

**T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI İLETKEN POLİMER
FİLM/METAL KOMPOZİT ELEKTROKATALİZÖRLER:
ELEKTROLİZ VE DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLİ
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAMAZAN SOLMAZ

YENİLENEBİLİR ENERJİ SİSTEMLERİ

**TEZ DANIŞMANI
Dr. Öğr. Üyesi Dursun ÖZTÜRK**

BİNGÖL – 2023

**KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI İLETKEN POLİMER
FİLM/METAL KOMPOZİT ELEKTROKATALİZÖRLER: ELEKTROLİZ VE
DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLİ UYGULAMALARI**

Dr. Öğr. Üyesi Dursun ÖZTÜRK danışmanlığında, Ramazan Solmaz tarafından hazırlanan bu çalışma 28/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yenilenebilir Enerji Sistemleri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ	İmza	:
Üye	: Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN	İmza	:
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Dursun ÖZTÜRK	İmza	:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun// tarih ve/
nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Zafer ŞİAR
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Tez çalışmaları süresince desteklerini esirgemeyen, fikir ve görüşleri ile katkı yapan değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Dursun ÖZTÜRK'e çok teşekkür ederim.

Önceki lisansüstü danışmanım Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ hocama değerli fikirleri, önerileri ve katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Karakterizasyon ölçümlerinde desteklerinden dolayı Doç. Dr. Sinan BAYINDIR'a çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarında desteklerinden dolayı doktora öğrencisi Yeşim Aydın DURSUN'a, Öğr. Üyesi İnan DURSUN'a ve diğer bütün laboratuvar çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Tez deneyleri, Sağlık Bilimleri Fakültesi İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü ile Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmaları Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında yapılmıştır. Laboratuvar yönetimi ve çalışanlarına desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak ama çok özel olarak tez çalışmalarım sırasında zamanlarından aldığım, aynı zamanda büyük desteklerini aldığım kıymetli eşim Aynur SOLMAZ ve çocuklarım Kerem SOLMAZ ile Burcu SOLMAZ'a teşekkürlerin en büyüğünü yapıyorum.

Ramazan SOLMAZ

Bingöl 2023

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLOLAR LİSTESİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojen Enerjisi ve Elektroliz ile Yeşil Hidrojen Üretimi	1
1.2. Doğrudan Metanollü Yakıt Hücreleri	4
1.3. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmler	6
1.4. Yeni İletken Polimer Film-Metal Kompozit Elektrokatalizörler	7
2. KAYNAK ÖZETLERİ	10
2.1. Çalışmanın Amacı, Önemi ve Özgünlüğü	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Elektrotların Hazırlanması	24
3.2. Polyrodanin Sentezi	25
3.3. Bakır Yüzeyinde Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Polirodanin İnce Filmlerin Hazırlanması	26
3.4. Cu/pRd-SAM Filminin Metal ile Modifiye Edilmesi	29
3.5. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu	30
3.6. Test Çözeltilerin Hazırlanması	30
3.7. Modifiye Elektrotların Hidrojen Gazı Oluşumuna Elektrokatalitik Etkilerinin İncelenmesi	31
3.8. Elektrotların Metanol Elektrooksidasyonuna Elektrokatalitik Etkilerinin İncelenmesi	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35

4.1. Platin Üzerinde Polirodanin Sentezi, Paladyum ile Modifiye Edilmesi ve Karakterizasyonu	35
4.2. Bakır Yüzeyinde Polirodaninin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmlerinin Hazırlanması, Paladyum ile Modifiye Edilmesi ve Karakterizasyonu	46
4.3. Polirodanin ve Paladyum-Modifiye Edilmiş Polirodanin Kaplı Platin Elektrotun Asidik Ortamda Elektroliz Uygulamaları	51
4.4. Paladyum Modifiye Edilmemiş ve Edilmiş Polirodaninin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Film Kaplı Bakır Elektrotun Asidik Ortamda Elektroliz Uygulamaları	58
4.5. Polirodanin ve Paladyum-Modifiye Edilmiş Polirodanin Kaplı Platin Elektrotun Asidik Ortamda Yakıt Pili Uygulamaları	69
4.6. Paladyum Modifiye Edilmemiş ve Edilmiş Polirodaninin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Film Kaplı Bakır Elektrotun Asidik Ortamda Yakıt Pili Uygulamaları	73
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	94

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopi
CV	: Dönüşümlü Voltametri
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitansı
CPE	: Sabit Faz Elementi
Cu/pRd-SAM	: Polirodanin SAM Filmi Kaplanmış Bakır Elektrot
Cu/pRd-SAM/Pd	: Pd çöktürülmüş Cu/pRd-SAM Elektrot
E	: Potansiyel
E_{ag}	: Ayrışma Gerilimi
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
η	: Aşırı Gerilim
i	: Akım Yoğunluğu
pRd	: Polirodanin
pRd-SAM	: Polirodanin SAM Filmi
Pt/pRd	: Polirodanin Kaplanmış Platin Elektrot
Pt/pRd/Pd	: Pd çöktürülmüş Pt/pRd Elektrot
R	: Direnç
Rd	: Rodanin
SAM	: Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Film
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopi
ν	: Tarama Hızı
Z'	: Gerçek Direnç
$-Z''$	: Hayali Direnç

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Volkan eğrisi (Zeradjanin et al., 2017)	9
Şekil 3.1.	Rodaninin kimyasal yapısı	26
Şekil 3.2.	3000 segment sonunda sentezlenen pRd'nin mutlak etanol içerisindeki çözeltisi	27
Şekil 3.3.	Bakır yüzeyinde pRd-SAM filmlerin hazırlanma aşamaları	28
Şekil 4.1.	Pt elektrotun 0,3 M AO içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v : 100 mV s ⁻¹) (Kardaş ve Solmaz, 2007)	35
Şekil 4.2.	Pt elektrotun 0,3 M AO + 10 mM rodanin içeren ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (döngü sayısı: 50, v : 100 mV s ⁻¹) (Kardaş ve Solmaz, 2007).....	36
Şekil 4.3.	Pt yüzeyinin pRd kaplanmadan önce ve 0,3 M AO + 10m mM Rd içeren çözeltide 50, 100 ve 200 segment sonunda pRh kaplanmış yüzeyinin sentez ortamındaki resimleri	37
Şekil 4.4.	200 ve 3000 segment sonunda Pt yüzeyinde sentezlenen pRd filmin kurutulduktan sonra farklı açılardan çekilmiş yüzey resimleri, 3000 segment sonunda sentez çözeltisinin görüntüsü	37
Şekil 4.5.	pRh'nin polimerizasyon mekanizması ve polimer yapısı (Kardaş ve Solmaz, 2007)	39
Şekil 4.6.	Rd (a) ve pRd'nin (b) termal davranışları (DTA ve TGA eğrileri) (Kardaş ve Solmaz, 2007)	40
Şekil 4.7.	pRd'nin bakır yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasının şematik olarak gösterimi (Solmaz, 2018)	41
Şekil 4.8.	Pt/pRd elektrotun Pd çöktürme esnasında 0,1 M HCl + 5 mM PdCl ₂ çözeltisinde -10 mA cm ⁻² katodik akım yoğunluğunda elde edilen kronopotansiyometrik eğrisi	41
Şekil 4.9.	200 segment sonunda Pt yüzeyinde hazırlanmış Pt/pRd ve Pd modifiye edilmiş Pt/pRd/Pd yüzeylerin resimleri	42

Şekil 4.10.	Pt/pRd yüzeyinin değişik büyütmelemlerde alınan SEM görüntüleri, pRd molekül yapısında bulunan C, N ve S elementlerinin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama görüntüleri) ve aynı yüzeyin EDX spektrumu	43
Şekil 4.11.	pRd ve pRh-Pd modifiye edilmiş Pt yüzeylerinin değişik büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri, Pd metalinin yüzey boyunca değişimi yüzeydeki dağılımı; C, N, S ve Pd elementlerin yüzeydeki dağılımları (Pd-modifiye edilmiş polimer filmin yüzeydeki EDX-haritalama görüntüleri) ve Pt/pRd/Pd yüzeyinin EDX spektrumu	44
Şekil 4.12.	Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları (200 segment, v : 10 mV sec ⁻¹)	45
Şekil 4.13.	Cu/pRd-SAM elektrotun Pd çöktürme esnasında 0,1 M HCl + 5 mM PdCl ₂ çözeltisinde -10 mA cm ⁻² katodik akım yoğunluğunda elde edilen kronopotansiyometrik eğrisi	47
Şekil 4.14.	Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların yüzey resimleri	48
Şekil 4.15.	pRd-SAM modifiye edilmiş Cu yüzeyinin SEM ve AFM görüntüleri, polimer yapısında bulunan bazı elementlerin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama görüntüleri) ve Cu/pRd-SAM yüzeyinin EDX spektrumu	49
Şekil 4.16.	pRd-SAM modifiye edilmiş Cu yüzeyinin SEM görüntüsü, Pd çöktürülmüş pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu yüzeyinin SEM ve AFM görüntüleri, polimer yapısında bulunan bazı elementlerin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama görüntüleri) ve Cu/pRd-SAM/Pd yüzeyinin EDX spektrumu	50
Şekil 4.17.	Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen akım potansiyel ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri	52
Şekil 4.18.	Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde -200 mV ve -300 mV katodik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri	55
Şekil 4.19.	Pt/pRd/Pt elektrotun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde -100 mV aşırı gerilimlerde elde edilen konoamperometri eğrisi	56

Şekil 4.20.	Pt/pRd/Pd elektrotun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde uzun süreli elektrolize başlamadan önce ve elektroliz sonunda elde edilen yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri	57
Şekil 4.21.	Pt/pRd/Pd elektrotun 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde -50 mV katodik aşırı gerilimlerde uzun süreli elektrolize başlamadan önce ve elektroliz sonunda elde edilen Nyquist eğrileri	58
Şekil 4.22.	Pt üzerinde sentezlenmiş pRd ve Cu üzerinde oluşturulmuş pRd-SAM filmlerin bazik ortamdaki çözünme testleri	59
Şekil 4.23.	Cu ve pRd-SAM modifiye edilmiş Cu elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri	60
Şekil 4.24.	Cu ve pRd-SAM modifiye edilmiş Cu elektrotların -200 mV aşırı gerilimde 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen Nyquist eğrileri	60
Şekil 4.25.	Cu, pRd-SAM modifiye edilmiş Cu ve pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen $E - i$ (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri (b)	62
Şekil 4.26.	Cu, pRd-SAM modifiye edilmiş Cu ve pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotların 6 M KOH çözeltisinde -200 mV aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri (a), pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotun değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri	63
Şekil 4.27.	Cu, Cu/pRd-SAM/Pd ile -200 mV ve -300 mV aşırı gerilimlerde Cu/pRd-SAM/Pd elektrot için önerilen elektriksel devre modelleri (a) ve -100 mV aşırı gerilimde Cu/pRd-SAM/Pd elektrot için önerilen elektriksel devre modeli (b)	64
Şekil 4.28.	pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotun 6 M KOH çözeltisinde elektrolize başlamadan önce ve elektrolizden sonra elde edilen $E - i$ (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri (b)	66
Şekil 4.29.	Cu/pRd-SAM (a) ve pRd modifiye edilmiş Cu/pRd-SAM/Pd (b) elektrotların 6 M KOH çözeltisinde elektrolize başlamadan önce ve 24 saat elektrolizden sonra -200 mV katodik aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri	67

Şekil 4.30.	Cu/pRd-SAM ve Pd-modifiye edilmiş Cu/pRd-SAM/Pd elektrot yüzeylerinin elektrolizden sonraki SEM ve AFM görüntüleri, Pd-modifiye edilmiş Cu/pRd-SAM/Pd yüzeyinin EDX-haritalama görüntüleri (filmin ve Pd metalinin yüzeydeki dağılımı)	69
Şekil 4.31.	Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 1 M CH ₃ OH içermeyen (a) ve içeren (b) 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinde 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v : 100 mV s ⁻¹)	71
Şekil 4.32.	Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 1 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltilisinde metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen +1,00 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri	72
Şekil 4.33.	Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 1 M CH ₃ OH + 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltilisinde metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen sabit bir potansiyelde akım yoğunluğunun zamanla değişimi	73
Şekil 4.34.	Cu (a), Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd (b) elektrotların 0,1 M KOH çözeltilerinde 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v : 100 mV s ⁻¹)	75
Şekil 4.35.	Cu, Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların 1 M CH ₃ OH + 0,1 M KOH çözeltilisinde 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v : 100 mV)	76
Şekil 4.36.	Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların 1 M CH ₃ OH + 0,1 M KOH çözeltilisinde 298 K'de metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen ve CV eğrilerinden belirlenen metanol pik potansiyellerinde elde edilen Nyquist eğrileri	77
Şekil 4.37.	Cu, Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların 1 M CH ₃ OH + 0,1 M KOH çözeltilisinde 298 K'de metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen ve CV eğrilerinden belirlenen metanol pik potansiyellerinde akım yoğunluğunun zamanla değişimi	78

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1. $E-i$ eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler	53
---	----



KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI İLETKEN POLİMER FİLM/METAL KOMPOZİT ELEKTROKATALİZÖRLER: ELEKTROLİZ VE DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLİ UYGULAMALARI

ÖZET

Bu çalışmada, hem elektroliz sisteminde katot hem de yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilecek çok fonksiyonlu, katalitik etkisi yüksek, zamanla kararlı ve maliyeti düşük yeni bir organik-metal kompozit ince filminin hazırlanması amaçlanmıştır. Bu amaçla, iletken bir polimer olan polirodaninin (pRd), Pt ve Cu üzerinde iki farklı şekilde filmleri hazırlanarak karakterize edilmiş ve elektrokatalitik etkileri incelenmiştir. Öncelikle, Pt yüzeyine elektrokimyasal yöntemle ince bir pRd filmi sentezlenmiştir. Sentezlenen film, mekanik olarak yüzeyden sökülerek etanol içerisinde çözülmüştür. Cu elektrot hazırlanan bu çözeltide 24 saat bekletilerek literatürde ilk defa bir metal yüzeyine iletken bir polimerin kendi kendine biriken tek tabakalı filmi (SAM) oluşturulmuştur (Cu/pRd-SAM). Geliştirilen yöntem herhangi bir ön pasifleştirme işlemi gerektirmediğinden, uygulanması pratik olduğundan, metal yüzeyine sıkı tutunmuş ince filmler hazırlandığından diğer tekniklere önemli üstünlükler sağlamaktadır. Çalışmanın son aşamasında Pt/pRd ve Cu/pRd-SAM filmlerin yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülerek (Pt/pRd/Pd ve Cu/pRd-SAM/Pd) elektrokatalitik etkileri daha da arttırılmıştır. Hazırlanan Cu/pRd-SAM ve Cu/ pRd-SAM/Pd elektrotlar 6 M KOH çözeltisinde, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotlar ise 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde katot olarak kullanılmış ve hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri polarizasyon, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve kronoamperometri teknikleri ile incelenmiştir. Cu/pRd-SAM ve Cu/ pRd-SAM/Pd elektrotlar 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotlar 1 M CH₃OH içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde anot olarak kullanılmış ve doğrudan metanollü yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilirlikleri dönüşümlü voltametri (CV), EIS ve kronoamperometri teknikleri ile incelenmiştir. Filmler taramalı elektron mikroskopu (SEM), atomik kuvvet mikroskopu (AFM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve CV teknikleri ile karakterize edilmiştir. Pt yüzeyinde homojen, yüzeye sıkı tutunmuş ve farklı kalınlıklarda farklı renklerde pRd sentezlenmiştir. Önerilen yeni yöntemle Cu yüzeyinde mor renkli, son derece homojen ve yüzeye oldukça sıkı bir şekilde tutunmuş pRd-SAM filmler oluşturulmuştur. pRd ve pRd-SAM üzerine homojen dağılımlı Pd çöktürülmüştür. Pd çöktürülmemiş ve çöktürülmüş pRd ve pRd-SAM modifiye edilmiş elektrotlar elektroliz ve doğrudan metanollü yakıt pili sistemlerinde zamanla oldukça yüksek kararlılık göstermiştir. Bu elektrotlar her iki reaksiyonun da hızını katalizlemiştir. Bu filmlerin yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülmesi elektrotların katalitik performanslarını daha da arttırmıştır. Dolayısı ile Pt/pRd/Pd ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların elektroliz sistemlerinde katot ve yakıt pillerinde anot olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kendi kendine biriken tek tabakalı filmler, rodanin, polirodanin, bakır, elektroliz, yakıt pili, yenilenebilir enerji, alternatif enerji, enerji dönüşümü.

SELF-ASSEMBLED MONOLAYER CONDUCTING POLYMER FILM/METAL COMPOSITE ELECTROCATALYSTS: ELECTROLYSIS AND DIRECT METHANOL FUEL CELL APPLICATIONS

ABSTRACT

In this study, the aim was to prepare a multifunctional, highly catalytic, stable over time, and cost-effective new organic-metal composite thin film that can be used as both a cathode in electrolysis systems and an anode in fuel cells. To achieve this goal, films of the conductive polymer polyrhodanine (pRd) were prepared in two different ways on Pt and Cu surfaces and their electrocatalytic effects were investigated. Initially, a thin pRd film was synthesized on Pt using an electrochemical method. The synthesized film was mechanically removed from the surface, dissolved in ethanol, and Cu substrate was immersed in this solution for 24 hours to form a self-assembled monolayer (SAM) of a conductive polymer (Cu/pRd-SAM). Such a polymer SAM film on a metal surface was reported for the first time in the literature. Since it does not require any pre-passivation process, practical to apply, and the films are tightly adhered to the metal surface, the developed method offers significant advantages over other techniques. In the final stage of the study, a small amount of Pd was deposited on the surfaces of Pt/pRd and Cu/pRd-SAM (Pt/pRd/Pd and Cu/pRd-SAM/Pd) to further enhance their electrocatalytic effects. The prepared Cu/pRd-SAM and Cu/pRd-SAM/Pd electrodes were used as cathodes in a 6 M KOH solution, while Pt/pRd and Pt/pRd/Pd electrodes were used as cathodes in a 0.5 M H₂SO₄ solution, and their catalytic effects on hydrogen gas production were investigated using polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and chronoamperometry techniques. Cu/pRd-SAM and Cu/pRd-SAM/Pd electrodes were used as anodes in a 1 M CH₃OH containing 0.1 M KOH solution, while Pt/pRd and Pt/pRd/Pd electrodes were used as anodes in a 1 M CH₃OH containing 0.5 M H₂SO₄ solution, and their suitability as anodes in direct methanol fuel cells was investigated using cyclic voltammetry (CV), EIS, and chronoamperometry techniques. The films were characterized using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and CV techniques. Homogeneous, tightly adhered pRd film with different colors at different thicknesses were synthesized on Pt surface. Using the proposed new method, purple-colored, highly homogeneous and tightly adhered pRd-SAM films were formed on the Cu surface. Pd was deposited homogeneously on pRd and pRd-SAM. Both non-deposited and deposited pRd and pRd-SAM modified electrodes showed excellent stability over time in electrolysis and direct methanol fuel cell systems. The electrodes catalyzed the rate of two reactions. The deposition of a small amount of Pd on the films further enhanced their catalytic performance. Therefore, it is suggested that Pt/pRd/Pd and Cu/pRd-SAM/Pd electrodes can be used as cathodes in electrolysis systems and as anodes in fuel cells.

Keywords: Self-assembled monolayer films, rodanine, polyrhodanine, copper, electrolysis, fuel cell, renewable energy, alternative energy, energy conversion.

1. GİRİŞ

Enerji genel anlamda iş yapabilme kapasitesidir. Çok değişik formlarda bulunabilmektedir. İnsanoğlu için sanayi başta olmak üzere en önemli girdilerin başında gelmektedir. İnsanın ve refah düzeyinin gelişmişliğinin de bir göstergesidir.

Günümüzde insanlığın en önemli sorunlarından biri, dünya çapında çevreyi koruyan sürdürülebilir enerji sistemi ihtiyacıdır (Mandegarzar et al., 2016). Çok gelişmiş toplumlar daha çok miktarda enerji de tüketmektedir. Tüketilen bu enerjinin önemli bir kısmını fosil yakıtların oluşturması dünya çapında telafisi güç çevre sorunlarına neden olmakta, insan ve diğer canlılara zararlı yan ürünler ortaya çıkarmakta, sera gazları ve iklim değişikliğine neden olmakta ve ekolojik dengeye zarar vermektedir. Fosil yakıtları kaynaklarından çıkarmak ve kullanılacakları veya işlenecekleri yerlere taşımak ekosistemlere zarar verebilir ve petrol sızıntıları gibi çevresel felaketlere yol açabilir. Fosil yakıtlara bağımlı kalmak uzun vadede sürdürülebilir değildir. Fosil yakıtların dezavantajları ve sınırlamaları göz önüne alındığında, yeşil ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi giderek artmaktadır. Yeni ve yeşil enerji olarak tarif edilebilen yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş bir tercih olmaktan çıkıp zaruri bir hal almaktadır.

1.1. Hidrojen Enerjisi ve Elektroliz ile Yeşil Hidrojen Üretimi

Günümüzde, fosil yakıtların dezavantajları ve sınırlamaları ile ilgili farkındalık kazandıkça, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bulmanın önemi artacaktır. Güneş, rüzgar ve hidroelektrik güç gibi yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlara daha temiz ve sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır. Bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidrojen, temiz ve sürdürülebilir bir enerji taşıyıcısı olarak umut vadeden bir aday olarak ortaya çıkmıştır (Züttel et. al., 2010; Hosseini and Wahid, 2020; Hassan et. al., 2021). Hidrojen enerjisi, yüksek enerji yoğunluğu, sıfır emisyon ve kirlilik içermemesi nedeniyle geleceğin en ideal enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir (Yang et al., 2020). Hidrojen, evrende en bol bulunan elementtir ve temiz ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Yanıcı bir gaz kullanıldığında veya yakıt hücrelerinde kullanıldığında,

hidrojen sadece su buharını yan ürün olarak üretir. Bu da onu temiz ve çevre dostu bir seçenek yapmaktadır. Depolanabilir ve taşınabilir olması ona enerji dağıtımında avantajlar sağlar. Hidrojen enerjisi, ulaşım, elektrik üretimi ve endüstriyel süreçler gibi çeşitli sektörlerde kullanılabilir. Hidrojenle çalışan yakıt hücreli araçlar zaten geliştirilmiştir ve sıfır emisyonlu ulaşım sağlamaktadır (Jaramillo et. al., 2019).

Hidrojen üretmek için birçok yöntem uygulanmaktadır. Ancak, tüm yöntemler çevre dostu veya sürdürülebilir değildir. Bunların içerisinde elektroliz, hidrojen üretimi için gerçek bir yeşil hidrojen üretim yöntemi olma potansiyeline sahiptir. Bu yöntem ile endüstriyel boyutta büyük ölçekli hidrojen üretimi mümkündür. Elektroliz, doğru elektrik akımını kullanarak su moleküllerini hidrojen ve oksijene ayırmak için uygulanan bir prosestir. Bu proses, farklı tipteki elektrolizörler aracılığıyla gerçekleştirilebilir ve her birinin kendi avantajları ve sınırlamaları bulunmaktadır (Dinçer, 2012; Mio et. al., 2023; Maganza et. al., 2023). Yeşil hidrojen üretimi için en uygun sistem rüzgar veya güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları ile suyu elektroliz ederek hidrojen ve oksijene ayırmaktır. Bu proseste kullanılan temel teknoloji elektrolizörlerdir. Elektrolizörün seçimi, verimlilikleri, maliyetleri ve ölçeklenebilirlikleri gibi faktörlere bağlıdır. En yaygın elektrolizör türleri alkalın elektrolizörler, proton değişim membranlı elektrolizörler ve katı oksit elektrolizörlerdir. Alkalın elektrolizörler en olgun ve yaygın olarak kullanılan teknolojidir (Kumar and Himabindu, 2019; Iyer et. al., 2022; Buma et. al., 2023; Aghakhani et. al., 2023). Alkalın elektrolizörler, yüksek verimlilikleri ve uzun ömürleri ile bilinirler. Bu da onları büyük ölçekli hidrojen üretimi için uygun hale getirir.

Su elektrolizi, yeşil hidrojen üretimi için bir yöntem olarak birçok avantaj sunar. Öncelikle, yenilenebilir ve bol bir kaynak olan suyu hammadde olarak kullanır. Ayrıca, suyun elektrolizinin tek yan ürünü oksijendir ve bu, tıbbi amaçlarla veya kimyasal süreçler için hammadde olarak çeşitli uygulamalara sahiptir. Güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanılabilmesi onları çevre dostu bir yöntem yapar. Ayrıca, elektrolizörlerin modüler doğası, ölçeklenebilirlik sağlar. Ancak, üretimde elektrik enerjisinin kullanımı bugün için üretim maliyetini de arttırmaktadır. Sistemdeki aşırı gerilimler, elektrotların düşük verimi ve kararlılıkları gibi çözülmesi gereken sorunlardır. Devam eden araştırmalar ve teknolojik ilerlemeler, suyun elektrolizinin verimliliğini ve

maliyet etkinliğini sürekli olarak avantajlı hale getirmektedir (Nasser et. al., 2022; Url-2, 2023; Url-3, 2023).

Elektrolizörlerin performansı, kararlılıkları ve ömürleri elektrot ve elektrolite sıkı bir şekilde bağlıdır. Yaygın olarak kullanılan elektrolitler arasında alkalın elektrolitler, asidik elektrolitler ve katı polimer elektrolitler bulunmaktadır. Her biri, belirli bir uygulama ve çalışma koşullarına bağlı olarak kendi avantajları ve dezavantajlarına sahiptir (Park et. al., 2018) Alkalın elektrolitler KOH veya NaOH çözeltileri gibi alkalın elektrolizlerde yaygın olarak kullanılır. Bu elektrolitler yüksek elektriksel iletkenlik sağlarlar ve nispeten düşük maliyetlidirler. Elektrolitlerin yanı sıra, elektrotların seçimi de suyun elektrolizinin performansını ve verimliliğini etkiler. Elektrolizörlerde kullanılan elektrotların yapımında çeşitli malzemeler kullanılabilir. Bunlar arasında metaller, metal alaşımları, organik ve polimer tabanlı malzemeler bulunmaktadır. Yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu için Pt veya Ni gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılır. Ancak, bu metaller pahalıdır ve bazılarının korozyona eğilimi olabilir. Bu da uzun vadeli kullanılabilirliklerini sınırlar. Genel olarak elektrokatalitik elektrot yapımında kullanılan organik ve polimer tabanlı elektrotlar, yüksek katalitik etkinlik ve kararlılık, düşük maliyet ve kolay üretim avantajına sahiptir. Bilim insanları, elektrot performansını ve dayanıklılığını artırmak için alternatif malzemeler ve kaplamalar üzerinde aktif olarak çalışmaktadır (Sharma et. al., 2021; Kumar and Lim, 2022; Url-1, 2023).

Yenilenebilir enerji teknolojilerindeki ilerlemeler ve yenilenebilir elektriğin maliyetindeki düşüş ile suyun elektrolizi için gereken enerji girişi daha sürdürülebilir ve düşük maliyetli hale gelebilir. Malzeme bilimi, kataliz geliştirme ve yenilenebilir enerji teknolojilerindeki ilerlemeler ile bu alanda diğer devam eden araştırma ve geliştirme çalışmaları, elektrolizörlerin verimliliğini ve dayanıklılığını artırmaya odaklanmıştır. Bu da onları büyük ölçekli hidrojen üretimi için daha pratik hale getirebilir. Bu gelişmeler, yenilenebilir enerji kaynaklarının artan kullanılabilirliği ile birleştiğinde, yeşil hidrojenin temiz ve sürdürülebilir bir enerji taşıyıcısı olarak geniş çapta benimsenmesini tetikleyecektir (Kumar and Lim, 2022; Franco and Giovannini, 2023).

1.2. Doğrudan Metanollü Yakıt Hücreleri

Günümüzde giderek önemi artan bir diğer teknoloji de yakıt pilleridir. Yakıt pilleri, bir yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Geleneksel güç kaynaklarına temiz ve verimli bir alternatif sunarlar. Çünkü yanma olmadan elektrik üretirler ve bu da sera gazı emisyonlarının azalmasına neden olur. Taşıtları çalıştırmadan evlere ve işletmelere elektrik sağlama gibi geniş bir uygulama yelpazesi sunarlar (Niakolas et. al., 2015; Zakaria et. al., 2020). Günümüzde yakıt pilleri, düşük kirletici emisyonları, yenilenebilir enerjileri ve yüksek enerji dönüşüm verimlilikleri ile gelecek vaat eden güç kaynakları haline gelmektedir (Mandegarzarad et al., 2016). Hidrojen, en iyi bir enerji taşıyıcısı ve yakıt hücresi teknolojisindeki en önemli yakıtlardan biri olarak kabul edilmektedir (Mandegarzarad et al., 2016). Hidrojen oluşumu reaksiyonu (HER), oksijen oluşumu reaksiyonu (OER) ve oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) gibi bir dizi elektrokimyasal proses suyun elektrolizi, şarj edilebilir metal-hava pilleri, yakıt hücreleri gibi potansiyel yenilenebilir enerji dönüşümü ve depolama teknolojilerinin temelini oluşturmaktadır (Mandegarzarad et al., 2016)).

Fosil yakıtların hızla tükenmesine ilişkin artan endişeler ve bunun sonucunda artan yakıt fiyatları ve şiddetli çevresel zararlar, temiz, verimli ve sürdürülebilir enerji sistemleri için giderek artan büyük talepleri ortaya koymuştur. Sonuç olarak, çalışma koşulları, yüksek enerji dönüşüm verimliliği ve olağanüstü çevre dostu özelliklerinden dolayı düşük sıcaklıkta çalışan alkolle çalışan yakıt hücreleri, yenilenebilir yakıt kaynakları nedeniyle taşınabilir cihaz, ulaşım ve konut uygulamalarında geleneksel fosil yakıt bazlı enerji sistemlerine umut vaat eden alternatiflerden biri olarak büyük ilgi çekmiştir (Luo et al., 2020).

Çeşitli özelliklere ve uygulamalara sahip birkaç türde yakıt hücresi bulunmaktadır. En yaygın türler arasında proton değişim membranlı yakıt pilleri (PEMFC), katı oksit yakıt pilleri (SOFC), alkalın yakıt pilleri (AFC) ve doğrudan metanol yakıt pilleri (DMFC'ler) bulunmaktadır. Her bir tür, farklı prensipler üzerinde çalışır ve farklı yakıt kaynaklarını kullanır (Url-4, 2023).

Yakıt pilleri, geleneksel enerji kaynaklarına göre birçok avantaj sunmaktadır. Daha yüksek verimliliğe, daha düşük emisyonlara ve daha sessiz çalışmaya sahiptirler. Yakıt pilleri, yanma motorlarına kıyasla daha düşük emisyonlara sahiptir. Ayrıca, yakıt pilleri çok yönlüdür ve hidrojen, doğal gaz ve metanol gibi çeşitli yakıtları kullanabilir. Ancak, yakıt pillerinin bazı dezavantajları ve sınırlamaları da vardır. Bunların en önemlileri yüksek maliyetleri, zamanla kararlılıkları ve performansının düşmesi, yakıtlardaki kirleticiler ve düşük anot performansıdır. Katalizör olarak platin gibi pahalı malzemelere bağımlıdır, bu da maliyetlerini artırır. Bu zorluklara rağmen, yakıt pilleri, ulaştırma, evsel enerji üretimi ve taşınabilir cihazlar da dahil olmak üzere çeşitli uygulamalarda büyük potansiyele sahiptir. Teknolojideki ve maliyetlerdeki daha fazla ilerleme ile birlikte, yakıt pillerinin sürdürülebilir enerji geleceğine geçişte önemli bir rol oynaması beklenmektedir (Url-5, 2023; Url-6, 2023).

