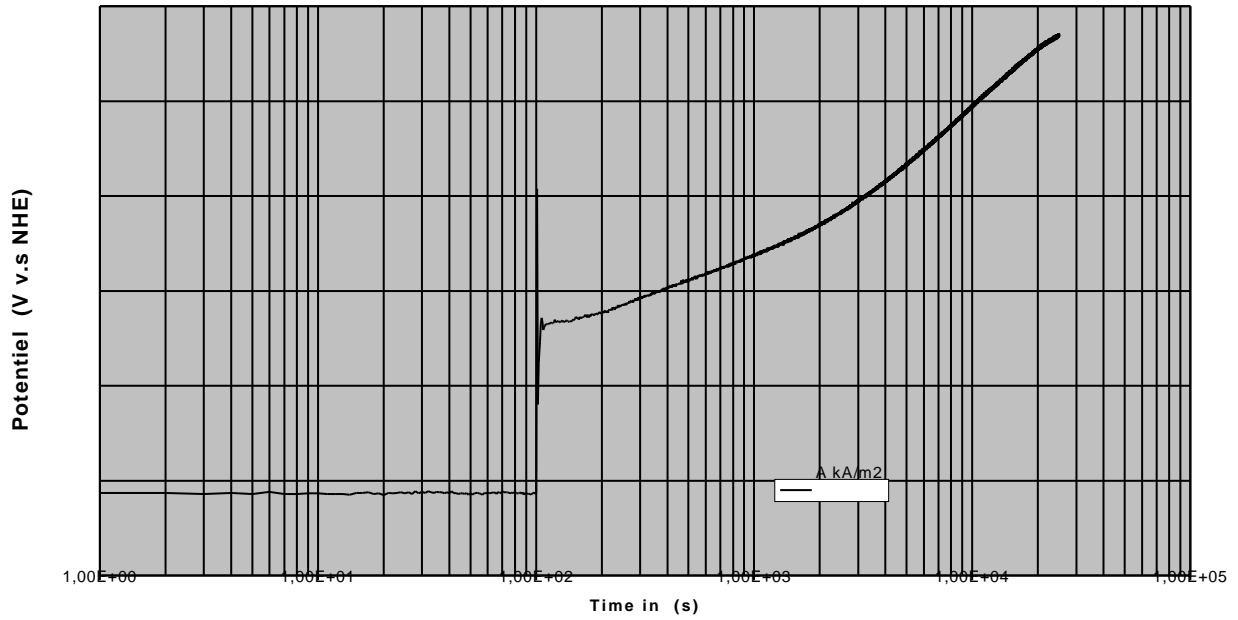
Tüm deneylerdeki değerlendirmelerde logaritmik zaman ölçeği kullanılmıştır. Böylece hem akım kesimi anı, hem de akım kesiminden önceki an daha iyi gözlenmiş olur. Logaritmik grafikte akım kesim noktası öncesinde alınan negatif değerler nedeniyle açığa çıkan sorun, bu noktadan sonraki değerlerde ortadan kalkar ve değerler net bir şekilde görülür.



Şekil 5.3: 6 Haziran 2007 tarihinde $A \text{ kA/m}^2$ değeri ile yapılan deneğin grafiği

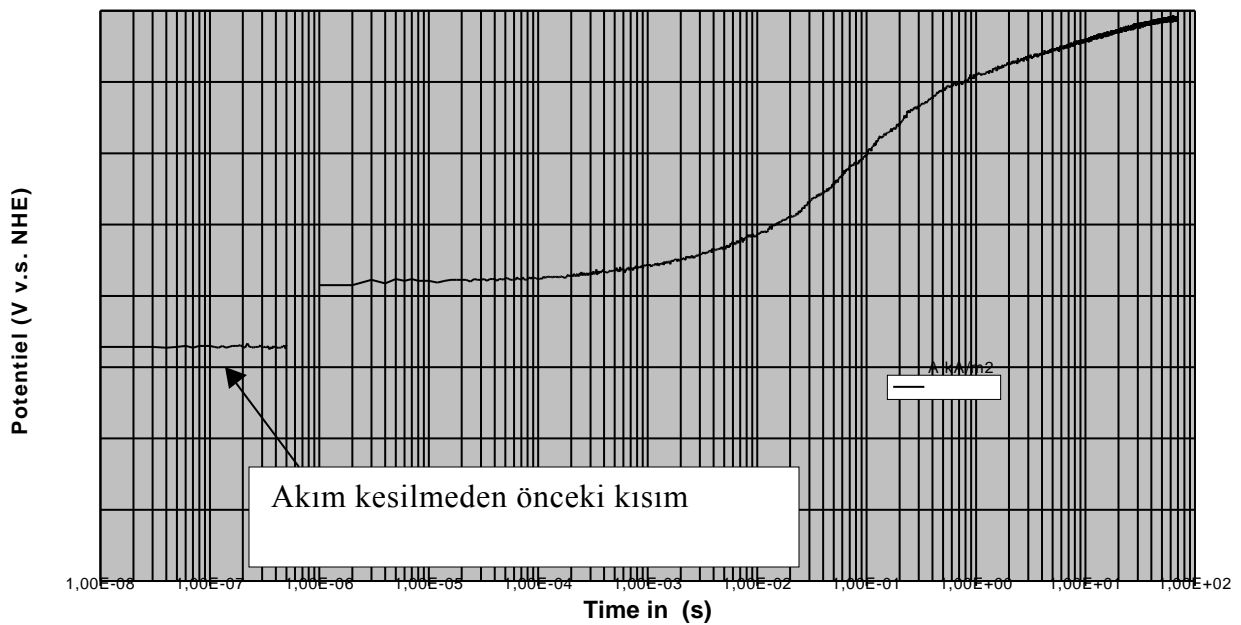
İlk deneyler manyetik karıştırıcı kullanarak yapılmıştır ancak bu yöntemde akım kesim anında, ölçüm kartının hata sinyali verdiği fark edildi. Bu hatanın tesadüf mü yoksa manyetik karıştırıcı temelli mi olduğunu anlamak için, dijital kartın manyetik karıştırıcı kapalıyken ölçüm yapması sağlandı ve akım kesilmediği halde, kartın ölçüm hatası verdiği gözlemlendi. Her nasılsa bu konu açıklığa kavuşturulamadı; ancak manyetik karıştırıcının ölçümlere olumsuz etki verdiği sonucuna varıldı ve deneylerde sürekli kapalı tutuldu. Hücrenin çok yakınında bulunan elektrikli aletlerin negatif etki yaratabileceği akılda tutuldu; ölçüm zamanları sırasında, ısıtma sistemleri de kapalı tutuldu.

Bölüm 4.2’de bahsedildiği gibi kablo bağlantılı hücreler ve ölçüm elemanları hususunda saptandı ki; bu kabloların uzunluğu ve durumu (düz ya da spiral oluşu) deney sonuçlarını olumsuz bir şekilde etkiledi. Örneğin, şekil 5.4’te doğru olmayan deney grafiği görülmektedir. Bu hatanın nedenlerini ararken, dijital karta bağlı olan kabloların spiral yapıda olduğu fark edildi.



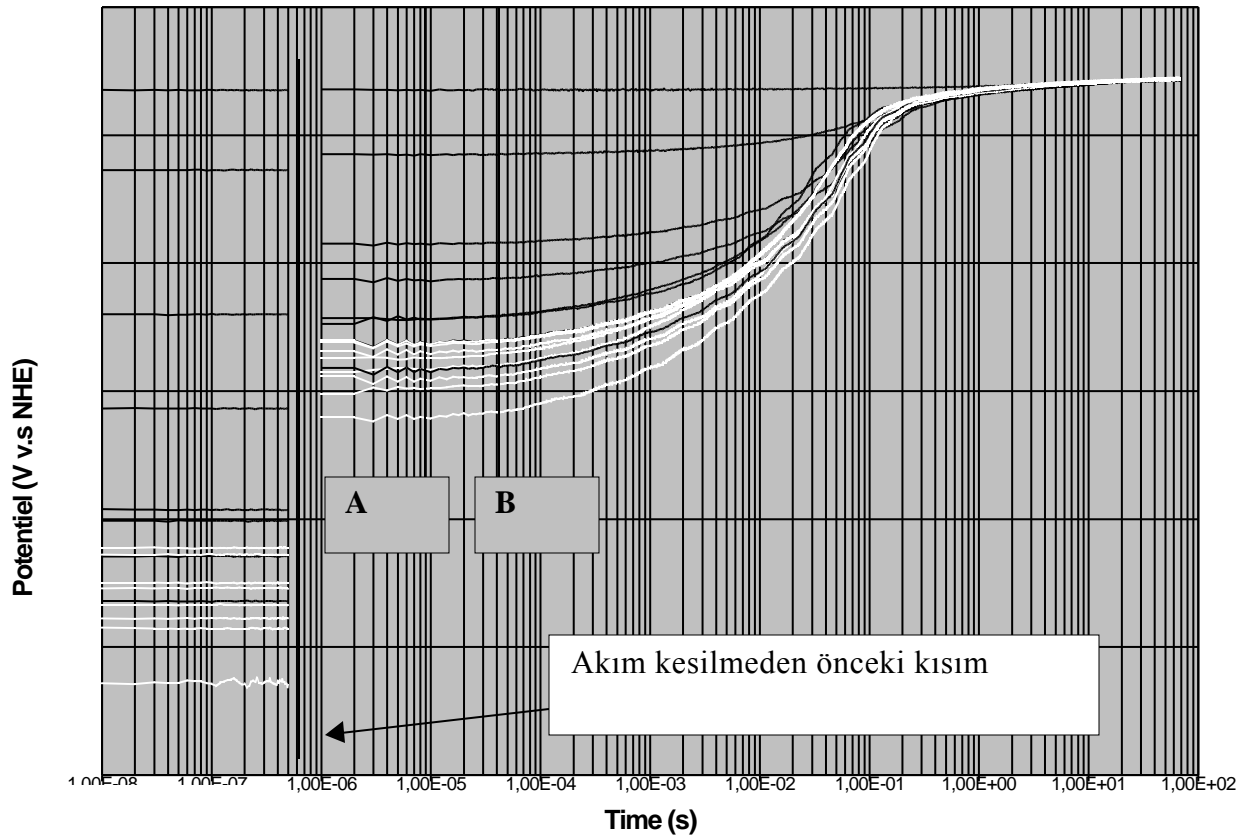
Şekil 5.4: 30.04.2007 tarihinde yapılan hata veren ölçümün grafiği

