



T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

ALTIN NANOPARTİKÜLLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ
BİYOKÖMÜR ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN
GAZI ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice ERKOL

DANIŞMAN

Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

AKSARAY, 2023

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 202358404 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Hatice ERKOL tarafından hazırlanan “**ALTIN NANOPARTİKÜLLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ BİYOKÖMÜR ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ** ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Nanoteknoloji Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Üye: Prof. Dr. Hacı ÖZİŞİK

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Üye: Doç. Dr. Ersan TURUNÇ

Mersin Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Tez Savunma Tarihi: 27/07/2023

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

Prof. Dr. Mehmet Ali HINIS
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinallliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Hatice ERKOL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimde bana yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, verdiği emek, destek ve zor zamanlarımda beni anlayış ile karşılayan sabır ve sakinlik ile beni telkin eden değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN'a teşekkürlerimi borç bilirim.

Bana her zaman yardımcı olan ve zor günlerimde yanımda olan biricik eşim AYTEKİN ERKOL'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu hayatta beni yetiştirip bu günlere gelmemi sağlayan, dinleyen, desteğini hiç esirgemeyen, her kararımda arkamda duran sevgili babacığım Cengiz GÜNDÜZ'e ve anneciğim Safiye GÜNDÜZ'e sonsuz saygı ve teşekkürü borç bilirim.

Hatice ERKOL
AKSARAY, 2023

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	3
2.1 Genel Bilgiler	3
2.1.1 Enerji kaynakları.....	3
2.1.1.1 Birincil enerji kaynakları	4
2.1.1.2 İkincil enerji kaynakları	4
2.1.1.3 Hidrojen enerjisi.....	5
2.1.1.4 Hidrojen üretimi.....	7
2.1.2 Elektrokataliz.....	9
2.1.3 Katı elektrotlar	10
2.1.3.1 Karbon elektrotlar	11
2.1.4 Modifiye elektrotlar	12
2.1.5 Biyokömür	13
2.1.6 Kompozit materyaller	14
2.1.6.1 Altın nanopartikül ve nano yapılı materyaller	15
2.2 Çalışmada Kullanılan Yöntemler	16
2.2.1 Dönüşümlü voltametri	16
2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri.....	17
2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi	19
2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu.....	20
2.2.5 Enerji dağılım spektroskopisi	20
2.3 Önceki Çalışmalar	20
3. MALZEME VE YÖNTEM	23
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.1.1 Kullanılan malzemeler.....	23
3.1.1.1 Elektrokimyasal hücreler	23
3.1.1.2 Elektrotlar	23
3.1.2 Kullanılan cihazlar.....	24
3.1.2.1 Elektrokimyasal çalışma ünitesi	24
3.1.2.2 Taramalı elektron mikroskobu	24
3.1.2.3 Ultrasonik temizleyici	24
3.2 Yöntem	25
3.2.1 Portakal kabuklarından biyokömür etkisi.....	25
3.2.2 Camsı karbon elektrotun hazırlanması	25
3.2.3 Biyokömür süspansiyonunun hazırlanması	25
3.2.4 H _{Au} Cl ₄ çözeltisinin hazırlanması	25
3.2.5 Biyokömür süspansiyonunun camsı karbon elektroda uygulanması.....	26
3.2.6 Biyokömür/Au kompozit yapısının hazırlanması.....	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	27
4.1 Elektrot Yüzeyinin Karakterizasyonu	27

4.2 Suyun Elektrolizi ile Hidrojen Oluşumunun İncelenmesi.....	29
4.2.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları.....	30
4.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri.....	31
4.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi.....	33
4.2.4 Stabilité çalışmaları	35
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	42



YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALTIN NANOPARTİKÜLLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ BİYOKÖMÜR ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ

Hatice ERKOL

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

ÖZET

Bu çalışmada suyun elektrolizi ile hidrojen elde etmek amacıyla katalitik aktivitesi yüksek, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir elektrot materyalinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla camı karbon elektrot (CKE) yüzeyi, portakal kabuğunun pirolizi ile elde edilen biyokömür ile kaplanmış, elde edilen yüzey, hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu bilinen Au nanopartiküller ile modifiye edilmiştir. Geliştirilen yeni elektrokatalizörün hidrojen oluşumundaki performansı, dönüşümlü voltametri (CV), Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile test edilmiş, kararlılığı için kronoamperometrik (CA) ölçümler alınmıştır. Sonuç olarak, suyun elektroliziyle hidrojen eldesinde yüksek aktivite gösteren, uzun süre kararlı davranan ve ekonomik yeni bir elektrot malzemesi geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Enerjisi, Hidrojen Oluşumu Reaksiyonu, Biyokömür, Au Nanopartikül

Temmuz, 2023; 41 sayfa

M. Sc. THESIS

**ELECTROCATALYTIC HYDROGEN GAS PRODUCTION ON BIOCHAR
MODIFIED WITH GOLD NANOPARTICLES**

Hatice ERKOL

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Nanotechnology Major Science**

Supervisor: Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

ABSTRACT

This study aims to develop an efficient electrode material with high catalytic activity for the production of hydrogen from the electrolysis of the water. For this purpose, the surface of the glassy carbon electrode was coated with biochar obtained by pyrolysis of orange peel, then the obtained surface was modified with Au nanoparticles, which are known have high catalytic activity in hydrogen formation. The performance of the as-prepared electrocatalyst was tested by cyclic voltammetry, Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. Moreover, its stability were evaluated by chronoamperometric measurements. As a result, a new, economical, catalytically active and long-term stabile electrode material has been developed for the hydrogen production by the electrolysis of water.

Keywords: Hydrogen production, Water electrolysis, Biochar, Au Nanoparticle, Nanocomposite

July, 2023; 41 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sıcaklığa bağlı biyokömürün yapısal değişikliği.....	14
Şekil 2.2. Dönüşümlü voltamogram	17
Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre standı.....	23
Şekil 3.2. Camsı karbon elektrot.....	24
Şekil 3.3. Ultrasonik temizleyici.....	25
Şekil 4.1. a) GCE/Biyokömür b) 30.000 x GCE/Biyokömür c) GCE/Biyokömür/Au, d) 60.000x GCE/Biyokömür/Au nanokompozit yapılarının taramalı elektrot mikroskobu (SEM) görüntüleri	27
Şekil 4.2. a) GCE/Biyokömür, b)GCE/Biyokömür/Au nanokompozit yapılarının EDS analizleri.....	28
Şekil 4.3. GCE, GCE/Biyokömür ve GCE/Biyokömür/Au modifiye elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($v=10\text{mV.s}^{-1}$). Modifiye edilmiş ÇDKN'lerin FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 4.4. GCE, GCE/Biyokömür ve GCE/Biyokömür/Au nanopartiküllerle modifiye elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri ($v=1\text{mV.s}^{-1}$).	30
Şekil 4.5. GCE, GCE/Biyokömür ve GCE/Biyokömür/Au modifiye elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde -0,8 V'ta Nyquist diyagramları	31
Şekil 4.6. GCE /Biyokömür/Au modifiye elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde farklı potansiyellerde kaydedilen Nyquist diyagramları	34
Şekil 4.7. CGE/Biyokömür/Au modifiye elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 100 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen ilk ve 1200 döngü sonundaki dönüşümlü voltamogramları.....	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. GCE, GCE/Biochar ve GCE/Biochar/Au nanokompozit elektrotların Tafel polarizasyon eğrilerinden hesaplanan değerler.	33
---	----



SİMGELER VE KISALTMALAR

Au	Altın
BCorange	Portakal kabuğu biyokömürü
CV	Dönüşümlü Voltametri
CA	Kronoamperometri
CKE	Camsı Karbon Elektrot
E	Elektrot Potansiyeli
E_{eq}	Denge Potansiyeli
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
F	Faraday sabiti
GCE	Camsı Karbon Elektrot
HER	Hidrojen Oluşum Tepkimesi
H_{ads}	Adsorbe hidrojen atomu
i₀	Değişim Akım Yoğunluğu
kW	Kilowatt
Kp	Karbon pasta
mV	Milivolt
m²	Metrekare
nm	Nanometre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
T	Mutlak sıcaklık
η	Aşırı Gerilim
α	Simetri Faktörü (transfer katsayısı)
μL	Mikrolitre
°C	Derece Santigrat

1. GİRİŞ

Çağımızın en büyük problemlerinden biri enerji ihtiyacıdır. Dünyadaki nüfusun artması ile enerjiye olan gereklilik de çoğalmaktadır. Dünya nüfusunun artması ile insanoğlunun gelişmişlik seviyelerini artırma çabası enerji ihtiyacına olan arz talep ilişkisini artırmaktadır. Gerekli enerjinin karşılanması için yüksek oranda fosil yakıtların kullanılıyor olması, bu ihtiyacın çevresel ve ekonomik zararlarındandır. Artan nüfus ve enerji talebiyle birlikte fosil yakıt kaynaklarında artış olmuyor olması gerekli enerji ihtiyacının zaman içerisinde karşılanamayacağını göstermektedir. Bu nedenle alternatif enerji kaynakları ile bu eksikliğin karşılanabilecek olması heyecan vericidir. Ayrıca fosil yakıtların doğaya verdiği zararlar sera gazı etkisi ile buzulların erimesine ve iklim değişikliğine sebep olmaktadır. Bu sorunun çözümü ise sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımıyla olacaktır.

Dünya genelinde birçok farklı enerji kaynağı insanoğlunun hizmetinde kullanılmaktadır. İnsanoğlunun yaşam kalitesini arttırmada ısıtma, soğutma veya enerji üretmek amacıyla kullanılan bu kaynaklar ile ilgili araştırmalar sonucunda ortak bir sınıflandırma bulunmamaktadır. Bu nedenle enerji kaynaklarının basit bir sınıflandırmasını, yenilenebilir ve yenilenemez enerji olarak yapmak mümkündür.

Bugün de olduğu gibi eski çağlarda da enerji, uygarlıkların doğup, yükselip ve çökmesinde önemli bir yere sahip olmuş, muasır medeniyetlerin yaşam kaynağıdır. Toplulukların yaşam standartlarının sarf edilen enerji miktarı ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji ile birlikte insanlık için gerekli olan enerji miktarı da gün geçtikçe artmaktadır.

Hidrojen enerjisi hem verimli bir yakıt olması hem de temiz enerji kaynağı olması nedeniyle geleceğin önemli bir enerji kaynağıdır. Alternatif enerji kaynakları arasında hidrojen enerjisinin, yüzyılın yakıtı olarak görülme nedeni temiz, sınırsız ve verimli bir yakıt olmasının yanı sıra, enerji sisteminde bulunması gereken neredeyse tüm özellikleri bulunduruyor olmasıdır. Fakat hidrojenin enerji sisteminde bulunabilmesi için üretim maliyeti düşürülmelidir.

Hidrojen doğada serbest halde bulunmayan oldukça hafif bir atomdur. Bu sebeple dünya atmosferinde oldukça azdır. Buna rağmen dünyanın $\frac{3}{4}$ ünün sularla kaplı

olması ve hidrokarbon gibi bileşiklerin hidrojen kaynağı olması nedeniyle hidrojen üzerine çalışmaları arttırmaktadır. Hidrojen üretimi için bilinen en kolay ve temiz enerji kaynağı suyun elektrolizidir. Elektroliz metodu ile yüksek saflıkta hidrojen üretilmektedir. Ancak elektroliz sisteminde oluşan aşırı gerilim, düşük verim ve yüksek maliyet, yöntemin bilinen dezavantajlarıdır. Bu çalışmanın amacı, hidrojen enerjisi üretiminde yaşanan sorunları minimuma indirmek aynı zamanda daha verimli ve düşük maliyetli bir elektroliz sistemi oluşturmaktır. Bu açıdan karbon bazlı destek materyali olarak biyokömür üzerinde nanoyapılı metal kullanımıyla bahsedilen dezavantajların giderilmesi amaçlanmıştır. Nano malzemeler yüksek elektrik ve ısı iletkenlikleri, kuvvetli mekanik ve kimyasal özellikleriyle elektrot modifikasyonlarında oldukça yaygın kullanılmaktadırlar.

Biyokömür, eşsiz bir karbonlu malzeme olarak yeni araştırmalar için oldukça ilgi çekici bir konu olup, döngüsel ekonomiyi geliştirmek için ideal bir malzemedir. Düşük maliyetli, çevre dostu, geniş yüzey alanına sahip, aynı zamanda metalsiz katalizde önemli rol oynayabilecek bir malzemedir.

Bu tez çalışmasında suyun elektrolizinde hidrojen oluşumu reaksiyonunu incelemek amacıyla katalitik aktivitesi yüksek, düşük maliyetli ve kararlı bir elektrodun hazırlanması hedeflenmiştir. Bunun için literatürde ilk defa camsı karbon elektrot yüzeyi portakal kabuğundan elde edilen biyokömür ile kaplanmış, elde edilen yüzey üzerine Altın (Au) nanopartiküller ayrıştırılarak geliştirilen elektrokatalizör üzerinde suyun elektroliziyle hidrojen oluşumu reaksiyonu elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Bu amaçla modifiye elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyon kinetiği, dönüşümlü voltametri, akım-potansiyel eğrileri (Tafel polarizasyon eğrileri) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak değerlendirilmiş, kararlılığı kronoamperometrik yöntemle test edilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Genel Bilgiler

Fosil kaynakların keşfedilmesine ve endüstriyel devrimin başlangıcına kadar güneş enerjisi ve çeşitleri insanoğlu için tek enerji kaynağı olmuştur. Taşkömürü, insanlar tarafından keşfedilen ilk fosil enerji kaynağıdır. 17. yüzyılda taş kömürü hem evlerde hem sanayide yoğun olarak kullanılmaktaydı (Yamak, 2006).