Son yıllarda önemli giderek artan yakıt hücrelerinden bir tanesi de doğrudan metanollü yakıt hücresidir (DMFC). Bu hücrelerde, metanol yakıt olarak kullanılır ve genellikle 80-120°C dolayında düşük sıcaklıklarda çalışırlar. DMFC'ler, daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bu, onları dizüstü bilgisayarlar, akıllı telefonlar ve diğer elektronik cihazlar gibi taşınabilir uygulamalar için uygun hale getirir (Alias et. al., 2020; Ahmed et. al., 2022). Ancak, DMFC'lerin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Bunların en önemlileri metanol moleküllerinin elektrolit membranından katoda geçişi, metanolün yavaş elektrooksidasyon kinetiği ve bununda Pt gibi pahalı elektro katalizörlerin kullanılmasını gerektirmesi, ara ürünlerin anot yüzeyine tersinmez tutunarak elektrotu zehirlenmeleri, elektrotların zamanla kararlılıklarının ve performanslarının düşmesidir. Devam eden araştırma ve geliştirme çabaları, DMFC'lerin performansını artırmayı ve maliyetini düşürmeyi hedeflemektedir. Böylelikle bu aygıtları daha geniş bir uygulama yelpazesine uygun hale getirmek mümkün olacaktır (Behling, 2013; Ahmed et. al., 2022). DMFC'lerdeki anot elektrotları genellikle metanol elektrooksidasyon reaksiyonunu iyi katalizleyen Pt bazlı katalizatörler kullanılmaktadır. Ancak, CO gibi ara ürünler bu metali zehirlenme etkisine sahiptir. Katot olarak ise genellikle oksijen indirgenme reaksiyonunu iyi katalizleyen Pt katalizatörlerle doplanmış karbon bazlı malzemeler kullanılmaktadır.

Malzeme bilimi, kataliz tasarımı, kararlılık ve sistem optimizasyonundaki ilerlemelerin, mevcut kısıtlamaları aşarak DMFC'leri diğer yakıt hücresi teknolojileriyle rekabetçi hale

getirmesi beklenmektedir. Devam eden araştırmalar, daha verimli katalizörler geliştirmeye, katalizörlerin kararlılıklarını ve zamanla performanslarını arttırmaya, katalizör zehirlenmesini ortadan kaldırmaya, metanol geçişini iyileştirmeye ve DMFC'lerin maliyetini düşürmeye yöneliktir. Bu amaçla, çok sayıda aktif merkezi de içeren iletken polimerlerin SAM filmleri umut verici olacağı değerlendirilmektedir.

1.3. Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmler

SAM filmler, organik moleküllerin genellikle bir metal yüzeyinde, C, N, S gibi adsorpsiyon aktif merkezler üzerinden tutunarak kendiliğinden düzenlenmesiyle oluşturulan ince filmlerdir. Bu filmlerin özellikleri, kullanılan organik moleküllerin kimyasal yapısına ve konsantrasyonuna, çözücü türüne, sıcaklığa, metal türüne ve yüzey yapısına, film oluşum süresine ve SAM filminin hazırlanma yöntemlerine bağlı olarak değişir. Daha yüksek sıcaklıklar ve daha uzun biriktirme süreleri, daha kalın SAM filmlerinin oluşumunu sağlayabilirken organik moleküllerin yüksek konsantrasyonları, SAM filmlerinin daha yüksek bir yüzey kaplamasını sağlayabilir. SAM filmlerinin kararlılığı, organik moleküllerle metal yüzey arasındaki güçlü kimyasal bağ oluşumuna dayanmaktadır. Bu kimyasal etkileşimler, filmin yüzeye güçlü bir şekilde tutunmasını sağlar ve yüzeyden ayrılmaz. Organik moleküllerin seçimi, SAM filmlerinin özelliklerini belirlemede anahtar bir rol oynar. SAM filmleri oluşturulduktan sonra, yüzeylerine farklı organik moleküller bağlanarak özellikleri değiştirilebilir. Bu, özellik SAM filmlerin kullanım alanlarını da çeşitlendirmektedir (Rissner et. al., 2009; Jadhav, 2011; Muscat, 2018; Wang et. al., 2022).

SAM filmlerinin benzersiz özellikleri, onları çok yönlü kullanılabilirliklerine ve uygulamalarına da imkan kılmaktadır. Bu filmler yeni bir alan olup sürekli gelişim kaydetmekte ve gelecekte bir çok uygulama için potansiyel aday olmaktadır. Gazlar, iyonlar ve biyomoleküller gibi çeşitli analitlerin tespiti için sensör, çeşitli metalleri farklı ortamlarda metalleri korozyona karşı koruma, ıslanabilirlik ve yapışma gibi çeşitli uygulamalar için malzemelerin yüzey özelliklerinin değiştirilmesi gibi bir çok alanda kullanılabilir (Jennings et al., 1998; Zamborini and Crooks, 1998; Suazo-Dávila and Cabrera, 2013; Atta et. al., 2013; Viomar et. al., 2015; Scarfato et. al., 2019). Bir diğer ilgi çeken alan, SAM filmlerinin diğer malzemeler ve cihazlarla entegrasyonudur. SAM

filmler, nanopartikül ve nanoteller gibi nanomalzemelerle birleştirilerek, sinerjik özelliklere sahip hibrit sistemler oluşturmak için kullanılabilir. Bu hibrit sistemler, gelişmiş katalitik aktivite, iletkenlik ve sensör yetenekleri sunabilir. Bu da enerji dönüşümü, sensör ve elektronik alanlarında ileri düzey uygulamalar için yeni olanaklar oluşturur.

Özellikle önümüzdeki yıllarda SAM filmlerinin önemli uygulamalarından biri de kataliz uygulamaları olacaktır. Bu filmlerin yapısındaki çok sayıdaki aktif merkez ve bu merkezlerin kolaylıkla istenilen şekilde modifiye edilebilir olması veya metal çöktürmeler için uygun olmaları, geniş yüzey alanına sahip elektrotlar hazırlanmasına imkan vermesi gibi üstün özellikleri buna imkan sağlamaktadır. SAM filmleri, suyun elektrokimyasal olarak hidrojen ve oksijene ayrılması için etkili katalizörler olarak kullanılabilir. Elektrot yüzeyinde SAM filmlerinin bulunması, katalitik aktiviteyi ve seçiciliği artırarak hidrojen üretiminin verimliliğini artırabilir. Aynı nedenlerden dolayı SAM filmlerinin bir diğer potansiyel uygulaması, taşınabilir güç uygulamaları için geleneksel yakıt hücrelerine alternatif olarak vaat eden bir teknoloji olan doğrudan metanol yakıt hücrelerinde (DMFCs) anot olarak kullanılabilirliği olacaktır. SAM filmleri, elektrotların katalitik aktivitesini ve kararlılığını artırmak için kullanılabilir ve bu da DMFC'lerin performansını artırır. Elektrot yüzeyinde SAM filmlerinin bulunması, metanolün elektrooksidasyonunu katalizler. Bu da daha yüksek güç çıkışı ve daha uzun cihaz ömrüne yol açacaktır.

1.4. Yeni İletken Polimer Film-Metal Kompozit Elektrokatalizörler

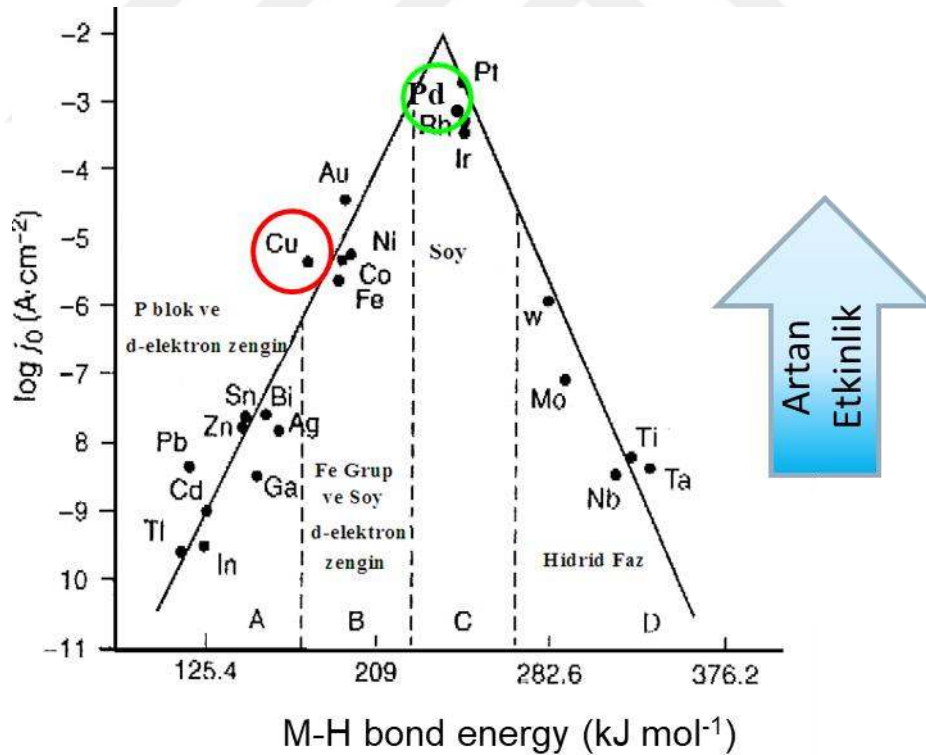
Hem elektroliz hem de yakıt pillerinde alkol oksidasyon reaksiyonunu en iyi katalizleyen metal Pt'dir. Bununla birlikte, Pt metalinin yeryüzündeki sınırlı rezervleri (Yerkabuğunda 37 ppb düzeyinde) ve fiyatının yüksek olması (genellikle toplam cihaz maliyetinin % 55'inden fazlasını oluşturur) bu metalin ticari olarak kullanımını da sınırlamaktadır (Mandegarzar et al., 2016; Nunes et al., 2020; Yang et al., 2020). Bu nedenle bu metalin elektrot yapımında kullanımı azaltılmalı ya da tamamen alternatif malzemeler geliştirilmelidir. En uygun çözümlerden biri de Pt yerine başka metallerin kullanılmasıdır. Pd veya Pd içeren alaşımlar Pt grubu metaller yerine kullanılabilecek önemli alternatiflerdir. Çünkü, Pd yeryüzünde Pt metaline göre daha bol bulunmakta ve maliyeti düşük olup yüksek elektrokatalitik etkiye sahiptir (Nunes et al., 2020).

Öte yandan, elektrokatalizörün performansı elektrot yapımında kullanılan destek malzemesine de oldukça bağlıdır. Destek malzemesinin metal partiküllerini homojen dağıtabilmesi, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek kararlılık, geniş gözenekliliğe ve yüksek yüzey alanına sahip olması gerekir (Mandegarzar et al., 2016; Nunes et al., 2020). Bu nedenle kabul edilir katalitik etki korunmak şartıyla uygun destek materyalleri üzerine düşük miktarlarda Pt çöktürülerek yeni elektrotlar geliştirilebilir. Karbon esaslı malzemeler bu amaçla kullanılabilir (Mandegarzar et al., 2016). Bu çalışmada ise bu amaçla ilk defa yeni bir malzeme önerilecektir.

Rd'nin bakır yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmleri (Rd-SAM) daha önce oluşturulmuş ve optimizasyon koşulları belirlenmiştir (Salcı and Solmaz, 2018; Solmaz vd., 2018). Elde edilen bulgular, en kaliteli Rd-SAM filmlerin etanolün çözücü olduğu 10 mM Rd içeren çözeltisinde bakır elektrotun 24 saat bekletilmesi ile hazırlandığını göstermiştir (Solmaz, 2018). Bu nedenle, bu çalışmada da benzer film oluşturma koşulları uygulanmıştır.

Ancak, herhangi bir polimerin bu yöntemler ince filmleri henüz literatürde rapor edilmemiş olup bu çalışmada ilk defa oluşturulacaktır. pRd yapısında çok sayıda Rd molekülünün bulunması filmlere çok daha farklı fonksiyonlar kazandıracaktır. pRd filminin iletken olması elektrokimyasal sistemlerde yeni uygulama alanları kazandıracaktır. Bu nedenle bu çalışma son derece önemli olup yeni bir çalışma alanının başlangıcını oluşturacaktır. pRd yüksek lisans öğrencisi ve çalışma grubu tarafından daha önce ilk defa literatüre kazandırılmıştır (Kardaş and Solmaz, 2007). Literatürde elektrokimyasal olarak Cu yüzeyinde pRd filmleri oluşturulmuş olsa da (Altunbaş et al., 2010), uygulanan yöntemin pratik olmaması, filmin okzalot tabakası nedeni ile kalın olması ve daha da önemlisi filmin dayanıklılığının ve yüzeye tutunmasının zayıf olması bu çalışmada ilk defa önerilen yöntemin önemini daha da arttırmaktadır. Filmin içerdiği çok sayıda N, S ve O aktif merkezleri nedeni ile yüzeyinde homojen ve sıkı tutunmuş metal modifikasyonlarına da imkan tanımaktadır. Böylece, oldukça pahalı elektrokatalizörlerin, örneğin Pd, elektrot yapımında doğrudan kullanılması yerine çok az miktarda organik film üzerine çöktürülerek kullanılmış ve maliyet düşürülmüştür.

Çalışmada Cu elektrot ve Pd seçilme nedeni aşağıda verilen Volkan eğrisi (Şekil 1.1) yardımı ile açıklanabilir. Şekilde 1.1'de x ekseninde metal-hidrojen bağ enerjisi y ekseninde ise reaksiyon kinetiği ile orantılı yük değişimi akım yoğunluğu verilmektedir. M-H bağ enerjisi arttıkça hidrojenin ayrışması veya alkolün oksitlenmesi zorlaşacaktır. Buna karşın başlangıçta yük değişimi akım yoğunluğu artmakta maksimumdan sonra azalmaktadır. Her iki proses içinde en uygun metal Pt'dir. Ancak bu metalin pahalı olması ve yakıt pillerinde oluşan ara ürünler ile (özellikle karbon monoksit) ile tersinmez bir şekilde zehirlenmesi nedeni ile alternatifler araştırılmaktadır. Alternatif olarak daha ucuz olması açısından bu çalışmada Pd seçilmiştir. Cu metali elektriksel iletkenliği yüksek, katalizör olarak kullanılan Ni, Mo, Co, W gibi diğer geçiş metallerine göre daha ucuzdur. İnce filmlerin gözenekleri içerisinde veya kaplanmayan kısımlarında da elektrokimyasal reaksiyonların olma olasılığı düşünüldüğünde Cu metali de bu amaç için oldukça uygun bir metal olduğu görülmektedir.



Şekil. 1.1. Volkan eğrisi (Zeradjanin et al., 2017)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Hidrojen gazı, petrol türevi yakıtlara alternatif olarak gösterilmekte olup geleceğin enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Yakıt pilleri ise geleceğin enerji dönüştürücüleridir. Bu iki sistem ile ilgili de dünyada son derece yoğun çalışmalar yapılmakta ve önemli sayıda bilimsel eser yayımlanmaktadır. Bu çalışmada önerilen tez çalışmasına en yakın çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Malkhandi et. al. (2013), yaptıkları çalışmada, ilk kez lineer alkanetiollerin, alkalın demir pil elektrotlarında hidrojen oluşumunu azaltmada çok etkili olduğunu göstermişlerdir. Elde ettikleri bulgulara göre alkanetioller, demir elektrotlar üzerinde SAM filmler oluşturmaktadır. Alkanetioller tarafından hidrojen oluşumunun baskılanma derecesinin %90'dan fazla olduğu bulunmuş ve alkanetiolün etkinliğinin zincir uzunluğu ile arttığı belirlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon çalışmaları ve yüksek saflıkta demir disk elektrotları üzerindeki impedans ölçümleri sayesinde, alkanetiyollerin kendiliğinden bir araya gelmesinin, elektrokimyasal reaksiyon için mevcut arayüz alanını azaltarak reaksiyonu bastırdığını göstermiştir. Alkanetiyolün zincir uzunluğunun, aynı zamanda zincirler arası etkileşim enerjisi için bir değer veren basit bir model kullanarak arayüzün yüzey kaplaması, yük transfer direnci ve çift katmanlı kapasitans üzerindeki etkisi modellenmiştir. Alkanetiyollerin pratik şarj edilebilir demir pil elektrotlarında kullanılması ile şarj verimliliği artmıştır. Batarya testlerinin sonuçları, alkanetiyollerin, şarj edilebilir demir elektrotlar için bildirilen en yüksek faradaik verimlilikler arasında olduğunu ve düşük maliyetli, demir bazlı şarj edilebilir bataryalara dayalı büyük ölçekli bir enerji depolama çözümü olasılığını mümkün kıldığını göstermiştir.

Paladyum nano halkalar ile alaşım haline getirilmiş bakır-platin alaşımlarının hidrojen üretimine katalitik etkilerini incelmışlerdir. Hidrojen gazı üretimi için atomik boyutta ve etkinlikleri yüksek elektrotlara ihtiyaç vardır. Bu çalışmada araştırmacılar bu amaçla Cu-Pt ikili yapısını Pd nano halkalar ile alaşım haline getirmişlerdir. Elektrotlar değişik yüzey karakterizasyon yöntemleri ile karakteriz edilmiştir. Elde edilen bulgular, Pd/Cu-Pt nano yapıların sadece 22,8 mV potansiyelde 10 mA cm⁻² akım yoğunluğu gösterdiğini

belirlemişlerdir. Deneysel sonuçlar ayrıca teorik yaklaşımlarla da desteklenmiştir (Chao et al., 2017).

Hidrojen ve oksijen gazı oluşumu için de kullanılabilen iki fonksiyonlu Cu ve Pd nanopartiküller çöktürülmüş grafit karbon elektrotlar hazırlanarak karakterize edilmiş ve bu amaçlarla test edilmiştir. Elde edilen bulgular Pd veya Cu-Pd çöktürülmüş elektrotların elektrotlüz sistemi için umut verici performans gösterdikleri rapor edilmiştir. Bu elektrotun elektroliz sisteminde kullanılması durumunda hidrojen ayrışma geriliminin düştüğü, gaz çıkış hızı ile orantılı akım yoğunluğunun arttığı belirlenmiştir. Ayrıca, elektrokatalizörün metanol zehirlenmesine karşı dayanıklı olduğu ve kararlılığının da orta düzeyde olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre çok az miktarda (%1) bile Pd'nin bu elektrot yapımının da kullanılması durumunda hem hidrojen hem de oksijen gazı üretim verimlerinin arttığı belirlenmiştir. Dolayısı ile Pt grubu metalin az miktarda kullanılmasının maliyeti de düşüreceği, pratik uygulamalar için de umut verici olduğu rapor edilmiştir (Chao et al., 2017).

Hidrojen gazı üretiminde kullanılmak üzere metal organik ağ türevi nanogözenekli karbon üzerine desteklenmiş Cu-Pt elektrokatalizörler geliştirilmiştir. Öncelikle Cu-nanogözenekli karbon hazırlanmış ve yüksek sıcaklıkta ısıtılarak karbonlaştırılmıştır. Sonrasında Pt (IV) içeren hidrokloroplatinik asit ile muamele edilerek kimyasal yer değiştirme yöntemi ile Pt çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotlar, XRD, XPS, SEM, CV gibi teknikler ile karakterize edilmiştir. Hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde test edilmiştir. Elde edilen bulgular, modifiye edilmiş elektrotun akım yoğunluğunun daha yüksek olduğunu, hidrojen oluşum potansiyelinin de düştüğünü göstermiştir. Elde edilen yüksek hidrojen oluşum verimi Cu ile Pt arasında sinerjistik bir etkinin oluşumu ve Pt metalinin elektrokatalizör üzerinde homojen bir şekilde dağılımı ile açıklanmıştır (Chao et al., 2017).

Camsı karbon üzerine ikili Cu/Pt nanopartikülleri çöktürülerek hidrojen gazı üretiminde katot olarak kullanılabilecek elektrotkatalizör geliştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle poli(8-hidroksişinolin) camsı karbon üzerine dönüşümlü voltametri tekniği ile oluşturulmuş sonrasında bu polimer filmi üzerine Cu²⁺ kompleksleştirilerek tutturulmuştur. İndirgenme yöntemi ile de metalik hale getirilmiştir. Pt ise kimyasal yer değiştirme tekniği ile Cu

üzerine tutturulmuştur. Elde edilen elektrotun hidrojen gazı oluşumunu katalizlediği belirlenmiştir. Katalizörün etkinliği, CV döngü sayısı, Pt çözeltisi ile temas süresi, potansiyel tarama hızı vb. parametrelere bağlı olduğu rapor edilmiştir (Raoof et al., 2010). Tez çalışmasına en yakın literatür çalışmalarından biri bu yayın olmakla birlikte tamamen farklıdır. Öncelikle bu tez çalışmasında tek tabakalı ve kendi kendine oluşturulan iletken bir film hazırlanmıştır. Ayrıca, film üzerine Cu elektrokimyasal olarak kontrollü bir şekilde oluşturulmuştur. Pt yerine Pd kullanılarak daha düşük maliyetli ve ayrıca karbonmonoksit zehirlenmesi daha düşük Pd kullanılmıştır. Elektrot hem anot hem de katot olarak ve ayrıca alkali ortamda kullanılacaktır. Alkali ortamın korozyon etkisi daha azdır. Dolayısı ile önerilen çalışma tamamen farklı ve özgün olacaktır.

Kuantum kimyasal hesaplamalar ile Cu, Co, Ni, Pd, Pt içeren değişik geçiş metal kümelerinin hidrojen gazı oluşumuna elektrokatalitik etkileri incelenmiştir. Metal kümelerinin H ile tepkimelerinden sonraki ve önceki elektronik yapıları, yüzeyde yük dağılımları, yük transfer özellikleri vd incelenmiştir. Elde edilen bulgular Cu kümelerinin hidrojen oluşum reaksiyonu için son derece uygun oldukları, yüzey elektron ve yük dağılımlarının bu proses için uygun olduğu ve neredeyse performansı Pt ile kıyaslanabilir düzeyde olduğu ifade edilmiştir (Yang et al., 2020).

Yakıt pillerinde katot olarak kullanılmak üzere karbon üzerine yüksek etkinliğe ve kararlılığa sahip Pd-Cu ikili alaşımı hazırlanmış ve uygulanmıştır. Çalışmada farklı oranlarda Pd ve Cu iki basamaklı bir yöntem ile oluşturulmuştur. Cu nanopartikülleri mikrodalga destekli yöntem ile, Pd ise Cu üzerine kimyasal yer değiştirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlar değişik yüzey karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Elde edilen bulgular hazırlanan elektrotların katodik reaksiyon olan oksijen indirgenme tepkimesine etki ettiğini ve metal oranlarına bağlı olduğunu göstermiştir. Cu/Pd oranının 4 olduğu elektrotta en yüksek oksijen indirgenme etkinliği ve kararlılığı gözlenmiştir. KOH çözeltisinde yüksek olan etkinlik ve kararlılık HClO₄ çözeltisinde önemli ölçüde azaldığı rapor edilmiştir (Gong et al., 2019).

Cu-modifiye edilmiş polianilin elektrotta metanolün elektrokatalitik yükseltgenme reaksiyonu incelenmiştir. Pt üzerine polianilin sentezlendikten sonra üzerine Cu çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotların alkol oksidasyonuna katalitik etkileri alkali

ortamda test edilmiştir. Elde edilen bulgular, Cu/PANI/Pt elektrotun NaOH çözeltisinde metanol reaksiyonunu katalizlediği ve etkinliğinin Pt veya Cu üzerine elektrokimyasal olarak çöktürülmüş Cu elektrottan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Modifiye elektrotun karalı olduğu ayrıca rapor edilmiştir. Çöktürülen Cu miktarı, NaOH derişimi vb. parametrelerin elektrotun performansına etki ettiği ifade edilmiştir (Nagashree and Ahmed, 2009).

N-doplanmış gözenekli grafen üzerine Cu-Pd nanoküreler hazırlanmış ve sonrasında bu nanokürelere Ir doplanmıştır. Hazırlanan elektrot alkali ortamda etanol oksidasyonunu katalizlemek amacı ile kullanılmıştır. Fizikokimyasal karakterizasyon çalışmaları, elektrokimyasal analizler ve kuantum kimyasal yaklaşımlar elektrotun son derece katalitik etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Yüksek etkinlik, metaller arasındaki sinerjistik etki ve elektrokatalizörün yapısı ile açıklanmıştır (Luo et al., 2020).

Pd/Cu üzerine TiO_2 çöktürülmüş nano yapıların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri NaOH çözeltisinde incelenmiştir. Elde edilen bulgular kompozit nano yapıların Pd veya Pd/Cu elektrotlara kıyasla daha yüksek alkol oksidasyon aktivitesine sahip olduğunu göstermiştir. Metanol oksidasyon kinetiği düşük metanol derişiminde kontrol edilmekte ve yüksek derişimde sabit tutmaktadır. Elektrot aynı zamanda düşük CO zehirlenme performansı göstermektedir. NaOH derişiminin artırılması ile reaksiyon direnci azalmakta ve elektrot performansı artmaktadır (Xu et al., 2015).

Pd metalinin Cu, Co ve Ni ile kontrollü indirgenmeleri ile ikili alaşımları hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotkatalizörler son derece homojen dağılımlı olup alkali çözeltide metanol elektrooksidasyonunu katalizlerdeki belirlenmiştir. Bütün ikili alaşımlar ticari olarak kullanılan Pd/C elektrokatalizörden daha yüksek performans göstermiştir. Elektrotların metanol oksidasyon performansları $\text{NiPd/C} > \text{CoPd/C} > \text{CuPd/C} > \text{ticari Pd/C}$ şeklinde değişmektedir. Elde edilen yüksek etkinlik metaller arasında oluşan sinerjistik etkiye ve bu etkinin de metal türüne göre değişim göstermesi ile açıklanmıştır. Ayrıca elde edilen bulgular çalışmada kullanılan organik solvotermal yöntemin homojen dağılımlı alaşımların sentezinde avantajlı bir yöntem olduğunu da göstermiştir (Xi et al., 2013).

İndirgenmiş grafen oksit üzerine ikili PdM (M: Co, Ni, Cu) alaşımları kimyasal indirgenme yöntemi ile hazırlanmış ve karakterize edilerek etanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri incelenmiştir. Elde edilen bulgular, RGE üzerine kaplanmış saf Pd ile kıyaslandığında Pd içeren bu ikili metallerin etanol oksidasyon aktivitesini ve kararlılığı arttırdığını göstermiştir. Alkol oksitlenme potansiyeli ikili alaşım modifiye edilmiş elektrotta düşmektedir. Artan etkinlik, Pd içerisine diğer metalin katkılanması ve bunun da elektrotun elektronik ve morfolofik yapısını değiştirmesi ile açıklanmıştır (Ji et al., 2018).

Nano gözenekli Pd/CuO elektrotlar hazırlanarak karakterize edilmiş ve alkali ortamda metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri incelenmiştir. Pd/CuO, Ti-Cu-Pd elektrotun 1,25 M HCl çözeltisi ile muamelesi ile hazırlanmıştır. Elektrotlar SEM, TEM, CV, CA gibi teknikler ile karakterize edilmiştir. Elde edilen bulgular CuO içerisine Pd doplanması ile elektrotun etkinliğinin arttığı, sonrasında yüzey alanının da azalması ile azaldığı belirlenmiştir. Elektrotun performansı bileşimine bağlı olarak değişmiştir. EIS ölçümleri CuO oranının artması ile yük transfer direncinin de azaldığını göstermiştir (Xu et al., 2014).

Metanol elektrooksidasyonu için düşük alaşımlı palladyum-bakır nanopartikülleriyle desteklenmiş grafen oksit hazırlanarak karakterize edilmiştir (PdCu/VrGO). Elektrot SEM, XRD, Raman ve XPS ile karakterize edilmiştir. Elektrotun elektrokimyasal performansı dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri ile incelenmiştir. PdCu/VrGO katalizatörü metanol oksidasyonunu için mükemmel elektrokatalitik performans göstermiştir. Birim kütle başına $762,8 \text{ A g}^{-1}$ bir performans göstermiş olup bu değer ticari bir Pd/C katalizatörünün 7,1 katıdır. Ayrıca, PdCu/VrGO elektrot iyi bir kimyasal kararlılık ve CO zehirlenmesine karşı üstün toleransa sahiptir (Yang et. al., 2015)

CuPd elektrotların etanol ve metanol oksidasyon performansları alkali ortamda çalışılmıştır. Hazırlanan elektrotlar XRD, TEM, EDX ve elektrokimyasal yöntemler ile incelenmiştir. Elde edilen bulgular, Cu içerisine Pd eklenmesinin faz yapısını değiştirdiği, gerçek yüzey alanını arttırdığını ve etanol ile metanol oksidasyonunu reaksiyonlarının hızını oldukça arttırdığını göstermiştir (Zhang et al., 2012).

Potasyum hidroksit çözeltisinde tiol kendi kendine biriken tek tabakalar ile modifiye edilmiş bir platin elektrotta, mikro gravite altında oksijen gazı kabarcıklarının çekirdeklenmesi, büyümesi ve gaz çıkışı cihaz kamerasından anlık olarak incelenmiştir. Mikrotel elektrot üzerindeki tek kabarcık ölçümleri üç aşamada gerçekleşmektedir; (1) çözünmüş gazın aşırı doymuş bir tabakasının çekirdeklenmesi ve gaz oluşumu, ardından (2) gaz difüzyonuna bağlı olarak hızlı bir büyüme aşaması ve son olarak (3) temas açısına bağlı olarak kabarcık konfigürasyonunun büyüme hızına hakim olduğu sabit bir büyüme aşaması. Mikrogravite altında elektrot yüzeyinin ıslanabilirliği kabarcık hareketini ve enerji tüketimini etkilemektedir (Sakuma et. al., 2014).

Aralıfatik tiol (4-(4-(4-piridil)fenil)fenil)metantiyolün Au (1 1 1) üzerinde oldukça düzenli bir şekilde kendi kendine biriken tek tabakalı filminin (SAM) 0,1 M NaOH içerisinde elektro-indirgeyici desorpsiyonunun, eşzamanlı olarak metal yüzeyinde hidrojen oluşum reaksiyonuna (HER) yol açtığını ve bu reaksiyonu hızlandırdığı belirlenmiştir. Desorpsiyon süreci ve ortaya çıkan arayüzey yapısı, voltammetrik teknikler, yerinde spektroskopik elipsometri ve yerinde titreşimli toplam frekans oluşturma (SFG) spektroskopisi ile incelenmiştir. SAM ile modifiye edilmiş elektrotlardaki voltammetrik deneyler, Au(1 1 1) ve polikristalin Au substratları arasında farklılık gösteren oldukça yüksek pik akımları oluşturmuştur. İndirgeyici desorpsiyonun HER ile ilişkisinin, gözlenen aşırı katodik yüklerin kaynağı olduğu gösterilmiştir. İncelenen SAM, pik potansiyeli desorpsiyon potansiyelinin birkaç yüz mV ötesine ayarlandığında bile, hızlı bir voltammetrik tarama boyunca Au yüzeyinin yakınındaki iki boyutlu düzenini korumaktadır. Tiol SAM'in indirgeyici desorpsiyonundan sonra HER'in gözlemlenen reaksiyon hızının artması için en olası mekanizma, Au ve asılı tek tabaka arasındaki boşlukta su moleküllerinin oryantasyonunu içerir (Muglali et. al., 2010).

Son 10 yılda tek atomlu (SA) metallerin katalizi, heterojen katalizde, elektrokatalizde ve son zamanlarda da fotokatalizde ön plana çıkmıştır. Titanya üzerindeki Pt SA'ların, fotokatalitik H₂ oluşumunda oldukça etkili bir katalizör olduğu bildirilmiştir. Son zamanlarda, titanya yüzeylerinde SA sentezi için bazı basit daldırma teknikleri önerilmiştir. Bu çalışmada, Pt SA yardımcı katalizörlerinin anodik TiO₂ katmanları üzerindeki etkinliğini artırmak için daha önce uygulanmamış ancak etkili bir yaklaşım sunulmuştur. Bunun için, öncelikle TiO₂ yüzeyleri, silan kendi kendine biriken tek tabakalı

filmi (SAM) ile modifiye edilmiş ve sonrasında SAM yüzeyine tek atomlu Pt biriktirilmiştir. Bu şekilde fotokatalitik hidrojen üretimi için oldukça katalitik bir yüzey elde edilmiştir (Wang et. al., 2021).