Spiral şeklindeki kabloda uygun olmayan vuruş olduğu ve frekans değerinin dijital kartın hazıfasında programlanan değerden daha fazla olduğu tespit edildi. Anlatılan sorunun bu nedenle ortaya çıktığı düşünüldü ve kablo spiral düz konuma getirildi, deney tekrar yapıldı ve şekil 5.5'te de görüldüğü gibi, sorun çözüldü.



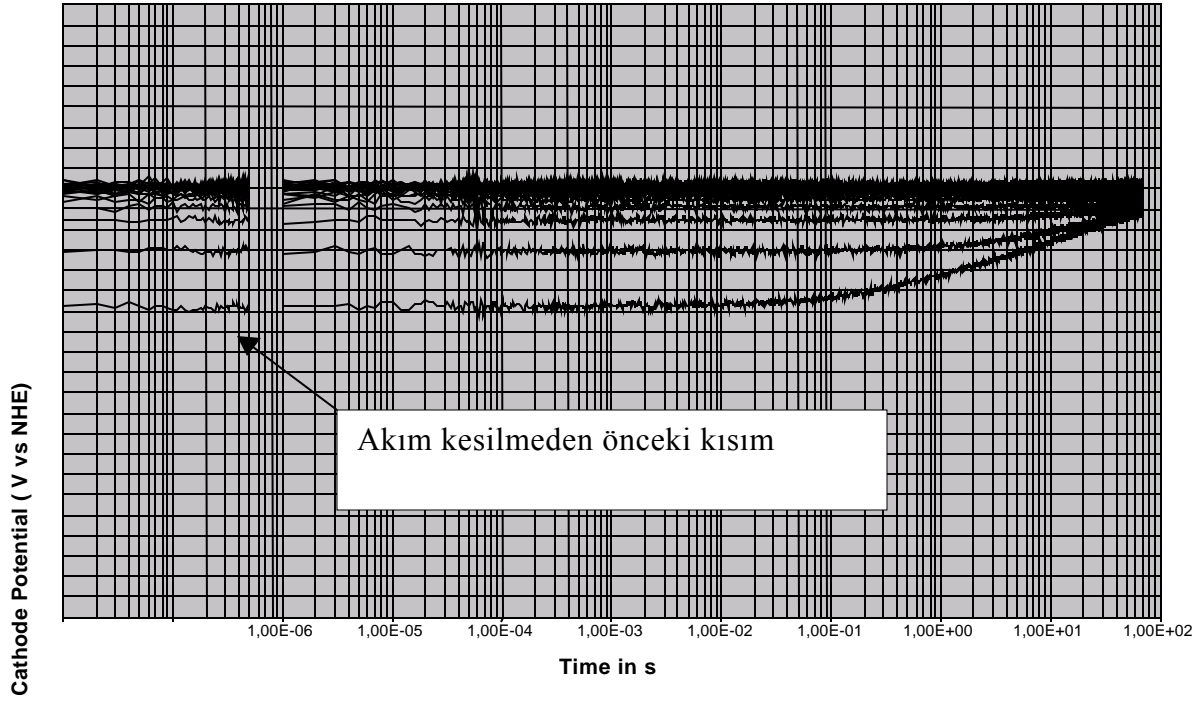
Şekil 5.5: 30.04.2007 tarihindeki tekrarlanan deneyin grafiği

Bir gün süren ölçümlerden sonra kayıt edilen data şekil 5.6’da görülmektedir. A ve B zaman aralıklarındaki katod potansiyeli değerlerinin ortalaması alınarak, logaritmik akım yoğunluğu değerlerine karşı şekli çizildi. Bu şekilde Butler-Volmer grafiği açığa çıkarılmış oldu.



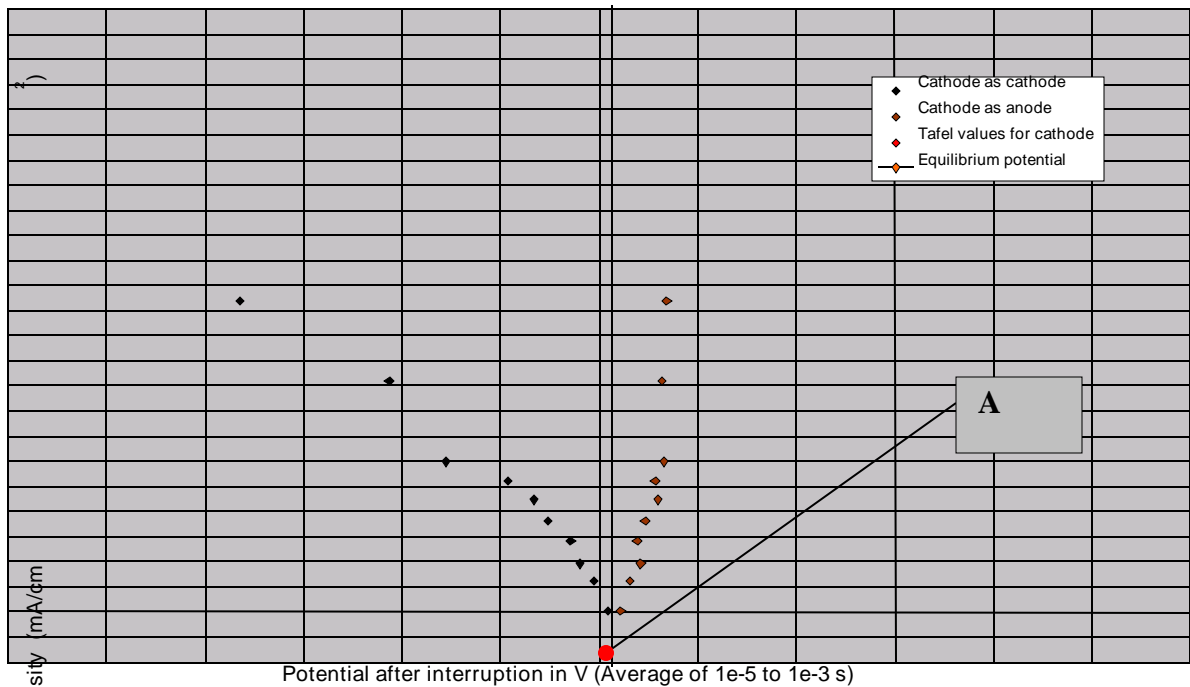
Şekil 5.6: 6 Temmuz 2007 tarihinde kaydedilen deney verilerinin zamana karşı katod potansiyeli grafiği

Bu akım kesme deneylerinde bütün akım yoğunluğu eğrilerinin aynı noktada bittiği gözlemlendi. Bu durum bizi eğrinin bittiği noktanın potansiyel değerinin denge potansiyeli olduğunu çıkarımsamamıza neden oldu. Bu durumu kanıtlamak için anod ve katod hücrelerinde gaz difüzyon elektrodu kullanıldı ve bu Butler-Volmer grafiğine taşındı. Şekil 5.7’de 25 Temmuz 2007’de yapılmış olan deneyin grafiği görülmektedir.



Şekil 5.7: 25 Temmuz 2007 tarihinde yapılan deneyin grafiği

25 Temmuz 2007'de yapılan deneyin sonuçlarının Butler-Volmer grafiği olarak belirtildiği şekil 5.8'e istinaden, anot ve katotun bağlı olduğu GDE'de azalan akım yoğunluğu değerlerinin aynı noktaya meyil ettiği görülmektedir. Katot potansiyeli olarak elde edilen bu akım yoğunluğu değeri, anot ve katot olarak bağlanan GDE değeri ile aynıdır. Bu sonuçtan hareketle A'nın denge potansiyeli olduğu söylenebilir.

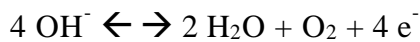


Şekil 5.8: 25 Temmuz 2007 tarihinde yapılan deneyin Butler-Volmer grafiği

Butler-Volmer grafiği yardımı ile GDE'nin hangi akım yoğunluğu değerinin, hangi tepkime mekanizması değeriyle ilintili olduğu yorumlanabilir. Örneğin şekil 5.9 30 Temmuz 2007 tarihinde yapılan deneyin Butler-Volmer grafiğini göstermektedir. A doğrusu üzerindeki noktalar düşük akım yoğunluğu değerlerinde kaydedilmiştir.

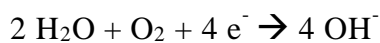
Plottaki 3 ayrı bölüm 3 ayrı renkle işaretlenmiştir.