Petrol, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıt kökenli enerji kaynakları gelişen teknoloji ve insanlık için yeterli olmamakla birlikte, dünya geleceği için oluşan hassasiyetle küresel ısınma, sera gazı etkisi, iklim değişiklikleri, ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları gibi bıraktığı olumsuz etkiler nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmıştır (Gençoğlu, 2002).

Enerji, insanoğlu için oldukça önemli bir yere sahiptir. İnsanoğlunun yaşamını idame ettirebilmesi için ihtiyaç duyduğu en temel gereksinimdir. Bu temel ihtiyaç geçmişten günümüze kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmıştır. Endüstri devrimi ve artan insan nüfusu ile dünya genelinde enerji sarfıyatı artarken fosil enerji kaynaklarımızda herhangi bir artış söz konusu değildir. Bu nedenle enerji kaynaklarına olan talebin karşılanamadığı bir noktaya doğru gidilmektedir. Dolayısıyla bu durum alternatif enerji kaynakları arayışına neden olmaktadır. Ayrıca bir diğer önemli neden fosil yakıtların doğaya verdikleri zarardır. Fosil yakıtların kullanımıyla, yoğun hava kirliliği, küresel ısınma ve doğal afetlerin artışı, yenilenebilir enerji kaynaklarını gündeme taşımaktadır (Nguyen vd., 2018; Balun Kayan vd., 2018).

2.1.1 Enerji kaynakları

Enerji, insanoğlunun yaşamı için gerekli en temel ihtiyaçlardan biridir. İnsanın var oluşundan günümüze kadar yaşam kalitesini artırma ve korumada enerjiye olan gereksinimi, enerji kaynaklarında değişiklik ve gelişmeleri de beraberinde getirmiştir (Varınca ve Gönüllü, 2006). Enerji sabit bir şekilde sınıflandırılmamaktadır, birçok şekilde sınıflandırılan enerjide, doğrudan kullanılan kaynaklar birincil enerji kaynakları, birincil enerji kaynaklarının kullanılmasıyla elde edilen enerji kaynakları ise ikincil enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır.

Birleşmiş Milletler ise Enerji Kaynaklarını ‘Yenilenebilir Enerji Kaynakları’ ve ‘Yenilenemez Enerji Kaynakları’ şeklinde sınıflandırmıştır.

Yenilenemez (birincil) enerji kaynakları yüzlerce yılda oluşum için gerekli ortam şartlarının sağlanması ile (nem, ısı, sıcaklık ve basınç gibi) oluşmaktadır. Yenilenemez enerji kaynakları arasında petrol, kömür ve doğal gaz sayılabilir. İnsanlığın enerjiye olan gereksiniminin artmasıyla yenilenemez enerji kaynaklarında arzın talebi karşılayamaması ile birlikte çevre kirliliğine neden olması, yenilenemez enerji kaynaklarına karşı alternatif enerji kaynakları arayışına neden olmuştur.

Yenilenebilir (ikincil) enerji, talep edilen enerjinin üretilerek karşılanabildiği enerji sınıfıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları olarak hidroelektrik enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, gelgit, dalga, elektrik ve hidrojen enerjisi sayılabilir.

2.1.1.1 Birincil enerji kaynakları

Birincil enerji kaynakları dediğimiz doğrudan kullanılabilen kaynaklar kendi içerisinde de iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynaklarıdır. Birincil enerji kaynakları doğrudan kullanılabilirken ikincil enerji kaynaklarına dönüştürülerek de kullanılabilmektedir. Birincil enerji kaynakları olarak bahsettiğimiz kaynaklar uzun yıllar sonucunda ve gerekli ortam şartlarının (nem, ısı, basınç gibi.) sağlanmasıyla oluşmuş fosil kökenli kaynaklardır (Kumbur vd., 2005). Petrol, doğalgaz, kömür gibi fosil kökenli enerji kaynakların oluşumunun uzun yıllar alıyor olması, atmosferde sera gazı etkisi gibi olumsuz etkilerinin olması, yenilenemez ve sonlu olması gibi nedenler giderek artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek adına alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasını gündemimize getirmiştir (Selici vd., 2006).

2.1.1.2 İkincil enerji kaynakları

Tüm dünyada enerjiye olan ihtiyacın her geçen gün artması nedeniyle dünya genelinde ülkelerin sahip olduğu farklı enerji kaynakları ve enerji elde edebilecekleri teknolojik alt yapıya sahip olmaları büyük önem taşımaktadır.

İkincil enerji kaynakları olarak sınıflandırılan enerji kaynağı türü esasında birincil enerji kaynaklarının dönüşümüdür. İkincil enerji kaynaklarının elde edilmesinde ülkelerin gerekli alt yapı hazırlıklarını yapmış olması gerekmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları olarak söz ettiğimiz hidroelektrik, biokütle, güneş ve rüzgâr enerjisi, enerji ormanları gibi kendi kendini çok daha kısa sürede tekrarlayabilen ve yenileyebilen enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji çağımızın enerjisi olarak görülmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının da kendi içinde olumlu ve olumsuz yanları bulunmaktadır. Olumlu yanları, kendi kendini tekrarlayabiliyor olması, fosil kökenli kaynaklarda olduğu gibi geçmişten gelen bir rezerve ihtiyaç duyulmuyor olması, doğayla dost olması ve çevre kirliliğine neden olmaması gibi olumlu yanlarının yanında dünya coğrafyası genelinde eşit ve bolca bulunmuyor olması, yüksek enerji değerlerine sahip olmamaları gibi de olumsuz yanları bulunmaktadır.

İkincil enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanabilir olması ve bir yerden başka bir noktaya transfer edilebiliyor olması en büyük avantajı olarak bilinmektedir. Bu özelliği nedeniyle ikincil enerji kaynakları ‘enerji taşıyıcı’ olarak da isimlendirilmektedir. Hidrojen enerjisi, birincil enerji kaynakları ile bütünleşip sürekli bir sistem oluşturmamasından dolayı bir enerji taşıyıcısıdır (Akyüz, 2015).

Hidrojen enerjisi, transferi esnasında enerji kaybının çok çok az olması, transfer işleminin çok daha basit ve güvenli bir şekilde yapılabilmesi, temiz, güvenli, düşük maliyetli olması avantajlarının yanı sıra evlerde, araçlarda ve sanayide kullanılmasının kolay olması nedeniyle ideal enerji olarak nitelendirilmektedir (Koçak, 2017).

2.1.1.3 Hidrojen enerjisi

İlk yapay hidrojen gazını T. Von Hohenheim (1493-1521), kuvvetli asit ve metallerin karışımı ile elde etmeyi başarmış ancak çıkan gazın hidrojen gazı olduğunun farkına varamamıştır. 1671 yılında hidrojenin yeniden keşfedilmesi Robert Boyle tarafından, demir çubuk ve asit çözeltisinin reaksiyonu sonucunda olmuştur. Henry Cavendish ilk yayını 1766 yılında metalleri asitte çözerek ‘alev alan hava’ isimli makalesiyle yayınlamıştır. Suyun bileşimi olan bu gaz Antoine-Laurent de Lavoisier tarafından

1783 yılında bulunmuş. Suyun bileşeni olması nedeniyle Yunanca suyu ifade etmek için 'hidro' ve oluşum anlamında 'genes' kelimeleri birleştirilerek 'hidrojen' olarak ifade edilmiştir (Akyüz, 2015). Hidrojen doğada en çok bulunan elementtir.

'Birleşmiş Milletler Endüstriyel Kalkınma Teşkilatı Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknoloji Merkezi' nin yayınlamış olduğu bilimsel çalışmalar hidrojen enerjisinin talep edilen enerjiyi karşılayabilecek yeterlilikte olduğunu ifade etmiştir (Gülşen vd., 2014).

Hidrojen, standart şartlarda renksiz, kokusuz, tatsız bir elementtir. Zehirsiz ve havadan çok daha hafif bir gazdır. Hidrojen tüm yakıtlarla kıyaslandığında diğer yakıtlara oranla çok daha yüksek enerji içeriğine sahiptir. En yaygın bilinen oksijenli bileşiği sudur. Yeryüzünün %80'inin sularla kaplı olması hidrojen gazına erişimi kolaylaştırmaktadır.

Çağımızda enerjiye olan ihtiyacın artması ile alternatif enerji kaynağı olan hidrojen enerjisi erişiminin kolaylığı nedeniyle önem kazanmıştır. Hidrojen enerjisinin en büyük artısı, yüksek enerji değerine sahip olmasının yanında fosil yakıtlarda olduğu gibi çevreye zararlı gazlar salmak yerine su buharı ürettiği olmasıdır. Hidrojen enerjisi birçok alanda kullanılabilen alternatif enerjidir.

Hidrojen elementi doğada çok fazla bulunmasına rağmen saf hali ile bulunmamaktadır. Hidrojenin gelecekte enerji kaynağı olarak kullanılacağı gerçeği düşünüldüğünde hidrojen enerjisi üretim yöntemleri büyük önem kazanmaktadır. Hidrojen enerjisi birinci ve ikinci enerji kaynakları kullanılarak üretilmektedir. Birincil enerji kaynaklarının kullanımı ile sonlu olan kaynakların azalmasının yanında sera gazı etkisi ile çevreye ve doğaya verdiği zarar da oldukça fazladır. Birçok hidrojen üretim yöntemi bulunmaktadır. Hidrojen eski doğalgaz yataklarında depolanabilmekte ve doğal gaz hatları ile taşınabilmektedir. Hidrojen üretiminin en basit yolu ise suyun elektrolizi yöntemidir. Elektroliz yöntemi ile hidrojen üretilmesinde verimliliğin düşük ve sarf edilen enerjinin yüksek olması hidrojen enerjisi üretim yönteminin en büyük dezavantajıdır. Sarf edilen enerjiyi düşürmek amacıyla kullanılan elektrotların modifiye edilerek daha verimli ve düşük enerji sarf eder hale getirmek, son dönemde araştırmacıların popüler çalışmaları arasındadır (Balun Kayan vd., 2017).

Hidrojen enerjisi taşınabiliyor ve depolanabiliyor olması nedeniyle bir enerji kaynağı değil enerji taşıyıcısıdır.

2.1.1.4 Hidrojen üretimi

Hidrojen periyodik tabloda bulunan ilk elementtir ve bir proton ile bir elektrondan oluşmaktadır. Hidrojen reaksiyon sonucunda harcanarak büyük çoğunluğu ürüne dönüşen bir atomdur. Yani oldukça reaktiftir. Hidrojen elementi doğada molekül şeklinde en çok bulunan elementtir fakat saf halde çok az miktarda bulunmaktadır.

Hidrojenin elementinin kullanımında doğaya karbon salımı olmamasına rağmen, hidrojen enerjisinin sürdürülebilir enerji olarak değerlendirilebilmesi için, hidrojenin üretim metodu ve hidrojen enerjisinin elde edilmesindeki enerjinin sürdürülebilirliği asıl önemli olandır (Bilgi, 2020).

Birçok farklı kaynaktan farklı yöntem kullanılarak hidrojen üretimi mevcuttur. Bunlardan birkaçı birincil enerji kaynakları, ikincil enerji kaynakları, buhar iyileştirme yöntemi ve elektrolizdir.

Birincil (yenilenemez) enerji kaynakları

Günümüzde, hidrojen enerjisinin büyük çoğunluğu petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil kaynaklardan sağlanmaktadır. Hidrojen enerjisinin birincil enerji kaynaklarından eldesinde birçok farklı metot bulunmaktadır. Fakat bu yöntem, düşük maliyetli olmasının yanı sıra yüksek karbon ayak izine sahiptir. Dolayısıyla doğaya verdiği zarar oldukça yüksek, sürdürülebilirliği bir o kadar düşüktür. En yaygın kullanılan yöntemler buhar reformasyonu, metan pirolizi, kısmi oksidasyon ve kömür gazlaştırmadır.

Buhar reformasyon yöntemi

Günümüzde geleneksel olarak en çok ve düşük maliyetli kullanılan yöntem buhar reformasyon yöntemidir. Buhar reformasyon yöntemi kısaca hidrojen oluşumu esnasında açığa çıkan karbondioksitin tutulup ortamdan uzaklaştırılması yöntemidir. Doğalgazın buhar reformasyonu ile hidrojen üretimi üç aşamada gerçekleşmektedir.

Aşamalar sırasıyla gaz reformasyonu, su-gaz dönüşümü ve gazın ayrıştırılması prosesleridir (Koçak, 2017).

İkincil (yenilenebilir) enerji kaynakları

Dünya genelinde insanoğlunun ihtiyaç duyduğu enerjinin karşılanabilmesi için yer altı kaynakları ve yeryüzü kaynakları kullanılmaktadır. İnsanoğlu tarafından yoğun olarak talep edilen bu enerjinin sonlu enerji olması yerine alternatif enerji kaynakları tercih edilmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları, kullanıldığı kaynaklar bakımından sürdürülebilir olması nedeniyle yani kaynağı tüketmiyor olması nedeniyle sonsuz enerji kaynağı olarak da adlandırılmaktadır.