Pd^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını içeren aynı elektrolitten Pd^{2+} 'nın PyP3'e seçici koordinasyonundan yararlanarak hızlı bir çöktürme prosedürü geliştirilmiştir. Asidik çözeltide Pd^{2+} PyP3 ile seçimli koordine bağlanırken Cu bağlanmamaktadır. Au/mika üzerine oluşturulmuş (3-(4-piridin-4-il-fenil))-propan-1-tiyol (PyP3) SAM filmine terminal piridin ucundan koordine kovalent bağla bağlanmış Pd metali ve çözeltiden Cu metali SAM filmi üzerine ultra ince bir bimetalik film şeklinde elektrokimyasal yöntemle birlikte çöktürülmüştür. PyP3 SAM oluşumu substratların 100 μM PyP3 içeren bir bazik etanol çözeltisine (KOH, pH ~ 8.0) yüksek sıcaklıkta (~ 343 K) gece boyunca (~ 15 saat) daldırılmasıyla hazırlanmıştır. Oluşturulan filmler EtOH ile durulandıktan sonra N_2 gazı akımında kurutulmuştur. Uygulanan koordinasyon kontrollü elektrodpozisyon (CCED) 4 aşamadan oluşmaktadır; (i) SAM'ın terminal piridin birimlerine Pd^{2+} koordinasyonu, (ii) Pd'nin indirgenmesi ve nanoparçacık oluşumu, (iii) Pd ve Cu'nun birbirine karışmış bir kabuğunun oluşumu ve (iv) yığın Cu birikimi. Kronoamperometri ölçümleri Cu birikimini besleyen Pd nanoparçacıklarının bir kaç mili saniyede çekirdekleşerek oluştuğunu göstermiştir. Biriktirilen Pd-Cu nanoparçacıkların çekirdek-kabuğu yapısı TEM ile doğrulanmıştır. Böylece 3 nm'in altında ultra ince metal çöktürme için bir yöntem geliştirilmiştir (Yao et. al., 2021).

Pd'nin Au (111) üzerinde oluşturulan 3-(4-piridin-4-ilfenil)propan-1-tiolün kendi kendine birleşen tek tabakaları (SAM'ler) üzerine elektrokimyasal çöktürülmesi, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ile incelenmiştir. İki olası metal çöktürme prosesi karşılaştırılmıştır: Biri, Pd^{2+} iyonlarının önce piridin kısımlarına koordine kovalent bağla bağlandığı ve daha sonra Pd^{2+} indirgendiği iki aşamalı bir prosesi içermektedir. İkinci çöktürme prosesi ise, piridin uçlu SAM'ler üzerine metal biriktirmeyi önemli ölçüde kolaylaştıran, düşük konsantrasyonda Pd^{2+} içeren bir çözeltide elektrokimyasal indirgemeyi içermektedir. Her iki proste de STM de gözlenen, küresel ~ 2.4 nm boyutunda özdeş Pd nanoparçacıkları (NP'ler) oluşmaktadır. STM ölçümleri Pd NP'lerin SAM üstünde biriktiğini göstermiştir. Yeniden metal-kompleks oluşumu-indirgenme döngüsü partikül boyutunun büyümesinden çok SAM yüzeyinde daha çok Pd partikülünün oluşmasını sağlamakta ve yüzeyi iyi br

şekilde kaplamaktadır. Yüksek Pd^{2+} derişiminde mantar-tipi bir yapı oluşumu metal indirgenmesini engellemiştir (Silien et. al., 2011).

PdCu bimetallik nanopartiküller hazırlamak için bir yöntem önerilmiştir. Au/mika üzerine piridin uçlu 3-(4-(piridin-4-il)fenil)propan-1-tiol (PyP3) SAM filmi oluşturulmuştur. Pd^{2+} iyonları korordine kovalent bağ ile SAM filmi oluşturulan molekülün ucuna başladıktan sonra asidik sulu CuSO_4 çözeltisinde indirgenmiştir. Bu şekilde ligant halindeki metal iyonları ile çözeltideki bakır iyonları aynı anda SAM yüzeyine birlikte indirgenmiştir. Pd^{2+} -SAM kompleksi için PyP3/Au/mika numunesi, oda sıcaklığında 20 dakika süreyle bir paladyum çözeltisine (50 mM sulu H_2SO_4 içinde 100 μM PdSO_4) daldırılmış, ardından seyreltik H_2SO_4 (pH ~ 1) ile durulanmış ve N_2 gazıyla kurutulmuştur. Elektrokimyasal çöktürme bu çözeltide 10 mV s^{-1} tarama hızında CV ile yapılmıştır. Pd nin kompleksleşmesi Cu'nun özeltiden indirgenmesini etkilemektedir. CV ölçümleri, Cu'nun indirgenmeye başlamasının Pd'nin indirgenmeye başlaması prosesinin tetiklediğini ortaya koymuştur. STM ölçümleri yüzeye tutunmuş parçacıkların ortalama kalınlıklarının 3 nm'den az olduğunu yanal boyutlarının ise 2 ila 5 nm aralığında olduğunu göstermiştir. Koordinasyon kontrollü elektrokimyasal çöktürme ile PdCu alaşımının geçiş bölgesi olan bir Pd çekirdeği ve bir Cu kabuğu oluşmaktadır. PyP3 SAM'in üstünde biriken PdCu parçacıkları yüzeye zayıf bir şekilde bağlanmaktadır. Cu metali çoğunlukla Pd üzerine kaplanmaktadır (She et. al., 2019).

SAM üzerine metal biriktirmek için yeni bir tekniğin ayrıntıları rapor edilmiştir. Au(1 1 1) elektrotlar üzerinde 4,4'-ditiyodipiridin (4-PySSPy) SAM filmler oluşturulmuştur. Modifiye edilmiş elektrot Pd(II) içeren bir çözeltiye potansiyel kontrolü olmaksızın daldırılmış ve piridin azotu üzerinden Pd(II) iyonlarının SAM filmine adsorplanması sağlanmıştır. Elektrot daha sonra Pd(II) içermeyen bir çözeltiye alınmış ve elektrokimyasal olarak metalik Pd'ye indirgenmiştir. STM ölçümleri ile SAM yüzeyinde monoatomik Pd çökeltilerinin oluşumu gözlenmiştir. Döngüsel voltammetri, yerinde STM ve XPS ölçümleri, bu metal çökeltilerinin SAM filminin altında değil üstünde bulunduğu belirlenmiştir. 2-merkaptopiridin'in kendiliğinden oluşan tek tabakaları üzerinde paladyum kompleksleşmesinin ve birikmesinin mümkün olmadığı gösterilmiştir (Ivanova et. al., 2005).

Paladyum nanoparçacıkları, elektrokimyasal olarak 4-(4-(4-piridil)fenil)fenilmetantiolün SAM filmi üzerine biriktirilmiştir. Piridin azot atomları ve Pd kanyonları arasındaki kompleksleşme kinetiği ile elektrot potansiyeli arasında belirgin bir korelasyon gözlemlenmiştir. Kompleksleştirme adımı sırasında elektrot potansiyelini sıfır yük potansiyelinin altındaki değerlere ayarlanması çöktürülen Pd miktarını önemli ölçüde artırır. Küresel şekilli Pd nanopartiküllerin boyutu, başlangıçta SAM'e koordine kovalent bağla bağlanmış Pd^{2+} iyonlarının miktarına bağlı olarak belirli bir aralıkta değişmektedir. Bu parçacıkların metalik yükseltgenme basamağı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve kızılötesi yansıma-soğurma spektroskopisi ile doğrulanmıştır (Muglali et. al., 2012).

Kolb ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemle 4-merkaptopiridin SAM filmi üzerine birkaç tek tabaka kalınlığındaki paladyum parçacıkları çöktürülmüştür. Au(111) tek kristali 5 dakika boyunca sulu bir $20 \mu M$ 4,4'-ditiodipiridin çözeltisine daldırılmıştır. Bu, proses ile 4-merkaptopiridin (4-MP) SAM oluşturulmuştur. SAM modifiye edilmiş Au(111) tek kristali daha sonra suyla iyice durulanmış ve Pd^{2+} iyonunun SAM ile adsorpsiyonu/kompleksleşmesini sağlamak için 15 dakika $0,1 mM PdSO_4 + 0,1 M H_2SO_4$ içine daldırılmıştır. Tekrar su ile durulandıktan sonra Au(111) tekli kristali, $0,1 M H_2SO_4$ çözeltisi içeren elektrokimyasal hücreye aktarılmıştır. Adsorbe edilmiş Pd^{2+} 'nin kontrolsüz indirgenmesini önlemek için $+0,7 V$ 'ta tutulmuştur. Yüzeye bağlı metal iyonlarının elektroindirgenmesi için potansiyel katodik yönde $5 mV s^{-1}$ tarama hızıyla $+0,6 V$ 'tan $-0,2 V$ 'a taranmıştır (Shekhah et. al., 2006).

Bu çalışmada metalizasyon için gaz fazında oluşan metal kümeler (gas-phase formed clusters) kullanılmıştır. Bu yöntemde yüzeye tutunmuş atomların kontrolünü sağlar ve metal kümeler SAM içine difuze olmama avantajına sahiptir. Dört farklı organik molekülün SAM filmleri üzerinde Pd kümelerini (cluster) biriktirmek için bir yoğunlaşma hücresi tipi metal küme (cluster aggregation) biriktirme yöntemi kullanılmıştır. Paladyum kümeleri, %99,99 saflıktaki bir Pd hedefte yüklenen bir yoğunlaştırma hücresi tipi küme toplama kaynağı ile üretilmiştir. Kümeler, oda sıcaklığında ultra yüksek vakumda doğrudan numune yüzeyleri üzerinde biriktirilmiştir. Kümeler, Pd atomları argon gazında toplandığında oluşmaktadır. Au (111) ile kaplanan mika slaytları, n-dodekantiol, 4-merkaptopiridin, dimetilditiokarbamat ve dietilditiokarbamatın SAM filmleriyle kaplanmış, kaplanan yüzeylerde ve ayrıca kaplanmamış Au (111) yüzeyinde Pd

kümelerinin davranışı, taramalı tünelleme mikroskobu ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmanın amacı, tek adatomlardan farklı olarak organik katmana nüfuz etme ve istenmeyen ara yüzey katmanlarına veya kısa devrelere neden olma olasılığı daha düşük olan önceden oluşturulmuş kümelerin kullanımı yoluyla SAM filmle ricin uygun organik katmanların metalleştirilmesi için alternatif bir yöntem sunmaktır. Deneysel sonuçlar, çalışılan tüm SAM tabakaların termal enerjilerde biriken Pd partiküllerini tabaka altına geçirmediğini göstermiştir. Çoğu metalleştirme yönteminin aksine, Pd küme biriktirme yönteminin nedenle organik SAM filmleri üzerinde metal üst katmanları büyütmek için iyi bir yöntem sunmaktadır (Savin et. al., 2018).

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları kullanılarak, Au(111) yüzeyinde oluşturulan 3-(4-(piridin-4-il)fenil)propan-1-tiyolden oluşan ve piridinle sonlanan SAM üzerinde Pd metal küme oluşumu süreci teorik olarak incelenmiştir. Teorik modelleme, sıvı/katı arayüzünde Pd-SAM ve Pd-Pd etkileşimlerinin doğasını aydınlatmak ve atomik seviyede SAM yüzeyinin ve metal/SAM ara yüzünün yapısal detaylarının araştırılmasına izin verir ve elektrodpozisyonun ilk aşamasında metal çekirdeklenme mekanizması hakkında bilgi verir. İlk önce SAM moleküllerinin yapısal esnekliği incelenmiş ve Pd adsorpsiyonu için model olarak en kararlı konformasyon, bir balıksırtı paketindeki düzlemsel moleküller tanımlanmıştır. SAM'ın piridin uç grubu üzerinde Pd atomları için iki bağlanma yeri bulunur. Pd atomları ve piridinler arasındaki güçlü etkileşim, metal çekirdeklenme sürecinde SAM işlevselleştirmenin önemini göstermektedir (Yao et. al., 2020).

Yukarıda detayları verilen çalışmalara ilave olarak Pd veya diğer Pt grubu metalleri içeren metal alaşımlar hazırlanarak elektroliz sisteminde katot veya yakıt pillerinde anot olarak kullanılmıştır (Gao et al., 2020; Hao et al., 2016; Kang et al., 2016; Mandegarzad et al., 2018; Mazumder et al., 2012; Raoof et al., 2013, 2015; Ren et al., 2014; Sun et al., 2015; Wang et al., 2014). Ancak, önerilen bu çalışmada ilk defa geliştirilecek iletken polimerlerin Cu üzerinde tek tabakalı filmlerinin oluşturulması, metal ile modifiye edilmesi ve hem anot hem de katot olarak farklı iki önemli proseste kullanılması henüz rapor edilmemiştir.

Rodanin bileşiği veya türevleri oldukça sağlıklı bir madde olup –metalleri korozyondan koruma olmak üzere değişik amaçlarla kullanılmıştır (Solmaz, 2014; Solmaz et al., 2011;

Yüce et al., 2012). İletken bir polimer olan polirodanin (pRh) ilk defa bu çalışma ekibi tarafından geliştirilmiş ve literatüre kazandırılmıştır (Kardaş ve Solmaz, 2007). Polirodaninin literatüre kazandırılması ile birlikte birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır (Alizadeh et al., 2016; Owczarek, 2018; Owczarek and Adamczyk, 2016; Rostam et al., 2018; Seraj et al., 2018; Song et al., 2011).

Rodanin molekülünün bakır yüzeyinde tek tabakalı ince filmleri hazırlanmış ve bakırın korozyonuna inhibisyon etkisi incelenmiştir (Salcı and Solmaz, 2018). Aynı ekip tarafından bu filmin yüzeyi Ni ile modifiye edilerek metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi incelenmiştir (Salcı et al., 2019).

Pd^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını içeren aynı elektrolitten Pd^{2+} 'nın (3-(4-piridin-4-il-fenil))-propan-1-tiyol (PyP3)'e seçici koordinasyonundan yararlanarak hızlı bir çöktürme prosedürü geliştirilmiştir. Asidik çözeltide Pd^{2+} PyP3 ile seçimli koordine bağlanırken Cu balanmamaktadır. Au/mika üzerine oluşturulmuş PyP3 SAM filmine terminal piridin ucundan koordine kovalent bağla bağlanmış Pd metali ve çözeltiden Cu metali SAM filmi üzerine ultra ince bir bimetalik film şeklinde elektrokimyasal yöntemle birlikte çöktürülmüştür. PyP3 SAM oluşumu substratların 100 uM PyP3 içeren bir bazik etanol çözeltisine (KOH, pH $\sim$ 8.0) yüksek sıcaklıkta ($\sim$ 343 K) gece boyunca ($\sim$ 15 saat) daldırılmasıyla hazırlanmıştır. Oluşturulan filmler etanol ile durulandıktan sonra N_2 gazı akımında kurutulmuştur. Uygulanan koordinasyon kontrollü elektrodepozisyon (CCED) 4 aşamadan oluşmaktadır; (i) SAM'ın terminal piridin birimlerine Pd^{2+} koordinasyonu, (ii) Pd'nin indirgenme ve nanoparçacık oluşumu, (iii) Pd ve Cu'nun birbirine karışmış bir kabuğunun oluşumu ve (iv) yığın Cu birikimi. Kronoamperometri ölçümleri Cu birikimini besleyen Pd nanoarçacıklarının bir kaç mili saniyede çekirdekleşerek oluştuğunu göstermiştir. Biriktirilen Pd-Cu nanoparçacıkların çekirdek-kabuğu yapısı TEM ile doğrulanmıştır. Böylece 3 nm'in altında ultra ince metal çöktürme için bir yöntem geliştirilmiştir (Yao et. al., 2022).

İkili Cu|Pd alaşımlı hazırlanarak karakterize edilmiş ve hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkisi incelenmiştir. Kapsamlı karakterizasyonlar ve analizler, hazırlanan Cu|Pd kristal tanelerinin neredeyse monodağılımlı mikro küreler olarak görüldüğünü ve ortalama çaplarının yaklaşık 10 nm olduğunu göstermiştir. Pd ağırlıklı nanoaktan $Cu_{40}Pd_{60}$, hidrojen oluşumu için en yüksek katalitik performans göstermiştir (Zhu et. al., 2023)

Bu çalışmada, bir bimetalik MOF olan Pd-CuCeO_x katalizörü hazırlanmış ve suyun elektrolizinde katot olarak kullanılmıştır. Pd-CuCeO_x eletrotta, 10 mA cm⁻² akım yoğunluğuna ulaşmak için 109 mV'lık bir aşırı gerilim gereklidir. Tafel eğimi yalnızca 30,9 mV dec⁻¹'dir. Elektrot yapımında değerli metalin az miktarda kullanımı maliyeti düşürmekte ve ticari Pt/C'nin yaklaşık 3.5 katı olan yüksek bir TOF değeri (6.99 s⁻¹) göstermiştir. Elektrotun yüksek HER performansı, alaşım oluşturulması ve elektrotlar arasında sinerjistik etki oluşturulması ile açıklanmıştır (Ye et. al., 2023)

PANI içeren PEG kaplı CuO/TiO₂'nin elektrokatalitik hidrojen oluşumu ve süperkapasitör uygulamaları için yeni bir tasarım hazırlanmıştır. Hazırlanan PANI/CuO/TiO₂ kompozit elektrot XPS, XRD, FT-IR, FE-SEM, HR-TEM ve BET ile karakterize edilmiştir. Geliştirilen elektrot, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 536 mV daha az aşırı gerilime sahiptir. Elektrot son derece kararlı olup enerji ile ilgili uygulamalar için umut verici bir elektrot olarak önerilmiştir (Varghese et. al., 2023)

Bimetalik Pd-Cu nanopartikülleri ile desteklenen grafen hazırlanarak alkali ortamda metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi incelenmiştir. Pd-Cu bimetallerin RGO üzerindeki morfolojik özellikleri ve elementel bileşimi TEM ve EDX ile incelenmiştir. Sonuçlar, RGO üzerinde 4 ila 6 nm arasında değişen ortalama partikül boyutlarına sahip iyi dağılmış Pd-Cu partiküllerinin varlığını ortaya koymuştur (Pd-Cu/RGO). Pd-Cu/RGO, Pd/RGO ve ticari Pd/C (20 wt%) katalizörlerinin metanol elektrooksidasyon reaksiyonuna (MOR) katalitik etkileri oda sıcaklığında KOH (1 M) + CH₃OH (1 M) içeren çözeltide çalışılmıştır. Elde edilen bulgular, Pd-Cu/RGO'nun Pd/RGO ve ticari Pd/C'ye göre sırasıyla 2,1 ve 4,0 kat daha yüksek performans sergilediğini göstermiştir. Bu da bakırın palladyum ile alaşımının hazırlanmasının metanol elektro-oksidasyon kinetiğini arttıracak olduğunu göstermiştir (Sekhar et. al., 2023).

2.1. Çalışmanın Amacı, Önemi ve Özgünlüğü

Bu çalışmada hem elektroliz hem de yakıt pillerinde anot veya katot olarak kullanılabilecek çok fonksiyonlu, katalitik etkisi yüksek, zamanla kararlı ve korozyona dayanıklı yeni bir organik/metal ince filminin hazırlanması amaçlanmıştır. Yukarıda detaylı bir şekilde verilen literatür bilgileri derlendiğinde;

- ✚ Literatürde daha önce rodaninin kendi kendine biriken tek tabakalı filmi oluşturulmuş ve korozyon inhibisyon etkisi incelenmiştir (Salcı and Solmaz, 2018). Ayrıca, bu film üzerine Ni çöktürülerek metanol oksidasyon etkisi belirlenmiştir (Salcı et. al., 2019). Ancak, iletken bir polimerin metal yüzeyine tek tabakalı olarak önerilen yöntem ile oluşturulması daha önce literatürde rapor edilmemiş olup bu çalışmada ilk defa yapılmıştır.
- ✚ Literatürde metaller üzerine iletken polimerler sentezlenmektedir. Ancak, uygulanan yöntem ya sadece pasif metaller üzerine elektrokimyasal yöntem ile veya pasif olmayan metaller üzerinde önce pasif bir film oluşturulmakta sonra bunun üzerine filmler sentezlenebilmektedir. Bu yöntemlerde doğrudan Cu üzerine polimerler sentezlenememektedir. Dolayısı ile bu çalışmada bir metal üzerine iletken bir polimer tek tabaka halinde nanometre boyutunda ilk defa hazırlanmıştır.
- ✚ İlk defa iletken bir SAM filmi bu çalışmada hazırlanacaktır. İletken bir filmin oluşturulması elektrokimyasal prosesler başta olmak üzere çok yaygın bir etki oluşturacaktır.
- ✚ Oluşturulacak filmler son derece basit bir yöntem ile ve çok ince hazırlanacağından ekonomik olacaktır.
- ✚ Elektroliz sistemlerinde aşırı hidrojen gazı çıkışı nedeni ile organik filmler kullanılamamaktadır. Bu amaçla sadece bir makale yayımlanmış olup detayları yukarıda verilmiştir. Bu çalışmada da polimerin atması nedeni ile pratikte uygulanamamaktadır. Ancak, pRh-SAM filmler metal yüzeyine doğrudan kimyasal olarak bağlanacak ve bu amaçla güvenilir şekilde kullanılabilecektir.

- ✚ Metal partiküller geniş yüzey alanlarında oluşturulabilmektedir. Rh-SAM üzerine Ni çöktürülerek metanol oksidasyonunda kullanılmıştır. Ancak, önerilen yeni çalışmada iletken bir yüzey üzerine hazırlanacağından ve yüzlerce hatta binlerce tekrarlanabilen konjuge gruplar içereceğinden daha iyi bir performans beklenmektedir.



3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1. Elektrotların Hazırlanması

Çalışma Elektrotları: Çalışma elektrotu olarak %99.98-99.99 saflıkta Cu ve %99,999 saflıkta Pt levha elektrotlar kullanılmıştır. Filmler çalışma elektrotları üzerinde oluşturulmuştur.

Yaklaşık 5 cm uzunluğunda bakır çubuklardan kesilen Cu örneklerin bir ucundan yaklaşık 1 cm'lik bir kısmı ve ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta olacak şekilde polyester ile kaplanmıştır. Cu elektrotun ölçüm yapılan ucunun toplam yüzey alanı $0,0707 \text{ cm}^2$ 'dir. Elektrokimyasal ölçümlerden ve film oluşturulmadan önce bakır yüzeyi en son 2000 grit olan zımpara kağıtları ile zımpara makinası ile (Imro Propol-VTD) mekanik olarak parlatılmıştır. Sonrasında yüzeyi saf su ile iyice yıkanmış, kurutulmuş, mutlak etanol ile yıkanmış ve tekrar kurutularak zımparalama esnasında yüzeyde kalmış olabilen metal partikülleri uzaklaştırmak için bir süre mutlak etanol içinde ultrasonik banyoda (Elma S60H Elmasonic) tutulmuştur. Son olarak tekrar mutlak alkol ile yıkanan yüzey azot gazı ile kurutularak ya ölçümlerde hemen kullanılmış ya da daha sonra ölçümlerde kullanılmak üzere desikatörde tutulmuştur. SAM film oluşturulan Cu elektrotlarda ise zımparalamadan sonra yıkanan Cu yüzeyi yaklaşık 5-10 s 7 M HNO_3 çözeltisinde tutulmuş ve saf su ile iyice yıkanmıştır. Sonrasında yukarıdaki prosedürün aynısı devam edilerek temizlenmiştir. 7 M HNO_3 ile muamele SAM filminin metal yüzeyine bağlanmasını ve tutunmasını kolaylaştırmaktadır (Solmaz 2016; Solmaz, 2018).

Polimer filmler, detayları aşağıda verilen Pt levha elektrotların yüzeyine sentezlenmiştir. Filmler, neşter yardımı ile mekanik olarak yüzeyden sökülerek kullanılmıştır. Polirodanin (pRd) filminin asidik ortamda elektrokimyasal hidrojen gazı üretimine ve metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini incelemek için aşağıda detayları verilen Pt elektrot üzerinde ince bir pRd filmi oluşturulmuştur (Pt/pRd).

Karşı Elektrot: Elektrokimyasal ölçümlerde karşı elektrot olarak 10 mmx 10 mm x 1mm boyutlarında Pt levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Aynı elektrot, pRd sentezi ve pRd'nin asidik ortamdaki elektrokatalitik etkisini incelemek için film sentezlenmesinde de kullanılmış ve çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Pt levha öncelikle yaklaşık 2 cm uzunluğunda ve 0,5 mm çapında Pt tele ısıtma-sıkıştırma yöntemi ile tutturulmuş ve telin diğer ucu iletkenliği sağlamak amacı ile bir bakır tele mekanik sıkıştırma yapılarak bağlanmıştır. Pt levha telin yaklaşık 1 cm'lik kısmı da dışarıda kalacak şekilde cam tüp içine yerleştirilmiş, cam tüpün elektrot kısmı ısıtma-sıkıştırma yöntemi ile kapatılmış ve sağlamlaştırmak için iç kısmı poliester ile doldurulmuştur. Elektrokimyasal ölçümlerden önce yıkama asidi ile kimyasal ve sonrasında sabit katodik potansiyel uygulanarak çalışma ortamına bağlı olarak KOH veya H₂SO₄ çözeltilerinde elektrokimyasal olarak temizlenmiştir.

Referans Elektrot: Elektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak Ag/Ag, Cl⁻ (3 M KCl) kullanılmıştır. Referans elektrotun içi periyodik olarak temizlenmiş, 3 M KCl çözeltisi ile doldurulmuş ve referans olarak deneylerde kullanılmamış yeni bir elektrota karşı potansiyeli kontrol edilmiştir.

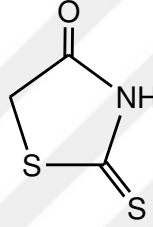
3.2. Polyrodanin Sentezi

Polirodanin (pRd) dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak Pt levha üzerine sentezlenmiştir. Bu amaçla daha önce literatürde uygulanan yöntem kullanılmıştır (Kardaş ve Solmaz, 2007). Pt elektrot inert olduğundan bu metal üzerinde pRd sentezlenmesi, sonrasında kullanılacak çalışmalarda metal kirliliği veya metallerde genellikle pasifleştirici olarak kullanılan kimyasallardan kaynaklı kimyasal kirlilik riskini azaltmaktadır.

pRd, 10 mM rodanin (Rd) içeren 0,3 M amonyum oksalat (AO) içerisinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. 10,6583 g AO bir miktar saf suda çözülmüş ve saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak 250 mL 0,3 M AO stok çözeltisi hazırlanmıştır. 0,333 g Rd yaklaşık 200 mL 0,3 M AO çözeltisi içerisinde ultrasonik banyoda çözülmüş ve aynı AO çözeltisi ile 250 mL'ye tamamlanmıştır. Sentez için yaklaşık 80 mL çözelti 100 mL'lik elektrokimyasal hücreye alınmıştır. Elektrokimyasal sentez üç elektrot tekniği kullanılarak dönüşümlü

voltametri (CV) tekniği ile 0,00 V ile 1,40 V potansiyel aralığında 100 mV s^{-1} tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. pRd kaplanmış Pt elektrotlar Pt/pRd olarak isimlendirilmiştir.

Elektroliz ve metanol elektrooksidasyonu ölçümlerinde kullanılan ince pRd filmi aynı potansiyel aralığı ve tarama hızında 200 segment (100 tam döngü) ile sentezlenmiştir (Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd). Cu yüzeyinde SAM filmler hazırlamak için kullanılan pRd, yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı Pt yüzeyine tek seferde 3000 segment (1500 tam döngü) veya daha sonra sentezlenen ürünü birleştirilmek üzere ayrı ayrı 1000, 2000 tam döngüler olacak şekilde aynı yöntemle hazırlanmıştır. Rd'in kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Rodaninin kimyasal yapısı

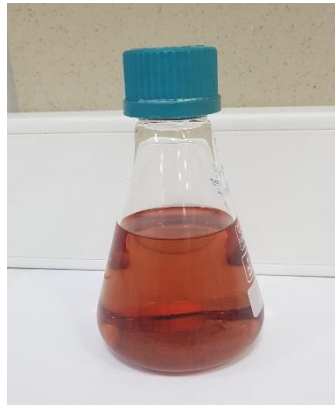
3.3. Bakır Yüzeyinde Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Polirodanin İnce Filmlerin Hazırlanması

Rd'nin bakır yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmleri (Rd-SAM) daha önce oluşturulmuş ve optimizasyon koşulları belirlenmiştir (Salcı ve Solmaz, 2018; Solmaz vd., 2018). Elde edilen bulgular, en kaliteli Rd-SAM filmlerin etanolün çözücü olduğu 10 mM Rd içeren çözeltisinde bakır elektrotun 24 saat bekletilmesi ile hazırlandığını göstermiştir. Bu nedenle ve literatür ile kıyaslama da yapabilmek için bu çalışmada da benzer film oluşturma koşulları uygulanmıştır.

Ancak, herhangi bir polimerin bu yöntemle ince filmleri henüz literatürde rapor edilmemiş olup bu çalışmada ilk defa hazırlanacaktır. Polimerlerde çok sayıda Rd molekülünün bulunması filmlere çok daha farklı fonksiyonlar kazandıracak, örneğin pRd filminin iletken olması elektrokimyasal sistemlerde yeni uygulama alanları kazandıracaktır. Bu nedenle bu çalışma son derece önemli olup yeni bir çalışma alanının başlangıcını oluşturacaktır. pRd yüksek lisans öğrencisi ve çalışma grubu tarafından daha önce ilk defa literatüre

kazandırılmıştır (Kardaş ve Solmaz, 2007). Literatürde elektrokimyasal olarak Cu yüzeyinde pRd filmleri oluşturulmuş olsa da (Altunbaş vd, 2010), uygulanan yöntemin pratik olmaması, filmin okzalot tabakası nedeni ile kalın olması ve daha da önemlisi filmin dayanıklılığının ve yüzeye tutunmasının zayıf olması bu çalışmada ilk defa önerilen yöntemin önemini daha da arttırmaktadır. Filmin içerdiği çok sayıda N, S ve O aktif merkezleri nedeni ile yüzeyinde homojen ve sıkı tutunmuş metal modifikasyonlarına da imkan tanımaktadır. Böylece, oldukça pahalı elektrokatalizörlerin, örneğin Pd, elektrot yapımında doğrudan kullanılması yerine çok az miktarda organik film üzerine çöktürülerek kullanılmış ve maliyet düşürülmüştür.