Mavi çizgi A'yı düşük akım yoğunluklarındaki katot davranışını belirtir. Oksijen tüketimi normal tepkimesi burada ters tepkime olarak açığa çıkar:



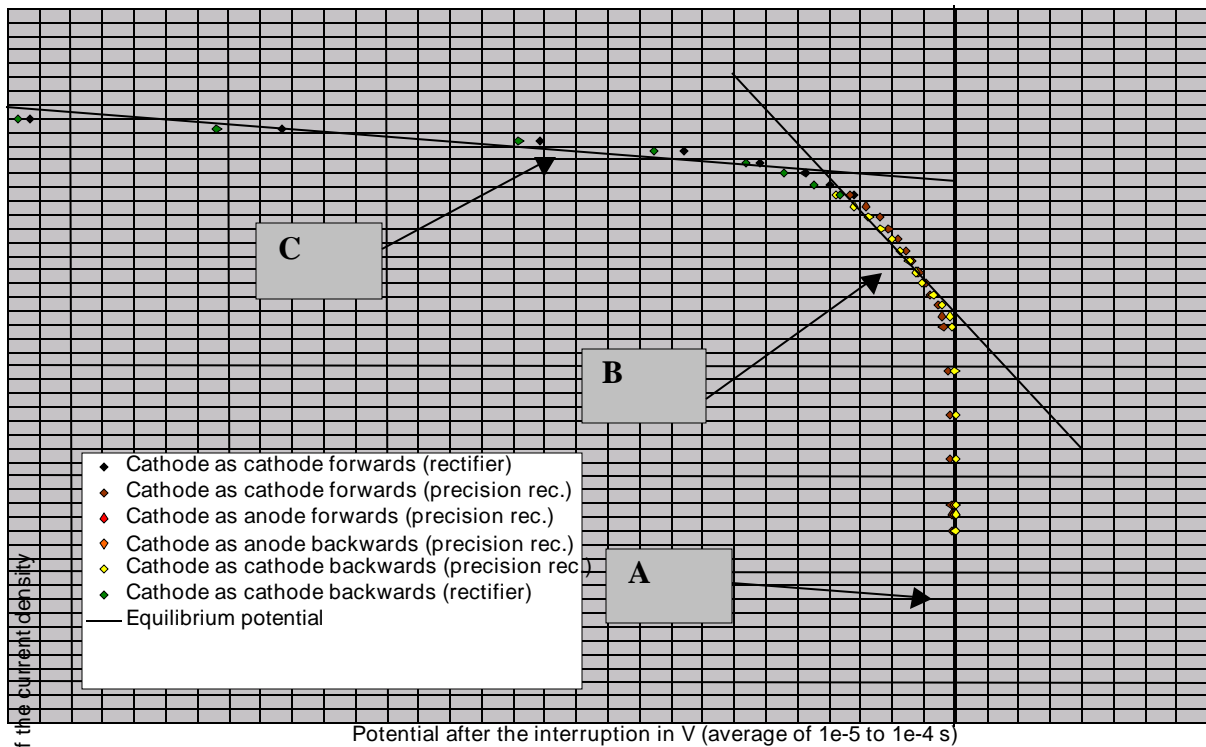
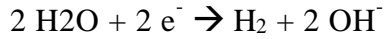
Böylece plotun eğimi de burada hemen hemen terstir.

Kırmızı çizgi B'yi Tafel alanını, aşağıda belirtilen arzu edilen ana tepkimenin sürdüğü alanı simgeler:



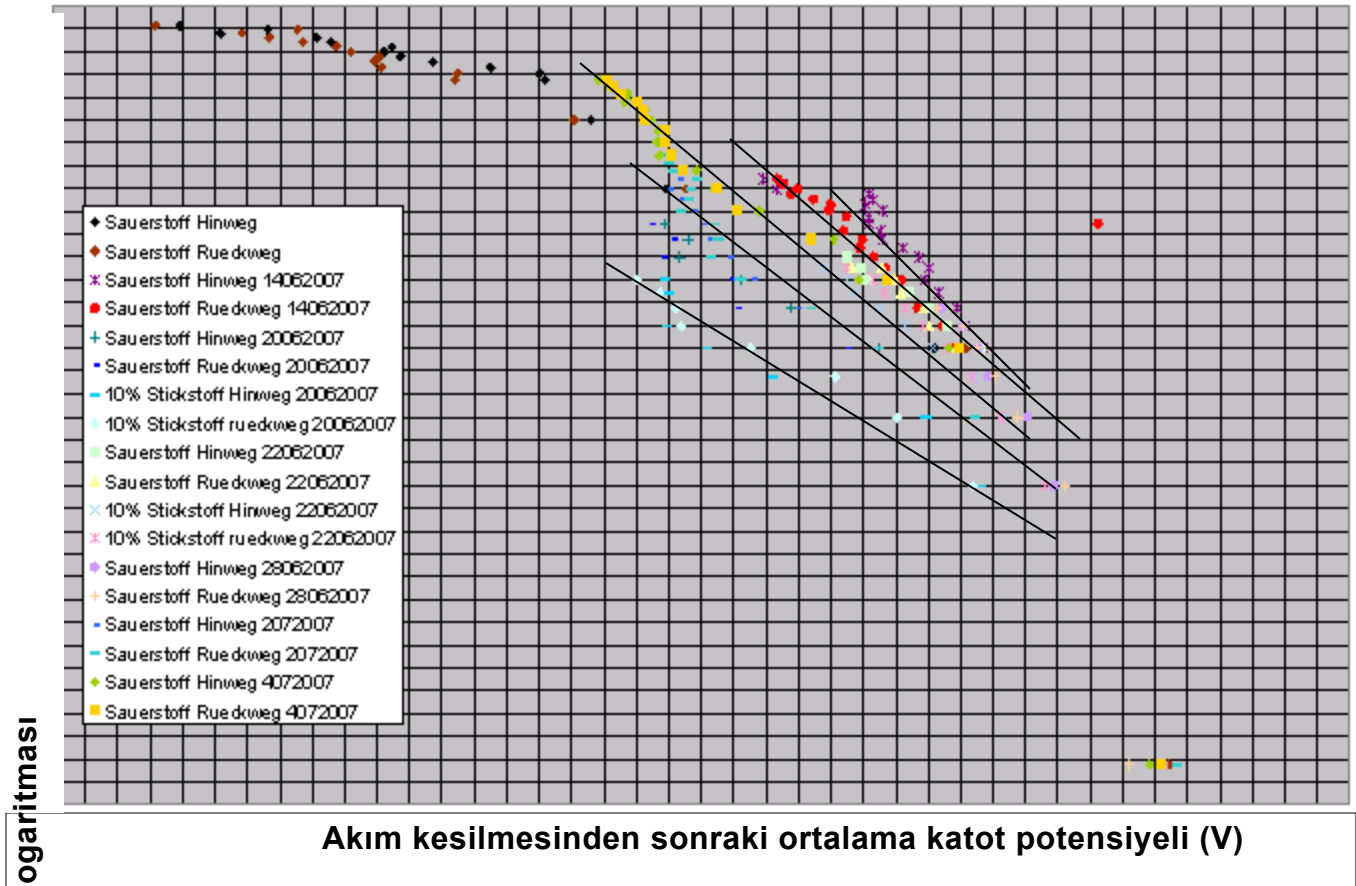
Bu plot bölgesinin eğimi GDE'nin farklı elektrokimyasal özellikleri hesaplanabilir ve bunlar bölüm 5.3' te gösterilecektir.

Akım yoğunluğunun Tafel bölgesinden de fazla olduğu bölge C ile gösterilmiş ve yeşil çizgiyle belirtilmiştir. Butler-Volmer grafiği Tafel bölgesinden ayrılır. Datanın eğimi burada çok daha diktir. Buna neden olarak GDE'nin aktif kısımlarına oksijenin kütle transferi düşünülebilir ve böylece hidrojen üretimine neden olan yan tepkimede artış olur.



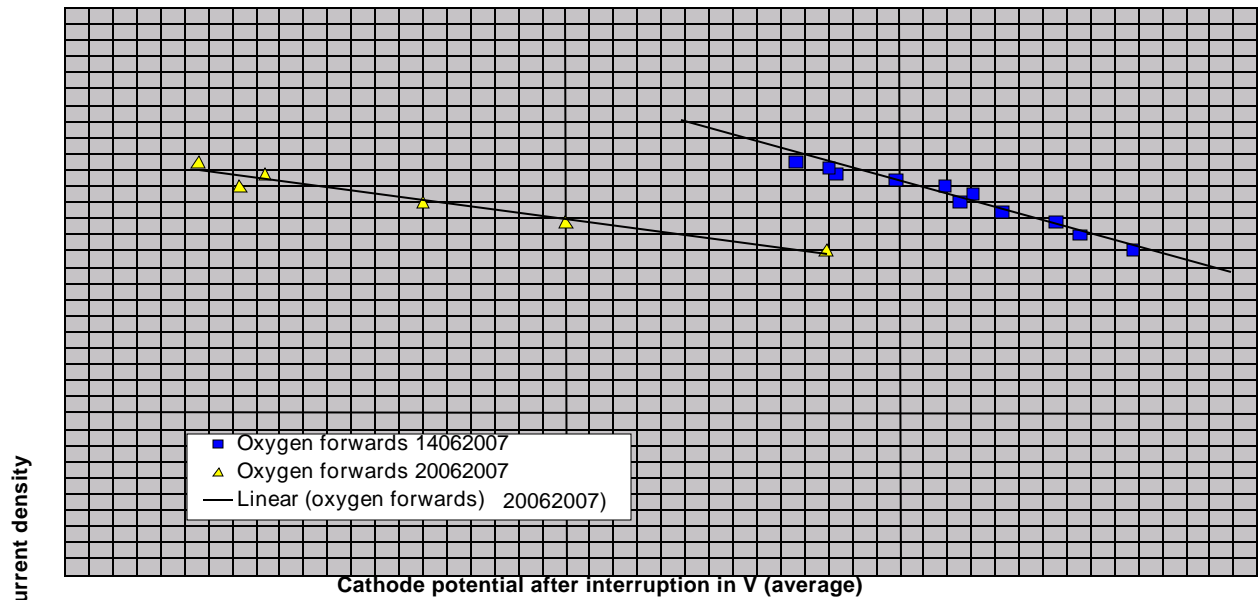
Şekil 5.9: 30 Temmuz 2007 tarihinde yapılan deneyin Butler-Volmer grafiği (forwards: artan akım yoğunluğu, backwards: azalan akım yoğunluğu)