İnsanoğlu artan enerji ihtiyacını karşılamakta zorlanan fosil enerji kaynaklarının kısıtlı olmasının yanı sıra doğaya ve çevreye verdiği zararın her yıl üzerine eklenerek artması nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları olarak güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, biyokütle enerjisi ve jeotermal enerji kullanarak daha düşük maliyetli ve sonsuz kaynak kullanımı hedeflenmektedir.

Güneş, sahip olduğu yoğun ısı ve ışık enerjisi bakımından yeryüzü ve insanoğlu için önemli bir yere sahiptir. Yapılan çalışmalar ile güneş enerjisinin yeryüzünde m^2 'ye 1,35 kW, 10 m^2 alana ise 1kw enerji yansıttığı hesaplanmıştır. Güneşten yeryüzüne yansıyan bu enerjinin büyüklüğünü ifade etmek için yapılan karşılaştırma oldukça şaşırtıcıdır. Bu karşılaştırmada yeryüzüne gelen güneş enerjisi bilinen tüm kömür rezervlerinin 50 katı olduğu paylaşılmıştır. Coğrafi konumu gereği ülkemiz Avrupa'ya kıyasla güneş enerjisinden çok daha fazla faydalanabilmektedir (Alemdaroğlu, 2007).

Rüzgâr enerjisi, rüzgâr gücünün özel tasarlanmış ekipmanlar kullanılarak enerjiye dönüştürülmesi işlemidir. Rüzgâr enerjisi kullanımında ülkemiz konumu gereği oldukça avantajlı durumdadır. Rüzgâr gücünün enerjiye dönüşümünün oldukça kolay, düşük maliyetli ve yenilenebilir olması nedeniyle önemli yenilenebilir enerji kaynağıdır.

Hidroelektrik enerji, suyun gücünden yararlanılarak enerji elde yöntemidir (Alemdaroğlu, 2007).

Jeotermal enerji, yeryüzünün derinliklerinde ısı ve basıncın etkisiyle biriken enerjinin yeryüzüne ısı enerjisi olarak çıkması ile elde edilen yenilenebilir enerji kaynağıdır (Aslan, 2022).

Hidrojen üretiminde biyokütle enerjisi, termokimyasal ve biyolojik prosesler kullanılarak üretilmektedir. Dünya üzerinde artan insan nüfusu, hayvansal ve tarımsal gıda ihtiyacında da artışı beraberinde getirmiştir. Paralelinde artan hayvansal ve tarımsal işletme atıkları yaydığı kötü koku ve çevre kirliliğine neden olmakta iken en büyük ihtiyacımız olan enerjiye kaynak olarak değerlendirilmektedir. Biyokütle enerjisi fosil olmayan ancak bitkisel ve hayvansal kalıntılardan elde edilen atıkların işlenmesiyle edilebilmektedir (Tunçez, 2018).

2.1.2 Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkime bazı durumlarda çok yavaş gerçekleşebilmektedir. Tepkimenin daha hızlı ilerlemesini sağlayan ve tepkimeden bozulmadan çıkan maddelere katalizör denmektedir. İnhibitör ise tepkime hızını azaltan maddelerdir. Katalizörün bozulmamasından kastedilen, fiziksel olarak değişikliğe uğramış olsa dahi kimyasal yapısında değişiklik olmamasıdır. Elektrokimyasal olaylarda katalizör görevini elektrot üstlenmektedir.

Elektrokatalizde, reaksiyona giren madde, elektrot yüzeyinde yükseltgenir veya indirgenir. Dolayısıyla elektrot, elektronun yani yükün aktarıldığı reaksiyon için katalizör görevi görür (Biryol ve Uslu, 1997). O yüzden buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör denir.

Daha düşük maliyet ve yüksek verim ile hidrojen üretimi için elektrokatalizörler oldukça büyük öneme sahiptir. Bu nedenle yüksek verimli, düşük maliyetli elektrokatalizörler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Balun Kayan, 2017).

Katalizör ile reaksiyona giren maddenin halleri (katı, sıvı, gaz) aynı ise homojen katalizör farklı ise heterojen katalizör olarak sınıflandırılır. Heterojen katalizde

moleküller elektrot üzerinde adsorplanır ve tepkime elektrot yüzeyinde gerçekleşir (Bilgi, 2020)

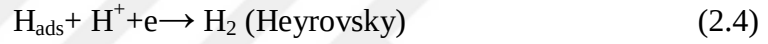
Asidik ortamda genel hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) aşağıdaki şekildedir.



Asidik çözeltide hidrojen üretiminde gerçekleşen ilk basamak her zaman Volmer reaksiyonu veya elektrokimyasal hidrojen adsorpsiyonudur.



İkinci basamak Tafel ya da Heyrovsky reaksiyonlarıyla gerçekleşir.



Hidrojen oluşum reaksiyonu için elektrokatalizör seçiminde zamana karşı kararlılığı dikkate alınır ve kararlılık büyük öneme sahiptir. Elektrot materyali tercih edilirken elektrokatalitik özelliği, geniş aktif yüzey alanı ve katalitik kararlılık önemli rol oynamaktadır (Bilir, 2019). Metallerin elektrokatalitik özellikleri genellikle fermi dinamikleri tarafından belirlenmektedir. Bu metotla, farklı katalizörlerin katalitik aktiviteleri volkan eğrisi (Volcano Curve) olarak adlandırılan eğriden yararlanılarak elektrot metali tercihinde kullanılmaktadır. İlk kez 1972 yılında Trasatti tarafından önerilen Volkan eğrisine göre metallerin yük değişimi akım yoğunluğundan (i_0) elektrokatalitik özellikleri belirlenmektedir. Metalin değişim akım yoğunluğu ne kadar yüksek ise elektrokatalitik özelliği de o kadar yüksektir. Volkan eğrisinin en tepesinde bulunan metal hidrojen oluşum reaksiyonu için en uygun katalizördür.

2.1.3 Katı elektrotlar

Geniş bir çalışma aralığına sahip olması nedeniyle katı elektrotlara olan ilgi oldukça fazladır. Birbirinden farklı katı elektrot modelleri bulunmaktadır. Elektrokimyasal ölçümlerde en çok yararlanılan katı elektrotlar karbon, platin, altın, bakır, paladyum, çelik, alüminyumdur.

Deneyisel süreçte katı elektrotların temizliği oldukça önemlidir. Deneyisel tekrarlanabilirliği sağlayabilmek için her elektroda özgü olan temizlik prosesinin doğru ve titiz bir şekilde gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Fagan vd., 1985; Özkan vd., 1994; Wang vd., 1985).

Elektrokimyasal tepkimelerde tercih edilecek malzemeler için dikkat edilmesi gereken ideal elektrot özellikleri aşağıdaki gibidir (Bilgi, 2020).

- Elektrik iletkenliğinin yüksek olması
- Sertlik ve dayanımının yüksek olması
- Tekrarlanabilirlik
- Homojen dağılıbilirlik
- Geniş potansiyel aralığında kararlılık
- Hızlı elektron transfer edebilirliği
- Düşük maliyetli ve
- Kolay üretilebilir olması

2.1.3.1 Karbon elektrotlar

Karbonun elektrot materyali olarak kullanılması, Humphrey Davy'nin 19. yüzyılda 1A grubu elementlerinin (Li, Na, K, Rb, Cs ve Fr) elektrolizinde grafit elektrodu kullanımına dayanır. Karbon pasta (KP) formunun ilk kullanımı ise 1958 yılında R.N. Adams tarafından olmuştur. Karbonun çalışma elektrodu olarak kullanımı böylelikle başlamış, günümüzde ise yaygın bir şekilde elektroanaliz yöntemlerinde kullanılmaktadır (Amudi, 2022).

Karbon elementi grafit, elmas ve amorf karbon olmak üzere genel olarak üç farklı şekilde değerlendirilir. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanımı için farklı formlarda karbon elektrotları üretilir. Grafit, karbon pasta, camısı karbon, karbon keçe gibi farklı yapılarda karbon bazlı elektrotlar mevcuttur (Bilgi, 2020).

Elektrot seçiminde bazı karakteristik özellikler dikkate alınır. Bunlar elektrot yüzeyinin kaplanması, elektron transferi, yükseltgenme potansiyeli gibi özelliklerdir (McCreery, 2008). Karbon elektrotlar katı elektrot kategorisindedir ve voltametrik yöntemlerde yükseltgenme ve indirgenme bölgesinde geniş bir potansiyel

penceresine sahiptir. Bunun yanı sıra düşük maliyetli ve geniş yüzey alanına sahip olması, düşük artık akım göstermesi, inert ve kararlı olması, modifiye edilebilmesi nedeniyle elektrokimyasal analizlerde önemli bir konuma sahiptir.

Metal elektrotlarla kıyaslandığında karbon elektrodun elektron aktarım hızları daha yavaştır (Yılmaz, 2016). Bu nedenle farklı aktivasyon ve modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Sonuçların tekrarlanabilir olması için seçilen karbon malzemeye uygun bir temizleme işlemi gerekir. Karbon bazlı elektrotların aktivasyonu mekanik yüzey temizliği, lazer aktivasyonu ve elektrokimyasal olarak ön prosesler uygulanarak yapılmaktadır (Mc Creery, 2008).

2.1.4 Modifiye elektrotlar

Elektroliz işleminde kullanılan elektrot malzemelerinin sınırlı olması ve farklı özelliklerde elektrotlara ihtiyaç duyulması nedeniyle elektrot yüzeyleri kimyasal ve elektrokimyasal yönden geliştirilerek elektrot modifikasyon işlemi yapılmaktadır. Elektrot yüzeyinin kaplama yöntemi ile farklı özellikler kazandırılması işlemine modifikasyon denmektedir. Modifikasyon işleminin birçok amacı bulunmaktadır, bunlardan en önemlisi elektrokataliz işlemidir.

Modifikasyon işlemi yapılmamış katı elektrotların en büyük dezavantajı, kararsız yüzey alanına sahip olmasıdır. Elektroliz esnasında camsı karbon elektrot yüzeyinde oluşan kirlilikler deneysel tekrarlanabilirliği engellemektedir. Modifiye edilmiş elektrot yüzeyleri ile bu sorunun önüne geçilmektedir. Kimyasal modifikasyonda elektrot yüzeyinde iyileştirme yapılırken, elektrodun kendi malzemesinde herhangi bir değişiklik yapılmamaktadır. Modifikasyon işlemi ile elektrot yüzeyine istenilen özellik farklılıklara neden olmayacak şekilde kazandırılmış olmaktadır (Hu vd., 2004). Modifikasyon işlemleri farklı şekillerde yapılabilmektedir. Bunlardan biri, reaksiyonda hızlandırıcı olarak kullanılacak olan malzemenin camsı karbon elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonu ya da kimyasal bağlanması şeklindedir.

Elektrot modifikasyon işleminde elektronik olarak iletken malzemeler tercih edilmelidir. Elektrokimyasal modifikasyonda çoğunlukla, mekaniksel ve kimyasal kararlılıklarının yüksekliği nedeni ile platin, altın ve karbon tercih edilmektedir (Aydın Ulukuş, 2021). Modifiye elektrotlar yüksek katalitik aktivite, kararlı elektrot

yüzeyi, düşük aşırı gerilime sahip olması nedeniyle hidrojen üretim reaksiyonlarında tercih edilmektedirler (Salimi vd., 2008).

2.1.5 Biyokömür

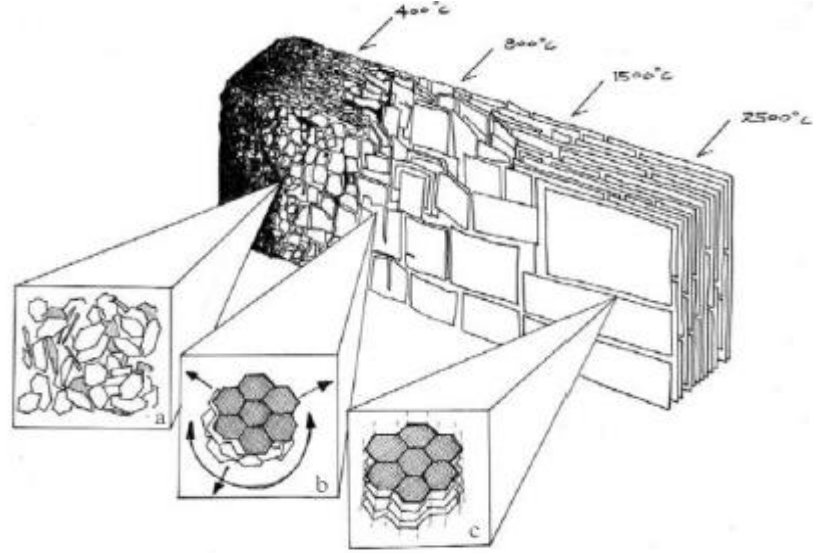
Biyokömür ilk olarak Güney Amerika kıtasında Amazon ormanlarında keşfedilmiştir. Amazon ormanlarında bulunan koyu renkli topraklar kendine özel olan koyu rengini içeriğinde barındırdığı yüksek karbon ve organik maddelerden aldığı tespit edilmiştir.

Biyokömür de bulunan karbon ve organik maddelerin temelinde yanmış odun artıklarının, kemik kalıntılarının, geçmiş dönemlerde bölgede yaşayan toplumun kalıntılarının olduğu tespit edilmiştir.