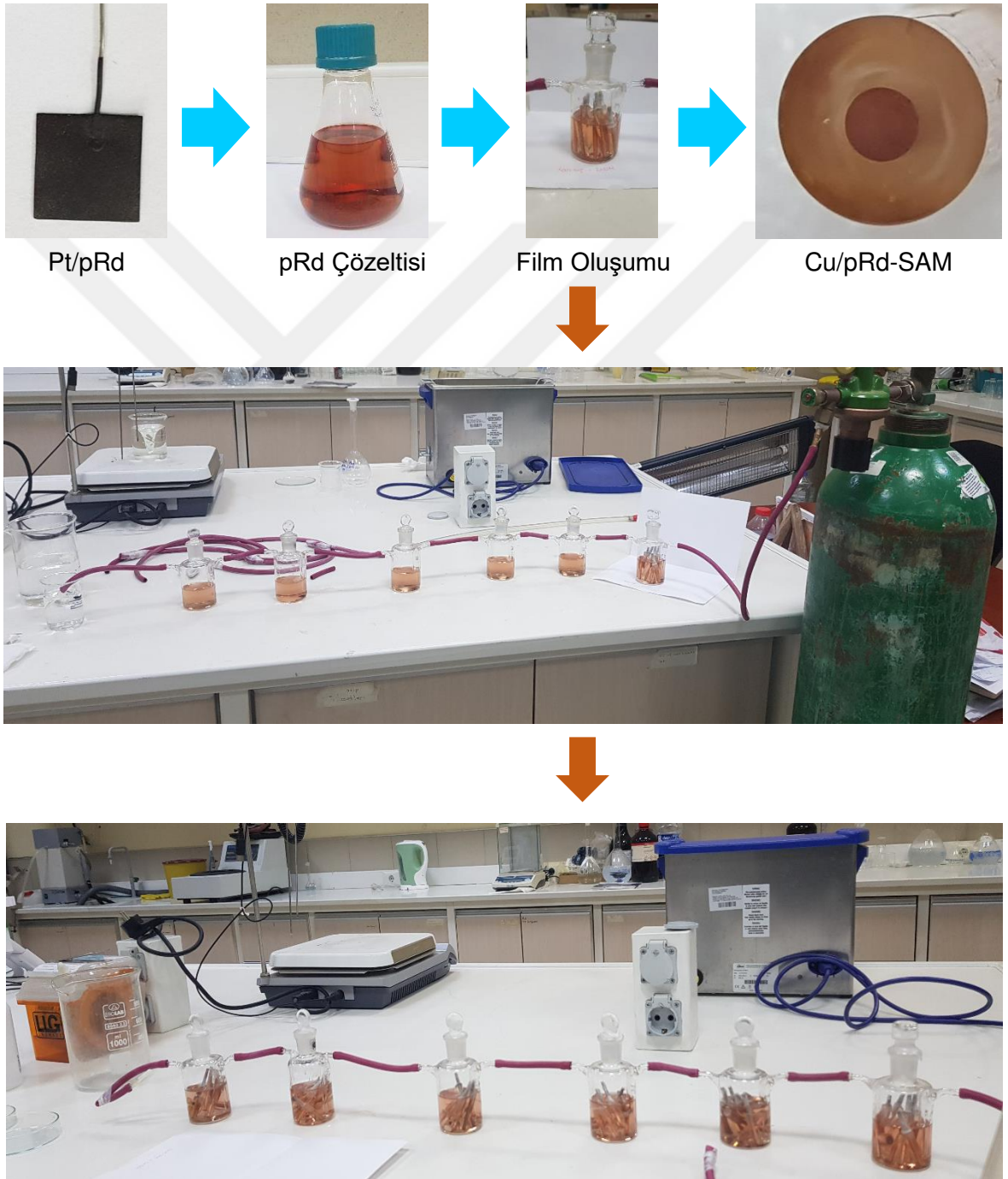
pRd'nin moleküler kütlesi tam olarak bilinmediğinden veya sentezlenen miktarı hassas bir şekilde ölçülebilecek miktarda olmadığından SAM filmi hazırlama çözeltisinde derişim birimi olarak sentezde uygulanan döngü miktarı (3000 döngü)/hacim (250 mL) şeklinde kullanılmıştır. Pt yüzeyine 3000 tam döngü uygulanarak sentezlenen pRd filmi neşter yardımı ile mekanik olarak yüzeyden sökülüş ve ultrasonik banyoda 250 mL mutlak etanol içerisinde çözülmüşür (Şekil 3.2). Hazırlanan 0,3 M AO +10 mM Rd çözeltisi SAM oluşturmak için özel olarak tasarlanmış cam hücrelere yaklaşık 40 mL olacak şekilde doldurulmuşür.



Şekil 3.2. 3000 segment sonunda sentezlenen pRd'nin mutlak etanol içerisindeki çözeltisi

Cu yüzeyinde pRd-SAM filminin hazırlanması daha önce Rd monomerinin SAM filmleri için rapor edilmiş yöntemle göre yapılmışür (Solmaz 2018; Salcı and Solmaz, 2018). Özetle; pRd içeren etanol çözeltisi özel olarak hazırlanmış kapalı cam hücrelere alınmış ve içindeki oksijeni uzaklaştırmak için yaklaşık yarım saat azot gazı geçirilmiştir. Ortamda

oksijen bulunması Cu metalinin oksitlenmesine neden olarak ve film oluşumunu zorlaştıracaktır. Temizlenmiş Cu elektrotlar hücrenin içindeki çözeltiye daldırılıp ağzı iyice kapatılmış ve yaklaşık 2 saat azot gazı geçirilmeye devam edilmiştir. 24 saat daldırma süresi sonunda Cu üzerinde yüksek kalitede pRd-SAM filmler hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. Bakır yüzeyinde pRd-SAM filmlerin hazırlanma aşamaları

Hazırlanan filmler mutlak etanol ile iyice yıkandıktan sonra azot gazı ile kurutulmuş ve kullanılıncaya kadar oksitlenmesini önlemek amacı ile desikatörde muhafaza edilmiştir (Solmaz, 2018). Hazırlanan elektrotlar Cu/pRd-SAM olarak isimlendirilmiştir. Bakır yüzeyinde pRd-SAM filmlerin hazırlanması Şekil 3.3'te şematize edilmiştir.

3.4. Cu/pRd-SAM Filminin Metal ile Modifiye Edilmesi

pRd ve pRd-SAM ince filmlerin elektrokimyasal hidrojen üretimi ve metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini daha da arttırmak için yüzeylerine homojen bir şekilde elektrokimyasal olarak çok az miktarda Pd çöktürülmüştür (Pt/pRd yüzeyine 1 mg Pd/cm², Cu/pRd-SAM yüzeyine 10 mg Pd/cm²). Pd çöktürme 5 mM PdCl₂ içeren 0,1 M HCl çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. 0,1 M HCl çözeltisi destek elektrolit olarak çözelti iletkenliğini arttırmak için kullanılmıştır. 0,2217 g PdCl₂ tartılarak 0,1 M HCl çözeltisinde çözüldükten sonra aynı çözelti ile 250 mL'ye tamamlanarak stok Pd çöktürme çözeltisi hazırlanmıştır.

Pt/pRd (veya Cu/pRd-SAM) elektrot Pd çöktürme çözeltisine daldırılmış ve 3 elektrot tekniği kullanılarak -10 mA cm⁻² sabit katodik akım 363 s (Cu/pRd-SAM için 128,2 s) uygulanarak SAM yüzeyine 1 mg Pd/cm² (Cu/pRd-SAM için 10 mg Pd/cm²) Pd çöktürülmüştür. Bu amaçla Pt karşı ve Ag/Ag, Cl⁻ (3 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Çöktürülen miktar teorik olarak Faraday yasalarından hesaplanmıştır. Cu elektrotun yüzey alanı Pt ile kıyaslandığında yaklaşık 28 kat daha küçük olduğundan yüzey alanı başına aynı miktarda Pd çöktürmek için çok kısa sürede (yaklaşık 13 s) elektroliz edilmesi gerekmektedir. Bu kısa elektroliz süresi ise hata oranını arttırmaktadır. Bu nedenle pRd-SAM yüzeyine 10 mg Pd/cm² çöktürülmüştür. Ayrıca, çöktürülen miktarın artırılması elektrotun katalitik etkisini de arttırmaktadır. Hazırlanan elektrotlar Pt/pRd/Pd Cu/pRd-SAM/Pd olarak isimlendirilmiştir.

Elektrokimyasal ölçümlerden önce, modifiye edilmiş çalışma elektrotlarına -50 mA katodik akım 3600 s uygulanarak yüzeyleri temizlenmiş ve katalitik prosesler için aktive edilmiştir.

3.5. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu

Hazırlanan elektrotlar aşağıdaki metodlarla karakterize edilmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Pt/pRd, Pt/pRd/Pd, Cu/pRh-SAM ve Cu/pRh-SAM/Pd elektrotların yüzeyleri SEM (JEOL 6510) ile incelenmiştir.

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX): SEM analizinin yapıldığı aynı yüzeyler EDX (JEOL 6510) ile analiz edilmiştir. Bu amaçla yüzeyin elementel analizi yapılmıştır. Ayrıca, EDX-haritalama ile Rd'nin kimyasal yapısındaki bazı elementlerin dolayısı ile pRd filminin Pt yüzeyindeki dağılımı ile pRd-SAM filminin Cu yüzeyinde homojen dağılıp dağılmadığı belirlenmiştir. Aynı ölçümler Pd metalinin pRd ve pRd-SAM yüzeylerindeki dağılımını belirlemek için de yapılmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM): Pt/pRd, Pt/pRd/Pd, Cu/pRh-SAM ve Cu/pRh-SAM/Pd elektrotların yüzeyleri AFM (Nanoteknoloji Park System XE-100) ile incelenmiştir. Bu teknik ile ilave olarak yüzey gözenekliliği de belirlenmiştir. Elektrokataliz yüzey işlemi olduğundan gerçek yüzey alanı son derece önemlidir.

Dönüşümlü Voltametri (CV): Üç elektrot tekniği kullanılarak çalışma elektrotlarının hidrojen ve oksijen çıkış potansiyelleri aralığında KOH çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları alınarak yüzeylerindeki filmlerin tanımlanması ve aktiviteleri hakkında bilgi elde edilmiştir.

3.6. Test Çözeltilerin Hazırlanması

a) Hidrojen Üretimi Test Çözeltileri: Elektrotların hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri 0,5 M H_2SO_4 ve 6 M KOH çözeltilerinde test edilmiştir. pRd filmi bazik çözeltide çözülmediğinden bu filmin katalitik etkisi asidik ortamda çalışılmıştır. Yoğunluğu 1,84 g/mL olan %96,5'lik stok H_2SO_4 (Meck) çözeltisinden 27,6 mL bir miktar saf suda çözülükten sonra saf su ile 1 L'ye hazırlanarak 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi hazırlanmıştır. Ölçümlerde yaklaşık 80 mL stok çözelti 100 mL'lik elektrokimyasal hücreye alınarak kullanılmıştır.

336,66 g KOH tartılarak uygun miktarda saf suda çözüldükten sonra oda sıcaklığına soğuması beklenmiş ve sonrasında saf su ile 1 L'ye tamamlanarak 1 L 6 M KOH stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ölçümlerde yaklaşık 80 mL stok çözelti 100 mL'lik elektrokimyasal hücreye alınarak kullanılmıştır.

b) Metanol Elektrooksidasyonu Test Çözeltileri: Elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri 1 M CH₃OH içeren 0,5 M H₂SO₄ (Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd) ve 0,1 M KOH (Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd) çözeltilerinde incelenmiştir. Akım yoğunluğunun cihazın okuma sınırlarının üzerinde çıkması nedeni ile bazik ortamdaki metanol elektrooksidasyonu ölçümlerinde hidrojen üretiminde kullanılan çözeltiye göre daha seyreltik bir KOH çözeltisi tercih edilmiştir. 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi yukarıdaki gibi hazırlanmıştır. Yoğunluğu 0,791 g/mL olan stok CH₃OH'den 10,1 mL 0,5 M H₂SO₄ içerisinde çözülmüş ve aynı çözelti ile 250 mL'ye tamamlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler için yaklaşık 0,5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH çözeltisi 100 mL'lik elektrokimyasal hücreye alınarak kullanılmıştır.

4,2 g KOH tartılarak uygun miktarda saf suda çözüldükten sonra oda sıcaklığına soğuması beklenmiş ve sonrasında saf su ile 1 L'ye tamamlanarak 1 L 0,1 M KOH stok çözeltisi hazırlanmıştır. Yoğunluğu 0,791 g/mL olan stok CH₃OH'den 10,1 mL 0,1 M KOH içerisinde çözülmüş ve aynı çözelti ile 250 mL'ye tamamlanarak 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrokimyasal ölçümler için yaklaşık 80 mL 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisi 100 mL'lik elektrokimyasal hücreye alınarak kullanılmıştır.

3.7. Modifiye Elektrotların Hidrojen Gazı Oluşumuna Elektrokatalitik Etkilerinin İncelenmesi

Elektroliz ve yakıt pillerinde kullanılan metalik elektrotların en önemli dezavantajlarından biri özellikle asidik ortamlarda çözülmeleridir. Organik filmlerin çözünürlükleri ise nispeten daha düşüktür. Dolayısı ile geliştirilen elektrotların asidik ve bazik ortamlarda elektroliz sistemlerinde katot olarak kullanılabilirliği test edilmiştir. pRd filmi bazik çözeltide çözüldüğünden bu filmin katalitik etkisi asidik ortamda çalışılmıştır. Polimerin Cu yüzeyinde SAM filmi oluşturulduğunda ise çözünmemektedir. Bu nedenle Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların katalitik etkileri bazik ortamda çalışılmıştır. Cu

metali asidik ortamda çözüldüğünden bu elektrotların asidik ortamdaki katalitik etkileri çalışılmamıştır.

CHI 660D ve CHI 6096E Potansiyostat-Galvanostat cihazları kullanılarak;

- Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların elektroliz sisteminde hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde,
- Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların elektroliz sisteminde hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri ise 6 M KOH içerisinde,

298 K'de aşağıda verilen teknikler kullanılarak incelenmiştir.

Yarı Logaritmik Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri: Çalışma elektrotları katot, Pt anot ve Ag/AgCl referans elektrot olacak şekilde 3 elektrot tekniği kullanılarak yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu eğriler açık devre potansiyeli ile hidrojen gazı çıkışının gerçekleştiği katodik potansiyeller (Asidik ortamda -0.80 V, bazik ortamda -1.80 V) arasında 5 mV s⁻¹ tarama hızı ile alınmıştır.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri: EIS ölçümleri, çalışma elektrotları katot, Pt anot ve Ag/AgCl referans elektrot olacak şekilde 3 elektrot tekniği kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenecek ve hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun gerçekleştiği uygun aşırı gerilimlerde 5 mV genlik uygulanarak 100 kHz frekanstan başlanarak yapılmıştır. Elde edilen EIS verileri ZView programı ile analiz edilmiştir.

Elektrotların Katalitik Etkilerinin Zamanla Değişimi: Elektrotların elektrokimyasal kararlılıkları elektrokimyasal teknikler ile incelenmiştir. Bunun için çalışma elektrotları elektroliz sisteminde katot olarak kullanılmış ve öncelikle kronoamperometri (CA) tekniği ile -200 mV katodik aşırı gerilim 86400 s uygulanmıştır. Elektroliz sonrası yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ve EIS verileri elde edilmiş ve başlangıç verileri ile kıyaslanarak elektrotların katalitik performanslarının elektroliz ile değişimi değerlendirilmiştir.

Elektroliz sonrasında, elektrotların yüzey analizleri yukarıda verilen teknikler ile ayrıca incelenerek fiziksel kararlılıkları da incelenmiştir.

3.8. Elektrotların Metanol Elektrooksidasyonuna Elektrokatalitik Etkilerinin İncelenmesi

Geliştirilen elektrotların doğrudan metanollü yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir. CHI 660D ve CHI 6096E Potansiyostat-Galvanostat cihazları kullanılarak;

- Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların doğrudan metanollü yakıt pillerinde metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri 0,5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH çözeltisinde,
- Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd doğrudan metanollü yakıt pillerinde metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri ise 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH içerisinde,

298 K’de aşağıda verilen teknikler kullanılarak incelenmiştir.

Dönüşümlü Voltametri: CV ölçümleri üç elektrot tekniği kullanılarak hidrojen ve oksijen oluşum potansiyelleri aralığında değişik tarama hızlarında (25-300 mV dec⁻¹) elde edilmiştir. Elde edilecek verilerden metanol elektrooksidasyonuna karşılık gelen bazı kinetik parametreler belirlenmiş ve elektrotların yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilirlikleri değerlendirilmiştir.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri: CV ölçümlerinden belirlenen ve metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen uygun potansiyelde EIS ölçümleri alınmış ve bu reaksiyonun kinetiği hakkında bilgi edinilmiştir (Pik potansiyelinin net olarak gözlenemeyen durumlarda da metanol elektrooksidasyonun gerçekleştiği uygun bir potansiyelde ölçümler alınmıştır).

Ara Ürünlerin Zehirlenme Etkileri ve Elektrotların Zamanla Kararlılıkları: Elektrotların ara ürünlere karşı zehirlenme potansiyelleri ve kararlılıkları kronoamperometri (CA) tekniği ile incelenmiştir. Bunun için metanol oksidasyonunun gerçekleştiği pik potansiyeli (pik potansiyelinin net olarak gözlenemediği durumda

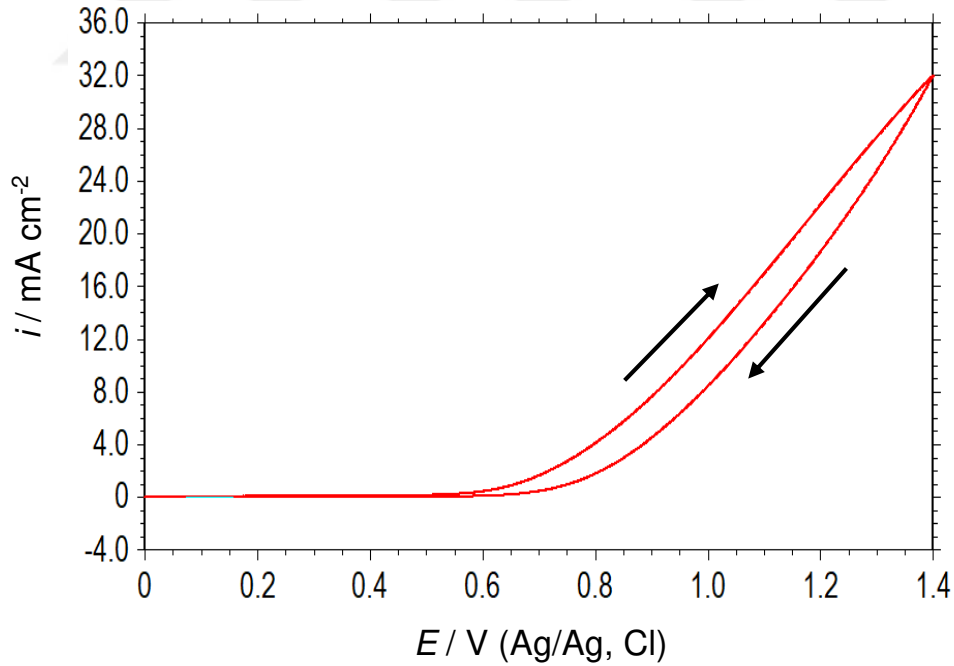
metanol elektrooksidasyonun gerçekleştiği uygun bir potansiyelde) sisteme uygulanarak pik akımının zamanla değişimi takip edilmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Platin Üzerinde Polirodanin Sentezi, Paladyum ile Modifiye Edilmesi ve Karakterizasyonu

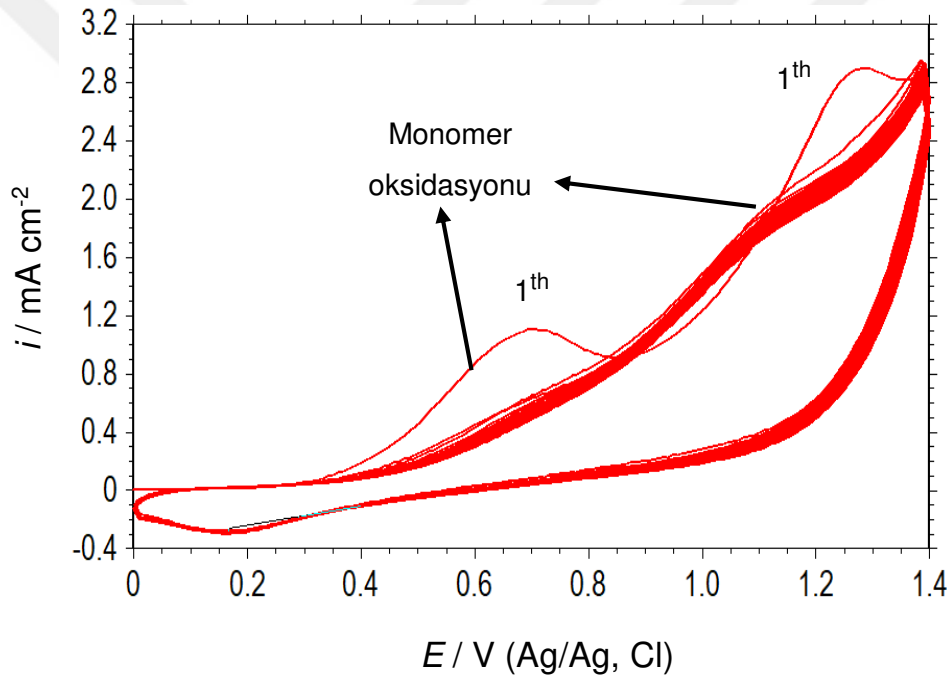
Pt elektrotun monomer (Rd) içermeyen 0,3 M AO çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (CV) Şekil 4.1'de verilmiştir (Kardaş ve Solmaz, 2007). Elde edilen eğri incelendiğinde; 0,0 V'tan itibaren potansiyelin anodik yönde arttırılması ile ileri yönlü taramada, 0,00 - 0,60 V potansiyel aralığında akım yoğunluğunda belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. 0,60 V'tan itibaren potansiyelin daha da arttırılması ile akım yoğunluğunda da belirgin ve potansiyel ile neredeyse orantılı bir şekilde artış gözlenmiştir. Akım yoğunluğundaki bu artış, anot yüzeyinde oksijen gazı çıkışından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, çalışılan potansiyel aralığında herhangi belirgin bir pik gözlenmemiştir.



Şekil 4.1. Pt elektrotun 0,3 M AO içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v : 100 mV s⁻¹) (Kardaş ve Solmaz, 2007)

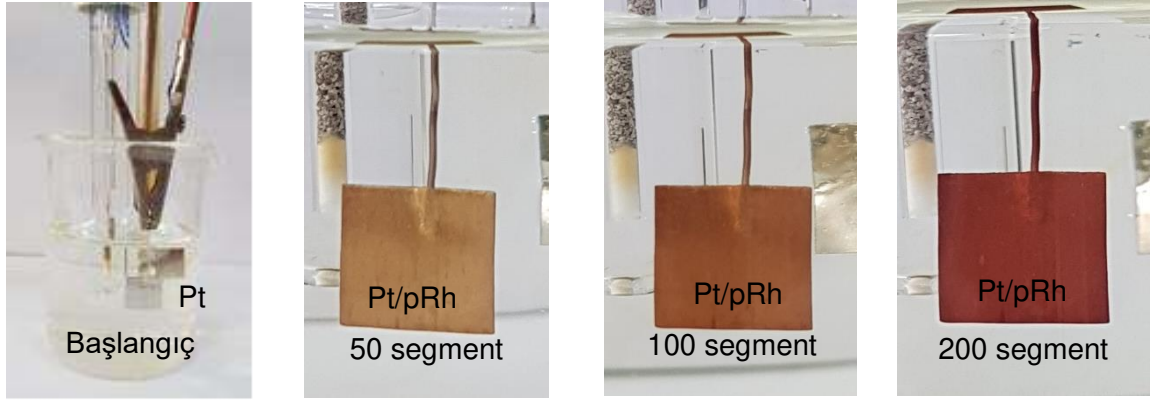
0,3 M AO içersine 10 mM Rd eklenmesi ile Pt elektrotun elektrokimyasal davranışı da önemli bir şekilde değişmiştir (Şekil 4.2) (Kardaş ve Solmaz, 2007). Şekil 4.2'den de açık

bir şekilde görülebileceği gibi ileri yönlü ilk tarama esnasında biri 0.70 V ve diğeri 1.28 V'ta monomer (Rd) yükseltgenmesine karşılık gelen iki adet yükseltgenme piki gözlenmiştir. Geri yönlü taramada ise 0.17 V'ta nispeten daha zayıf bir indirgenme piki oluşmuştur. Bu pik ise ileri yönlü anodik tarama esnasında oluşan platin oksitlerin indirgenmesine karşılık gelmektedir. İkinci döngüden itibaren ise, monomer oksidasyonunu, metal veya oksit elektrot üzerinde polimer film oluşumu takip etmiştir. 2. döngüden itibaren, döngü sayısının artırılması Pt elektrotun elektrokimyasal davranışında bir değişikliğe neden olmamıştır. Monomer içermeyen ortamda elde edilen veriler ile kıyaslandığında pik akımlarındaki azalma Pt yüzeyinde elektriksel iletkenliği daha düşük iletken bir polimer olan pRd oluşumu ve bu filmin kalınlaşması ile açıklanabilir.



Şekil 4.2. Pt elektrotun 0,3 M AO + 10 mM rodanin içeren ortamda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (döngü sayısı: 50, v : 100 mV s⁻¹ (Kardaş ve Solmaz, 2007))

Döngü sayısının artırılması ile Pt yüzeyinde sarı renkten mor renge değişen bir film oluşmuştur. 50 segment (25 döngü), 100 segment (50 döngü) ve 200 segment (100 döngü) sonunda elektrot yüzeyinin resimleri ölçüm devam ederken çekilmiş ve Şekil 4.3'te verilmiştir. Yüzey resimlerinden de görülebileceği gibi iletken filmin görüntüsü, kalınlığı ve kalitesi döngü sayısına bağlıdır. 200 döngü sonunda elde edilen filmin son derece güzel görünümlü ve homojen olduğu görülmektedir. Döngü sayısının daha da artması ile filmin rengi koyulaşmakta ve 3000 segment sonunda siyahlaşmaktadır (Şekil 4.4).



Tarama hızı – filmin kalınlığı

Şekil 4.3. Pt yüzeyinin pRd kaplanmadan önce ve 0,3 M AO + 10m mM Rd içeren çözeltide 50, 100 ve 200 segment sonunda pRh kaplanmış yüzeyinin sentez ortamındaki resimleri



Pt/pRd – 200 Segment



Pt/pRd – 200 Segment



Pt/pRd – 200 Segment



Pt/pRd – 3000 Segment



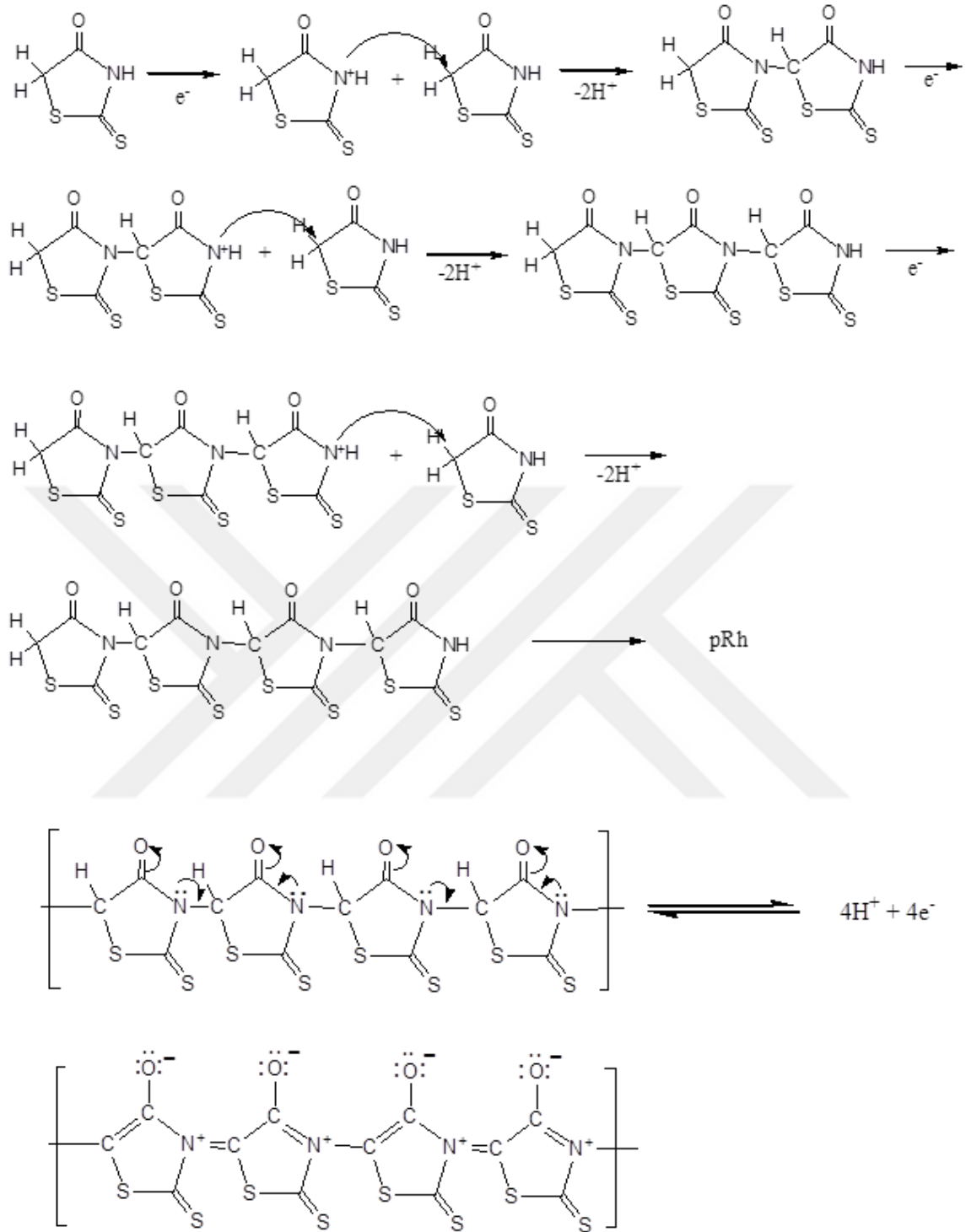
3000 Segment Sonunda
Sentez Çözeltisi

Şekil 4.4. 200 ve 3000 segment sonunda Pt yüzeyinde sentezlenen pRd filmin kurutulduktan sonra farklı açılardan çekilmiş yüzey resimleri, 3000 segment sonunda sentez çözeltisinin görüntüsü

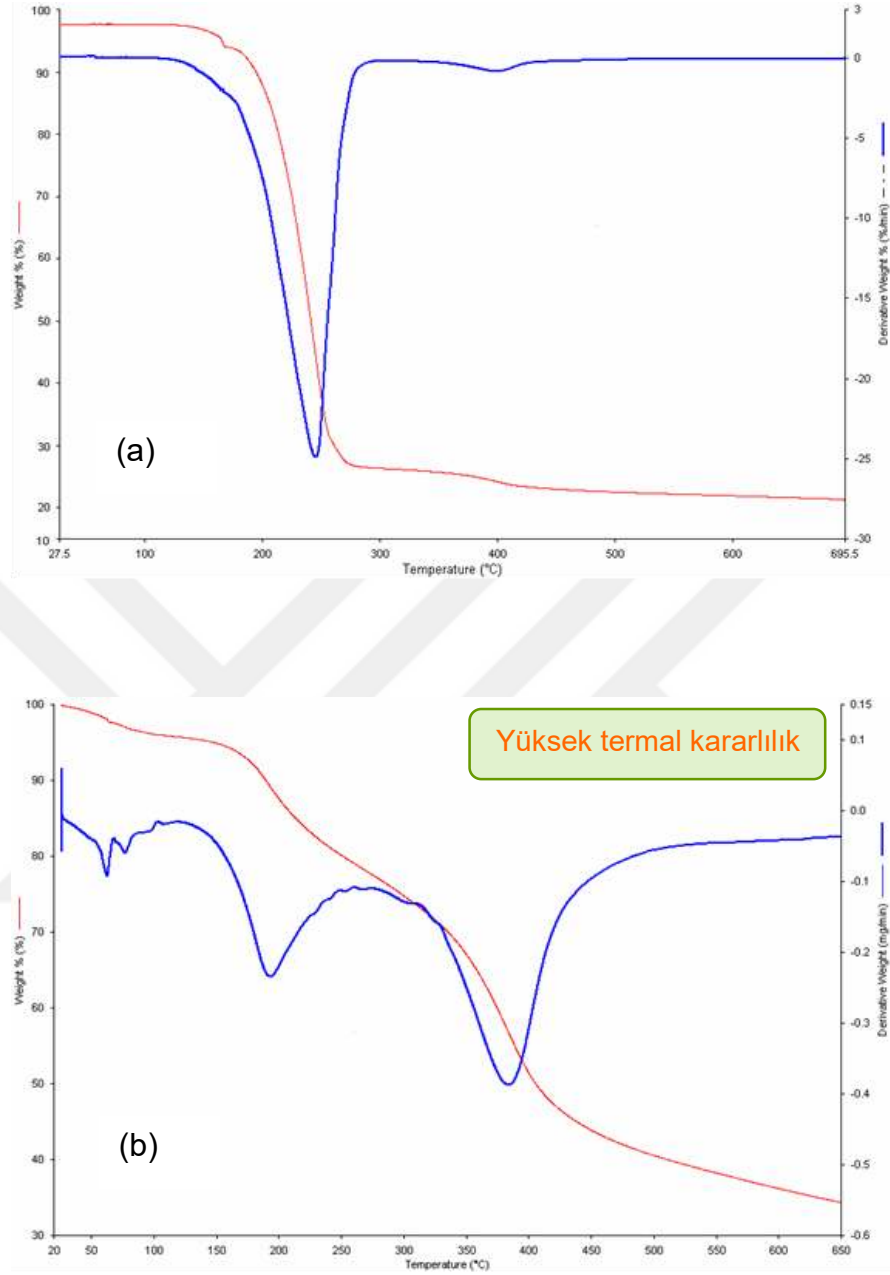
200 ve 3000 segment sonunda Pt yüzeyinde sentezlenen pRd filmin kurutulduktan sonra farklı açılardan çekilmiş yüzey resimleri ile 3000 segment sonunda sentez çözeltisinin görüntüsü Şekil 4.4'te verilmiştir. 200 segment sonunda hazırlanan film kurutulduğunda farklı açılardan renginin de farklı olduğu ve filmin dekoratif açıdan son derece güzel olduğu görülmektedir. Dolayısı ile pRd dekoratif amaçlı yaygın bir şekilde kullanılabilir. Segments sayısının dolayısı ile film kalınlığının artması ile filmin rengi son derece koyulaşmakta ve siyah bir renk almaktadır. Çözelti rengi ile sentez öncesi ile kıyaslandığında sararmıştır. Sarı renk, sentez esnasında yüzeye tutunamamış düşük molekül ağırlıklı polimerler ile oligomerlerin AO içerisinde çözülmesinden kaynaklanmaktadır.

pRd filminin spektroskopik analizleri sonucu polimerleşme mekanizması ile polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş yapıları Şekil 4.5'te verilmiştir (Kardaş ve Solmaz, 2007). Polimerin konjuge yapısından da görülebileceği gibi pRd iletken bir yapıdadır. Aynı çalışmada polimerin iletkenliği $3.53 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir (Kardaş ve Solmaz, 2007).