Şekil 5.10'da 6-14 Temmuz 2007'de yapılan deneylerden elde edilen veriler ile çizilmiş olan Butler-Volmer grafiği görülmektedir. Bu deney süresince elektrotlar 3 sefer değiştirildiği halde sonuçların grafiğe birbiriyle uyum içinde yansıdığı görülmektedir. Farklı deneylerden elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğu ve aynı alandan toplandığı görülmektedir. Saf oksijene azot karıştırıldığında deneylerde Tafel çizgisine paralel şekilde bazı değişiklikler olduğu gözlenmiştir. Bu durum 5.4'te tartışılmıştır. Şekil 5.10 'Sauerstoff Hinweg' artan akım yoğunluğuyla oksijen ortamında ölçüm ve 'Sauerstoff Rückweg' azalan akım yoğunluğuyla oksijen ortamında ölçüm manasına gelmektedir.



Şekil 5.10: 6-14 Temmuz 2007’de yapılan deneylerden elde edilen veriler ile çizilmiş olan Butler-Volmer grafiği.

Elektrotlarda açığa çıkan tahribat Butler-Volmer grafiğini inceleyerek belirlenebilir. Örneğin, 14-20 Temmuz 2007’de yapılan deneylerdeki verilerle çizilen Butler-Volmer grafiği şekil 5.11’dedir. Bu grafiğin yardımı ile görülebilir ki, aynı akım yoğunluğunda alınan 20 Temmuz’daki katot potansiyeli değeri 14 Temmuz’da alınana göre daha kötüdür ve bu iki deneyden alınan değerlerin Tafel çizgisi eğimleri değişmiştir. 20 Temmuz’da yapılan deneyde GDE’deki oksijen taşınımı sorununun, Tafel çizgisi eğiminde değişime neden olduğu söylenebilir. Bu nedenle katot potansiyelindeki değişimlere bağlı olarak, elektrotun değiştirilmesine karar verilmiştir.

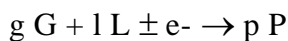


Şekil 5.11: 14-20 Temmuz 2007’de yapılan deneylerdeki verilerle çizilen Butler-Volmer grafiği

5.2 Potansiyel-Akım Yoğunluğu Eğrileri

Aşağıdaki basitleştirmeler GDE’lerin akım-potansiyel davranışlarını tanımlamak için yapılmıştır:

- Gözenekli sistemde difüzyon tek taşınım mekanizmasıdır ve konveksiyon etkisi ve yer değiştirme ihmal edilir.
- Elektrokimyasal tepkimeler sadece gözenekli sistemde gerçekleşir; porlardaki gaz ve sıvı fazlar sabit olarak kabul edilir.
- Difüzyon katsayıları, viskozite, sıcaklık ve basınç gibi fiziksel değişkenler sabit değerlere sahiptir.
- Her durumda elektrokimyasal bir tepkime yer alır. Tepkime eşitliği stokiyometrik tepkime sabitleri g , l ve p , gaz reaktanı G (O_2 yada H_2), elektrolitteki reaktanlar L (H_2O , H_3O^+ , OH^-) ve ürün P (H_3O^+ , OH^- , H_2O) arasında geçerlidir.



Genel olarak formüle edilmiş tepkime için, konsantrasyondan bağımsız olma Butler-Volmer eşitliğinde akım potansiyeli davranışı için geçerlidir.

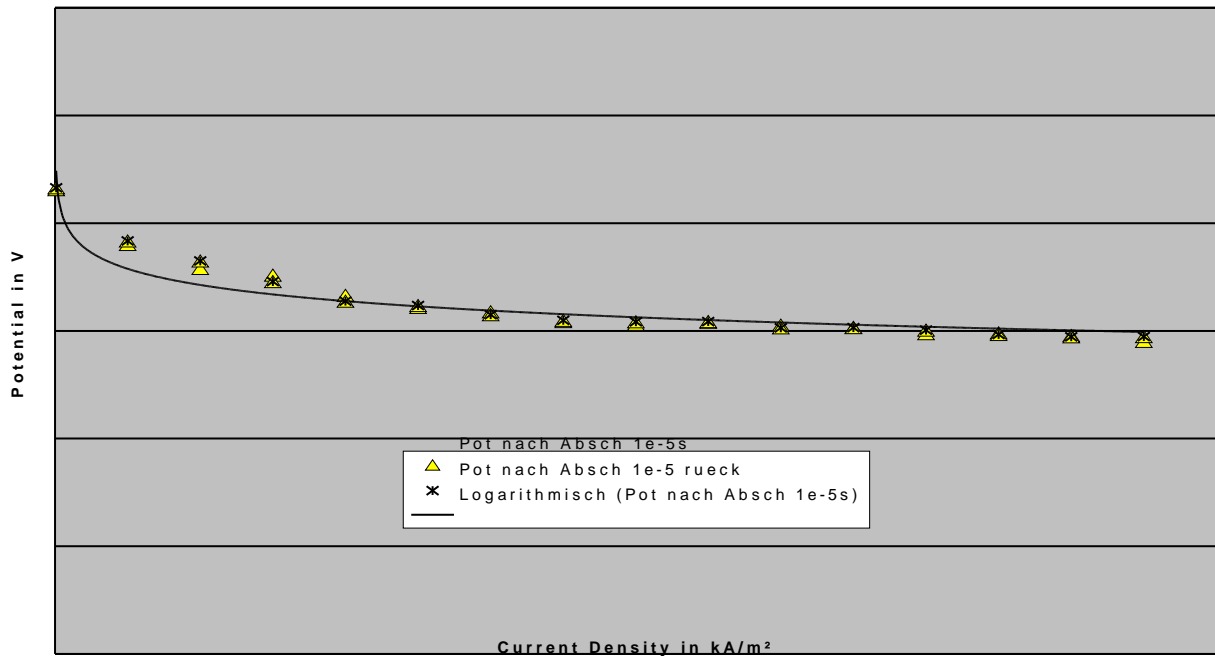
İnce film modeli ileri bir model olarak aşağıdaki varsayımlarla uygulanır:

- Silindirik bir gözeneğin iç yüzeyinin büyük kısmının yarıçapı r , ısladığı elektrolitin k_i w' dir.
- Reaktanların gözeneğin iç yüzeyine taşınımı hıza bağlı olarak belirlenmez.
- Elektrolit filmdeki gaz reaktanların solüsyon prosesleri hıza bağlı olarak belirlenmez. O zaman taşınım elektrokatalitik partikülün yüzeyinde difüzyonla gerçekleşir.

Son olarak elektrot topaklanma modelini tanımlar; burada topaklanma elektrokatalizör tanecikleri ile çevreleyen elektrolit arasındadır. Katalizör yüzeyde mikro gözenekler bulunur; bu gözenekler elektrolitle doludur ve tepkimeler bu gözeneklerde gerçekleşir. Topaklanmalar arasındaki makro gözenekler ise reaksiyon gazıyla dolar[37].

Bu temel değerler ışığında GDE'de ölçülen akım potansiyeli eğrileri genel bir kural olarak basit Butler-Volmer davranışı göstermez. Madde taşınımı esnasında konveksiyon rol oynamadığı için, eğriler tampon destek elektrotlarında olduğu gibi tipik limit akım değeri vermezler. Şekil 5.12 %33'lük NaOH elektrolit içinde kullandığım GDE'nin tipik akım potansiyel eğrilerini göstermektedir. Bu sonuçlar test hücresinden test koşullarında toplanmıştır.

04.07.2007



Şekil 5.12: Akım yoğunluğu / potansiyel grafiği

Düşük akım yoğunluklarında genel olarak, potansiyelin akım yoğunluğuna üstel olarak bağlı olduğu gözlenir. Şekil 5.12’de kesin bir değerin üzerindeki akım yoğunlukları değerlerinde, eğrilerin neredeyse lineer bir yapı kazandığı görülür. Bu aralıkta eğri GDE’deki ohm direnci ile belirlenir.

5.3 Tafel Denkliği

3. bölümün 3.1.2.1 alt bölümünde tartışıldığı gibi akım yoğunluğu ve yük transfer aşırı potansiyeli arasında grafik çizmek için Tafel denklemi kullanılır. Burada bu eşitlik deneylerdeki yarı hücrelerde $A \text{ A/m}^2$ to $Z \text{ kA/m}^2$ ye akım yoğunluklarını çizmek için kullanıldı.