Biyokömür, karbonca zengin olması nedeniyle kömür benzeri malzemelerden çok daha yüksek enerji değerine sahiptir. Geçen yıllar içinde toprakta kalan biyolojik atıklar bu toprakların karbonca zenginleşmesine ve biyokömür oluşumuna neden olmuştur. Yapılan çalışmalara göre bu toprakların bir kilogramının yaklaşık olarak 150 gram karbon barındırdığı ve uzun yıllar boyunca korunduğu ifade edilmiştir (Glaser vd., 2002).

Biyokömür elde etmenin en kolay şekli piroliz işlemidir. Piroliz işlemi bitki ve hayvan kökenli kalıntıların oksijensiz yada çok düşük oksijenin bulunduğu ortamlarda yüksek sıcaklığın etkisiyle karbonca zengin ve düşük çözünürlüklü biyokömür elde etme yöntemidir.

Biyokömür zengin karbon içeriği, düşük çözünürlüğü ve gözenekli yapısı ile bilim dünyasında farklı disiplinlerin dikkatini çekmektedir. Hammaddenin bulunduğu ortam ve üretilme şekline bağlı olarak birçok çeşit biyokömür elde edilmesi mümkündür. Genel bir ifade kullanılarak piroliz işlemi ürünlerine biyokömür denmesine rağmen her biri kendine özgü fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapıya sahiptir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Sıcaklığa bağlı biyokömür yapısal değişikliği (Lehmann ve Joseph, 2009).

Biyokömür saf karbon yapısına sahip değildir. Yanma reaksiyonu sonucunda oluşmasından dolayı moleküler yapısında hidrojen ve oksijen de barındırmaktadır. Yeryüzündeki karbon miktarı atmosferdekinden çok daha fazladır. Topraktaki karbonun atmosfere salımı karbondioksit şeklinde olmaktadır. Salınan karbondioksit miktarının azaltılabilmesi için en uygun yöntemlerden biri de biyokütlerde fotosentez ile toplanan karbondioksitin piroliz yöntemi ile biyokömür olarak adlandırılan başka bir karbon formuna dönüştürülmesidir.

Biyokömür formunda bulunan karbon topraktaki organik maddelerden çok daha kararlı yapıda olmasından dolayı parçalanarak atmosfere salımı da çok daha yavaş olmaktadır. Biyokömür piroliz işlemi esnasında çokça gözenekli yapı oluşmasından dolayı oldukça fazla yüzey alanına sahiptir. Mikro gözenekli yapının çokluğu filtrasyon ve adsorbsiyonda kullanılabilirliğini sağlamaktadır (Lee vd., 2013).

2.1.6 Kompozit materyaller

Kompozit (karma) tanımı, özel bir amaca yönelik olarak birden çok malzemenin sistemli olarak bir araya getirilmesi ile oluşturulan yapılardır, oluşan bu yeni malzemenin ise kendini oluşturan malzemelerin üstün özelliklerini taşıması, hatta daha üstün özelliklere sahip olması beklenmektedir. Kompozit malzemelerin çok farklı kullanım alanlarının olması ve sağladıkları üstün özellikleri nedeniyle önem kazanmaktadırlar. Piller, sensörler, enerji, otomotiv, havacılık, temiz enerji üretim

alışmaları gibi yaygın kullanım alanları mevcuttur. Kompozit malzemelerde çalışma aralığı oldukça geniştir (Kayasan, 2010).

Kompozit materyalde kompoziti oluşturan parçalar birbiri içinde çözünmez yani oldukça inert bir davranış sergilerler. Yüksek mukavemet, üstün elektrik iletkenliği ve yüksek ısı dayanımı kompozit materyallerin sağladığı avantajlar olarak sayılmaktadır. Çoğunlukla polimer, seramik ve metal malzemeler tercih edilmektedir (Aydın, 2007).

Günümüzde yapay olmayan malzemelerden kompozit materyal elde edilmesi de oldukça yaygınlaşmıştır. Tabiatta rastlanan bitki kalıntıları, selüloz, kitin, kitosan gibi maddelerin işlenerek gerekli olan amaca yönelik ve çok daha üstün özelliklere sahip kompozit materyal yapımında kullanıldığını görmek mümkündür (Koçak, 2017).

2.1.6.1 Altın nanopartikül ve nanoyapılı materyaller

Nano kelimesi Yunanca cüce anlamına gelmektedir. Nanometre (nm) 10^{-9} metreye (m) denk gelmektedir. Nanoteknoloji görüşü fizikçi Richard Feynman'ın moleküler düzeyde üretilecek olan materyal ve cihazlar ile yapılabilecek gelişmeler hakkında gerçekleştirdiği konuşmaya dayandırılmaktadır. Nanoteknoloji atomlarla oynayan bilim dalıdır. 1 nm – 100 nm çalışma aralığını kapsamaktadır. Nanoteknoloji birçok alanda kullanılabildiği gibi enerji kaynaklarının daha verimli, fosil yakıtların daha az kullanılmasını sağlayacak şekilde alternatif enerji kaynakları üzerine çalışmalarda hız kazanmıştır. Alternatif enerji kaynaklarından en dikkat çekeni hidrojen enerjisi ile ilgili yapılan çalışmalardır. Nanoyapılı materyaller çoğunlukla çok daha yüksek elektronik ve mekanik özellikler göstermektedir. Nanoyapılı materyaller gösterdiği üstün özellikleri nedeniyle kimya, elektronik, biyomedikal gibi birçok alanda kullanım alanı bulmuştur.

Nanomateryaller genellikle aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar (Ateř vd., 2013).

- 1) karbon temelli yapılar (karbon nanotüp ve fullereni kapsar)
- 2) metal içeren nanopartiküller (metal, metal-oksit, bakır, bakır-oksit gibi metal ve oksitleri kapsar)

3) organik temelli yapılar (organik malzemelerin kullanımı ile elde edilen materyalleri kapsar)

4) kompozit temelli yapılar (polimer, seramik, metal malzemelerin kombinasyon ürünlerini kapsar)

Nano boyutlu çalışmaların temelinde kuantum mekaniği söz sahibidir. Hidrojen depolama alanında da nano materyallerden yararlanılabilmektedir. Nano boyutlu materyallerde daha büyük yapıları materyallere göre yüzey soğurma enerjisi artırılabilir. Ayrıca bir diğer avantajı ise birçok kez hidrojen doldurulup boşaltıldığı durumlarda dahi yapının deforme olmamasıdır (Koch, 1999).

Nanoyapılı malzemelerin sentezlenebilir olması bu materyallerin kullanım alanlarını da artırmaktadır (Bilir, 2019).

Nanomateryallerin düşük kütle ve yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle kaplandıkları yüzeyde pütürlü, sıkı ve yüksek dayanımlı bir yüzey elde edilmektedir.

Birçok çeşit nanopartikül kaynağı olmakla birlikte, büyük çoğunluğu doğal kökenlidir ve ortamda daima mevcuttur (Wigginton vd., 2007).

Nanoteknoloji sahasında, özel durumlara çözüm sunabilmesi kapsamında geliştirilen yöntemlerle farklı biçim ve büyüklüklerde nanoparçacıklar sentezlenmiştir (Shankar vd. 2004). Metal içeren nanopartikül grubunda bulunan altın nanoparçacıkların da biyolojik yapıları oldukça farklıdır.

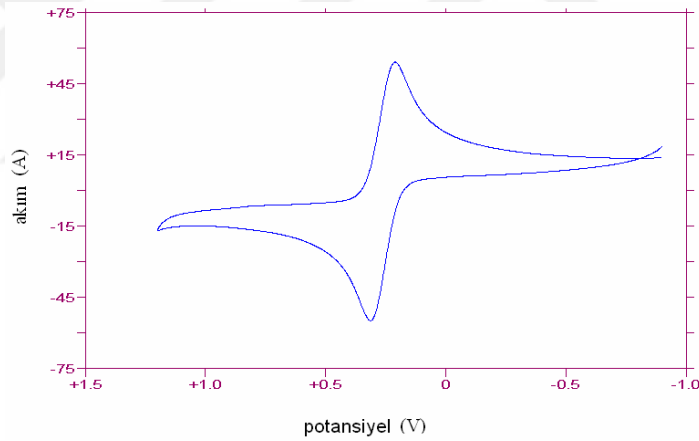
2.2 Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler

2.2.1 Dönüşümlü voltametri

Voltametri 1920'lerin başında Jaroslav Heyrovsky adlı kimyacı tarafından geliştirilmiş bir metottur. Elektrokimyasal tekniklerde, dengedeki elektrot-çözelti düzeneğine dışarıdan elektrik akımı uygulanarak düzeneğin verdiği yanıt ölçülür (Tekin, 2008). Voltametri, uygulanan elektrot potansiyelindeki değişime karşı düzenden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik tekniklere verilen genel bir tanımdır. Çalışma elektroduna değişken potansiyel uygulanarak

potansiyele karşı akımın şiddeti ölçülür ve bu grafiğe voltamogram denir. Potansiyel tarama hızları ileri tarafa ve geri tarafa birlikte ya da ayrı kullanılabilirdiği gibi istenildiğinde bir ya da birden çok kez döngü yapılabilir (Tural vd., 2003).

Elektrokimyasal teknikler arasında dönüşümlü voltametri tekniği düşük maliyetli ve uygulama kolaylığı gibi avantajları nedeniyle en sık kullanılan tekniktir. Dönüşümlü voltametri yöntemi çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrotlardan oluşan üç elektrotlu sistemlerdir. Üç elektrotlu düzeneklerde çalışma elektroduna karşı karşı elektrot arasındaki akım ölçülmekte, iki elektrotlu sistemlerde ise çalışma elektroduna karşı referans elektrot arasındaki akım ölçülmektedir. Dönüşümlü voltametri elektrokimyasal spektroskopi ya da sıklık voltametri (CV) olarak da isimlendirilmektedir. Dönüşümlü voltametri tekniğinde zamanla doğrusal değişken potansiyeldir. Elektrokimyasal potansiyelin zamana karşı değişikliği tarama hızı olarak adlandırılır. Tipik bir voltamogram örneği Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Dönüşümlü voltamogram (Tekin, 2008).

2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri

Suyun elektrolizi esnasında hidrojen oluşum reaksiyonu, birçok adımda gerçekleşmektedir. Suyun ayrışması sırasında indirgenmenin olması hidrojen oluşum reaksiyonu olarak isimlendirilir (Krstajit vd., 2001).

İsviçreli kimyager Julius Tafel tarafından 1905 yılında bulunan Tafel denklemi akım yoğunluğunun değişimini belirlemede kullanılan en etkin yöntemdir. Tafel analizi eşitlik kullanılarak yapılmaktadır.

Hidrojen oluşum reaksiyonlarında, elektrottan geçen elektrik akımının elektrot potansiyeli ile bağıntısını gösteren esasında Buler-Volmer eşitliğinin bir versiyonudur. Butler–Volmer eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$I = Ai_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (2.5)$$

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (2.6)$$

Denklemde, i akımı yoğunluğu (A/m^2), E elektrot potansiyelini (V), i_0 değişim akım yoğunluğunu (A/m^2), E_{eq} denge potansiyelini (V), F Faraday sabitini, R evrensel gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı (K), A elektrot yüzey alanını (m^2), n elektron transfer sayısını, ve α simetri faktörünü ifade eder.

Yukarıdaki Butler–Volmer eşitliğinin sadeleşmiş şekli Tafel denklemidir.

$$\eta = a + b \log i_0 \quad (2.7)$$

$$a = - \left[\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \right] \ln i_0 \quad (2.8)$$

$$b = \left[\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \right] \quad (2.9)$$

Denklem 2.7’de “a”, Tafel sabitini, “b” ise Tafel eğimini ifade eder (Gorker ve Dimitrov 2009). Tafel eşitliğinde genelde $n=1$ olduğundan α transfer katsayısı $\alpha = 0,5$ olarak alınmaktadır.

Hidrojen oluşum reaksiyonu, asidik çözeltide üç adımda gerçekleşmektedir. Birinci basamak Volmer basamağıdır. H_{ad} adsorbe hidrojen atomunu ifade etmektedir.



Volmer basamağı sonrasında iki olasılık bulunmaktadır. Bunlardan biri adsorbe hidrojen atomunun bir elektron alarak H_2 oluşturduğu Heyrovsky basamağı;



Bir diğer olasılık ise, iki tane adsorbe olmuş hidrojen atomunun bir araya gelerek hidrojen gazını oluşturduğu tamamen kimyasal bir reaksiyon olan Tafel basamağıdır.



Bu esnada ilk basamak olan Volmer tepkimesi, ardından gelen basamak olarak Heyrovsky ve Tafel basamaklarıdır.

Kısaca, Tafel eğimi, elektrokatalitik olarak yürüyen bir düzenekte elektrot yüzeyindeki hidrojen çıkış reaksiyonunun incelenmesinde büyük öneme sahiptir. Tafel eğiminin düşük olması, düşük aşırı gerilimle, hidrojen oluşumu reaksiyonunun daha hızlı gerçekleştiğini ifade etmektedir (Balaji vd., 2020).

Tafel eğimi $0,029 \text{ V.dec}^{-1}$ ($\approx 30 \text{ mV.dec}^{-1}$) hesaplanmakta ve tepkime, Volmer–Tafel basamağını üzerinden ilerlemektedir. Tafel eğimi $0,040 \text{ V.dec}^{-1}$ olarak hesaplandığında, hız belirleyen basamak Heyrovsky basamağı, hidrojen oluşum reaksiyonu Volmer–Heyrovsky tepkimesi üzerinden yürümektedir (Chung vd., 2014).