Pratik uygulamalarda yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi için malzemelerin termal dayanıklılıklarının yüksek olması istenir. Organik moleküllerin çoğu yüksek sıcaklıklarda bozulmaktadır. Kardaş ve Solmaz (2007), Pt yüzeyinde sentezlenmiş pRd'yi mekanik olarak sökmüş ve termal davranışını incelemiştir. Elde ettikleri bulgular Şekil 4.6'da verilmiştir. Söz konusu çalışmada Rd ve pRd'nin termal davranışları detaylı bir şekilde açıklanmış olup burada elektroliz ve yakıt pili gibi önemli iki teknolojik sistemde uygulanacağından özetlenmiştir. Elde edilen bulgulardan da görülebileceği gibi Rd'nin polimerleştirilmesi termal kararlılığını da önemli ölçüde arttırmaktadır. Rd molekülü 246°C 'de parçalanırken, pRd'nin termal bozunması oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. 20°C ile 100°C arasında nem kaybını takiben pRd'nin yaklaşık %16'sı 150 ile 300°C arasında gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık aralığındaki ikinci kütle kaybı dopantların kaybı, monomer ve düşük molekül ağırlıklı polimer/oligomerler ile polimer ana zincirinin bozunmaya başlamasına karşılık gelmektedir. 300°C ile 550°C sıcaklık aralığında ise ana polimer zincirinin termal bozunması gerçekleşmektedir. 650°C 'de ağırlık kaybı yaklaşık %65'e ulaşmıştır. Bu sonuçlar, pRd'nin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir (Kardaş ve Solmaz, 2007).

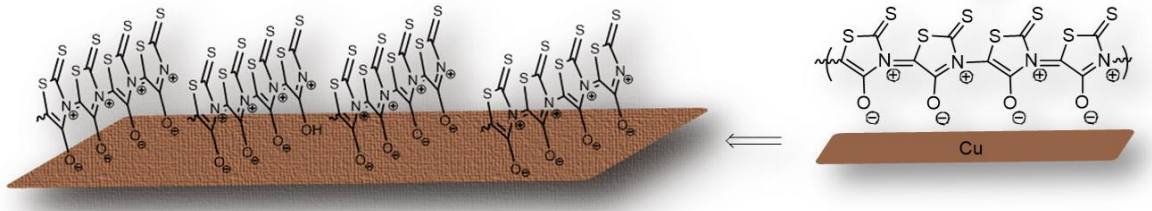


Şekil 4.5. pRh'nin polimerizasyon mekanizması ve polimer yapısı (Kardaş ve Solmaz, 2007)



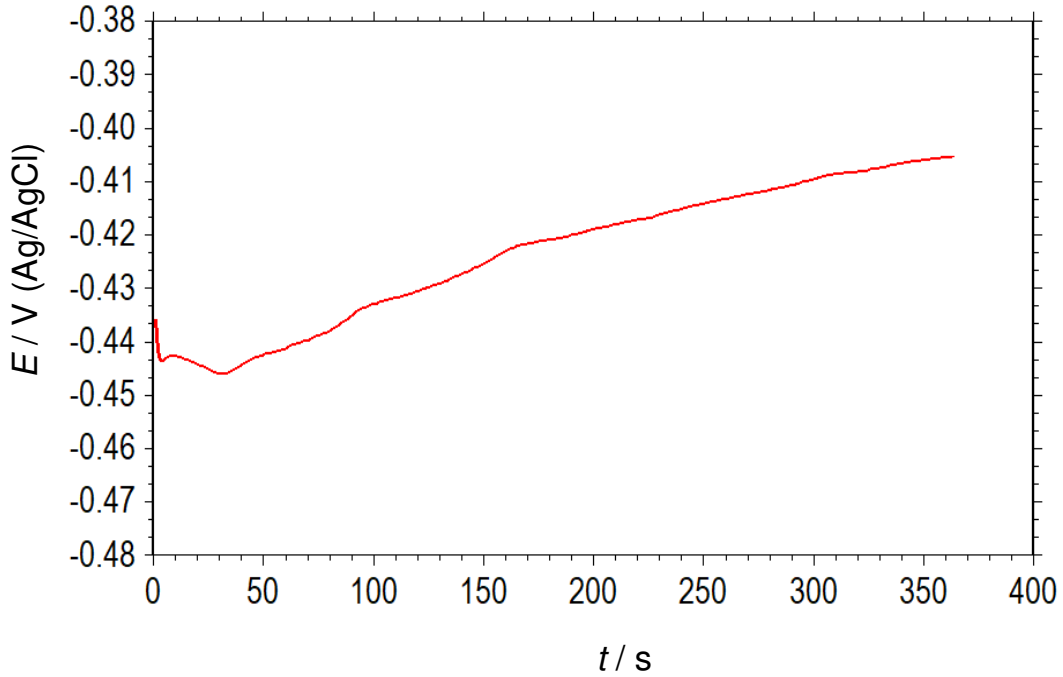
Şekil 4.6. Rd (a) ve pRd'nin (b) termal davranışları (DTA ve TGA eğrileri) (Kardaş ve Solmaz, 2007)

pRd filminin metal yüzeyine tutunma mekanizması literatürde daha önce Rd moleküllerinin tutunma mekanizmasına benzer şekilde olduğu önerilmiş ve Şekil 4.7'de verilmiştir (Solmaz, 2018).



Şekil 4.7. pRd'nin bakır yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasının şematik olarak gösterimi (Solmaz, 2018)

pRd filminin elektrokatalitik performansını daha da arttırmak için yüzeyi elektrokimyasal olarak 1 mg cm^{-2} Pd ile modifiye edilmiştir. Pt/pRd elektrotun Pd çöktürme esnasında $0,1 \text{ M HCl} + 5 \text{ mM PdCl}_2$ çözeltisinde -10 mA cm^{-2} katodik akım yoğunluğunda elde edilen kronopotansiyometrik eğrisi Şekil 4.8'de verilmiştir. Elde edilen eğri incelendiğinde, pRd yüzeyinde ilk Pd çekirdeklenmesi ve kristallerinin oluşumundan sonra indirgenmesi daha kolay olmaktadır. Geniş yüzey alanına sahip polimer filmin yüzeyine, polimer yapısındaki N ve S gibi aktif merkezlerin de yardımı ile Pd çöktürülmesinin kolaylaştığı söylenebilir. Pd'nin indirgenme reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



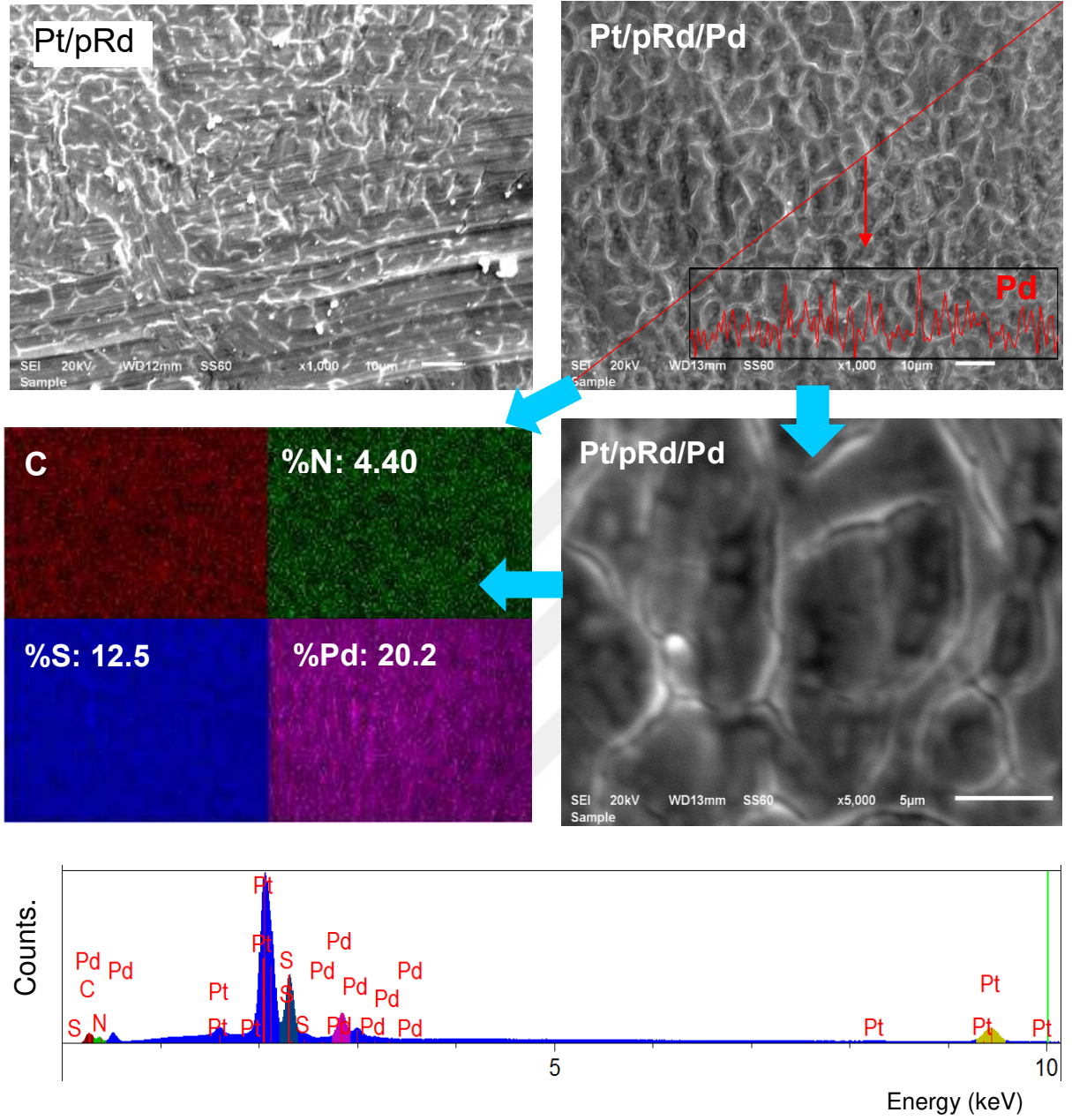
Şekil 4.8. Pt/pRd elektrotun Pd çöktürme esnasında $0,1 \text{ M HCl} + 5 \text{ mM PdCl}_2$ çözeltisinde -10 mA cm^{-2} katodik akım yoğunluğunda elde edilen kronopotansiyometrik eğrisi

200 segment sonunda Pt yüzeyinde hazırlanmış Pt/pRd ve Pd modifiye edilmiş Pt/pRd/Pd yüzeylerin resimleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Yüzey resimlerinden de görülebileceği gibi Pd metali pRd yüzeyine hemen hemen homojen bir şekilde çöktürülmüştür. Elektrokataliz bir yüzey işlemi olduğundan metalin yüzeyine tamamına homojen dağılması önemli bir avantaj sağlayacaktır.



Şekil 4.9. 200 segment sonunda Pt yüzeyinde hazırlanmış Pt/pRd ve Pd modifiye edilmiş Pt/pRd/Pd yüzeylerin resimleri

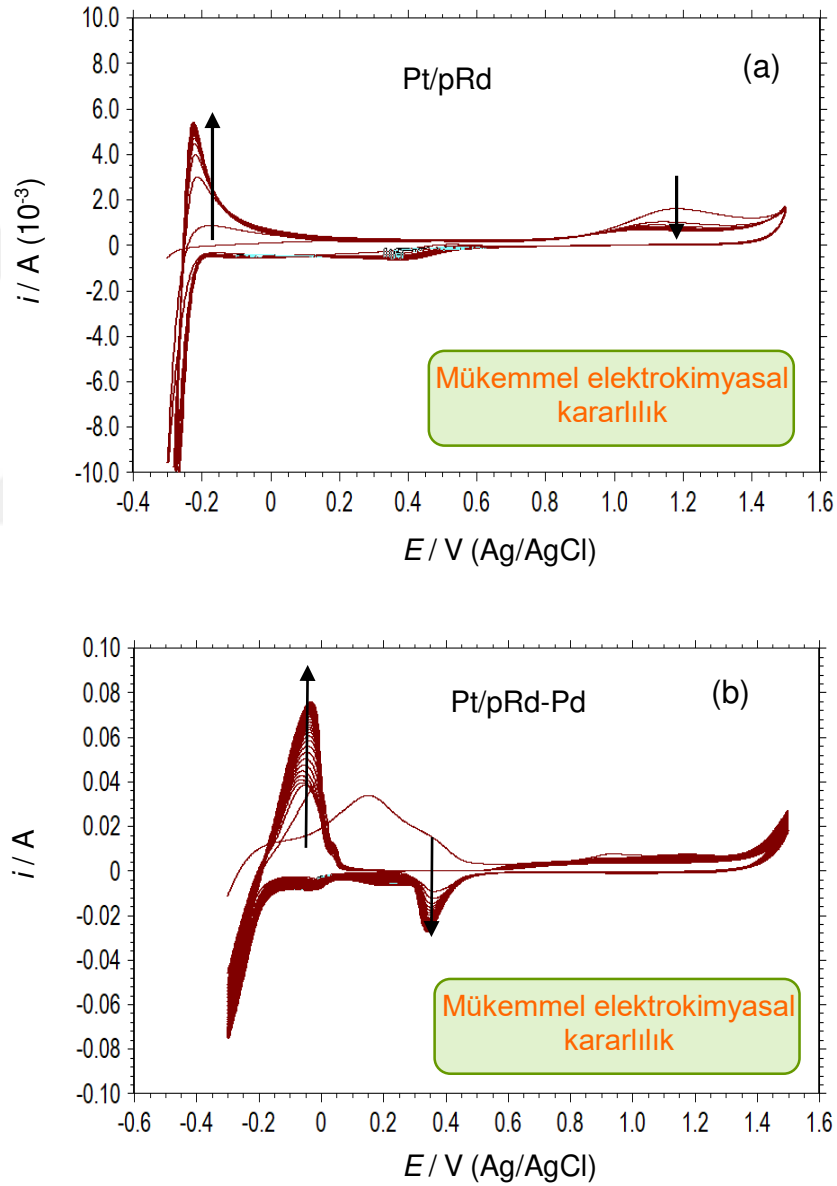
Pt/pRd Pt yüzeyinin değişik büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntüleri, pRd molekül yapısında bulunan C, N ve S elementlerinin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama görüntüleri) ve aynı yüzeyin EDX spektrumu Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, polimer filmi Pt yüzeyinin tamamını homojen bir şekilde kapatmıştır. Yüzey pürüzlü bir yapıda olup gerçek yüzey alanını arttırmaktadır. Yukarıda da ifade edildiği gibi elektrokataliz bir yüzey işlemi olduğundan ve reaksiyon hızı gerçek yüzey alanına oldukça bağlı olduğundan bu yapı hem elektrokimyasal hidrojen üretimi hem de metanol elektrooksidasyonu reaksiyonlarının katalizlenmesi için uygun bir yapıdır. Ayrıca, hem SEM hem de yüzey resimlerinden görüleceği gibi film metal yüzeyine oldukça sıkı bir şekilde tutunmuştur. Polimerin kimyasal bileşimindeki S ve N gibi aktif merkezler ile konjuge çift bağların bulunması ve ayrıca yüzey yapısı metal çöktürme gibi ileri yüzey işlemlerine de uygundur.



Şekil 4.11. pRd ve pRh/Pd modifiye edilmiş Pt yüzeylerinin değişik büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri, Pd metalinin yüzey boyunca değişimi; C, N, S ve Pd elementlerin yüzeydeki dağılımları (Pd-modifiye edilmiş polimer filmin yüzeydeki EDX-haritalama görüntüleri) ve Pt/pRd/Pd yüzeyinin EDX spektrumu

pRd ve pRh-Pd modifiye edilmiş Pt yüzeylerinin değişik büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri, Pd metalinin yüzeydeki dağılımı; C, N, S ve Pd elementlerin yüzeydeki dağılımları (Pd-modifiye edilmiş polimer filmin yüzeydeki EDX-haritalama görüntüleri) ve Pt/pRd/Pd yüzeyinin EDX spektrumu Şekil 4.11’de verilmiştir. Kıyaslama amacı ile Pd-modifiye edilmemiş yüzey görüntüsü de aynı şekilde verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi Pd çöktürme işlemi sonrasında yüzeydeki organik film yapısında

önemli bir değişiklik gerçekleşmemekte, özellikle büyütülmüş SEM görüntüsünde daha iyi görülebileceği gibi çok küçük çapta ve küresel yapıda Pd partikülleri polimer filmi üzerinde oldukça homojen bir şekilde dağılmıştır. Bu dağılım, EDX-haritalama görüntülerinden daha net görülebilmektedir. EDX spektrumunda C, S ve N elementlerine ilave olarak sadece Pd elementine ait pikin gözlenmesi, yüzeydeki partiküllerin Pd'ye ait olduğunu, metalin oksitlenmediğini göstermektedir.



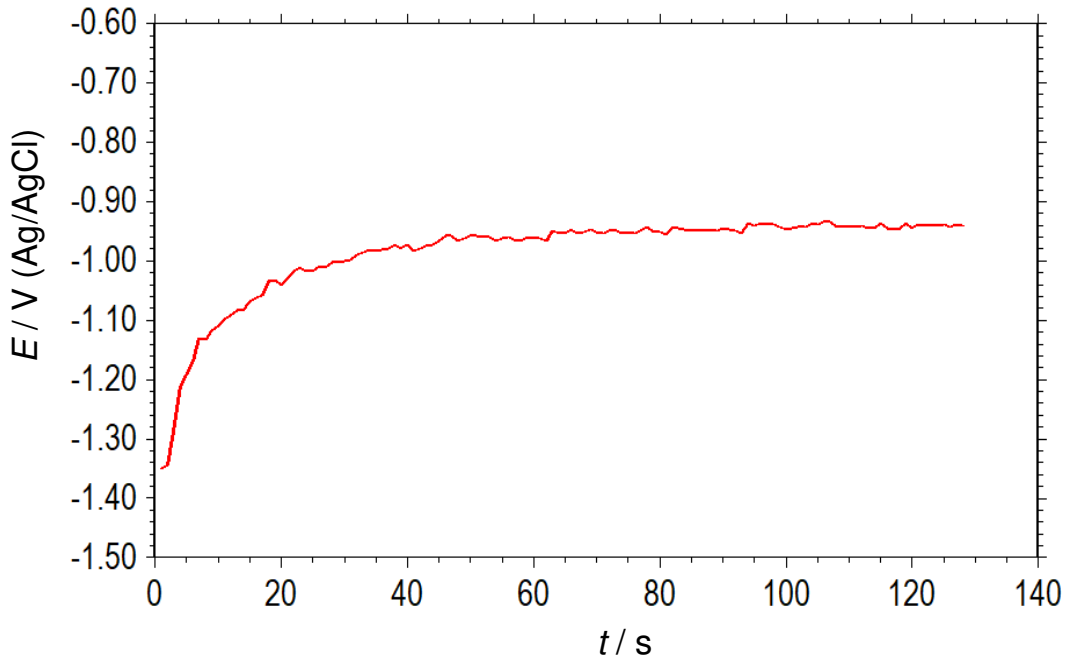
Şekil 4.12. Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları (200 segment, v : 10 mV sec⁻¹)

Elektrokataliz işlemlerinde elektrotların elektrokimyasal kararlılıkları oldukça önemlidir. Bu nedenle pRd filminin elektrokatalitik kararlılığını belirlemek için Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 10 mV sec⁻¹ tarama hızı ile 100 döngü (200 segment) alınmış, elde edilen veriler Şekil 4.12’de grafiksel olarak verilmiştir. Organik filmler ve polimerler özellikle asidik ortamlarda düşük kararlılık göstermekte ve çoğunlukla elektrokimyasal proseslerde yüzeyden atmaktadır. Şekil 4.12’de verilen CV eğrileri incelendiğinde pRd ve pRd/Pd filmlerin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elektrokimyasal olarak oldukça kararlı oldukları hidrojen adsorpsiyon kapasitelerinin tarama sayısı arttırıldıkça daha da arttığı görülmektedir. Pd-modifiye edilmiş yüzeyde akımın daha yüksek olması, Pd metali çöktürülmesinin elektrotun elektrokatalitik performansını da arttırmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısı elde bu bulgular filmlerin elektrokimyasal proseslerde kullanılabileceğini göstermektedir.

4.2. Bakır Yüzeyinde Polirodaninin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Filmlerinin Hazırlanması, Paladyum ile Modifiye Edilmesi ve Karakterizasyonu

Polimer filmler elektrokimyasal gibi bazı yöntemlerle metallerin yüzeyinde hazırlanabilmektedir. Elektrokimyasal sentezde pasif metaller üzerine (Pt, paslanmaz çelik vb.) doğrudan sentezlenebilmesine rağmen, aktif metallerin yüzeyine sentezlenebilmesi için öncesinde veya sentez sırasında yüzeylerinin pasifleştirilmesi gerekmektedir. Örneğin, bakır yüzeyine elektrokimyasal yöntemle polimer sentezi genellikle amonyum oksalat, oksalik asit gibi bakır ile çözünürlüğü düşük tuzlar oluşturan oksalat iyonlarını içeren tuzlar elektrolit olarak kullanılmaktadır (Altunbaş vd, 2010). Bu yöntemde, organik film altında pasif, iletkenliği düşük bir tuz oluşmaktadır. Ayrıca film kalınlığı da yüksektir. Bu çalışmada bakır yüzeyine polimer sentezi için literatürde ilk defa yeni bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde, öncelikle pasif bir metal olan Pt yüzeyinde pRd sentezlenmiş sonrasında mekanik olarak söküldükten sonra uygun bir çözücüde çözülmüştür. Daha önce optimizasyon çalışmaları en uygun çözücünün etanol olduğunu göstermiştir (Solmaz vd, 2018). Bakır metali belirli süre oksijensiz ortamda bu çözelti ile temas ettirildiğinde pRd molekülleri kendiliğinden, kimyasal olarak ve tek tabaka şeklinde çok ince bir film oluşturmuştur. Yöntemin en önemli avantajları, filmin fiziksel tutunma hariç tek tabakalı olması, homojen ve yüzeye sıkı bir şekilde tutulması, filmin altında iletkenliği düşük oksit veya metal bileşikler olmamasıdır. Dolayısı ile filmler elektrokataliz başta olmak üzere birçok alanda kullanılabilecektir.

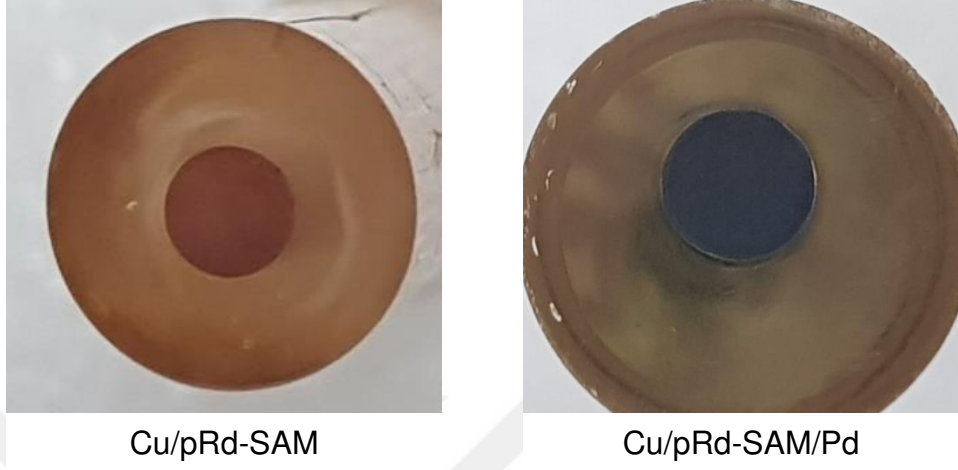
Cu/pRd-SAM elektrotun Pd çöktürme esnasında 0,1 M HCl + 5 mM PdCl₂ çözeltisinde -10 mA cm⁻² katodik akım yoğunluğunda elde edilen kronopotansiyometrik eğrisi Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.13'ten de görülebileceği gibi, pRd-SAM yüzeyinde Pd oluşumu ile birlikte aşırı gerilim de düşmeye başlamıştır. Aşırı gerilimin düşmesi aynı miktardaki metalin indirgenmesi için daha düşük bir enerji gerektiğini göstermektedir. Dolayısı organik film üzerinde ilk Pd çekirdeklenmesi ve kristallerin oluşması ile birlikte Pd oluşumu daha da kolaylaşmaktadır. Yaklaşık 40 s'den itibaren hemen hemen sabit bir hızla indirgenme gerçekleşmiştir. Bir önceki bölümde de açıklandığı gibi pRd molekül yapısında bulunan N, S elementleri ile konjuge çift bağlar polimerin indirgenen Pd ile kimyasal bağ oluşturmasını sağlamaktadır. Geniş yüzey alanı Pd'nin çöktürülmesine yardımcı olmaktadır.