Bağıntı 3.10/a’ya göre Tafel eşitliği

$$\log i = \log i_o + [(1-\alpha) z F / 2,3 RT] |\eta|$$

veya

$$\log i = \log i_o + \frac{1}{b} \eta \quad (5.1)$$

Ve bağıntı 3.11’e göre Tafel eğimi b

$$b = - 2,3 RT / (1-\alpha) z F$$

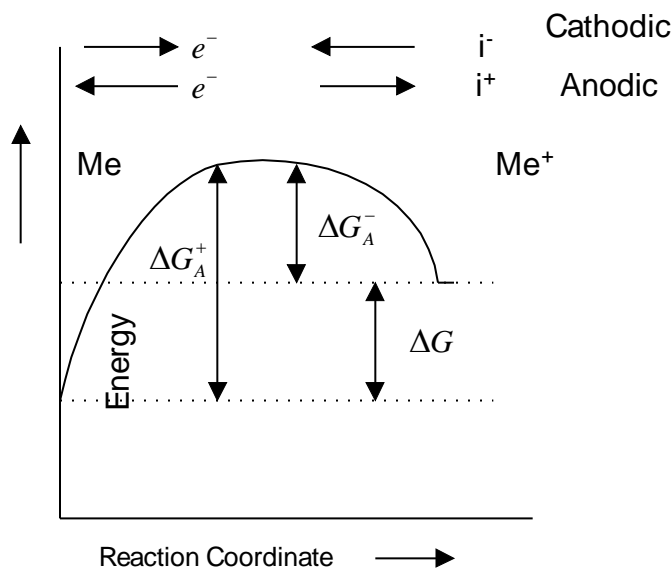
Bağıntı 5.1’in $\eta = 0$ ‘da dikey eksen kesim noktası akım yoğunluğundakji değişimi veririken negatif eğim Tafel eğimi b’yi verir.

Yük transferi aşırı potansiyeli ile logaritmik akım yoğunluğu değerleri arasında çizilen grafiğe Tafel eğrisi denir ve bu eğrideki düz çizgiye de Tafel çizgisi denir, b Tafel eğrisi’dir ve tepkimenin mekanizması hakkında bilgi sağlar.

Tafel eğimindeki b çizgisinin y eksenini kestiği nokta (örnek şekil 5.15’te verilmiştir) değişen akım yoğunluğu miktarını verir i_0 . Grafik Tafel eğimi olarak bilinir. Her iki değer, değişen

akım yoğunluğu ve Tafel eğimi herhangi bir elektrot için sabit değildir ancak elektrot materyali ve bileşimine bağlıdır. Akım yoğunluğu miktarını değişimi i_0 elektrot davranışının temel karakteristiğidir ve elektrot bir çözeltide dinamik dengeye ulaştığında (tersinir potansiyelde) her elektrot birim alanı için, yük transferi hızı olarak tanımlanabilir. Demek oluyor ki: anodik yük transferi hızı (oksidasyon), katodik yük transferi hızını (redüksiyon) dengeler.

Büyük akım yoğunluğu değişimi hızlı bir tepkimeye işaret eder; yüksek akım değişimine sahip bir elektrot düşük aktivasyon enerjisine sahiptir [1], küçük akım yoğunluğu değişimi ise aşılması gereken yüksek bir aktivasyon enerjisi nedeniyle, yavaş tepkimeye işaret eder.



Şekil 5.13: Oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının serbest aktivasyon entalpisi

Şekil 5.13 katodik ve anodik aktivasyon enerjileriyle elektroliz prosesini gösterir. Oksidasyon G_A^+ G_A^- a eşit olan kadar devam eder. Demek oluyor ki: katodik ve anodik tepkime serbest aktivasyon entalpileri eşitken. Bu noktada akım her iki yönde akar ve akım yoğunluğu dış besleme olmadığında akım yoğunluğu değişimi olarak tanımlanır.

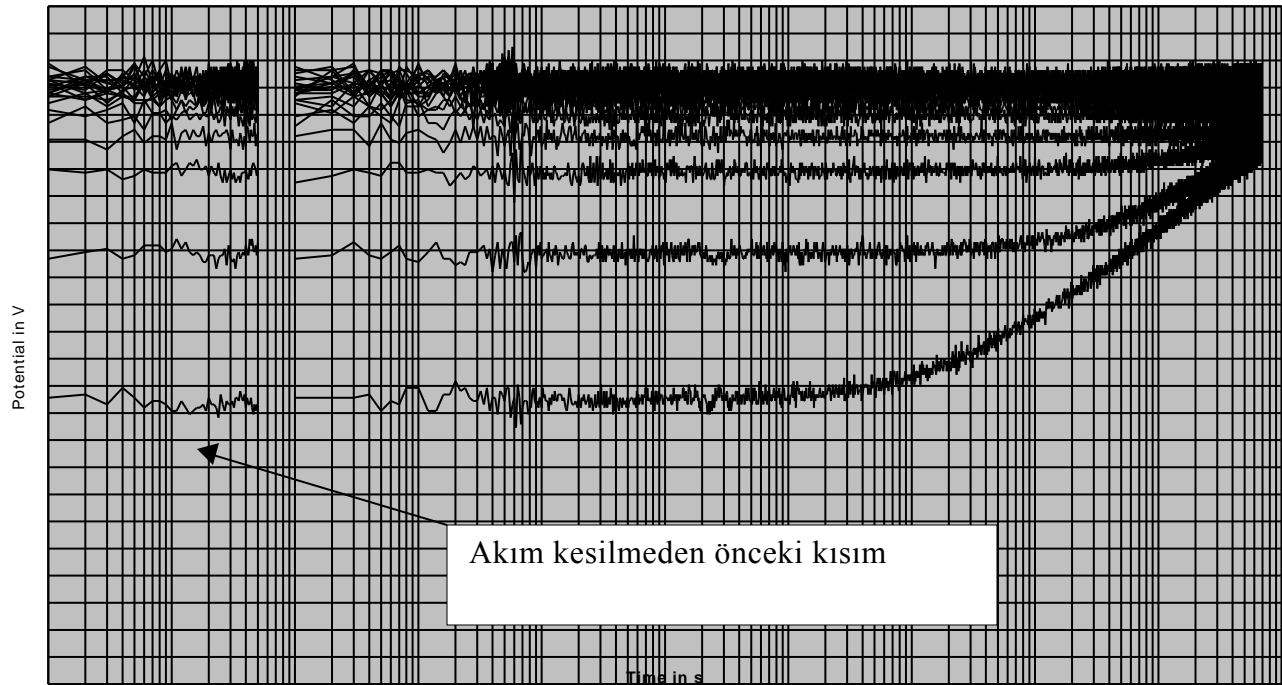
Burada,

$$\Delta G_A = \text{Serbest aktivasyon entalpisi}$$

Akım yoğunluğu değişimi büyüklüğü, elektrot bileşimi, elektrot yüzey pürüzlülüğü, çözünebilir türlerin konsantrasyonu ve elektrot yüzeyindeki safsızlık değişkenlerine bağlı bir fonksiyondur.

Şekil 5.14 23 akım kesme deneyinin sonuçlarını göstermektedir. Bu değerlerden hareketle grafikten aşırı potansiyeli değerleri hesaplanır, bu değerler de bize i_0 değerini verir.

25.07.2007



Şekil 5.14: **Katot potansiyeli.**

Projenin gizliliği açısından deneyde elde edilen sonuçlar burada açıklanamamaktadır.

Çizginin eğimi Tafel eğimidir ve aşağıdaki gibi verilir

$$b = 1 / A$$

$$b = -B V$$

$$b = - 2,3 RT / (1-\alpha) z F = - B V$$

Katodik yük transfer katsayısının değeri aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir

$$(1-\alpha) = 2,3 RT / b z F$$

$$(1-\alpha) = (2,3 \times 8,314 \times 338) / B \times 4 \times 96487$$

$$\alpha = C \quad (C > 0,5)$$

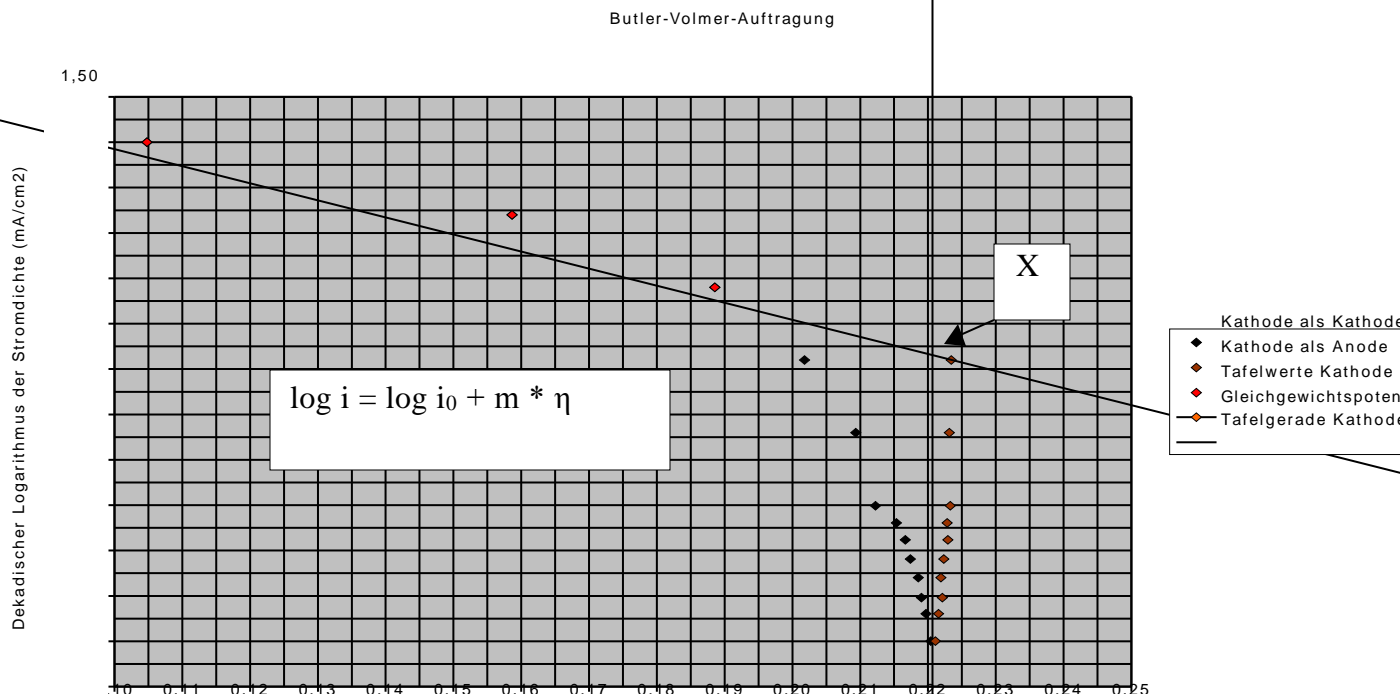
$\alpha > 0,5$ olduğunda, aynı aşırı potansiyel için oksidasyon akımı redüksiyon akımından daha büyüktür. Bu elektrokimyasal oksidasyonun redüksiyondan daha hızlı olduğu manasına gelir.

F = Faraday sabiti (96487) (As/mol)

R = universal gaz sabiti (VAs/Kmol)

T = sıcaklık Kelvin (K)

b = tafel eğimi.



Şekil: 5.15 Akım yoğunluğuna karşı aşırı gerilim değerlerinin logaritmik grafiği.

Ortalama hareket eden çizginin X'i kesim noktası ve bu kesim noktasından akım yoğunluğu değişimi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\log i_o = X$$

$$i_o = Y \text{ kA} / \text{m}^2$$

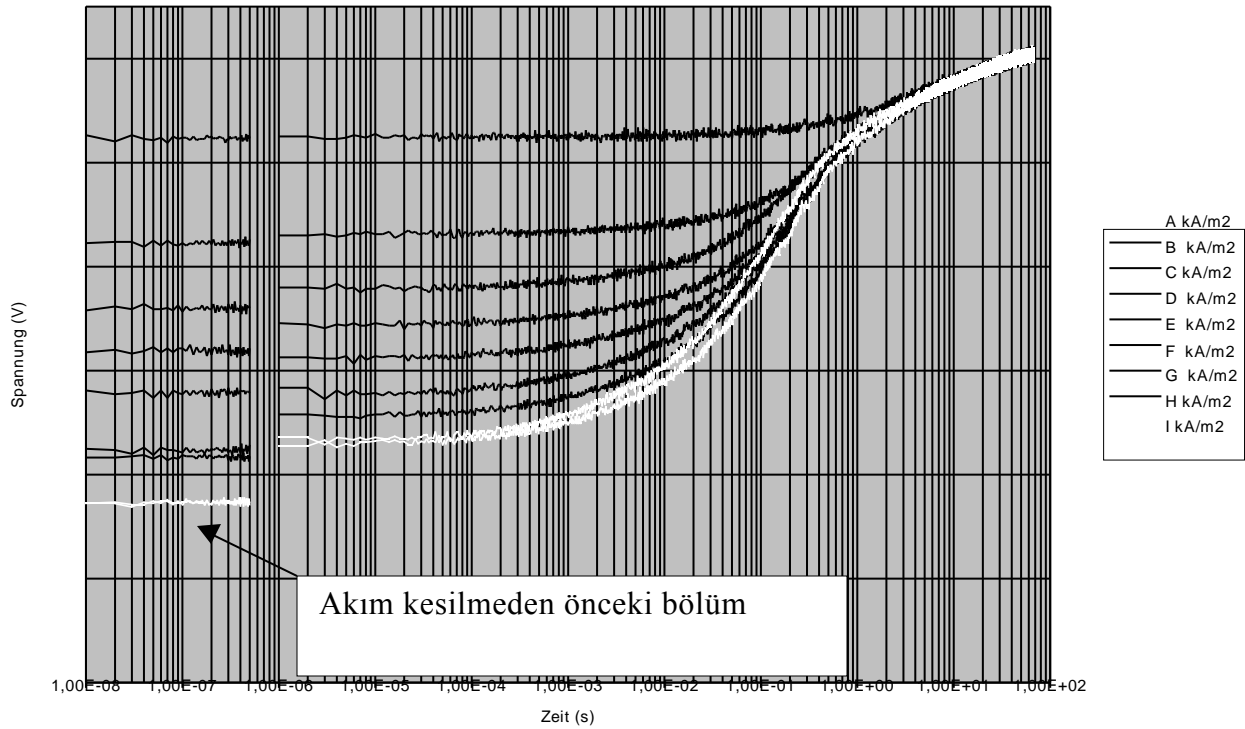
$$i_o = \text{Değişim Akım yoğunluğu (kA/m}^2\text{)}$$

Klor-alkali elektrolizinde ana büyüklük akım yoğunluğu değişimidir; bu büyüklüğün detaylı bir şekilde anlaşılması, elektrokimyasal reaksiyonların geleceğe dönük optimizasyonları için

gereklidir[28]. Bu parametreden hareketle elektrokimyasal tepkimelerin elektrokatalizörlerle ilintili olduğu bağlantısı kurulabilir.

5.4 Farklı Oranlardaki Gaz Karışımlarının Etkileri

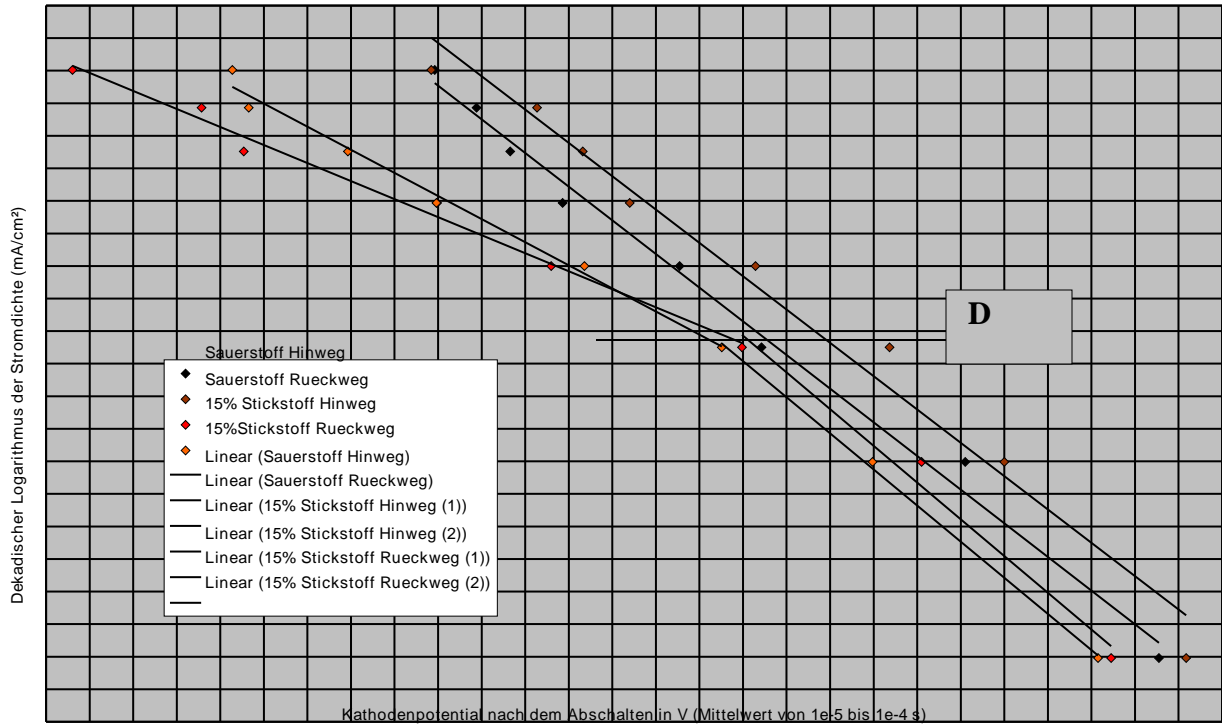
Farklı oranlarda birleşen değişik gaz karışımlarında GDE'nin etkilerini gözlemlemek için, deneyler saf oksijene %10 ve %15 azot katılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.16 : %85 Oksijen ortamında gerçekleştirilen akım kesme deneyinin grafiği

Şekil 5.16'da %15 azot içeren gaz karışımıyla yapılan deneyin sonuçları, şekil 5.17'de ise saf oksijen gazından oluşan gaz ile yapılan deneyin sonuçları görülmektedir. Şekillerden anlaşılacağı üzere aynı akım yoğunluğu düşünüldüğü zaman, %15 azotun kullanıldığı deneydeki aşırı potansiyeli değerleri, saf oksijenin kullanıldığı deneydeki değerlere göre daha yüksektir.