2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal bir hücrede elektrot yüzey hassasiyeti ve dayanımı hakkında bilgi veren önemli ve başarılı bir metottur. Eski bir metot olması elektrolit direnci, yük aktarım direnci gibi elektrokimyasal bilgilere daha basit erişim sağlamaktadır (Sarac vd., 2007). İmpedans spektroskopisi, sinüzoidal potansiyelin bir hücreye uygulanarak bu hücreden geçen akımın ölçülmesidir (Bilgi, 2020).

2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çalışama örneği üzerine bir elektron demeti uygulanarak, yansıyan yüzey fotoğrafının alındığı bir metottur (Ceyhun, 2017). Elektron ışınları numune atomları ile etkileşim yaparak cismin içyapısı hakkında bilgi veren cihaza taramalı elektron mikroskobu denmektedir. Numune yüzeyine çarpan elektronlar yansır ya da numune tarafında soğurulur.

2.2.5 Enerji dağılım spektroskopisi (EDS)

Enerji dağılım spektroskopisi, numune bileşimini analiz etmede kullanılan bir tekniktir. Enerji dağılım spektroskopisi için iki yöntem bulunmaktadır. Birinci yöntem dalga boyu dağılım spektroskopisi X-ışını spektroskopisi (WDS), ikincisi ise enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) yöntemidir (Ayaz, 2019).

Aralarındaki farklılık ise, WDS hassas bir teknikken, EDS kısa zaman içerisinde daha çok sayım yaparak çok daha fazla bilgi vermektedir.

2.3 Önceki Çalışmalar

Dünya nüfusunun artması ile enerjiye olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Alternatif enerji kaynakları arasında yer alan hidrojen enerjisi yüzyılın yakıtı olarak görülmektedir. Temiz, sınırsız ve verimli bir yakıt olmasının yanı sıra, enerji sisteminde bulunması gereken neredeyse tüm özellikleri bulundurmaktadır. Ancak hidrojen doğada serbest halde bulunmadığından, çeşitli yöntemlerle açığa çıkarılan ikincil bir enerji kaynağıdır. En kolay, temiz ve yüksek saflıkta üretim yöntemi suyun elektrolizidir. Düşük maliyetli ve daha etkin materyal geliştirmek için çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Baran vd. (2019) nanoteknoloji alanında çalışmalar yapmış ve herhangi bir yüzey aktif madde kullanılmadan altın nanopartiküller üretmeyi başarmış ve karakterizasyon çalışmalarını SEM-EDX, XRD, FTIR analizleri ile incelemişlerdir. Akgül vd. (2017) biokütleden biyokömür elde ederek birçok alanda kullanım avantajı sağlayan materyal geliştirmişlerdir.

Choa, Y. H. ve Oh, S.T., (2004), nano boyutta materyallerin daha büyük hacimli materyallere oranla çok daha üstün özellikler sergilediklerini, bu sayede bir çok sektörde kullanım alanı bulduğunu belirtmişlerdir. Nano materyalleri üstün kılan nedenleri ise kuantum boyutlarına, elektronik yapılarına ve yüzey atomlarının karakterlerine bağlamışlardır.

Bir başka çalışmada Akgül vd. (2017), nüfus yoğunluğundaki artışla birlikte ortaya çıkan enerji problemine alternatif enerji kaynakları kullanarak çözüm aramışlardır. Bitkisel ve hayvansal atıklardan faydalanarak bu arayışa sürdürülebilir çözüm bulmuşlardır, bu çözümleri biyolojik atıklara, teknolojik yöntemlerden yararlanılarak yüksek sıcaklık ve basınç uygulanarak piroliz yöntemi ile gerek duyulan formda ürün elde etmişlerdir. Piroliz sonucu elde edilen katı form biyokömür formu olup, biyokömürün çokça fonksiyonel gruba sahip karbon kaynağı olarak birçok kullanım alanını incelemişlerdir.

Aysu vd. (2016), biyokömür eldesinde katalizör ve sıcaklık parametrelerinin detaylı olarak incelemişler, 350°C, 450°C ve 550°C olmak üzere, farklı sıcaklıklarda yaptıkları deneyler sonucunda, sıcaklık artırıldıkça biyokömür veriminin düştüğü gözlemlemişlerdir.

Diğer taraftan, Altıkat vd. (2021) yaptıkları çalışmada, biyokömürün üretim şartlarına bağlı olarak %60 ile %80 oranında karbon bulundurduğunu ifade etmişlerdir.

Dursun N., ve Gülşen H., (2019) yaptıkları çalışmada, yenilenebilir enerji kaynaklarının sürdürülebilir olmasının avantajından yola çıkmışlardır. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak hidrojen enerjisini farklı kaynaklardan yararlanılarak elde etmişlerdir. Yakıt türleri arasında karşılaştırıldığında hidrojen enerjisinin petrol ve doğalgazdan daha yüksek enerjiye sahip olduğunu görmüşlerdir.

Balun Kayan vd. (2016), katalitik aktivitesi yüksek metallerin, maliyetinin yüksek olmasının, bu metallerin kullanımında dezavantaj olduğunu ve bu durumun kullanımlarını kısıtladığını belirtmişlerdir. Bu bakımdan yüksek maliyet sorununa çözüm olarak elektrot yüzeyi karbon kaynağı ile modifiye edilerek nano boyutta metal ayrıştırılarak maliyet düşürülmüş ancak katalitik aktiviteleri yükseltilmiş

elektrot elde etmişlerdir. Geliştirilen elektrot, elektroliz yönteminde kullanılmış, elektrokimyasal yöntemler kullanılarak ölçümler yapılmış ve elde edilen modifiye elektrodun hidrojen üretim reaksiyonunda aktif ve kararlı olduğunu belirtmişlerdir.

Bir diğer çalışmada Akyüz vd. (2015) GCE/RGO-N₃/TA-CoPc, GCE/GO-N₃/TA-CoPc, GCE/Poli-MPc,ve GCE/PANI-N₃/TA-CoPc ve GCE/PANI-N₃/TA-ZnPc modifiye elektrotları geliştirmişler, ardından bu elektrotların hidrojen üretim reaksiyonu esnasındaki elektrokatalitik etkinliklerini ölçmüşlerdir. Çıkan sonuçlar, çıplak GCE ölçümleri ile kıyaslandığında aşırı gerilimin belirgin bir şekilde düştüğünü ve akım yoğunluğunun arttığını göstermiştir.

Huff vd. (2017), Au nanopartiküllerle fonksiyonelleştirdikleri çok duvarlı karbon nanotüp (Au/MWCN) kompoziti üzerinde hidrojen oluşumu reaksiyonunu incelemişlerdir. 30 nm çaplı MWCN'ler üzerine 18 nm çaplı Au nanoparçacıkları %3.3 oranında uygulayabildiklerini ve hazırladıkları nanokompozitin en yüksek katalitik aktiviteyi pH'sı 7 olan elektrolit ortamında elde ettiklerini belirtmişler. Hidrojen oluşumu reaksiyonunun aktivasyon enerjisini 21.1 kJ mol⁻¹ olarak hesaplamışlardır.

Kleinke M. U., (1997), elektrot yüzeyi Ni ile kaplanmış ve elektrot yüzeyinin etkinliğinin arttığını tespit etmişlerdir. Yüksek akım yoğunluğu ve buna bağlı olarak düşük direncin oluştuğunu belirtmişlerdir. Hidrojen gazı üretiminde kullanıldığında ise hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunda düşük direnç oluştuğunu, buna bağlı olarak aşırı gerilimin ve sarf edilen enerjinin düştüğünü belirtmişlerdir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tez çalışmasında elektrot materyali olarak camsı karbon elektrot, portakal kabuğundan elde edilmiş biyokömür elektrot yüzeyini altın nanoparçacıklarla modifiye etmek için hidrojen tetrakloraurat (III) (HAuCl_4) (% 99,9 metal bazlı) ve destek elektrolit çözeltisi olarak sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır.

3.1.1 Kullanılan malzemeler

3.1.1.1 Elektrokimyasal hücreler

Yapılan voltametrik çalışmalar, Tafel polarizasyon eğrileri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi tüm elektrokimyasal ölçümler, standart cam hücre içerisinde üç elektrotlu sistemde (indikatör elektrot, referans elektrot ve karşı elektrot) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre standı.

3.1.1.2 Elektrotlar

Çalışma elektrodu olarak yüzey alanı $0,07065 \text{ cm}^2$ olan, Şekil 3.2’de gösterilen camsı karbon elektrot kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Camsı karbon elektrot

Karşı elektrot olarak 0,5 cm çapında 7,5 cm uzunluğunda Platin tel kullanılmıştır.

Referans elektrot olarak ise BASİ marka Ag/AgCl/Cl⁻ elektrot kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

3.1.2.1 Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve kronoamperometri ölçümleri, Gamry Instruments marka ve Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılarak yapılmıştır.

3.1.2.2 Taramalı elektron mikroskobu

Modifiye elektrotların yüzey morfolojileri, Taramalı Elektron Mikroskobu (ZEISS), ve kimyasal bileşimleri ise bu cihaza modifiye edilmiş Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresiyle incelenmiştir.

3.1.2.3 Ultrasonik temizleyici

DeneySEL süreçte, homojen çözeltiler elde etmek için VWR marka ultrasonik banyo kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.3. Ultrasonik banyo.

3.2 Yöntem

3.2.1 Portakal kabuklarından biyokömür eldesi

Tez çalışmasında kullanılan biyokömür, portakal kabuklarının piroliziyle (alev perdeli piroliz, 600°C) elde edilmiş ve daha sonra KOH ile aktive edilmiş olarak temin edilmiştir.

3.2.2 Camı karbon elektrodun hazırlanması

Elektrot yüzeyinin temizliği için keçe üzerine (0,2 µm) alümina çözeltisi damlatılmış ve elektrot keçe üzerinde 80 kez sekiz rakamı şeklinde mekanik olarak temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elektrot, sırasıyla etil alkol ve saf suda bekletilerek yıkanmış, oda sıcaklığında kuruması beklenerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2.3 Biyokömür süspansiyonunun çözeltisinin hazırlanması

1 gram homojen portakal kabuğundan elde edilmiş olan biyokömür tartılmış, 60 mL saf su ve 40 mL etil alkol eklenerek ultrasonik banyoda 1 saat karıştırılarak dispersiye edilmiştir.

3.2.4 H_{Au}Cl₄ çözeltisinin hazırlanması

0,1 mM aurik asit (H_{Au}Cl₄) çözeltisi, 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır.

3.2.5 Biyokömür dispersiye çözeltisinin camsı karbon elektroda uygulanması

Çalışma elektrodu olarak kullanılan camsı karbon elektrot yüzeyine, hazırlanan biyokömür çözeltisinden mikro pipet kullanılarak 7 μ L enjekte edilmiş, 70°C'ta etüvde kurutulmuş, daha sonra oda sıcaklığına soğutulan elektrot, elektrokimyasal ölçümler için hazır hale getirilmiştir.

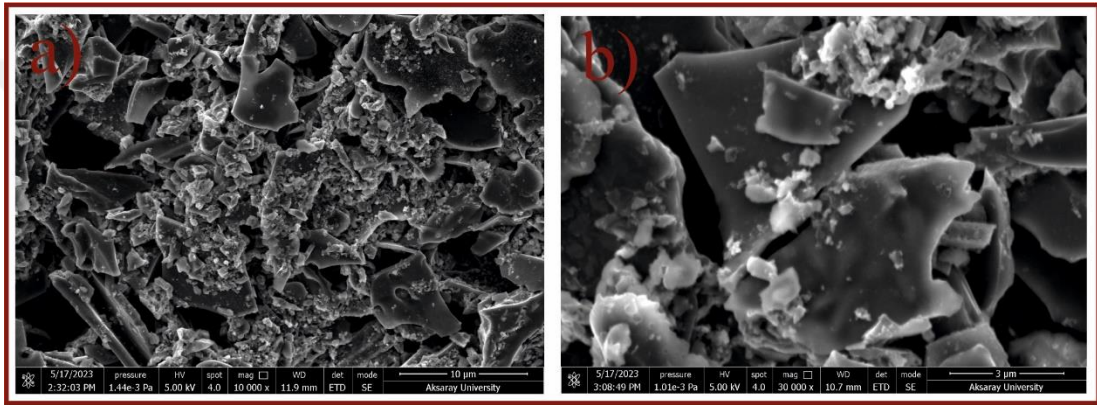
3.2.6 Biyokömür/Au kompozit yapısının hazırlanması

Camsı karbon elektrot yüzeyine biyokömür uygulandıktan sonra, elde edilen yüzeye Au nanopartiküllerin elektrodepozisyonu dönüşümlü voltametri tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Bunun için 15 mL olarak hazırlanan 0,1 mM HAuCl₄ çözeltisinde, -0,2V ile +1,3V potansiyel aralığında, taram hızı 50 mVs⁻¹ olarak belirlenmiş, 4 döngü sonrasında Au³⁺ iyonlarının Au⁰'a indirgenmesi sağlanmış, böylelikle yüzey, Au nanopartiküllerle dekore edilmiştir. Hazırlanan modifiye elektrodu safsızlıklardan arındırmak için elektrot, 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 5 dk bekletildikten sonra yıkanmış, karakterizasyon ve elektrokimyasal ölçümler almak için hazır hale getirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Elektrot Yüzeyinin Karakterizasyonu