Şekil 4.13. Cu/pRd-SAM elektrotun Pd çöktürme esnasında 0,1 M HCl + 5 mM PdCl₂ çözeltisinde -10 mA cm⁻² katodik akım yoğunluğunda elde edilen kronopotansiyometrik eğrisi

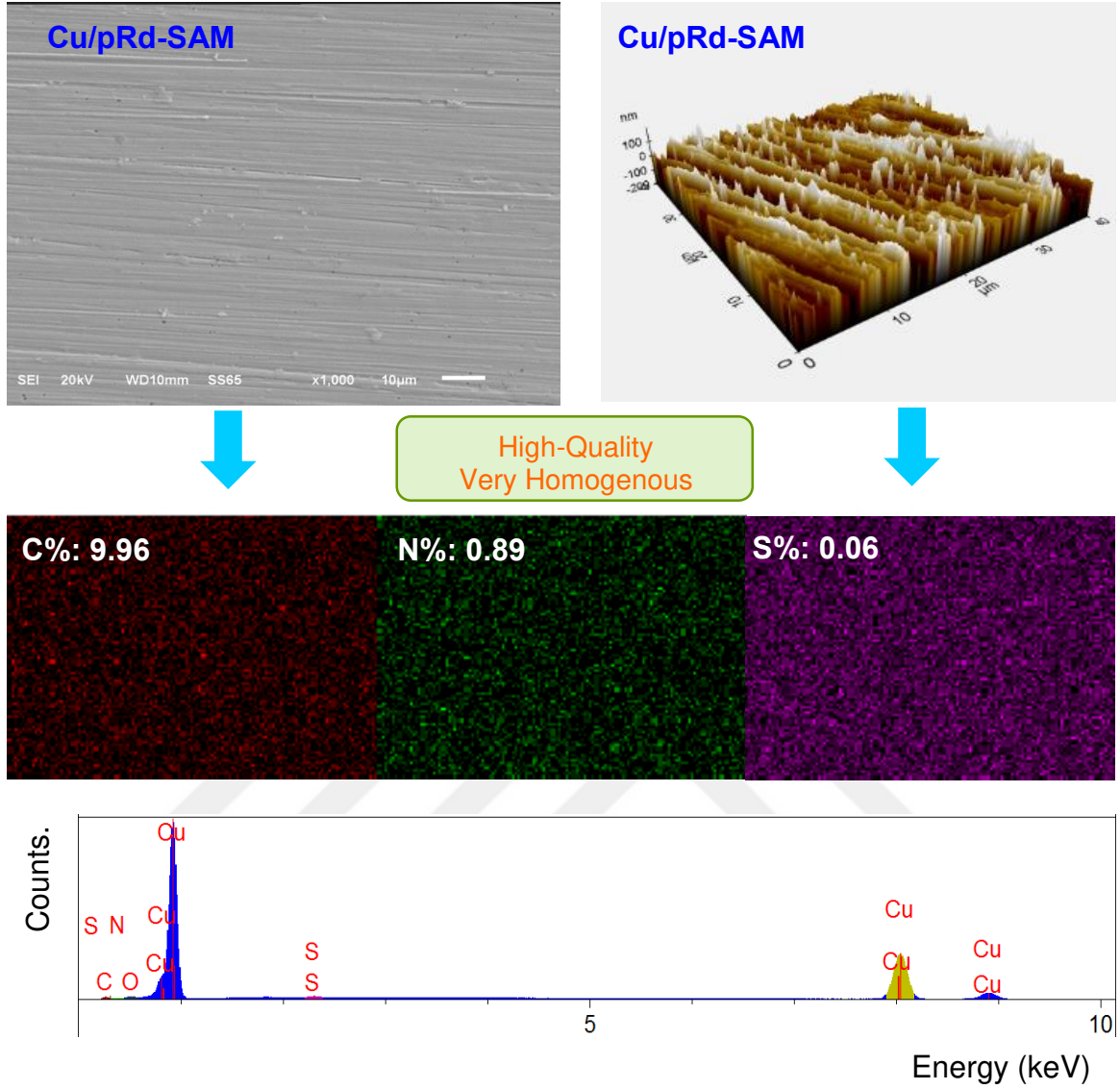
Cu/pRd-SAM ve Pd-modifiye edilmiş Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların yüzey resimleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Resimlerden de görülebileceği gibi Pd metal pRd-SAM yüzeyinde homojen bir şekilde dağılmış ve yüzeye son derece sıkı bir şekilde tutunmuştur. Genel metal çöktürme teknikleri ile kıyaslandığında daha homojen ve tek düze filmin oluşumu pRd-SAM filminin metal çöktürmede pozitif bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

Metalin yüzeye tutunması fiziksel olarak test edilmiş ve oldukça sıkı bir şekilde tutunduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.14. Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların yüzey resimleri

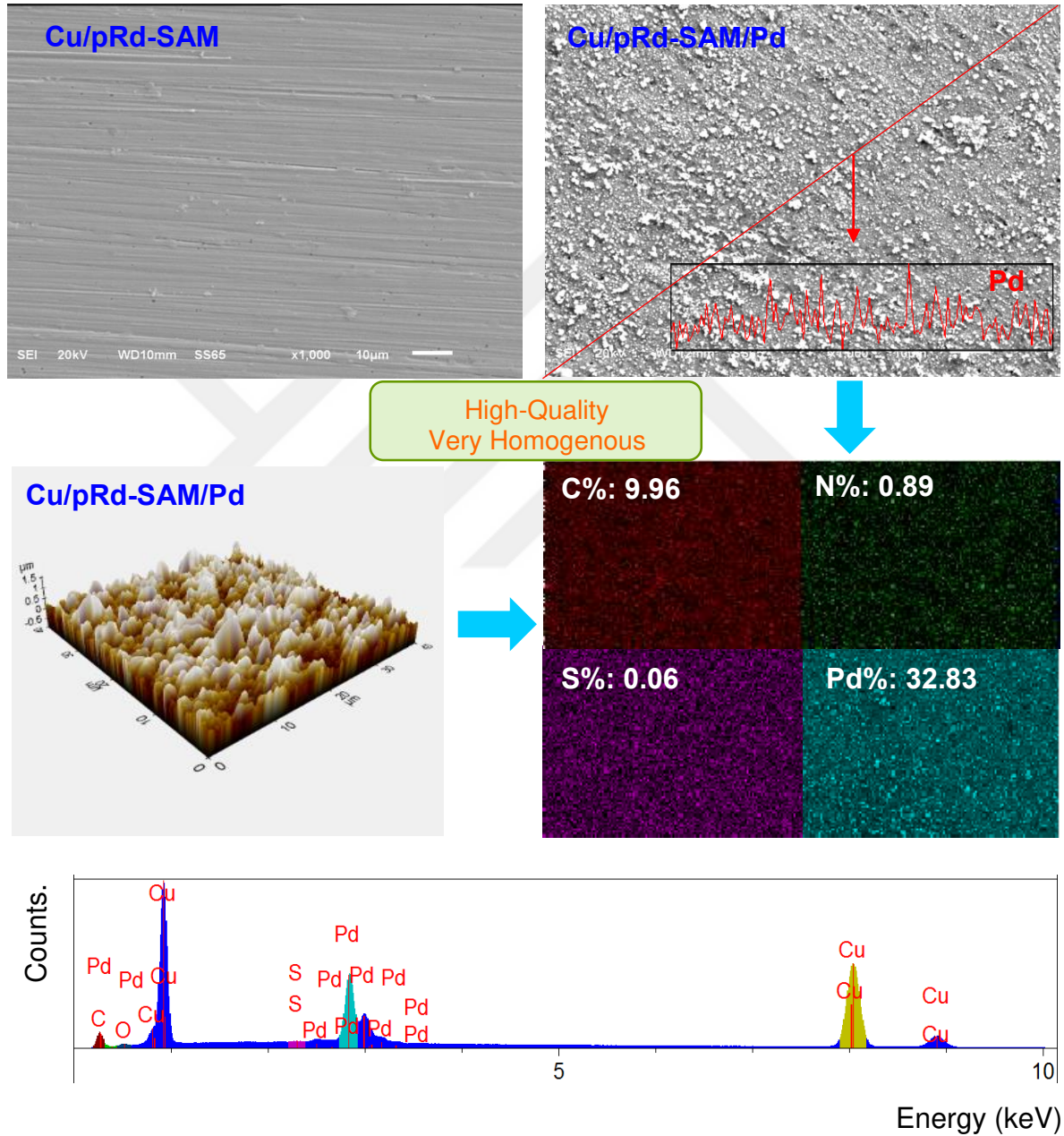
pRd-SAM modifiye edilmiş Cu yüzeyinin SEM ve AFM görüntüleri, polimer yapısında bulunan bazı elementlerin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama görüntüleri) ve Cu/pRd-SAM yüzeyinin EDX spektrumu Şekil 4.15'te verilmiştir. SEM görüntülerinden pRd-SAM filminin Cu yüzeyinde son derece kaliteli ve sıkı bir şekilde oluştuğu görülmektedir. AFM görüntülerinden de görülebileceği gibi filmin gözenekli bir yapıda olması elektrokataliz işlemleri için önemli bir avantaj sağlayacaktır. pRd-SAM-modifiye edilmiş yüzeyin AFM ölçümlerinden hesaplanan ortalama pürüzlük faktörü 31.6'dır. EDX spektrumunda polimer yapısında bulunan elementlerin varlığı yüzeydeki filmin varlığını göstermiştir. EDX-haritalama görüntüleri C, N ve S elementlerinin dolayısı ile pRd-SAM filminin metal yüzeyinde homojen dağıldığını göstermektedir. EDX spektrumunda O varlığı filmin gözeneklerinde veya tam olarak kaplanmamış yüzeyde bakır oksit oluşumundan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.15. pRd-SAM modifiye edilmiş Cu yüzeyinin SEM ve AFM görüntüleri, polimer yapısında bulunan bazı elementlerin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama görüntüleri) ve Cu/pRd-SAM yüzeyinin EDX spektrumu

Pd çöktürülmüş SAM filminin analiz sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. Kıyaslama amacı ile Pd çöktürülmemiş yüzeyin SEM görüntüsü aynı şekilde verilmiştir. pRd-SAM yüzeyi ile kıyaslandığında Pd metalinin filmin tamamında partikül şeklinde dağıldığı görülmektedir. Yine yüzey gözenekliliği Pd-modifiye işlemi sonrasında daha da artmıştır. pRd-SAM-modifiye edilmiş yüzeyin ortalama pürüzlük faktörü 31.6 olup Pd çöktürülmüş yüzeyde bu değer yaklaşık 7 kat artarak 215'e çıkmıştır. Artan gerçek yüzey alanı elektrokatalitik işlemlerde de olumlu katkı yapmaktadır. EDX-haritalama görüntüsü filmin yüzeydeki dağılımının son derece homojen olduğunu göstermiştir. EDX spektrumunda O

elementinin de gözlenmesi filmin gözeneklerinde veya tam olarak kaplanmamış yüzeyde bakır oksit oluşumundan veya Pd metalinin kısmen oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle elektrokataliz uygulamalarında, ölçümlerden önce katodik bir akım uygulanarak hem yüzey temizlenmiş hem de olası bu oksitler indirgenmiştir.



Şekil 4.16. pRd-SAM modifiye edilmiş Cu yüzeyinin SEM görüntüsü, Pd çöktürülmüş pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu yüzeyinin SEM ve AFM görüntüleri, polimer yapısında bulunan bazı elementlerin yüzeydeki dağılımları (EDX-haritalama görüntüleri) ve Cu/pRd-SAM/Pd yüzeyinin EDX spektrumu

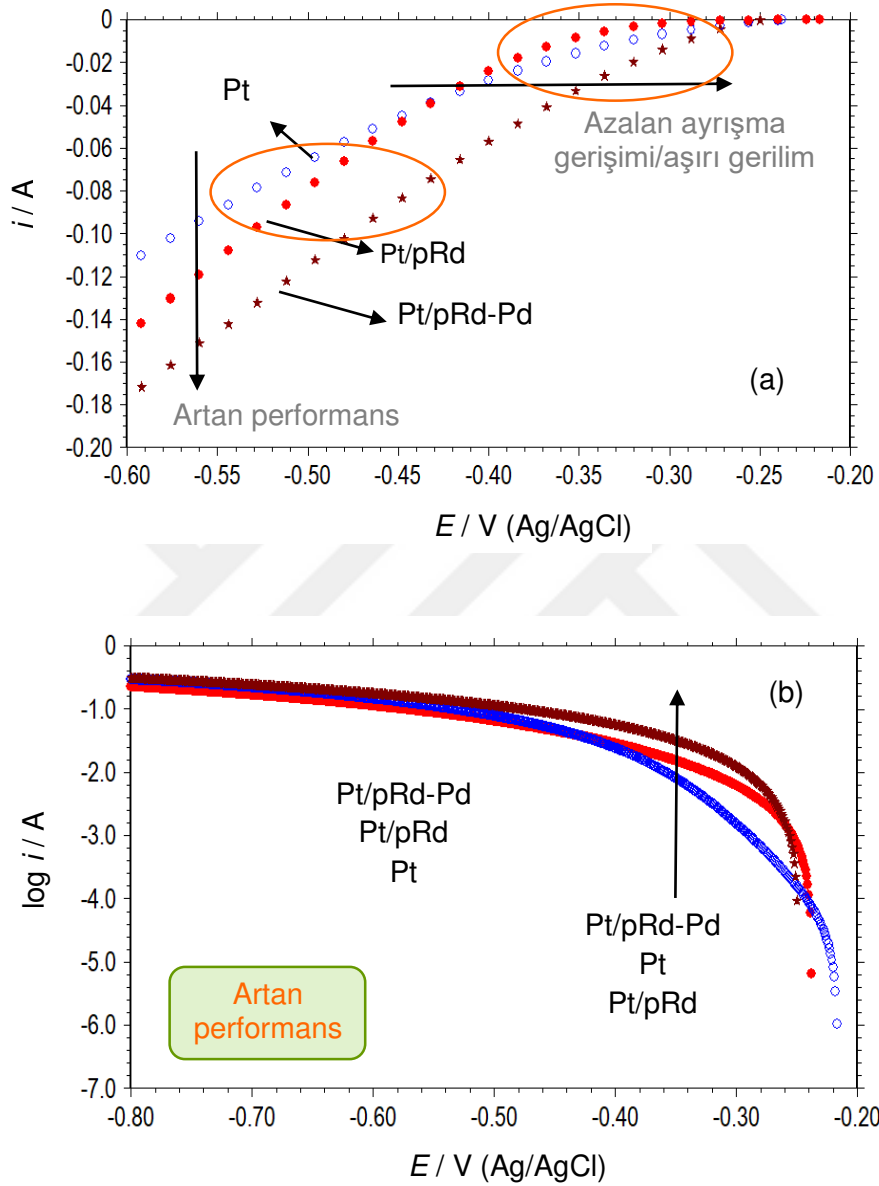
4.3. Paladyum-Modifiye Edilmiş Polirodanin Kaplı Platin Elektrotun Asidik Ortamda Elektroliz Uygulamaları

Polimer veya organik film kaplı elektrotlar, reaksiyon esnasında oluşan aşırı gaz çıkışı veya katalitik etkilerinin düşük olmaları nedeni ile elektroliz gibi sistemlerde çoğunlukla kullanılamamaktadır. Çalışmanın bu bölümünde Pt yüzeyine sentezlenmiş pRd'nin elektroliz sisteminde katot olarak kullanılabilirliği ve katalitik performansı incelenmiştir. Ayrıca, polimerin katalitik performansını daha da geliştirmek için çalışmanın ikinci aşamasına yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülerek aynı amaçla kullanılmıştır. Hazırlanan elektrotların elektroliz sisteminde katot performansları ve hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri elektrokimyasal yöntemlerle 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 298 K'de incelenmiştir.

Şekil 4.17a ve b'de Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların akım-potansiyel ($E-i$) ve yarı logaritmik akım-potansiyel ($E - \log i$) eğrileri verilmiştir. Ayrışma gerilimi (E_{ag}), hidrojen gazının oluştuğu -0,50 V ($i_{0,50}$) ve -0,60 V ($i_{0,60}$) sabit potansiyeldeki akım yoğunlukları gibi hidrojen gazı oluşumu reaksiyonuna karşılık gelen bazı elektrokimyasal parametreler bu eğrilerden hesaplanmış ve Tablo 4.1'de verilmiştir.

Şekil 4.17a'dan görülebileceği gibi, kaplanmamış Pt elektrotta potansiyel açık devre potansiyelinden (E_{ocp}) daha katodik potansiyellere doğru tarandığında yaklaşık -0.25 V'ta kadar önemli bir akım yoğunluğu değişimi gözlenmemiştir. -0.25 V'tan itibaren akım yoğunluğunda küçük bir artış gözlenmiştir. Bu akım artışı artık akım olarak değerlendirilmektedir. Potansiyelin daha da arttırılması ile akım yoğunluğunda da önemli bir artış olmaktadır. Genel olarak elde edilen eğri biri düşük diğeri de yüksek potansiyellerde olmak üzere 2 doğrusal kısımdan oluşmaktadır. Eğrinin iki doğrusal kısmının ekstrapolasyonu sonucu kesim noktası ayrışma gerilimini (E_{ag}) vermektedir. Kaplanmamış Pt için bu değer -0,356 V'tur. Bu potansiyelden sonra, hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun başlaması nedeniyle potansiyel arttıkça akım yoğunluğu doğrusal olarak artmaktadır. Bu potansiyel aynı zamanda sürekli bir indirgenme/yükseltgenme reaksiyonunun başladığı potansiyel olarak ta tanımlanabilir. Elektrot yüzeyine ince bir pRd filmi kaplanması ile elektrotun davranışında da bir değişim olmuştur. Özellikle, hidrojen gazı üretiminin tam olarak gerçekleştiği bölgede eğrinin eğimi daha da artmıştır. $E-i$ eğrilerinin eğiminin artması, aynı potansiyel artışı ile daha yüksek akım yoğunluğu yani

daha fazla gaz üretilebileceğini gösterir. Dolayısı ile pRd filminin hidrojen gazı üretimini katalizlediği söylenebilir. Pt ile kıyaslandığında ayrışma geriliminde ise önemli bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 4.17. Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd-Pd elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen akım potansiyel ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri

Tablo 4.1. E -i eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

Eelektrotlar	$-E_{ag}$ (V, vs Ag/AgCl)	$i_{-0,50}$ (mA cm ⁻²)	$i_{-0,60}$ (mA cm ⁻²)
Pt	-0,356	32,95	57,35
Pt/pRd	-0,359	39,33	73,85
Pt/pRd/Pd	-0,306	57,3	88,55

pRd-SAM yüzeyine 1 mg cm⁻² Pd çöktürüldüğünde ayrışma gerilimi 50 mV azalmaktadır. Dolayısı ile Pd-modifiye edilmiş elektrotta aynı miktar hidrojen gazı üretmek için daha az enerji gerektiği söylenebilir. Bu da hidrojen gazı üretimi maliyetini azaltacaktır. Kaplanmamış Pt ile kıyaslandığında hidrojen gazı oluşumu bölgesindeki doğrusal kısmın eğiminin daha yüksek olması reaksiyonun daha kolay gerçekleştiğini, aynı potansiyel artışında akım yoğunluğunun daha fazla olacağını, dolayısı ile daha fazla hidrojen gazı üretileceğini göstermektedir. Tablo 4.1’de verilen değerler incelendiğinde, hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen aynı potansiyeldeki akım yoğunlukları kıyaslandığında, Pt yüzeyinin pRd ile kaplanmasının akım yoğunluğunu (hidrojen gazı üretimi) arttırdığı görülmektedir. Polimer filmin yüzeyinin Pd ile kaplanması elektrotun katalitik performansını daha da arttırmaktadır. Dolayısı ile pRd’nin asidik ortamda elektroliz sisteminde katot olarak kullanılması durumunda reaksiyonu katalizlediği, yüzeyinde Pd gibi değerli bir metalden çok az miktarda çöktürülmesi durumunda ise bu performansını daha da arttırdığı söylenebilir. Polimerin artan katalitik etkisi, polimer yapısındaki fonksiyonel grupların yük transferini kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. Pd çöktürüldüğünde ise gözeneklilik ve gerçek yüzey alanı dolayısı ile elektrokimyasal aktif merkezlerin sayısı artmaktadır. Aynı zamanda Pd’nin bu reaksiyon için yüksek katalitik özelliğe sahip olması katalitik performanstaki iyileşmenin sebepleri arasında gösterilebilir.

Şekil 4.17b’deki $E - \log i$ eğrileri incelendiğinde Pt/pRd eğrisinde Tafel bölgesinde doğrusal bir davranışın sergilendiği, diğer iki elektrotta ise Tafel bölgelerinin oluşmadığı görülmektedir. Bu nedenle, Tafel eğimleri, yük değişimi akım yoğunluğu, yük transfer katsayısı gibi kinetik parametreler güvenli olmayacağından hesaplanmamıştır. Pt/pRd elektrotta hidrojen gazı oluşumu bölgesinde gözlenen doğrusal değişim elektrotun Tafel

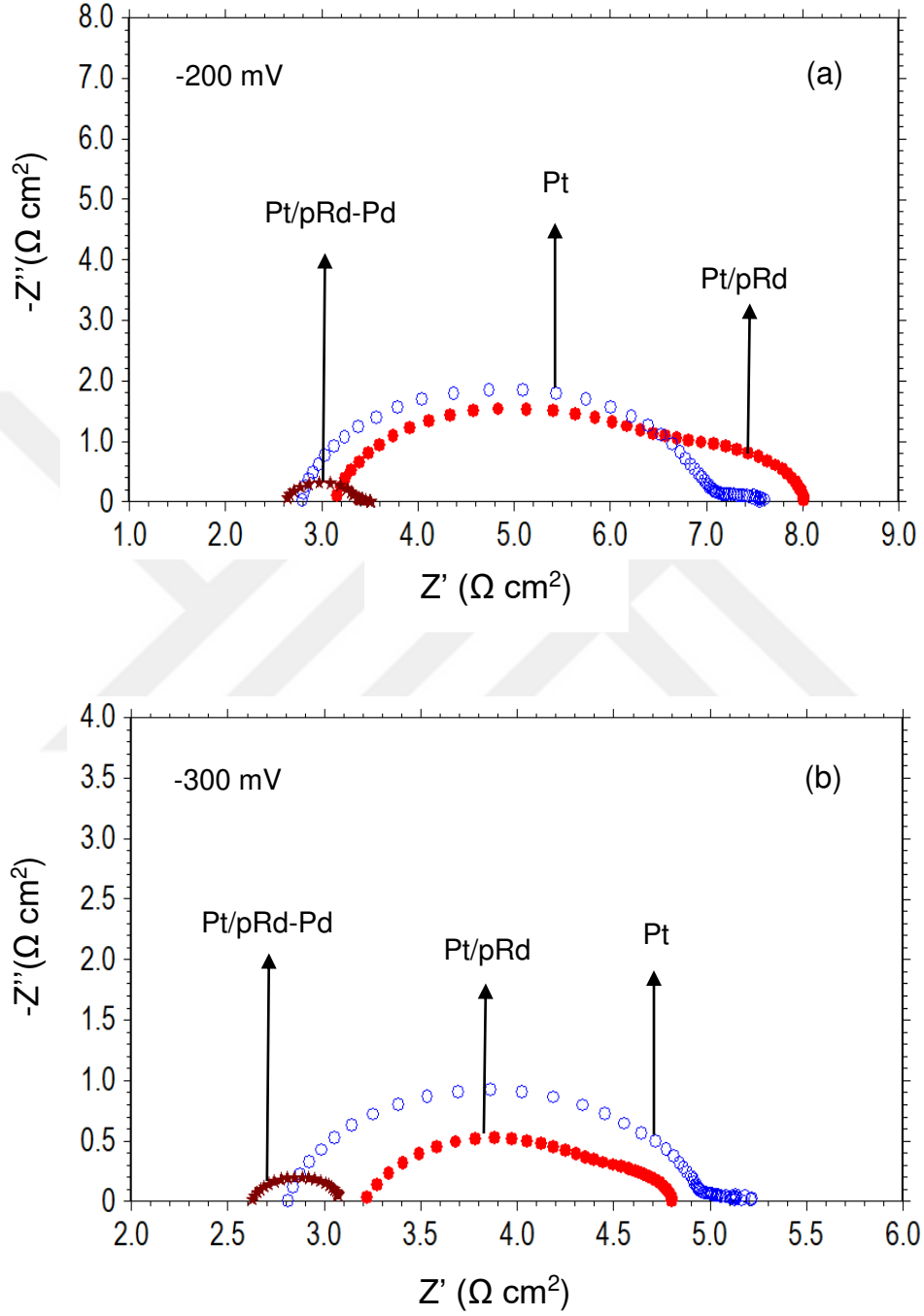
davranışı gösterdiğini ve reaksiyonun kinetik kontrollü olduğuna işaret etmektedir. Aşırı gerilimin (η) $\log i$ ile değişimi, aşağıda verilen Tafel denklemine göre bu davranışı desteklemektedir (Solmaz and Yüksel, 2019).

$$\eta = a + b \log i \quad (4.2)$$

$E - \log i$ eğrilerinde gözlenen elektrokimyasal davranış genel olarak yukarıda $E - i$ eğrileri ile aynıdır. Pt ile kıyaslandığında Pt/pRd elektrotta düşük aşırı gerilimlerde daha düşük bir performans gözlenirse de hidrojen gazının sürekli bir şekilde oluştuğu yüksek katodik aşırı gerilimlerde daha iyi bir performans göstermektedir. Yukarıda da ifade edildiği gibi bu eğride gözlenen daha düşük bir eğim reaksiyonun polimer yüzeyinde daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir.

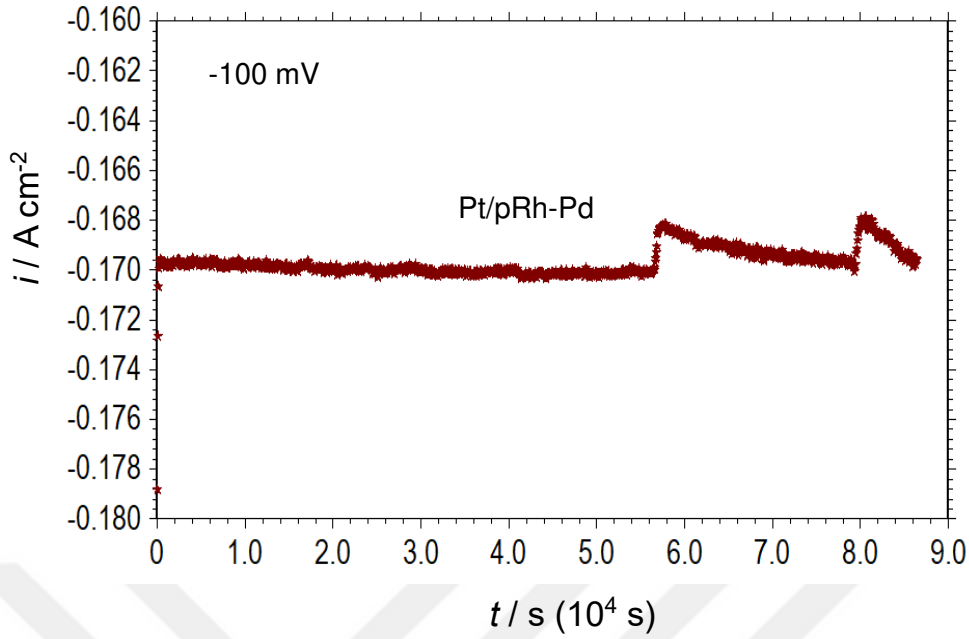
Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde hidrojen gazı reaksiyonunun gerçekleştiği -200 mV ve -300 mV katodik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.18a ve b’de verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde her iki elektrotta da çözelti direnci yüksektir. Yüksek çözelti direnci, elektrot yüzeylerinin gözenekliliği ve yüzeyde oluşan aşırı gaz oluşumunun çözeltideki iyonların metal/çözelti ara yüzeyine ulaşmalarını zorlaştırmasından kaynaklanmaktadır. İki farklı aşırı gerilimde elde edilen EIS verileri polarizasyon verilerini desteklemektedir. Daha düşük aşırı gerilimlerde Pt elektrotta reaksiyon direnci daha düşükken, yüksek aşırı gerilimlerde Pt elektrotta hidrojen oluşumuna karşılık gelen toplam direnç en yüksek çıkmaktadır. Direnç akım yoğunluğunun tersi olduğundan yüksek gerilimlerde Pt yüzeyinin pRd ile kaplanması reaksiyonu katalizlediğini göstermektedir. Pt elektrotun Nyquist eğrisinde -200 mV ve -300 mV aşırı gerilimlerde sadece bir basık yarım daire (lup) gözlenmiş olup bunun çapına karşılık gelen direnç yük transfer direnci ve difüz tabaka direncine karşılık gelmektedir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen saçılma metal/çözelti ara yüzeyindeki birikmelerden kaynaklanmaktadır. Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotlarda ise -200 mV aşırı gerilimde biri yüksek frekans bölgesinde, diğeri orta ve düşük frekans bölgesinde olmak üzere iki lup oluşmuştur. Burada bütün veriler verilmemekle birlikte Pt/pRd elektrotta EIS ölçümlerinde uygulanan aşırı gerilim arttırıldığında her iki lupun çapında da azalma meydana gelmiştir. Dolayısı ile iki lup ta hidrojen oluşum kinetiği ile ilgilidir. Pt/pRd/Pd elektrotta uygulanan

aşırı gerilim arttırıldığında benzer bir davranış gözlenmekle birlikte -300 mV aşırı gerilimde ikinci lup tamamen ortadan kalkmıştır.



Şekil 4.18. Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd-Pd elektrotların 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde -200 mV ve -300 mV katodik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri

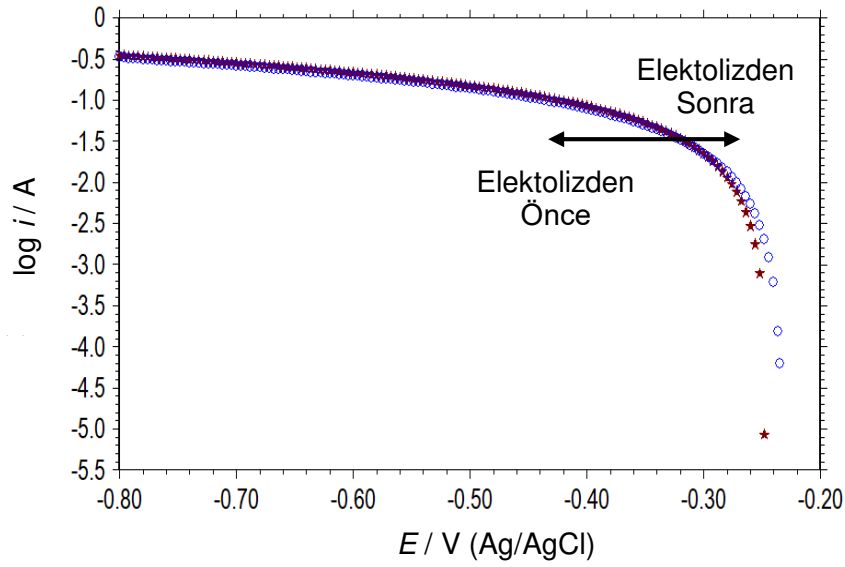
Elde edilen deneysel bulgular için çeşitli elektriksel devre elemanları önerilmiş ve ZView programı ile fit edilmiştir. Ancak, muhtemelen reaksiyonun ve gaz çıkışının çok hızlı olması nedeni ile tutarlı veriler elde edilmediğinden teorik veriler burada verilmemiştir.



Şekil 4.19. Pt/pRh/Pt elektrotun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde -100 mV aşırı gerilimlerde elde edilen kronoamperometri eğrisi

Elektroliz sisteminde kullanılan elektrotların elektrokatalitik etkilerinin zamanla değişimi pratik uygulamaları için son derece önemlidir. Bu özellik pratikte karşılaşılan en önemli sorunlardan biri olup kararlı elektrotların geliştirilmesi çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu amaçla, 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde Pt/pRh/Pt elektrotun katot olduğu elektroliz sistemine -100 mV aşırı gerilim 86400 s (1 gün) uygulanmış ve sistemden geçen akım yoğunluğu Şekil 4.19’da elektroliz süresine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen kronoamperometri eğrisi incelendiğinde Pt/pRh/Pt elektrotun zamanla son derece iyi bir elektrokatalitik kararlılık gösterdiği görülmektedir. Elektroliz sırasında gözlenen akım değişimleri gözeneklerde gaz birikmesi ve gazın yüzeyden tekrar ayrılması ile açıklanabilir. Hidrojen kabarcıklarının gözenekleri kapatması, iyonların metal/çözelti ara yüzeyine ulaşarak reaksiyona girmesini ve bu aktif merkezlerde reaksiyonun gerçekleşmesini engellemektedir.

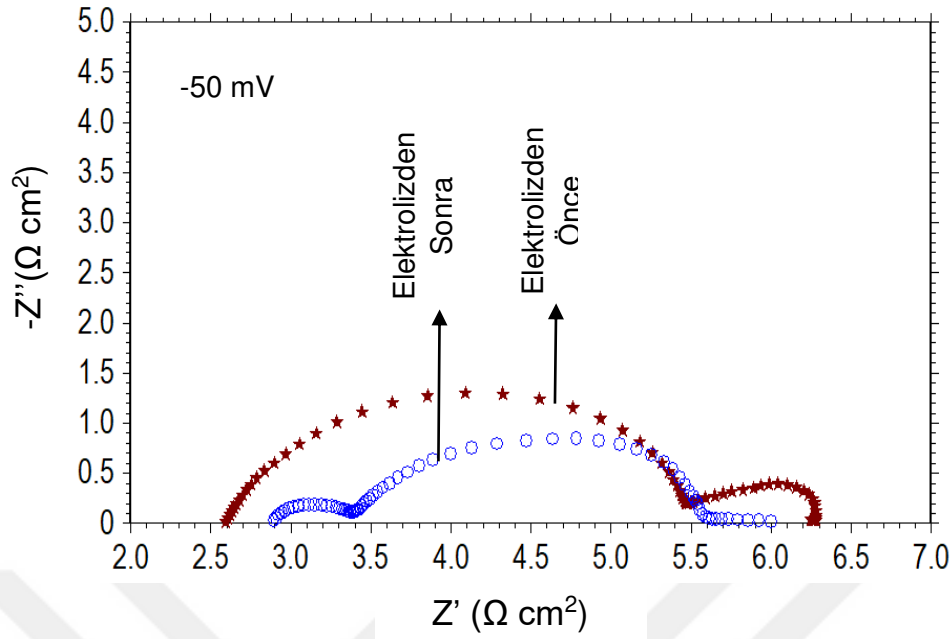
Aynı sistemde, elektrolize başlamadan önce ve elektroliz sonunda yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.20’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.19’dan açıkça görülebileceği gibi, elektroliz süresinde Pt/pRh/Pd elektrotun elektrokatalitik performansında herhangi bir düşüş olmamakla birlikte kısmen artış olmaktadır.



Şekil 4.20. Pt/pRd/Pd elektrotun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde uzun süreli elektrolize başlamadan önce ve elektroliz sonunda elde edilen yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri

Uzun süreli elektrolize başlamadan önce ve elektroliz sonunda yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen ve hidrojen gazının gerçekleştiği -100 mV aşırı gerilimde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve karşılaştırmalı olarak Şekil 4.21’de gösterilmiştir.

Aynı sistemde elektrotun performansının değerlendirilmesi için EIS ölçümleri de yapılmıştır. Pt/pRd/Pd elektrotun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde -50 mV katodik aşırı gerilimlerde uzun süreli elektrolize başlamadan önce ve elektroliz sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.21’de verilmiştir. EIS ölçümleri kronoamperometri ve polarizasyon eğrileri ile son derece uyumlu olup Pt/pRd/Pd elektrotun asidik ortamda katot olarak kullanıldığında elektrokimyasal olarak son derece kararlı olduğunu göstermiştir. Hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen toplam direnç 86400 s elektroliz sonunda bir miktar azalmıştır. Dirençteki azalma, hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir.