Akım yoğunluğu düşük olduğunda azot oksijen karışımı ve saf oksijen sonuçlarında neredeyse fark görülmez, buradan oksijenin tepkime için yeterli olduğu sonucu çıkarılır. Akım yoğunluğu yükseldiğinde, eşit akım yoğunlukları kesimden sonra çok yüksek negatif değerlere neden olduğundan, bir fark gözlenebilir. Bu tahminen oksijenin taşınımındaki limitten kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.18: 29.07.2007 tarihinde yapılan deneyden elde edilen verilerle çizilen Butler-Volmer grafiği

Şekil 5.18’de 29 Temmuz 2007 tarihli deneyimdeki Butler-Volmer uygulamasında, saf oksijen ve %15 azot-oksijen karışımı kullanılmıştır. Hala fonksiyonel olsa da, GDE umulduğu gibi Tafel eşitliğine göre davranmamıştır. D akım yoğunluğundan görülebilir ki azot-oksijen karışımının etkisi görülebilir.

Oksijenin limitlenmesi, ki burada taşınım nedeniyle olmaktadır, teoride olan kuvvetli bir artışla beklendiği gibi davranır.

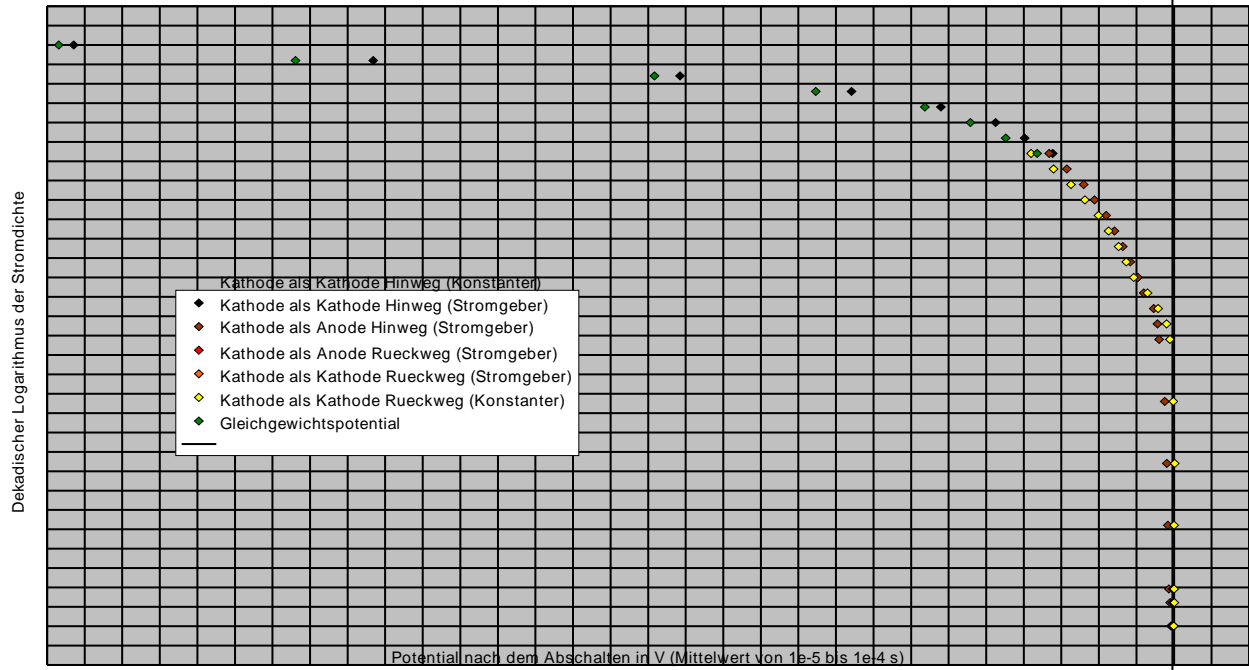
6 Sonuç

75 gün boyunca sürerli olarak kullanılan yarı hücre ve GDE deneyler sırasında toplamda 4 kez değiştirildi.

Deneylerde kullanılan GDE'nin etkileri, değişik akım yoğunlukları ve değişik gaz karışımlarında gözlemlendi. Deneyler akım yoğunlukları artırılarak gerçekleştirildi ve amaçlanan akım yoğunluğuna ulaşıldığında, akım yoğunluğu başlangıç anındaki ulaştığı değere kademe kademe düşürüldü. Devamında ki hesaplamalarda, akımın arttırıldığı yönle, azaltıldığı yön ölçümleri arasında bir fark olmadığı gözlemlendi. Bu gözlemler sonucunda GDE'de yüksek akım yoğunlukları ile çalışıldıktan sonra tersinir bir tahribat oluşmadığı sonucuna varıldı. Projenin gizliliği nedeniyle, alınan sonuçlar ve elektrotlardaki yapısal değişikliklerden bu yüksek lisans tezinde bahsedilmeyecektir.

5.1 numaralı alt bölümün grafiklerinde görülebileceği gibi, GDE için düşük akım yoğunluklarında Butler-Volmer denkliğine bağlı olarak, üstel eğri sonucu alınmıştır. Akım yoğunluğu arttırıldığında, çizginin Tafel denkliğine uyduğu gözlenir.

Sınırlı bir değere kadar GDE polarize olmuş oksijen katot gibi davranır. Akım yoğunluğu arttırıldığında, sınır değerine ulaşıldıktan sonra, aşırı potansiyelin keskin bir şekilde yükseldiği tespit edildi. Bu durum hidrojen oluşumunun başgösterebileceği şeklinde ifade edilebilir. Bununla birlikte deneyler sırasında kesin bir sonuç da elde edilmemiştir. Fikrimce gelecek deneylerde eğer beklenen hidrojen oluşumu gözlenirse, bu GDE optimizasyonu ve gelişimi için çok elverişli olur.

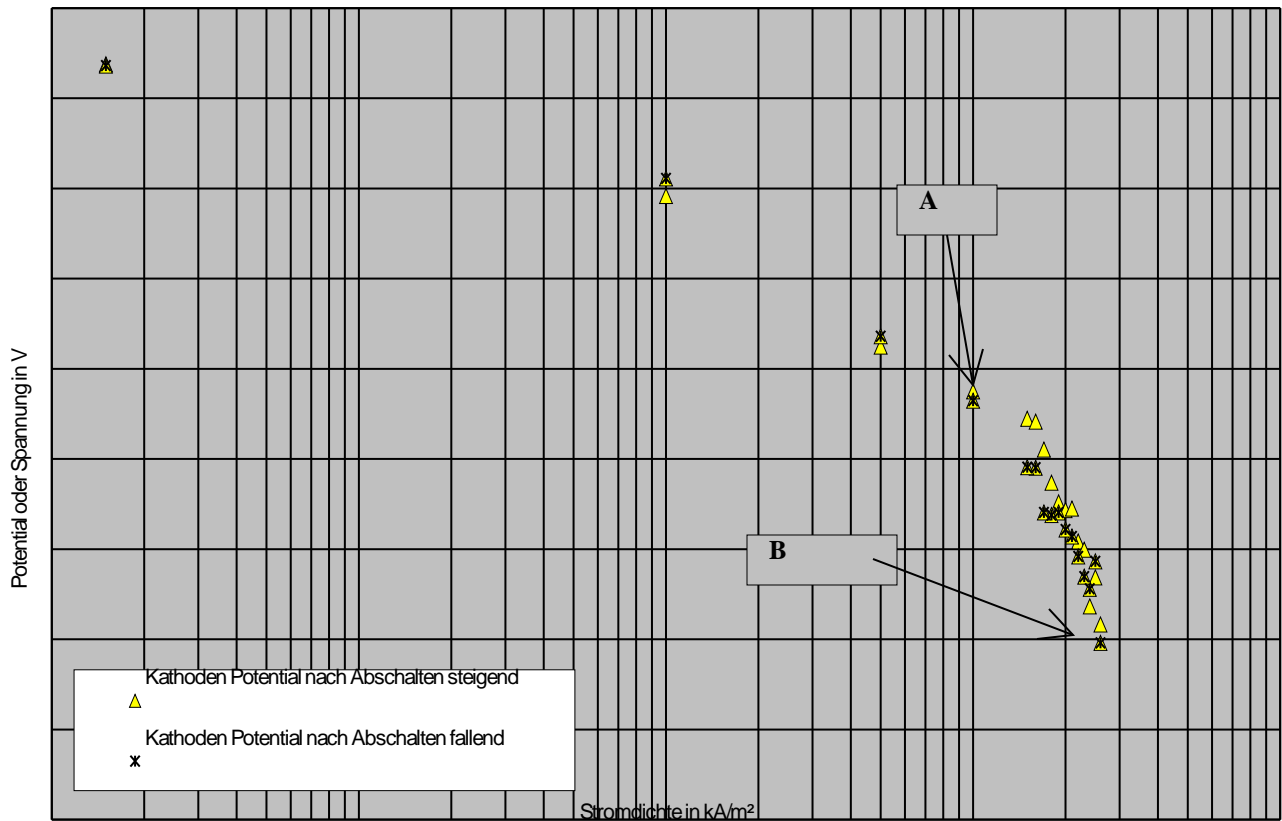


Şekil 6.1 : 30.07.2007 tarihindeki deneyin Butler-Volmer grafiği

Şekil 6.1 Butler-Volmer grafiğini göstermektedir. GDE katod olduğu gibi anod olarak da kullanılmıştır. Eğer kesimden sonraki potansiyel Butler formülüyle sunulursa; pasajdaki denge potansiyelinin katottan anoda işlediği çıkarımsandır.