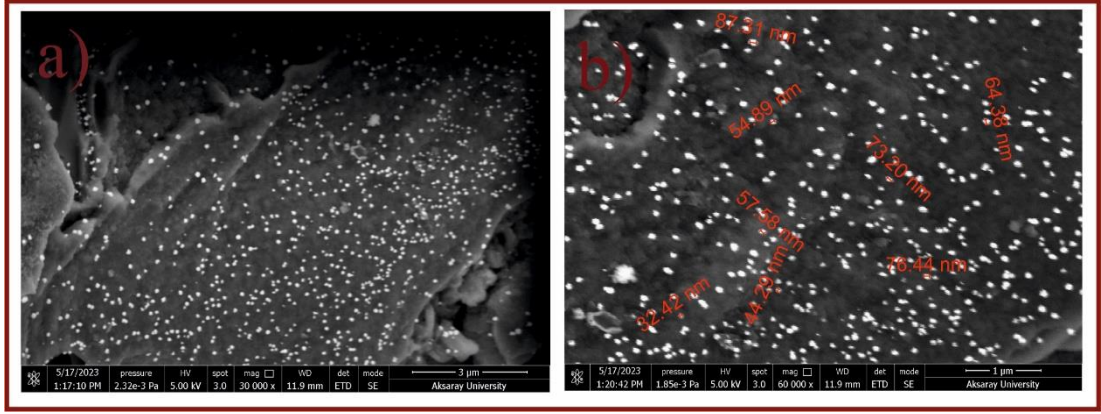
Suyun elektrolizi ile hidrojen gazı oluşum reaksiyonunu incelemek amacıyla alınan elektrokimyasal ölçümler öncesinde modifiye edilerek geliştirilen camsı karbon yüzey karakterizasyon işlemleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) yöntemleri ile yapılmıştır. İlk etapta, yüzey temizliği yapılmış ve biyokömür ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 a) CKE/Biyokömür (10.000 büyütme oranı) b) CKE/Biyomür elektrot (30.000 büyütme oranı) yüzeylerinin SEM görüntüleri.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi, camsı karbon elektrodun yüzeyine portakal kabuğundan elde edilen biyokömürün uygulanmasıyla oldukça poröz bir elektrot yüzeyi elde edilmiştir. Elde edilen bu poröz yapı, elektrokatalitik uygulamalar için oldukça önemli olan yüksek bir yüzey alanı sunmuştur

Ardından biyokömür kaplı poröz yapı üzerine altın nanopartiküller ayrıştırılarak SEM görüntüleri alınmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.2).

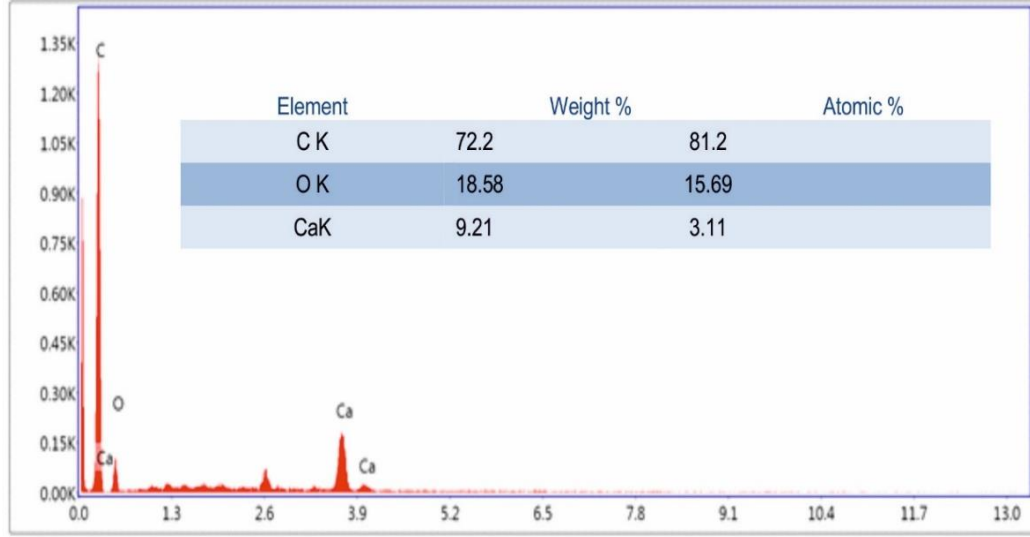


Şekil 4.2. a) CKE/Biyokömür/Au (30.000 büyütme oranı), b) CKE/Biyokömür/Au nanokompozit yapılarının SEM görüntüleri (60.000 büyütme oranı).

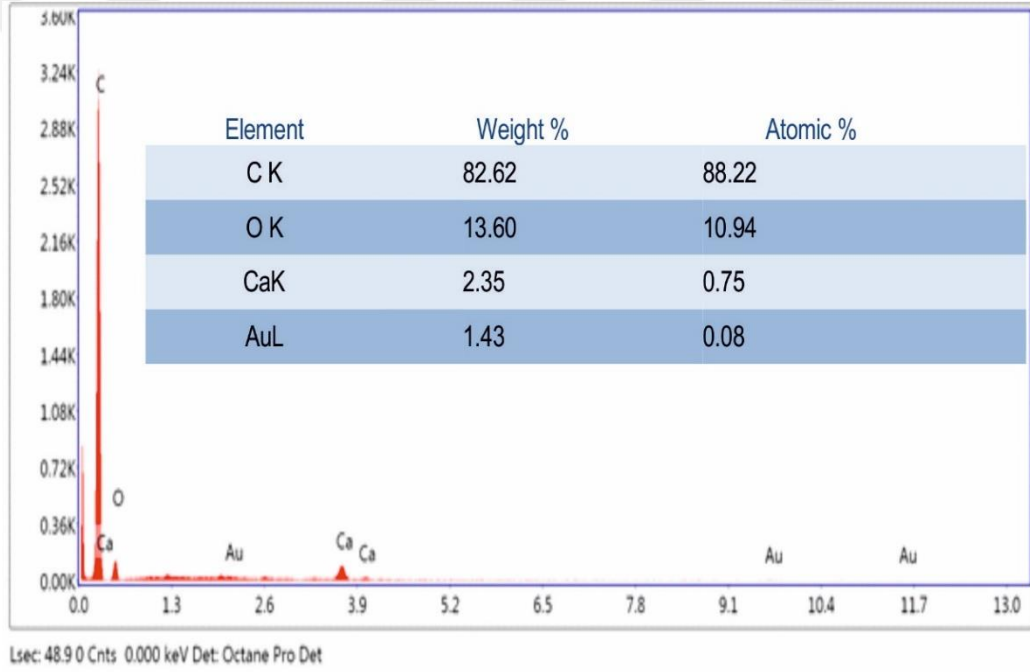
Şekil 4.2 incelendiğinde, Au nanopartiküllerin biyokömür yüzeyine oldukça homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmektedir. Elde edilen görüntülerden, yapıdaki Au partiküllerinin çaplarının ortalama 30-80 nm boyutlarında olduğu tespit edilmiştir.

Modifiye elektrotların yüzey karakterizasyonlarında EDS spektrumlarından da yararlanılmıştır. Kompozit yapıda bulunan elementlerin yüzde bileşimleri EDS spektrumundan görülebilmektedir (Şekil 4.3).

Biyokömür ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot yüzeyinin kimyasal kompozisyonunda karbon, oksijen ve biyokömürden gelen kalsiyum bulunurken (Şekil 4.3.a), altın nanopartikül ayrıştırılmış elektrot yüzeyinde kimyasal kompozisyonuna Au nanopartiküllerin de katıldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.3.b).



a)



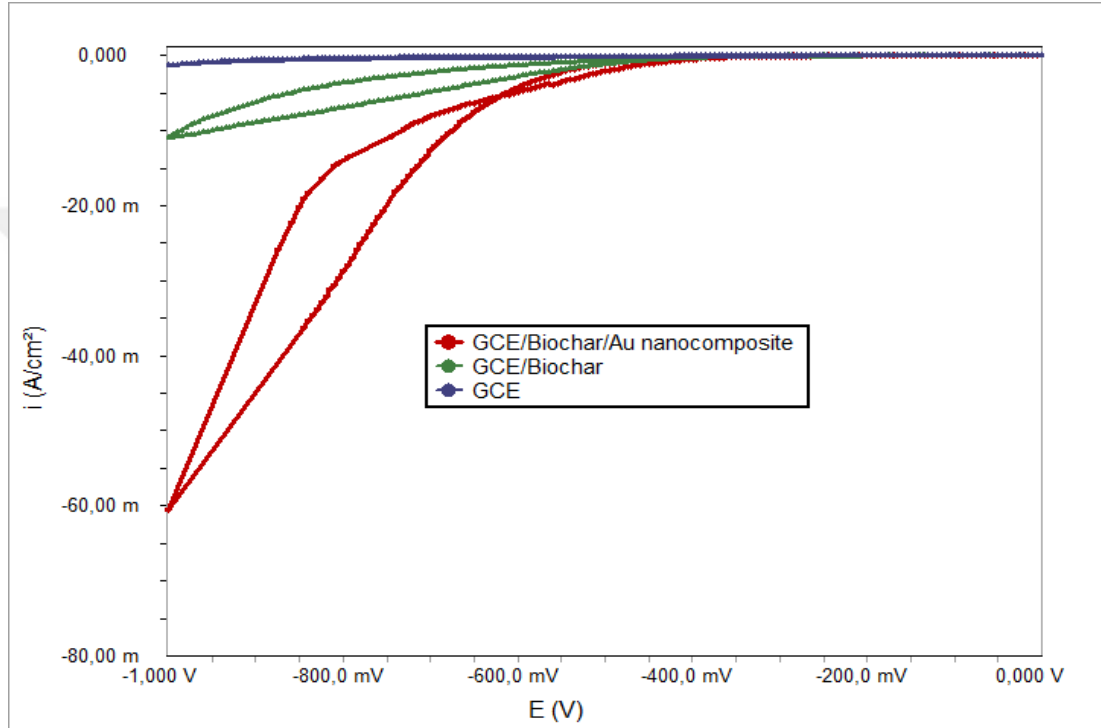
Şekil 4.3. a) CKE/Biyokömür, b) CKE/Biyokömür/Au nanokompozit yapılarının EDS analizleri.

4.2 Suyun Elektrolizi ile Hidrojen Oluşumunun İncelenmesi

Suyun elektrolizi yöntemi ile hidrojen oluşum reaksiyonu, biyokömür ve biyokömür/Au nanopartiküller ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot üzerinde incelenmiştir. Bu amaçla dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmış ve ölçümler karşılaştırmalı olarak tekrarlanmıştır.

4.2.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Yüzey temizliği yapılmış çıplak camı karbon elektrodun 0,5 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde, 10mV.s⁻¹ tarama hızında (v), 0V ile -1V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Daha sonra camı karbon elektrot yüzeyine portakal kabuğundan elde edilen biyokömürün uygulanmasıyla aynı şartlar altında dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.4).



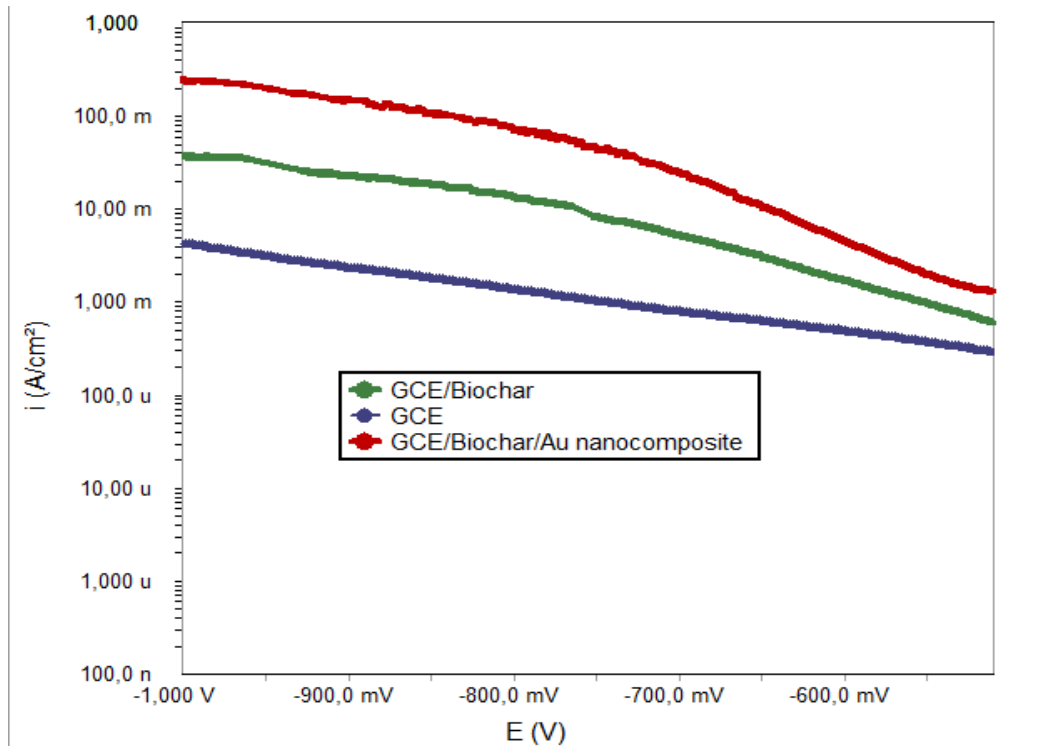
Şekil 4.4. CKE, CKE/Biyokömür ve CKE/Biyokömür/Au nanokompozit yapı ile modifiye edilmiş elektrodun 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (v=10mV.s⁻¹).