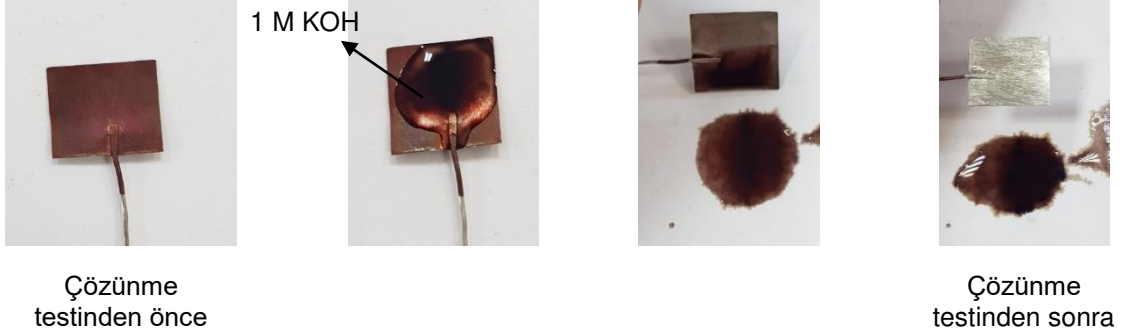
Şekil 4.21. Pt/pRd/Pd elektrotun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde -50 mV katodik aşırı gerilimlerde uzun süreli elektrolize başlamadan önce ve elektroliz sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

4.4. Paladyum Modifiye Edilmemiş ve Edilmiş Polirodaninin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Film Kaplı Bakır Elektrotun Asidik Ortamda Elektroliz Uygulamaları

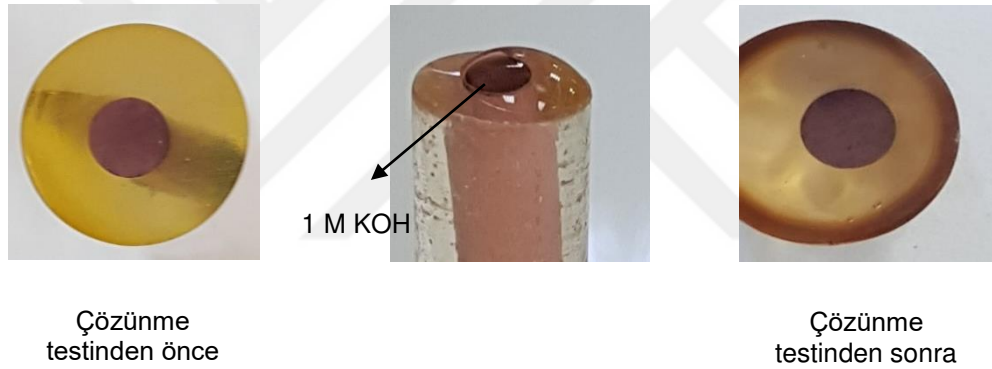
Polimer filmler Pt elektrot üzerinde hazırlanarak asidik ortamda elektroliz sisteminde test edilmiştir. pRd filmler bazik ortamda çözüldüğünden Pt/pRd elektrotların KOH ortamında hidrojen üretimine katalitik etkisi incelenememiştir. Ancak, Şekil 4.22’de de gösterildiği gibi pRd’nin Cu üzerinde SAM filmleri oluşturulduğunda KOH içerisinde çözülmemektedir. Bu nedenle pRd-SAM film ile modifiye edilmiş elektrotlar alkali ortamda kataliz amaçlı kullanılabilir.

Cu ve pRd-SAM modifiye edilmiş Cu elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K’de elde edilen yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.23’te verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde; Cu elektrotun potansiyeli açık devre potansiyelinden itibaren katodik potansiyellere tarandığında ortamda bulunan oksijen gazının indirgenmesi ile hızlı bir şekilde artmıştır. Oksijen gazının tükenmesi ve hidrojen ayrışma potansiyeline ulaşınca hidrojen gazı oluşumu da başlamıştır. Yaklaşık -1,30 V’tan itibaren kinetik kontrollü bir mekanizma ile hidrojen gazı indirgenmesi gerçekleşmektedir. Bu potansiyelden itibaren E -logi eğrisinin doğrusal olması elektrotun Tafel davranışı gösterdiği anlamına gelmektedir.

Elektrokimyasal sentezlenmiş pRd KOH içerisinde çözünmektedir



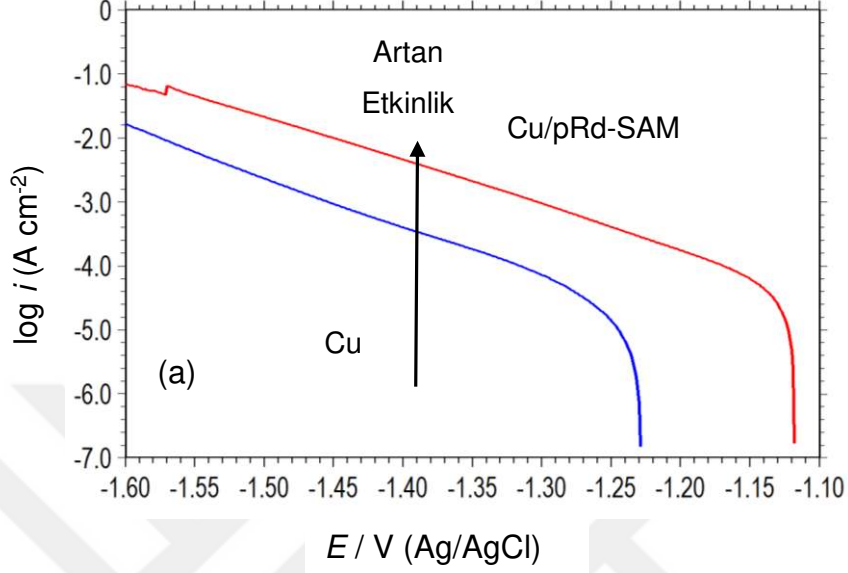
Cu yüzeyinde sentezlenen pRd-SAM KOH içinde çözünmemektedir



Şekil 4.22. Pt üzerinde sentezlenmiş pRd ve Cu üzerinde oluşturulmuş pRd-SAM filmlerin bazik ortamdaki çözünme testleri

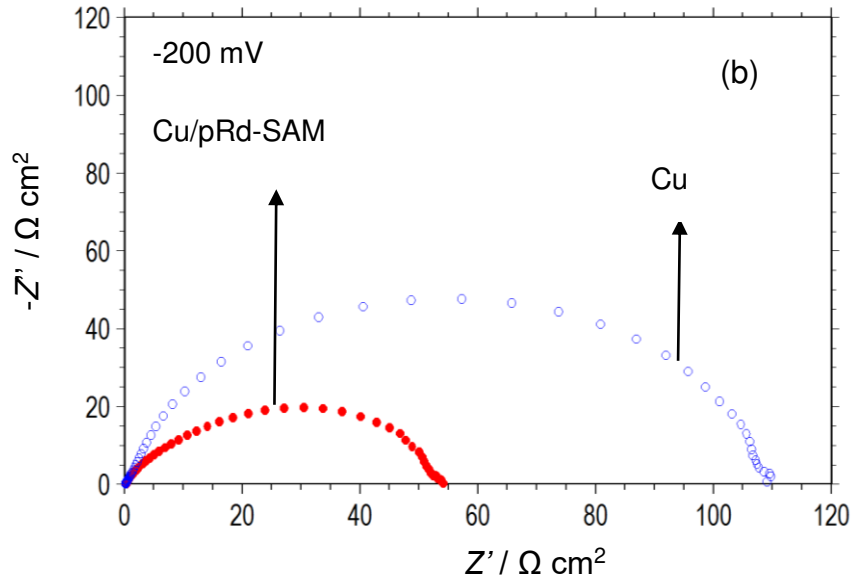
Şekil 4.23'te de görülebileceği gibi Cu yüzeyinde çok ince bir pRd-SAM filmi oluşturulması ile açık devre potansiyeli daha pozitif potansiyele kaymıştır. Yine hidrojen gazı oluşumu daha düşük bir aşırı gerilimde meydana gelmektedir. Bu da pRd-SAM filminin suyun ayrışmasını kolaylaştırdığını göstermektedir. Bu davranış polimer yapısındaki aktif merkezlerin ara yüzeyde yük transferini kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. Kaplanmamış bakır ile kıyaslandığında; bütün potansiyelerde daha yüksek akım yoğunlukları gözlenmiştir. Bu da pRd-SAM filminin elektrotun hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkisini arttırdığını göstermektedir. Tafel bölgesinde gözlenen doğrusallık hidrojen gazı oluşumunun kinetik kontrollü bir mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir. Tafel bölgesinde iki elektrotun paralel doğrular oluşturulması, polimer filmin reaksiyon mekanizmasını değiştirmeden sadece kinetiğini hızlandırarak reaksiyonu

katalizlediğini göstermektedir. Yüzey analizlerinde de gösterildiği gibi organik film-modifiye edilmiş yüzeyin artan gerçek yüzey alanı da bu performans artışında etkilidir.



Şekil 4.23. Cu ve pRd-SAM modifiye edilmiş Cu elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K’de elde edilen yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri

Her iki elektrotun aynı koşullarda hidrojen gazının gerçekleştiği potansiyellerde katalitik performansları EIS ölçümleri ile de incelenmiştir. Elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.24’te verilmiştir.



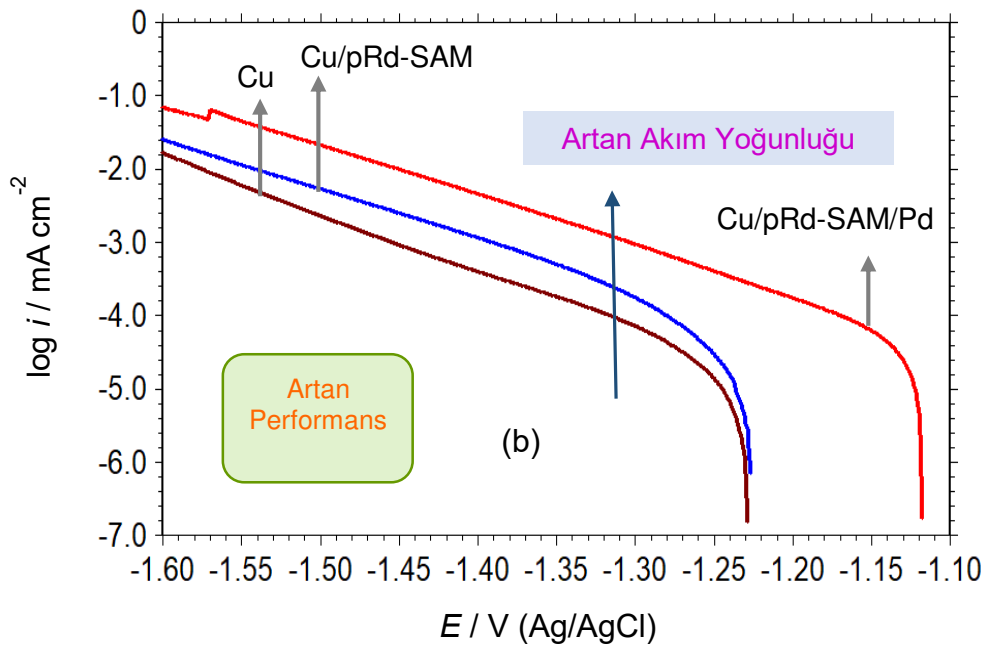
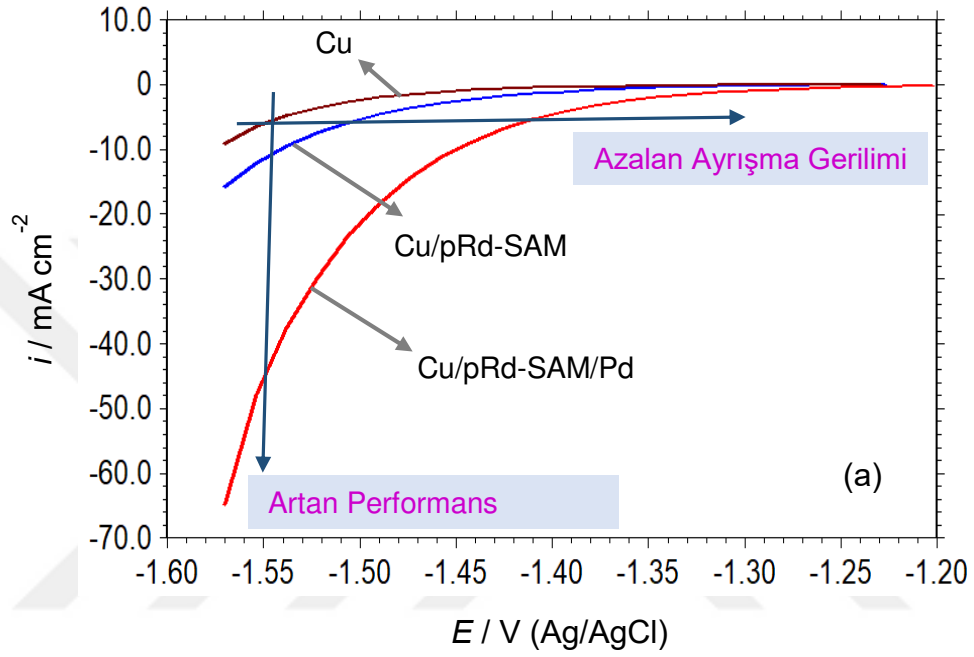
Şekil 4.24. Cu ve pRd-SAM modifiye edilmiş Cu elektrotların -200 mV aşırı gerilimde 6 M KOH çözeltisinde 298 K’de elde edilen Nyquist eğrileri

Elde edilen eğriler incelendiğinde; her iki elektrotta yüksek frekans bölgesinde bağlayıp düşük frekans bölgesinde kapanan, basık yarım bir daire oluşmuştur. Bu davranış elektrotların yük transfer kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir. Eğrilerin ideal bir yarım daireden sapması yüzey pürüzlülüğü ve ayrıca metal çözelti ara yüzeyinde metal tarafı ile çözelti tarafında yük dengliği sağlayan türlerin farklı büyüklükte olması, metal tarafında yük dengliğini sağlayan elektronlar ile kıyaslandığında çok büyük olan iyonların çözelti içinde doğru yayılması ile de açıklanabilir. Kaplanmamış Cu elektrotta yaklaşık $115 \Omega \text{ cm}^2$ olan direnç, yüzeyin polimer filmi ile modifiye edilmesi ile neredeyse yarı yarıya düşerek yaklaşık $55 \Omega \text{ cm}^2$ 'a düşmüştür. Ölçülen direnç, hidrojen gazı oluşumu reaksiyonuna da karşılık geldiğinden, pRd-SAM filminin reaksiyon direncini düşürerek reaksiyonun daha kolay gerçekleşmesini sağladığı söylenebilir.

Yukarıda elde edilen bulgulardan özetle; pRd-SAM filminin katalitik elektrot hazırlanması için çok iyi bir katalizör veya katalitik elektrot hazırlamak için çok iyi bir altlık (substrat) olduğu söylenebilir. Önceki bölümde de gösterildiği gibi yüksek yüzey alanına sahip ve çok sayıda fonksiyonel grup içeren pRd filmi ileri metal-modifikasyon işlemleri için oldukça iyi bir altlıktır. Çalışmanın bu aşamasında, filmin katalitik etkisini daha da arttırmak için pRd yüzeyine çok az miktarda (10 mg cm^{-2}) Pd elektrokimyasal olarak çöktürülmüş ve aynı koşullarda hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi incelenmiştir

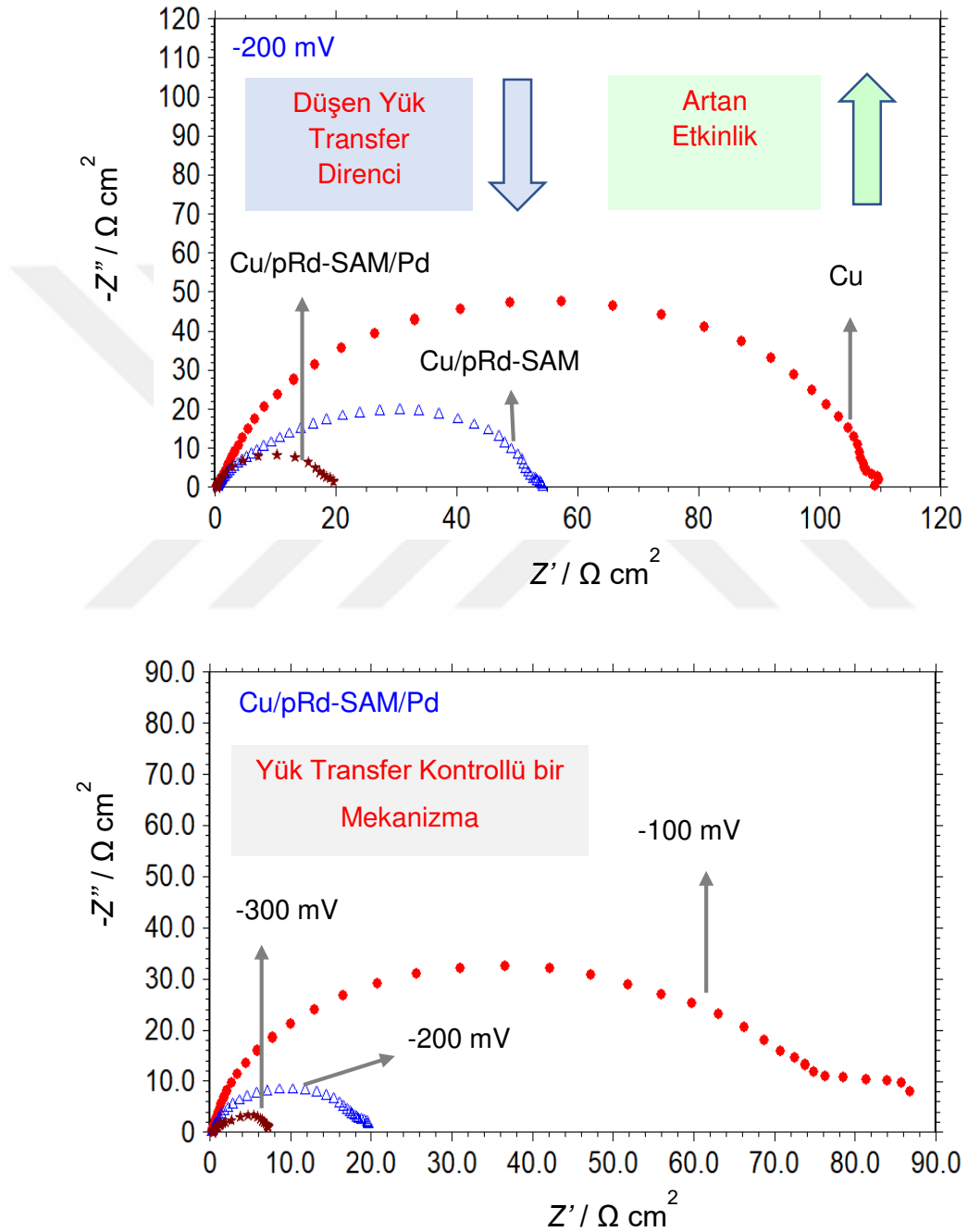
Pd çöktürülmüş pRd-SAM-modifiye edilmiş Cu elektrotun 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen $E - i$ ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.25'te verilmiştir. Karşılaştırmak amacı ile kaplanmamış Cu ve pRd-SAM-modifiye edilmiş Cu elektrotların aynı koşullarda elde edilen eğrileri aynı grafikte verilmiştir. Şekil 4.24a'dan açık bir şekilde görülebileceği gibi, filmin yüzeyine ince bir pRd-SAM filmi kaplanması ayrışma gerilimini düşürmektedir. Ancak, pRd-SAM yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülmesi ayrışma gerilimini çok daha düşük bir potansiyele kaydırmaktadır. Suyun ayrışmasını başlatmak için bu elektrotta daha düşük bir gerilim uygulanması gerekmektedir. Bu da reaksiyonun daha kolay gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Aynı potansiyelde akım yoğunlukları kıyaslandığında, pRd-SAM elektrotta artan akım yoğunluğu Pd-modifiye elektrotta çok da ah yüksek bir değere ulaşmaktadır.

Şekil 4.25b’de verilen E -log*i* eğrilerinden de benzer sonuçlar görülmektedir. Hidrojen ayrışma gerilimi Cu, Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd sarsına göre azalmaktadır. Yine hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen akım yoğunlukları bu sıraya göre artmaktadır. Her 3 elektrotta da Tafel davranışı gözlenmekte ve yüzeyin pRd-SAM veya pRd-SAM/Pd ile modifiye edilmesi reaksiyon mekanizmasını değiştirmeden reaksiyonu katalizlemektedir.



Şekil 4.25. Cu, pRd-SAM modifiye edilmiş Cu ve pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K’de elde edilen $E - i$ (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri (b)

Yukarıda elde edilen bulgular özetlendiğinde; Cu/pRd-SAM/Pd elektrot suyun ayrışması için oldukça yüksek performans gösterdiği söylenebilir. Bu elektrotun elektroliz sisteminde katot olarak kullanılması durumunda; aynı miktarda hidrojen gazı üretmek için daha düşük bir enerji harcanacağını, hidrojen üretim maliyetini düşüreceğini göstermektedir.

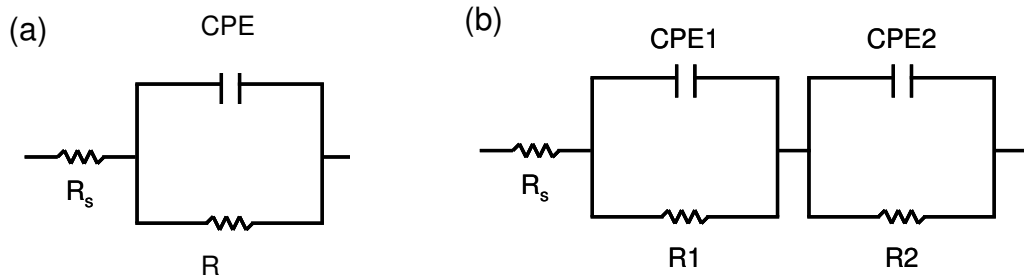


Şekil 4.26. Cu, pRd-SAM modifiye edilmiş Cu ve pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotların 6 M KOH çözeltisinde -200 mV aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri (a), pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotun değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.26a’da pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotların 6 M KOH çözeltisinde -200 mV aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. Bu elektrotun performansını karşılaştırmak amacı ile kaplanmamış Cu ve pRd-SAM modifiye edilmiş Cu elektrotların eğrileri aynı şekilde verilmiştir ve bunların davranışı yukarıda açıklanmıştır. Elde edilen eğriler incelendiğinde, Cu ve pRd-SAM modifiye edilmiş Cu ile kıyaslandığında hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen direncin SAM filmi yüzeyinin çok az miktarda Pd ile modifiye edilmesi ile çok daha düştüğü, sadece pRd-SAM kaplanmış elektrotta göre yaklaşık üçte bir oranında azaldığı görülmektedir. Diğer 2 elektrot gibi bu elektrotta da sadece bir tane basık yarım daire oluşmuş olup reaksiyonun bu elektrotta da yük transfer kontrollü olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Pd-modifiye elektrot reaksiyon mekanizmasını değiştirmeden reaksiyonun hızını katalizlemektedir.

Elektroliz sistemine uygulanan potansiyelin etkisini görmek ve reaksiyon mekanizması ile yüzey hakkında bilgi almak için pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotun değişik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.26b’de verilmiştir. Genel olarak, artan potansiyel ile birlikte direnç te düşmüştür. Bu değişim Ohm yasasına da uygun olup beklenen bir davranıştır. Ayrıca, potansiyel değişimi reaksiyon mekanizmasını değiştirmemektedir. -100 mV’ta düşük frekanslarda gözlenen ve ihmal edilebilecek ikinci bir lup, yüzeydeki filme ve film/çözelti ara yüzeyindeki olası birikintilerin oluşturduğu dirence karşılık gelmektedir.

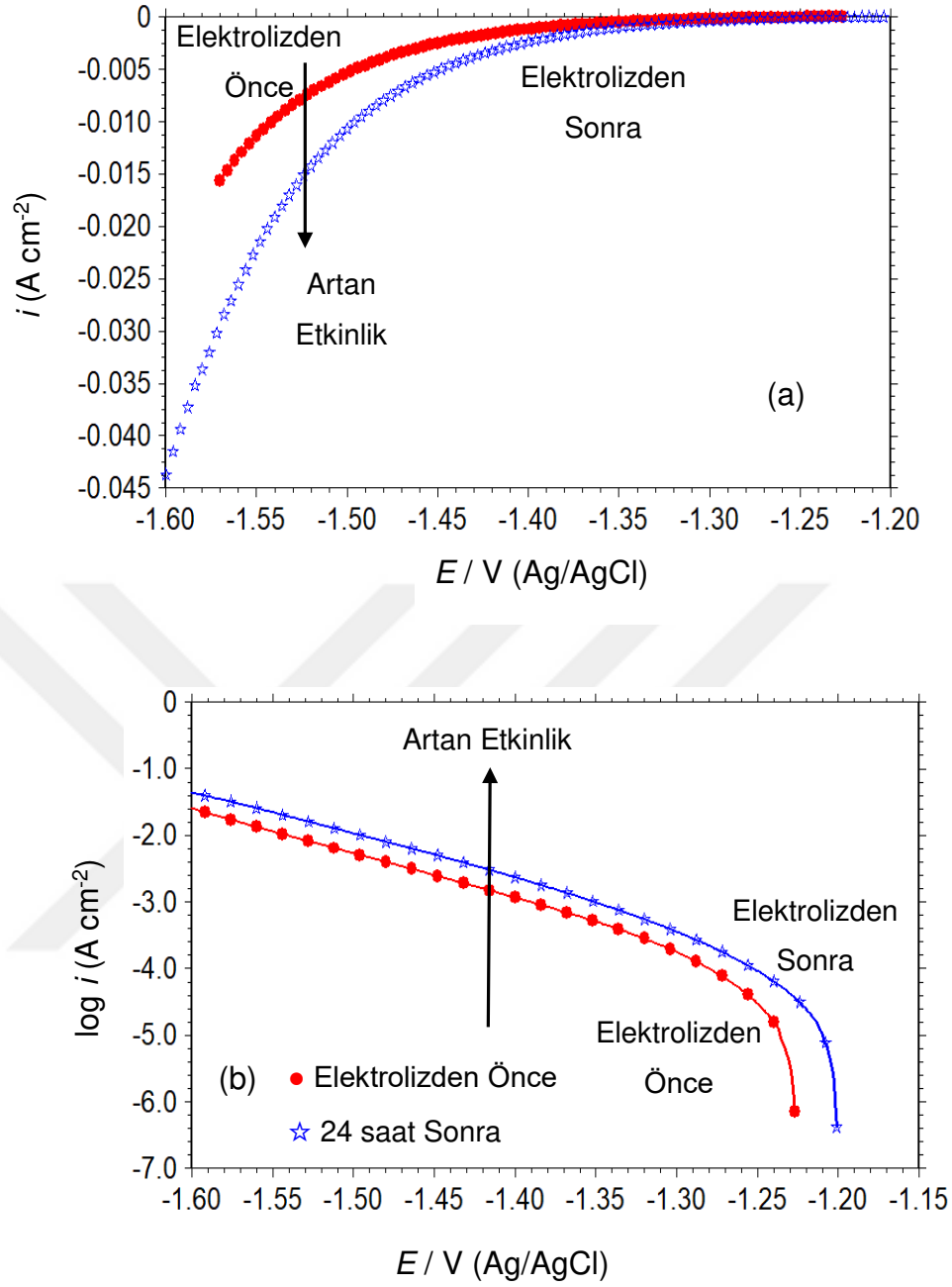
Bu elektrotların metal/çözelti ara yüzeyindeki davranışlarını modellemek için Şekil 4.27’de verilen devreler önerilmiştir. ZView yazılım programı ile deneysel verilerin fit edilmesi ile elde edilecek EIS parametreleri daha sonra bir makalede verilecektir.



Şekil 4.27. Cu, Cu/pRd-SAM/Pd ile -200 mV ve -300 mV aşırı gerilimlerde Cu/pRd-SAM/Pd elektrot için önerilen elektriksel devre modelleri (a) ve -100 mV aşırı gerilimde Cu/pRd-SAM/Pd elektrot için önerilen elektriksel devre modeli (b)

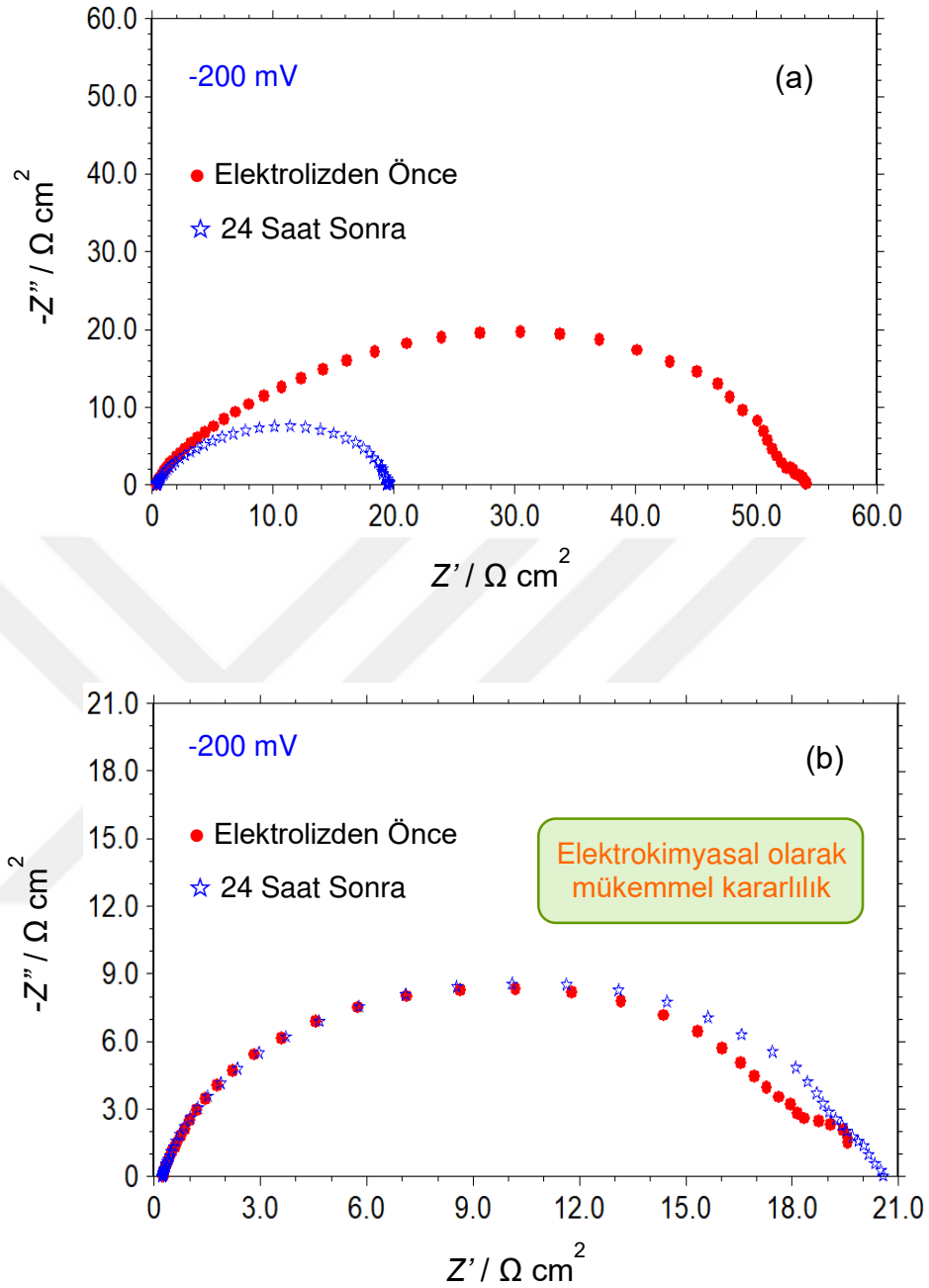
Pt gibi inert metallerin aksine daha ucuz geçiş metallerinin zamanla kararlılıkları genelde daha düşüktür. Bakır gibi metaller elektroliz ortamında korozyona uğrayarak katalitik etkisini kaybetmektedir. Ayrıca, organik filmler elektroliz sırasında oluşan aşırı gaz nedeni ile yüzeyden ayrılmaktadır. Yine polimer filmler sulu ortamda su tutarak şişmekte ve deforme olmaktadır. Bu çalışmada önerilen yeni yöntem bu sorunlara da çözüm getirmektedir. pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrot katot olarak kullanılmış ve 6 M KOH çözeltisinde uzun süreli elektroliz edilmiştir. Bu çalışmada laboratuvar koşulları ve cihazlardaki yoğunluk ta dikkate alınarak 24 saat elektroliz yapılmış, çok daha uzun süreli elektroliz testlerinin ayrıca yapılması gerekmektedir. Bunun için modifiye elektrot katot olarak kullanılmış ve -200 mV aşırı gerilim 86400 s (24 saat) elektroliz sistemine uygulanmıştır. Elektrolizden önce ve sonra polarizasyon eğrileri ve EIS ölçümleri alınarak elektrotun katalitik performansının zamanla nasıl değiştiği ve elektrokimyasal kararlılığı değerlendirilmiştir. Ayrıca, elektroliz sonunda yüzey analizleri de yapılarak elektroliz yapılmadan önceki yüzey analizleri ile kıyaslanarak yüzeyin elektroliz sırasında değişip değişmediği, elektrotun fiziksel kararlılığı vb. de incelenmiştir.

pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotun 6 M KOH çözeltisinde elektrolize başlamadan önce ve elektroliz sonunda elde edilen $E - i$ ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.28'de verilmiştir. Şekil 4.28a'dan açık bir şekilde görülebileceği gibi elektrot mükemmel bir elektrokatalitik kararlılığa sahiptir. Organik filmler genellikle elektroliz sırasında deforme olmakta, yüzeyden ayrılmakta veya performanslarını kaybetmektedir. Buna karşın pRd-SAM/Pd filminin katalitik performansı elektroliz sonunda daha yüksektir. Bu artış, muhtemelen elektroliz sırasında oluşan gazın gözeneklerde birikmiş metal, tuz veya yüzeye tutunmamış pRd molekülleri gibi türleri uzaklaştırarak temizlemesinden veya metal oksitlerin indirgenerek yüzeyin aktifleşmesinden kaynaklanmaktadır. Elektroliz sonunda suyun ayrışma gerilimi daha da düşmekte, aynı potansiyeldeki akım yoğunluğu da artmaktadır. Şekil 4.28'den görülebileceği gibi, Tafel bölgesinde doğrusallık bozulmamakta ve her iki eğri hemen hemen bir birine paralel olmaktadır. Bu da elektroliz sırasında reaksiyon mekanizmasında herhangi bir değişim olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.28'a'ya benzer şekilde elektroliz sonunda hidrojen ayrışması daha düşük potansiyele kaymakta ve gaz oluşumuna karşılık gelen akım yoğunluğu da artmaktadır.