Tüm tespit edilen denge potansiyelleri aynı alana bağlıdır ve teorik değerlerle uyumluluk içindedir.

A' 'nın kA/m^2 çok yüksek akım yoğunluklarına kadar, GDE açık bir şekilde bilindik şekilde polarize oksijen katodu (ODC) gibi davranmıştır. Bu suretle elektrot potansiyeli hidrojen gelişiminin olabileceği tehlikeli alana ulaşmadı. Ayrıca şekil X'te kesimde elektrot potansiyelinin ölçülmesinden sonra difüzyon net bir şekilde açığa çıkar; $10'$ lu akım yoğunluğu değişimlerinde toplam olarak yaklaşık Q mV artışı gözlenir. Elektrokimyada sıkça kullanılan logaritmik bağlantı da vardır. Bu davranışın yorumuna bağlı olarak ODC'nin işleyişine bağlı olarak, bazı önemli çıkarımlar beklenebilir; ancak birincil olarak geliştirilmelidir çünkü gözlenen artım önemli bir şekilde daha fazladır; bu beklenebilir, mesela ortalama potansiyele yönelik olarak. Daha da yüksek akım yoğunlukları durumunda (B noktasından), aşırı potansiyel ters bir şekilde hidrojen oluşacak potansiyel alana kadar işler; ancak ODC'nin tersinir bozunması gözlenmez; bu duruma yönelik olarak, ölçümlerden alınan sonuçlar ışığında önce artan belli bir maksimum değerden sonra da azalan akım yoğunlukları karşılaştırılabilir.



Şekil 6.2: Akım yoğunluğu / GDE potansiyelinin logaritmik grafiği.

Gaz difüzyon elektrot sistemi üzerinde sıcaklığın etkisi derin bir şekilde incelenebilir. Deneylede kullanılan belirtilen standart yarı hücreyi yok etmemek için, sıcaklığı üzerinde kontrolü olan değişiklikler daha etkin bir şekilde yapılamaz. Sonuç olarak elde edilen sonuçlarda sıcaklığın etkisine kesin olarak karar verilemez.

Gelecek olan araştırmalarda inanıyorum ki GDE sıcaklık değişiminin bir fonksiyonu olarak açıklanabiliyor olacak ve de bu son derece kullanışlı olacak.

Ek olarak, inanıyorum ki farklı çözeltilerle gerçekleştirilen deneyler GDE sistem ilkelerini değiştirmek için kullanışlı olabilir.

Sonuç olarak, artan enerji maliyeti düşünöldüğünde; klor ve sodyum üretimi için kullanılan GDE'nin önemi, endüstrinin kaynakları, önemli miktarda enerji tasarrufu sağlıyor olduğu gerçeği daha iyi anlaşılır.

7. Kaynaklar

- [1] Ullmann, “Ullmann’ s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Chapter: “Chlorine” and Chapter “Electrochemistry” Wiley-VCH, Weinheim, 7th edition electronic Release, 2003.
- [2] H.B Beer, J. electrochemical society 127(1980) 303C-305C
- [3] Mary. C. Blackburn, Chemical Market Associates, Inc.: “Chlorine and Caustic — Which Way is up”, Krupp Uhde Symposium, Dortmund, May 6– 8, 1998.
- [4] B. Hileman *et al.*, Chem. & Eng. News, 21st November 1994, p. 12.
- [5] European commission directorate-general JRC, reference document on best available techniques in the chlor-alkali manufacturing industry, October 2000
- [6] John Newman, ohmic potential measured by interrupter techniques, University of California, Berkeley, California
- [7] Schmittinger, P., “Chlorine, Principles and Industrial Practice” Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [8] George T. Austin, Shreve’ s chemical process industries, fifth edition, pages 225-241
- [9] D.R Crow, principles and applications of electrochemistry, fourth edition, pages 88-94 137,170
- [10] Donald T. Sawyer, Electrochemistry for Chemists, 2nd edition, 1994, pages 141-188
- [11] Keith B. Oldham and Jan C. Myland, Fundamental of electrochemical science, 1994, Pages 200-214

-
- [12] Tuomas mennola, mikko mikkola, measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack, journal of power sources 112(2002)
- [13] Lecture script of, Industrial chemistry, by prof. Dr. Jacob Jorissen university of Dortmund Germany.
- [14] Tuomas Mennola, Mikko Mikkola, measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack, journal of power sources 112(2002) 261-272.
- [15] F.N. Buchi, A. Marek, Journal of electrochemical society, 142(1995) 1895-1901.
- [16] Master Thesis “Investigation of anodic potentials in chlor-alkali-electrolysis mini plant” by Khurshid Ahmad , University of Dortmund Germany, Dortmund, 1st of February 2007
- [17] E. Barsoukov, J.R. Macdonald (eds.), Impedance Spectroscopy, 2. edition, Willey-VCH, Weinheim, 2005;
- [18] S.P. Jiang, J.G. Love, S.P.S. Badwal, Electrochemical techniques in studies of solid-state ionic conductors, Key Engineering Materials, 125-126 (1997), 81-132;
- [19] D. Britz, W.A. Brocke, Elimination of IR-drop in electrochemical cells by the use of a current-interruption potentiostat, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 58(2) (1975) 301-11;
- [20] F. Richter, C.-A. Schiller, N. Wagner, Current interrupt technique - measuring low impedances at high frequencies, Electrochemical Applications, ZAHNER-Elektrik GmbH & Co. KG, June 2002;
- [21] D.Hoormann, Stabilisierung der Zellspannung bei der Solid-Polymer-Elektrolyt-Technologie für elektro organische synthesen in nicht wässrigen medien, Dssertation universität Dortmund, 200

-
- [22] D.Hoormann, C.Kubon, J.Jörissen, L.Kröner, H.Pütter, Analysis and minimization of cell voltage in elektro-organic syntheses using the solid polymer elektrolyte technology. *J.elektroanal. Chem.*507 (2001) 215-225
- [23] Turek, T; Weuta, P; Bulan, A; Gestermann, F; Weber, R; Jörissen, J: Neue Elektrolyseverfahren und innovative chemische Synthesen mit Gasdiffusionselektroden, Tandem-Vortrag GVC-DECHEMA-Jahrestagung 2004.Karlsruhe,Chem-Ing-Tech.76(2004)1265
- [24] R.Staab,Alkalichlorid-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkatoden ein verfahren zur energie einsparung chem-ing tech 59 1987 316-319
- [25] B.V. Tilak, B.E. Conway, Overpotential decay behavior. I. Complex electrode reactions involving adsorption, *Electrochimica Acta* 21(10), (1976) 745-752;
- [26] B.V. Tilak, C.G. Rader, B.E. Conway, Overpotential decay behavior. II. Generalized treatment for reaction pathways involving discharge, recombination, and electrochemical desorption of adsorbed intermediates, *Electrochimica Acta* 22(10) (1977) 1167-1178;
- [27] C. Fricke, U. König, J.W. Schultze, Untersuchung instationärer Prozesse der O₂-Reduktion an Platin, *GDCh-Monographie* 12 (1997) 163-173;
- [28] Dr. Kintrup J., Aktuelle Wocheschau, woche 25, www.aktuelle-wochenschau.de
- [29] Heydorn, B., Zuanich, J., Leder, A., Ishikawa, Y., „Chemical Economics Handbook“ SRI International, 1998
- [30] Bartsch C., Diplomarbeit, “Untersuchung des Katholyten im Fallfilm einer Gasdiffusionselektrode zur Chloralkalielektrolyse”, Universität Dortmund, 30.04.2001
- [31] Stimming, U., Lehnert, W., „Elektrochemische Verfahrenstechnik“ ,Gesellschaft Deutscher Chemiker , Monographien band 9, Frankfurt am Main, 1996

-
- [32] Jörissen, J., „Versuch TC 27, Chlor-Alkali-Elektrolyse“ Versuchsvorschrift für das gemeinsame Praktikum des Fachbereichs Chemietechnik Universität Dortmund, 2000
- [33] Schmid, D., Tetzlaff, K., „Chloralkali-Elektrolyse nach dem Fallfilmprinzip“ Interne Firmeninformationschrift der Firma Hoechst, Frankfurt am Main, 1985
- [34] Hamann, H., Vielstich, W., „Elektrochemie“ Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, 1998
- [35] Europäische Patentschrift 0115845: „Verfahren zu Herstellung einer katalytisch wirksamen sauerstoffverzehr elektrode „ Europäisches patentamt, Paris, 1990.
- [36] Jörissen J., Simmrock, K.H: „ Das Verhalten von Sauerstoffverzehrkatoden bei der Alkalichloridelektrolyse in Membranzellen unter Druck“ Abschlussbericht zum AIF-vorhaben Nr:6592, Dortmund, 1989.
- [37] Schmidt, Volkmar M., Elektrochemische Verfahrenstechnik, Wiley-VCH, Weinheim, 2003

Confirmation

Herewith, I confirm that the report and work in this master thesis have been carried out independently under supervision, materials and equipments from the chair of Technical Chemistry A, Bio- and Chemical Engineering Department, University of Dortmund which are given in this work. No other means have been used, no other literature than stated has been used and no other people have been involved in the course of this work.

Ahmet Eymen Aksener

Dortmund, 02 Ocak 2008