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, çıplak camı karbon elektrot üzerinde sulu ortamda hidrogen gazı oluşumu reaksiyonuna ($H^+ + e \rightarrow H_2$) ait akım yoğunluğu, yüzeye biyokömür uygulanmasıyla artış göstermiştir. Yaklaşık -600 mV'tan sonra hidrogen çıkışının başladığı görülmüştür. Ancak biyokömür ile modifiye edilmiş yüzeye Au nanopartiküllerin uygulanmasıyla elde edilen Biyokömür/Au kompozit yapısında, hidrogen oluşumuna ait akım yoğunluğunun daha belirgin bir şekilde (yaklaşık altı kat) arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca CKE/Biyokömür/Au nanokompozit yapı üzerinde hidrogen gazı çıkışının başladığı onset potansiyel olarak nitelendirilen potansiyel değerinin de daha pozitif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Bu durum, geliştirilen yapı üzerinde hidrojenin daha az enerji girdisiyle oluşturulabileceğini göstermektedir.

Hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu bilinen Au gibi soy metallerin en önemli dezavantajları, doğada nadir bulunduklarından maliyetli olmalarıdır. Ancak gösterdikleri yüksek katalitik aktiviteden dolayı, elektrokatalizör hazırlanmasında bu metalleri nano boyutta kullanmak prosesi oldukça sürdürülebilir kılmaktadır. Bu çalışmada da bu amaçla, nano boyutta altının yapıya az miktarda katılmasıyla bile elektrot aktifliğini belirgin bir şekilde arttırdığını, dolayısıyla geliştirilen elektrodun hem ekonomik hem de katalitik etkinliği yüksek bir elektrokatalizör olarak davrandığını göstermiştir.

4.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri

Modifiye elektrotlar üzerindeki hidrojen gazı oluşumu reaksiyonu, Tafel polarizasyon eğrilerinden yararlanılarak da incelenmiştir. Tafel polarizasyon eğrileri, elektrotların katalitik aktivitelerini belirleyen elektrokimyasal kinetiği hakkında önemli bilgiler vermektedir. Şekil 4.5'te çıplak camsı karbon elektrot, CKE/Biyokömür ve CKE/Biyokömür/Au nanopartiküllerle modifiye elektrotların 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında, 1 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 4.5. CKE, CKE/Biyokömür ve CKE/Biyokömür/Au nanopartiküllerle modifiye elektrotların 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında kaydedilen kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri ($v=1\text{mV.s}^{-1}$).

CKE, CKE/Biyokömür ve CKE/Biyokömür/Au nanokompozit yapıyla modifiye edilmiş elektrotların belirli bir potansiyel aralığında (-500 mV ile -1000 mV) kaydedilen akım-potansiyel eğrileri karşılaştırıldığında hidrojen oluşum reaksiyonu için en yüksek akım yoğunluğuna sahip elektrodun, dönüşümlü voltametri sonuçlarıyla uyumlu olarak, CKE/Biyokömür/Au nanokompozit elektrodun olduğu görülmektedir.

Tafel polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılmasında, akım yoğunluğunun yanı sıra sabit bir potansiyelde erişilen akım yoğunluğu ve sabit akım yoğunluğuna erişmek için gerekli potansiyel değerlerinin karşılaştırılması da, elektrokatalizörün aktivitesi hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Sabit bir potansiyelde akım yoğunluğu yükseldikçe ve sabit bir akım yoğunluğuna ne kadar düşük bir potansiyel değeriyle (enerji girdisiyle) ulaşırsa geliştirilen elektrodun o kadar aktif olduğu kabul edilmektedir (Bilir vd., 2019).

Her üç elektrot için kaydedilen Tafel eğrilerinden hesaplanan Tafel eğimleri (b), sabit bir potansiyelde ($\eta = -0,8V$) kaydedilen akım yoğunlukları ve sabit akım yoğunluğuna (100 mA. cm^{-2}) erişmek için gerekli potansiyel değerleri olmak üzere çeşitli kinetik parametreler Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 incelendiğinde, çıplak camsı karbon elektrot üzerinde hesaplanan Tafel eğiminin 305 mV/dec , CKE/Biyokömür elektrotta 178 mV/dec , CKE/Biyokömür/Au nanokompozit elektrotta 152 mV/dec olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan Tafel eğimi $b=120 \text{ mV/dec}$ olduğunda hız belirleyen basamağın Volmer tepkimesi olduğu bilinmektedir. Bu durumda en yavaş basamak, adsorbe hidrojen atomunun (H_{ad}) olduğu basamaktır. CKE/Biyokömür/Au nanokompozit elektrotta 152 mV/dec olarak hesaplanan Tafel eğimi, 120 mV/dec ’a yakın olduğu için hidrojen oluşumu reaksiyonu Volmer-Heyrosky basamakları üzerinden ilerlemekte ve hız belirleyici basamak H_{ad} oluşumu reaksiyonu olan, Volmer tepkime basamağıdır (Balun Kayan vd., 2017).

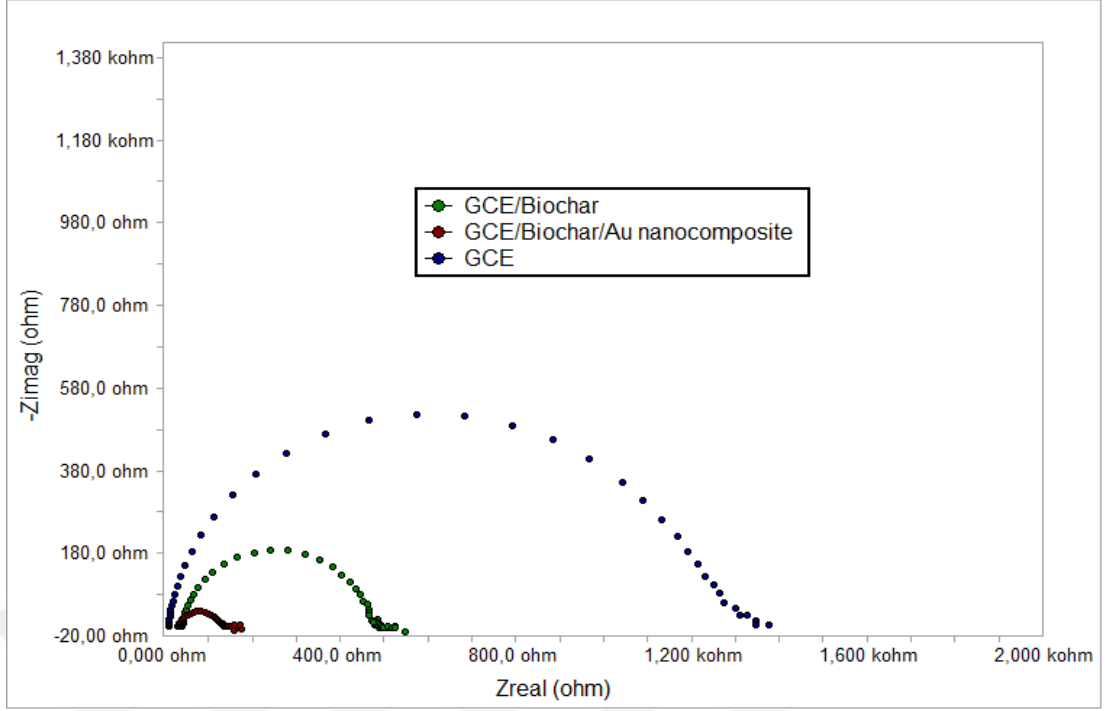
Çizelge 4.1. CKE, CKE/Biyokömür ve CKE/Biyokömür/Au nanopartiküllerle modifiye elektrotların Tafel polarizasyon eğrilerinden hesaplanan değerler.

Elektrokatalizör	$-b/mV.dec^{-1}$	$i/ mA.cm^{-2}$ ($\eta = -0,8V$)	η/V ($100 mA.cm^{-2}$)
CKE	305	4,78	-1,08
CKE/Biyokömür	178	26,1	-0,98
CKE/Biyokömür/Au	152	105,8	-0,75

Elektrodun katalitik aktivitesinin değerlendirilmesinde diğer önemli bir parametre de yüzey alanına düşen akım yoğunluğudur. CKE/Biyokömür elektrot üzerinde $100 mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğuna $-0,98 V$ 'ta ulaşılmışken, bu değer yapıya altın nanopartikül katıldığında $-0,75 V$ 'a düşmüş yani daha düşük potansiyel uygulanarak, dolayısıyla daha düşük enerji girdisiyle aynı akım yoğunluğu elde edilmiştir.

4.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

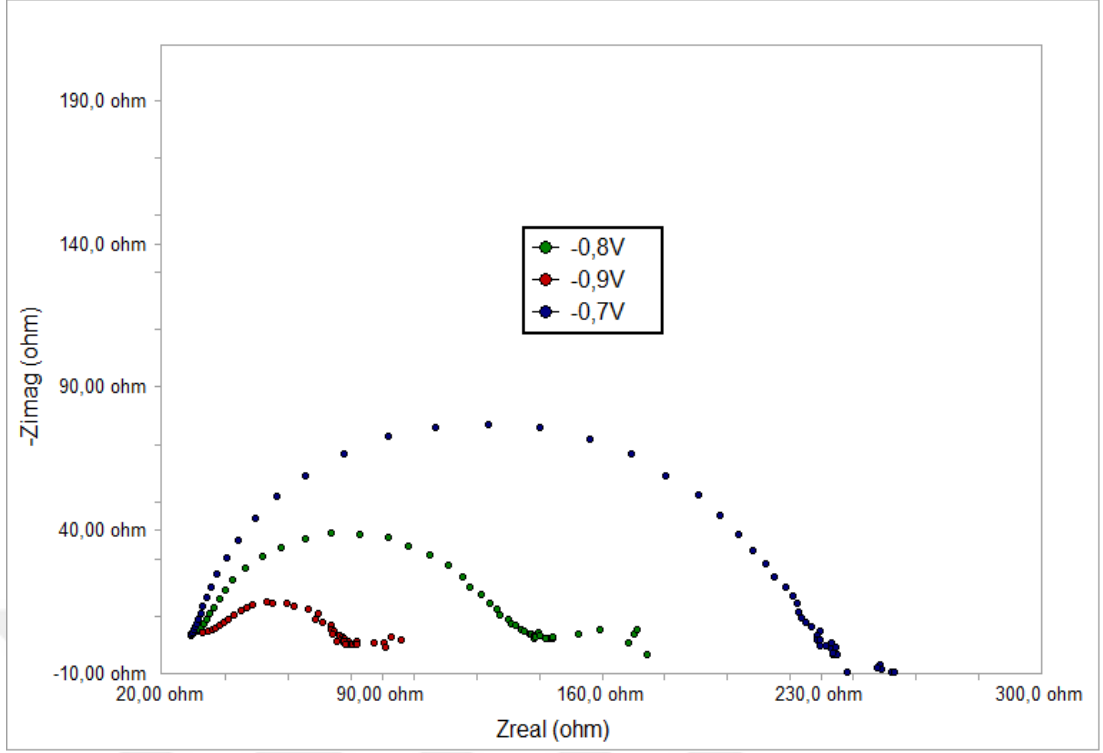
Hidrojen oluşum reaksiyonunda kinetik incelemeler için elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği de kullanılmıştır. Elektrokimyasal impedans spektrumlarının değerlendirilmesinde Nyquist diyagramlarından yararlanılmış, CKE, CKE/Biyokömür ve CKE/Biyokömür/Au nanopartiküllerle modifiye edilmiş elektrotlar için elde edilen eğriler karşılaştırılmıştır. Şekil 4.6'da çıplak ve modifiye elektrotların $0,5 M H_2SO_4$ elektrolit ortamında, $0,1$ ile $100 kHz$ frekans aralığında, $-0,8 V$ sabit potansiyel uygulanarak elde edilen Nyquist diyagramları gösterilmektedir.



Şekil 4.6.CKE, CKE/Biyokömür ve CKE/Biyokömür/Au nanokompozit elektrotların 0,5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında -0,8V'ta kaydedilen Nyquist diyagramları.

Nyquist diyagramlarından elde edilen yarım dairelerin çaplarındaki artış, elektron transferi için artan direnci göstermektedir (Balun Kayan ve Köleli, 2015). Şekil 4.6 incelendiğinde, hidrojen oluşumuna ait en yüksek direncin çıplak camısı karbon elektrot üzerinde elde edildiği (yaklaşık 1,3 k Ω), en düşük direncin Biyokömür/Au nanopartiküllerle modifiye elektrot üzerinde (yaklaşık 0,15 k Ω) elde edildiği görülmektedir. Direnç ne kadar az ise akımın o kadar yüksek olduğu yani hidrojen gazı oluşumunun o kadar hızlı gerçekleştiği sonucuna varılır. Burada elde edilen sonuçlar, modifiye edilen elektrodun dönüşümlü voltametri ve Tafel polarizasyon eğrilerinde ulaşılan sonuçlarla uyumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Elektrokimyasal impedans spektrumunda en düşük direncin elde edildiği Biyokömür/Au nanopartiküllerle modifiye edilen elektrodun farklı potansiyellerdeki davranışı da değerlendirilmiş, elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

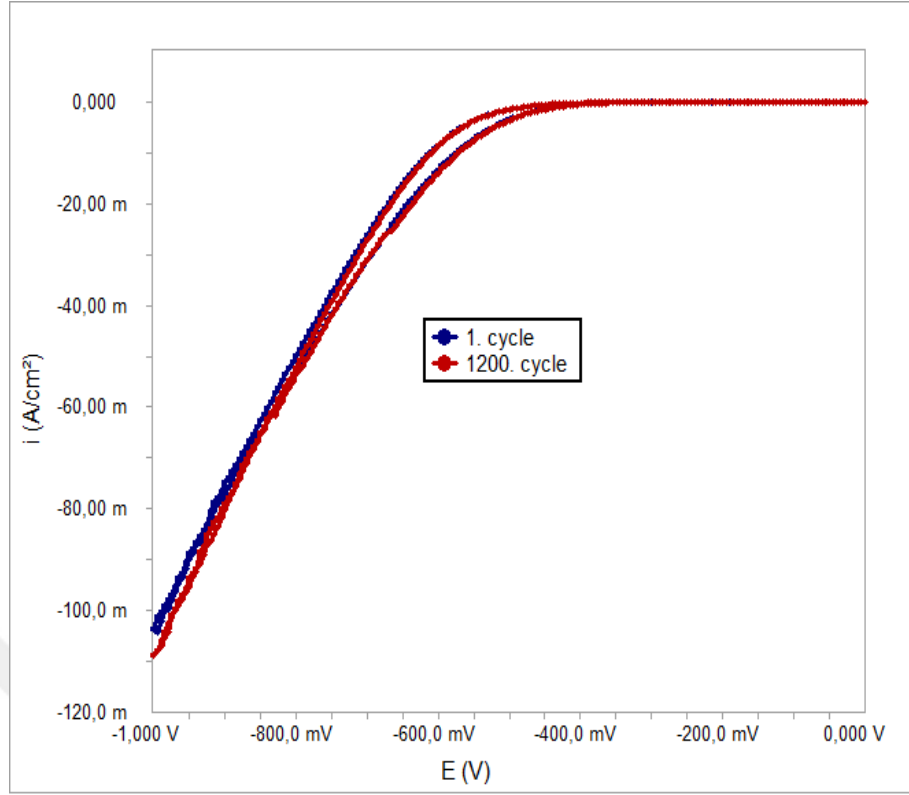


Şekil 4.7.CKE/Biyokömür/Au nanokompozit elektrodun 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında farklı potansiyellerde kaydedilen Nyquist diyagramları.

-0,7V, -0,8V ve -0,9V olmak üzere üç farklı potansiyel değeri uygulanarak elde edilen Nyquist diyagramları karşılaştırıldığında, asidik çözeltide negatif potansiyellere doğru gidildikçe elde edilen yarımların çapının azaldığı, sonuç olarak hidrojen oluşum reaksiyonunun hızlandığı görülmüştür.

4.2.4. Stabilité çalışmaları

Herhangi bir proseste, geliştirilen bir elektrokatalizörün aktifliğinin yanı sıra, uzun süre kararlılık göstermesi, tekrar tekrar kullanılabilmesi de oldukça önemli bir parametredir. Geliştirilen CKE/Biyokömür/Au nanokompozit elektrodun kararlılığı (stabilitesi), 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde döngüsel voltametri ölçümleriyle değerlendirilmiştir. Döngüsel voltametri ile 0,0V ile -1V potansiyel aralığında, tarama hızının 100 mV.s⁻¹ olarak belirlendiği, ilk döngü ve 1200. döngü sonucunda elde edilen voltamogramlar kıyaslandığında, elektrokatalizörün etkinliğini koruduğu görülmektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8.CKE/Biyokömür/Au nanokompozit elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 100 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen ilk ve 1200 döngü sonundaki dönüşümlü voltamogramları.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya nüfusunun artması ile enerjiye olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Alternatif enerji kaynakları arasında yer alan hidrojen enerjisi, yüzyılın yakıtı olarak görülmektedir. Temiz, sınırsız ve verimli bir yakıt olmasının yanı sıra, enerji sisteminde bulunması gereken neredeyse tüm özellikleri bulundurmaktadır. Ancak hidrojen doğada serbest halde bulunmadığından, çeşitli yöntemlerle açığa çıkarılan ikincil bir enerji kaynağıdır. Hidrojenin en kolay, temiz ve yüksek saflıkta üretim yöntemi suyun elektrolizidir. Ancak sistemin yüksek enerjiye ihtiyaç duyması, yüksek maliyeti ve düşük verimliliği gibi bazı dezavantajları mevcuttur. Daha verimli bir elektroliz sistemi oluşturmak için etkin ve ekonomik modifiye elektrotların geliştirilmesi gerekmektedir. Modifikasyon işlemlerinde genellikle nano malzemeler kullanılmaktadır. Nano malzemeler yüksek elektrik ve ısı iletkenlikleri, kuvvetli mekanik ve kimyasal özellikleri ile hidrojen üretiminde elektrot modifikasyonu için oldukça uygun malzemelerdir. Aynı zamanda elektroliz işleminde en yüksek katalitik aktivite gösteren metallerin Pt, Au ve Ru gibi soymetaller olduğu bilinmektedir. Fakat yüksek maliyet ve yüzey dayanımının düşük olması bu metallerin kullanımını sınırlamaktadır.

Altın, hidrojen aktivitesi yüksek bir soy metaldir. Ancak yüksek maliyeti ve sürdürülebilir olmaması nedeniyle büyük ölçeklerde tercih edilememektedir. Bunun yanında geri kazanılmış bir ürün olan portakal kabuğu biyokömürü poröz yapısı, yüzeyinde fonksiyonel grupların bulunması gibi avantajları nedeniyle Au nanopartiküllerin yüzeye tutunmasını arttırmıştır, bu sayede yüksek katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip bir elektrokatalizör geliştirilmiştir.

CKE/Biyokömür/Au nanokompozit elektrodunun, hidrojen oluşumu reaksiyonuna ait katalitik aktivitesi ve yapılan stabilite çalışmaları değerlendirildiğinde, geliştirilen elektrodun hidrojen üretimi için uygun, elektrokatalitik aktifliği yüksek, ekonomik ve sürdürülebilir bir elektrokatalizör olabileceği sonucuna varılmıştır.

Bir diğer yandan atık portakal kabuklarının biyokömür olarak değerlendirilmesi ile elektrot yüzeyinde elektriksel iletkenliklerinin arttığı, elektrokimyasal ölçümlerle ve karakterizasyon çalışmaları ile belirlenmiştir.

Tez çalışmasında edinilen bilgi ve tecrübelerden yola çıkılarak, geliştirilen modifiye elektrodun ya da bunlara benzer sistemlerle suyun elektrolizi ile hidrojen gazı üretmek amacıyla, yüksek katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip aynı zamanda ucuz, kolay ulaşılabilir elektrokatalizörler geliştirilebilecek sonuçlar ve deneyimler elde edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Akyüz, D., 2015. Elektrokatalitik hidrojen üretimi, Yüksek lisans tezi, Marmara üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü, İstanbul.
- Alemdaroğlu, N., 2007, Enerji sektörünün geleceği alternative enerji kaynakları ve Türkiye'nin önündeki fırsatlar, İstanbul ticaret odası, 2007-29
- Amudi, K., 2022. Uygun organik fonksiyonel gruplarla nanomalzemelerin sentezlenmesi ve bu nanomalzeme ile modifiye edilen camımsı karbon elektrot ile ibrutinib ilaç etken maddesinin voltametrik tayini, Yüksek lisans tezi, Sağlık bilimleri enstitüsü, Van
- Ayaz, R. M. Z., 2019. Chalcogenides in photoelectrochemical hydrogen production application and characterization, Marmara University Institute Of Pure And Applied Sciences, İstanbul.
- Aysu, T., Durak, H., Güner, S., Aydın, S., ve Nevzat E., 2016. Bio-oil Production Via Catalytic Pyrolysis of *Anchusa azurea*: Effects of Operating Conditions on Product Yields and Chromatographic Characterization, *Bioresource Technology*, 205, 7–14.
- Balaji, D., Arunachalam, P., Duraimurugan, K., Madhavan, J., Theerthagiri, J., Al-Mayouf, A. M., ve YongChoi, M., 2020. Highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in acid media, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 13, 7838-7847.
- Balun Kayan, D. İlhan, M. ve Koçak, D. 2018. Electrocatalytic hydrogen production on GCE/RGO/Au hybrid electrode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 25, 10562-10568.
- Balun Kayan, D., Koçak, D., İlhan, M. ve Koca, A., 2017. Electrocatalytic hydrogen production on a modified pencil graphite electrode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 4, 2457-2463.
- Balun Kayan, D. ve Koleli, F., 2015. Dinitrogen reduction on a polypyrrole coated Pt electrode under high-pressure conditions: electrochemical impedance spectroscopy studies, *Turkish Journal of Chemistry*, 39, 648-659.
- Ceyhun, S. B., 2017. Gökkuşığı alabalığı kasının elementer kompozisyonunun enerji dağılımlı spektroskopi yöntemi ile tespit edilebilirliğinin araştırılması, *Alinteri Ziraat Bilimler Dergisi*, 32, 35-37.
- Chung, D. Y., Park, S. K., Chung, Y. H., Yu, S. H., Lim, D. H., Jung, N., Ham, H. C., Park, H. Y., Piao, Y., Yoo, S. J. ve Sung, Y. E., 2014. Edge-exposed MoS₂ nano-assembled structures as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *The Royal Society of Chemistry, Nanoscale*, 6, 2131–2136.
- Fagan, D. T., Kuwana, T. 1985. Vacuum heat treatment for activation of glassy carbon electrode, *Anal. Chem.*, 567, 2759-2763.
- Gençoğlu, M. T., 2002. Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye açısından önemi, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Elazığ, Türkiye.

- Gulsen, H. E., Kumbur, H. ve Koyuncu, G., 2014, Hidrojen enerjisi, üretim mekanizmaları ve çevresel önemi, Isites, 2014, Karabük
- Gorker, L. ve Dimitrov, V., 2009. Modified tafel equation for electroless metal deposition, Progress in Reaction Kinetics and Mechanism, 34, 127-40.
- Hu, S. ve Wu K., 2004. Electrochemical study and selective determination of dopamine at a multi-wall carbon nanotube-nafion film coated glassy carbon electrode, microchim. Acta, 144, 131-137.
- Huff, C., Dushatinski, T. ve Abdel-Fattah, T. M., 2017. Gold nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composite as novel catalyst for hydrogen evolution reactions, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 30, 18985-18990.
- Kleinke, M.U. M. Knobel, L.O. Bonugli ve O.Teschke, Int. J. Hyd. Energy, 22 (1997) 759-762.
- Krstajić, N., Popović, M., Grgur, B., Vojnović, M. ve Sepa, D., 2001. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution: Part II. Effect of temperature, Journal of Electroanalytical Chemistry, 512, 2, 27-35.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, D. H. ve Avcı, E. D., 2005. Türkiye’de geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli ve çevresel etkilerinin karşılaştırılması, III. Ulusal Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Mersin.
- Choa, Y. H. ve Oh, S.T., 2004. Hollow nanoparticles of β -iron oxide synthesized by chemical vapor condensation, Journal of Nanoparticle Research
- Nguyen, T.K., Bannov, A.G., Popov, M., Yun, J.W., Nguyen, A.D. ve Kim, Y.S., 2018. High-temperature-treated multiwall carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction, Inter Journal of Hydrogen Energy, 43, 13, 6526-6531.
- Özkan, S. A., Biryol, G. ve Gençtürk, Z. 1994. An activation method for glassy carbon electrode, 18, 34-38.
- Selici, T., Utlu, Z. ve İlten, N., 2006. Enerji kullanımının çevresel etkileri ve sürdürülebilir gelişme açısından değerlendirilmesi, III. Ulusal Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Mersin.
- Tural, H., Gökçel, H. ve Ertas, F.N., 2003. Enstrümental analiz I elektroanalitik yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir.
- Uslu, B. ve Biryol, İ., 1997. Elektrokataliz, Bilimsel Taramalar, 22, 13-20.
- Varınca, K. ve Gönüllü, M. T., 2006. Türkiye’de güneş enerjisi potansiyeli ve bu potansiyelin kullanım derecesi, yöntemi ve yaygınlığı üzerine bir araştırma, I. Ulusal Güneş Ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Eskişehir, Türkiye.
- Wang, I. ve Hutehins, L.D. 1985. Activation of glassy carbon electrodes by alternating current electrochemical treatment, Anal. Chem. Acta, 167, 325-334.
- Yılmaz, S., 2016. Uygulama örnekleriyle elektroanalitik kimya, Gazi Kitabevi, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Hatice ERKOL

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans :Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2014

Yüksek Lisans :Aksaray Üniversitesi, Nanoteknoloji Anabilim Dalı,
2023

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1-İndigo Kimya ve Teks. San. Tic. Ltd. Şti. Firmasında Kimyager, 2014-2018

2-Eroğlu Giyim San. TİC. A.Ş. Firmasında Kimyager, 2018-2023

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. H. Erkol, D. Balun Kayan, “Hydrogen Gas Production on Biochar-Supported Electrocatalyst” ICNASEN Conference 2023, Turkey.