Şekil 4.28. pRd-SAM/Pd modifiye edilmiş Cu elektrotun 6 M KOH çözeltisinde elektrolize başlamadan önce ve elektrolizden sonra elde edilen $E - i$ (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri (b)

Zamanla artan elektrokatalitik etkinin polimer filminden mi ya da Pd metalinden mi kaynaklandığı hakkında bilgi almak amacı ile Cu/pRd-SAM ve pRd modifiye edilmiş Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların 6 M KOH çözeltisinde elektrolize başlamadan önce ve elektroliz sonunda EIS ölçümleri yapılmıştır. -200 mV aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 2.29'a ve b'de verilmiştir.

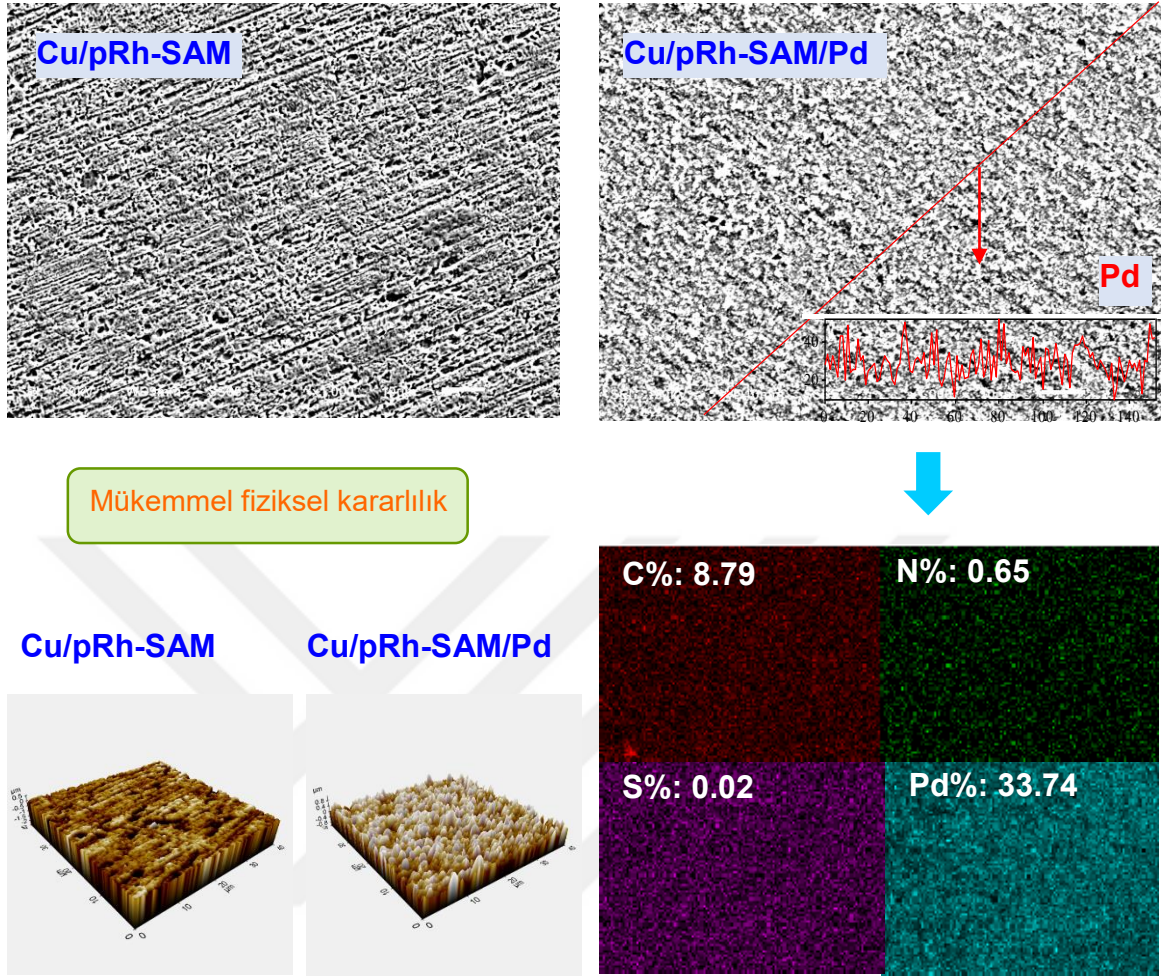


Şekil 4.29. Cu/pRd-SAM (a) ve pRd modifiye dilmiş Cu/pRd-SAM/Pd (b) elektrotların 6 M KOH çözeltisinde elektrolize başlamadan önce ve 24 saat elektrolizden sonra -200 mV katodik aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri

Elde edilen veriler incelendiğinde; sadece pRd-SAM modifiye edilmiş elektrotta 24 saat elektrolizden sonra hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen direnç neredeyse üçte bir oranında azalmıştır. Direncin azalması ve indirgenme reaksiyonuna karşılık gelen akım yoğunluğunun artması hidrojen gazı oluşumu hızının artması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla ile elektroliz süresinde film yüzeyde son derece kararlı olmakta ve performansı

da artmaktadır. Bu artış, elektroliz esnasında çıkan gazın yüzeyi temizlemesi ve yüzeyi daha da aktive etmesi ile açıklanabilir. Cu/pRd-SAM/Pd elektrotta ise akım-potansiyel eğrilerinde gözlenen akım artışının aksine elektrolizden önce elde edilen veriler ile kıyaslandığında elektrolizden sonra hidrojen gazı oluşumuna karşılık geren direncin elektroliz süresince neredeyse sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 4.29). Dolayısı ile Cu/pRd-SAM/Pd elektrotunun mükemmel bir elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu söylenebilir.

Cu/pRd-SAM ve Pd-modifiye edilmiş Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların yüzeylerinin elektrolizden sonraki SEM ve AFM görüntüleri, Pd-modifiye edilmiş Cu/pRd-SAM/Pd yüzeyinin EDX- haritalama görüntüleri (filmin ve Pd metalinin yüzeydeki dağılımı) Şekil 4.30'da verilmiştir. Şekil 4.15 ve 4.16'da verilen aynı elektrotların elektroliz yapılmadan önceki yüzey analizleri ile kıyaslandığında, elektroliz süresince yüzeyin bozulmadığı, hem film hem de Pd'nin yüzeyde sıkı bir şekilde tutunduğu ve yüzeyin gözenekliliğinin zamanla arttığı görülmektedir. Dolayısı ile artan etkinlik, yüzey gözenekliliğinin artması ve aktif merkezlerin daha iyi performans göstermesi ile açıklanabilir. AFM analizleri Cu/pRd-SAM elektrotun yüzey pürüzlüğünün elektroliz yapılmadan önce ortalama 31,6 iken elektrolizden sonra 80,7'ye yükseldiğini göstermiştir. Pd-modifiye edilmiş elektrotta ise yüzey pürüzlüğü 215'ten 207 ye düşmüştür. Bu ihmal edilebilir düşüş zayıf tutunma olasılığı olan bir miktar Pd'nin yüzeyden ayrılması ile açıklanabilir. EDX-haritalama görüntüleri hem filmin hem de Pd metalinin yüzeyde son derece homojen ve yoğun bir şekilde bulunduğunu göstermektedir. Şekil 4.16 ile kıyaslandığında C, N ve S oranlarında çok az bir azalma, Pd oranında ise çok az bir artış olmuştur. Bu sonuçlar elektroliz yüzeyinde ihmal de edilebilecek kadar az da olsa polimer filmin azaldığını göstermektedir. SEM ve AFM görüntüleri filmin hala yüzeyde sıkı bir şekilde tutunduğunu göstermiştir. Dolayısı ile bu değişim, SAM oluşturma esnasında metal veya SAM filmine zayıf fiziksel etkileşimlerle tutunmuş pRd moleküllerinin elektroliz sırasında oluşan aşırı gaz kabarcıkları ile yüzeyden ayrılması ile açıklanabilir. Yukarıda da ifade edildiği gibi bu değişim aktif merkezleri de temizleyerek daha da aktif hale getirmektedir. pRd oranındaki kısmi azalma oransal olarak Pd miktarının bir miktar yüksek çıkmasına neden olmuştur.



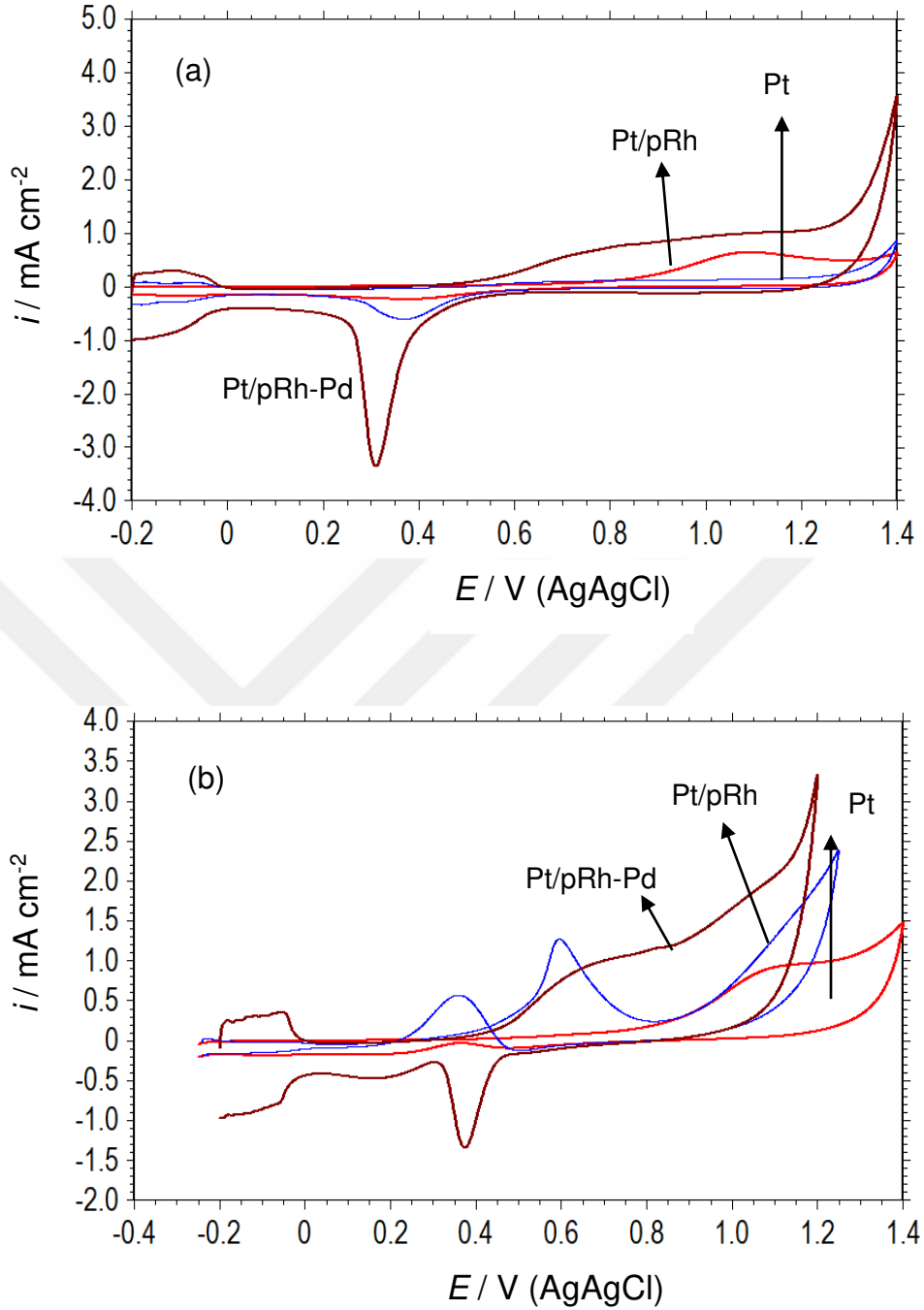
Şekil 4.30. Cu/pRh-SAM ve Pd-modifiye edilmiş Cu/pRh-SAM/Pd elektrot yüzeylerinin elektrolizden sonraki SEM ve AFM görüntüleri, Pd-modifiye edilmiş Cu/pRh-SAM/Pd yüzeyinin EDX-haritalama görüntüleri (filmin ve Pd metalinin yüzeydeki dağılımı)

4.5. Polirodanin ve Paladyum-Modifiye Edilmiş Polirodanin Kaplı Platin Elektrotun Asidik Ortamda Yakıt Pili Uygulamaları

Yakıt pilleri geleceğin enerji dönüştürücüleri olarak gösterilmektedir. Ancak, maliyetlerinin yüksek olması, performanslarının istenilen düzeye henüz ulaşmamış olması, özellikle anotta meydana gelen reaksiyon ara ürünlerinin katalizörün yüzeyine tersinmez bir şekilde tutunarak aktif merkezleri zehirlmesi, zamanla düşük kararlılık göstermeleri gibi hala çözülmesi gereken dezavantajları bulunmaktadır. Elektrotlarda meydana gelen reaksiyon bir yüzey kataliz işlemi olduğundan elektrotların yüzeylerinin modifiye edilerek geliştirilmesi, yeni elektrotların hazırlanması bu sorunlara çözüm getirebilecektir. Bu çalışmada, öncelikle pRh filmler inert bir metal olan Pt yüzeyinde oluşturulmuş ve asidik

ortamda metanol elektrokoksiasyon performansları incelenmiştir (pRd bazik ortamda çözüldüğünden KOH çözeltilisinde çalışılmamıştır). Tez çalışmasının ana hedefi Cu yüzeyinde oluşturulacak pRd-SAM filmler için inert bir metal yüzeyinde elektrokimyasal olarak polimeri sentezlemektir. Bununla birlikte, inert bir metal olan Pt yüzeyinde hazırlanmış Pt/pRd filminin de elektrokatalitik testleri yapılmıştır. Bir sonraki aşamada, Pt yüzeyinde sentezlenen polimer mekanik olarak sökülüş ve etanol içinde Cu yüzeyinde yeni bir yöntemle ilk defa pRd-SAM filmleri oluşturulmuştur. Cu/pRd-SAM filmlerin yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilirlikleri ise bu pillerde en yaygın çözeltilerden biri olan KOH içerisinde yapılmıştır. Filmler karakterizasyon bölümünde de gösterildiği gibi metallerin çöktürölmesi için mükemmel bir özelliğe sahiptir. Bu nedenle, Pt/pRd ve Cu/pRd-SAM yüzeyleri ayrıca Pd ile modifiye edilmiş ve geliştirilen elektrotların anot olarak doğrudan metanollü yakıt pillerinde kullanılabilirlikleri test edilmiştir. Elektrotların performansı metanol içeren asidik ve bazik koşullarda 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 1 M CH₃OH içermeyen ve içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.31a ve b'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.31'den Pt elektrotun asidik ortamdaki klasik hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon pikleri (-0,20 V ile 0,0 V aralığında) ile Pt'nin yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarına ait pikler gözlenmiştir. Pt yüzeyine ince pRd filmi kaplanması akım yoğunluğunu kısmen arttırmıştır. Akım yoğunluğundaki artış, polimer kaplı filmin daha yüksek gerçek yüzey alanına sahip olması ile açıklanabilir. Bununla birlikte polimerin yükseltgenme/indirgenme pikleri platinin yükseltgenme/indirgenme piklerini perdelemiş veya yüzeyi kapattığından bunu bu piklerin oluşumunu önlemiştir. Hidrojen absorpsiyon/desorpsiyon pik akımlarında ise akım yoğunluğu daha fazla aktif merkez bulunması nedeni ile polimer kaplı elektrotta artmıştır. pRd filmi yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürölmesi, hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon kapasitesini daha da arttırmıştır. Sadece polimer kaplı elektrot ile kıyaslandığında, Pd metalinin yükseltgenmesine ve indirgenmesine ait piklerin de net bir şekilde oluştuğu görülebilmektedir. Üç elektrotta da anodik bölgede metal veya polimer yükseltgenmesini takip eden oksijen gazı oluşumuna karşılık gelen bir pik oluşmuştur.

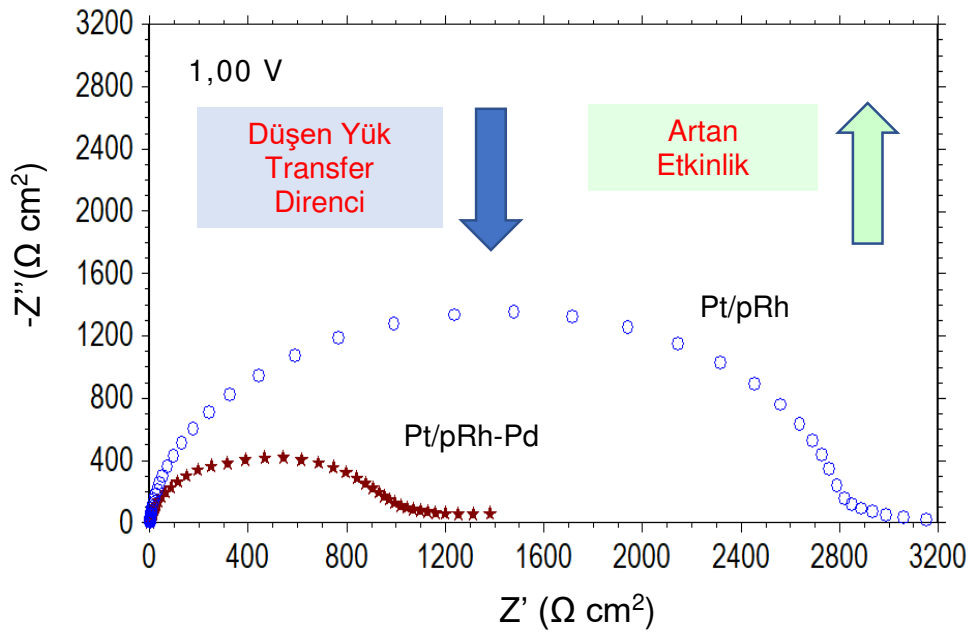


Şekil 4.31. Pt, Pt/pRh ve Pt/pRh-Pd elektrotların $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ içermeyen (a) ve içeren (b) $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltilerinde 298 K 'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v : 100 mV s^{-1})

Ortama metanol eklenmesi, elektrotların hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon davranışlarında ve akımlarında önemli bir değişiklik oluşturmamıştır. Bununla birlikte anodik bölgede, elektrotun türüne bağlı olarak farklı potansiyellerde gerçekleşen ve metanol yükseltgenmesine karşılık gelen yeni pikler oluşmuştur. Pt elektrotta geri tarama esnasında yaklaşık 0.4 V dolayında gözlenen ikinci anodik pik ise, ileri yönlü taramada oluşan platin

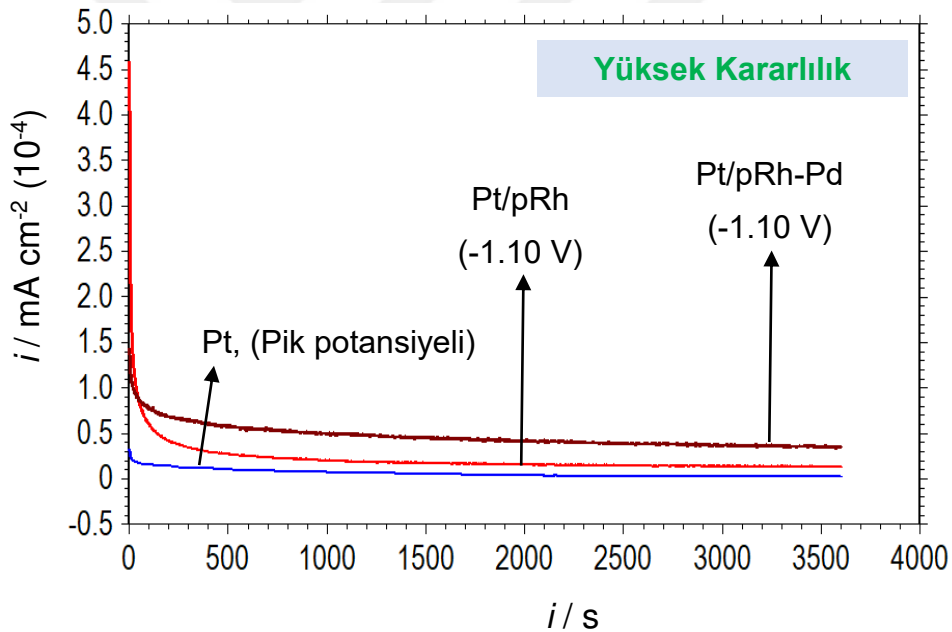
oksitlerin indirgenmesinden dolayı gerçekleşen metanol yükseltgenmesine karşılık gelmektedir (Solmaz, 2009). Metanol oksidasyonuna karşılıklı gelen pik akımları karşılaştırıldığında Pt yüzeyinin polimer ile kaplanması ile elektrotun metanol yükseltgenme reaksiyonunun arttığı, Pd-modifiye elektrotta ise en yüksek olduğu görülmektedir. Pt/pRd ile kıyaslandığında, elektrot yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürüldüğünde metanolün daha düşük potansiyellerde yükseltgenmeye başladığı görülmektedir. Dolayısı ile pRd/Pd metal-organik filmi metanol yükseltgenmesi için yüksek bir performansa sahip olduğu söylenebilir.

Polimer ve polimer-metal modifiye filmlerin metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri ayrıca EIS ölçümleri ile de incelenmiştir. Bunun için çalışma elektrotları anot olarak kullanılmış ve CV eğrilerinden belirlenen, metanol yükseltgenmesine karşılık gelen pik potansiyellerinde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4. 32’de verilmiştir. Şekilden açık bir şekilde görülebileceği gibi pRd yüzeyine 1 mg cm^{-2} Pd çöktürülmesi ile yük transfer direnci oldukça azalmakta, yani reaksiyon daha kolay gerçekleşmektedir. Düşük frekans bölgesindeki uzama, metal/çözelti ara yüzeyinde biriken ara ürünler, metanol veya diğer türlerin birikmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.32. Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 1 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen +1,00 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri

Daha önce de ifade edildiği gibi, yakıt pillerinin günlük yaşantımızda yaygınlaşmasının önündeki en büyük engeller pillerin performansının henüz arzu edilen düzeyde olmaması, reaksiyon ara ürünlerinin (örneğin CO) elektrot yüzeyine tersinmez olarak adsorbe olması ve aktif merkezleri kapatarak zehirlenmesine neden olması ve elektrotların zamanla kararlılıklarının azalmasıdır. Bu nedenle, elektrotun katalitik performansının zamanla değişimi de incelenmiştir. Bunun için, çalışma elektrotları anot olarak kullanılmış ve CV eğrilerinden belirlenen metanol pik potansiyeli 3600 s uygulanarak kronoamperometrik eğriler elde edilmiştir. Elde edilen Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 1 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen pik potansiyelindeki akım yoğunluğunun zamanla değişimi Şekil 4.33'te verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde, pik akımının Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd sırasına göre arttığı görülmektedir. Hem pRd hem de pRd/Pd filmler zamanla yüksek bir kararlılık göstermektedir.



Şekil 4.33. Pt, Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotların 1 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen sabit bir potansiyelde akım yoğunluğunun zamanla değişimi

4.6. Paladyum Modifiye Edilmemiş ve Edilmiş Polirodaninin Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Film Kaplı Bakır Elektrotun Asidik Ortamda Yakıt Pili Uygulamaları

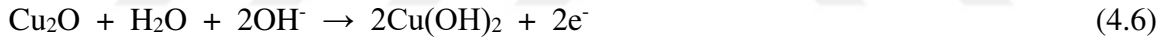
Bakır yüzeyinde hazırlanmış pRd-SAM ve Pd-modifiye edilmiş pRd-SAM/Pd filmlerin doğrudan metanollü yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilirlikleri test edilmeden önce kaplanmamış bakırın 0,1 M KOH çözeltisindeki davranışı incelenmiş ve aşağıda verilmiştir (Solmaz 2010; Baştürk et. al., 2019; Salcı et. al., 2019). Kaplanmamış Cu elektrotun 0,1

M KOH çözeltisinde 298 K’de elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.34’te verilmiştir. CV eğrisinden açık bir şekilde görülebileceği gibi -1,45 V’tan itibaren anodik yöne doğru potansiyel taramasında sırası ile -0,389 V (A1), -0,149 V (A2) ve +0,520 V (A3) potansiyellerde üç adet anodik pik oluşmaktadır. Bu pikler aşağıda açıklanmıştır;

A1 pikin, Cu metalinin Cu^+ ’e yükseltgenmesine karşılık gelmektedir. Bu dönüşüm aşağıda verilmiştir (Burke and Collins, 1999; Baştürk et. al., 2019);



-0,149 V’ta oluşan ikinci pik (A2) ise Cu/Cu^{2+} ve $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ dönüşümüne karşılık gelmektedir (Hassan et. al., 2008; Baştürk et. al., 2019). Bu dönüşümler aşağıda verilmiştir.

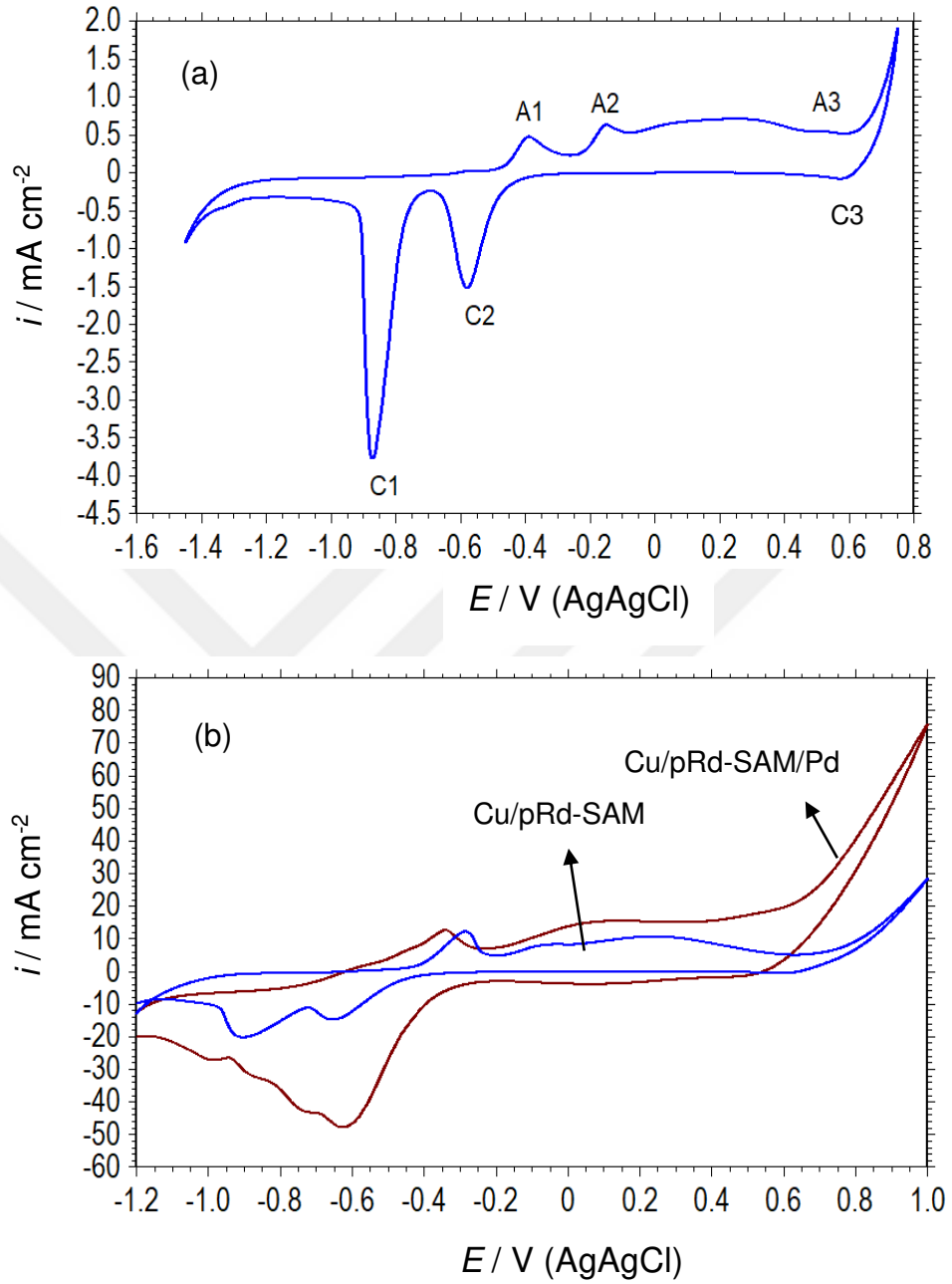


ve +0,520 V’ta gözlenen A3 piki ise Cu^{3+} ve metal yüzeyinde oluşan hidroksil radikallerine karşılık gelmektedir. Bu dönüşüm aşağıda verilmiştir;



Alkali ortamda bu pikin 0,1 M’den daha düşük alkali derişimlerde genellikle zayıf olduğu rapor edilmiştir [Taşçı et. al., 2018; Baştürk et. al., 2019].

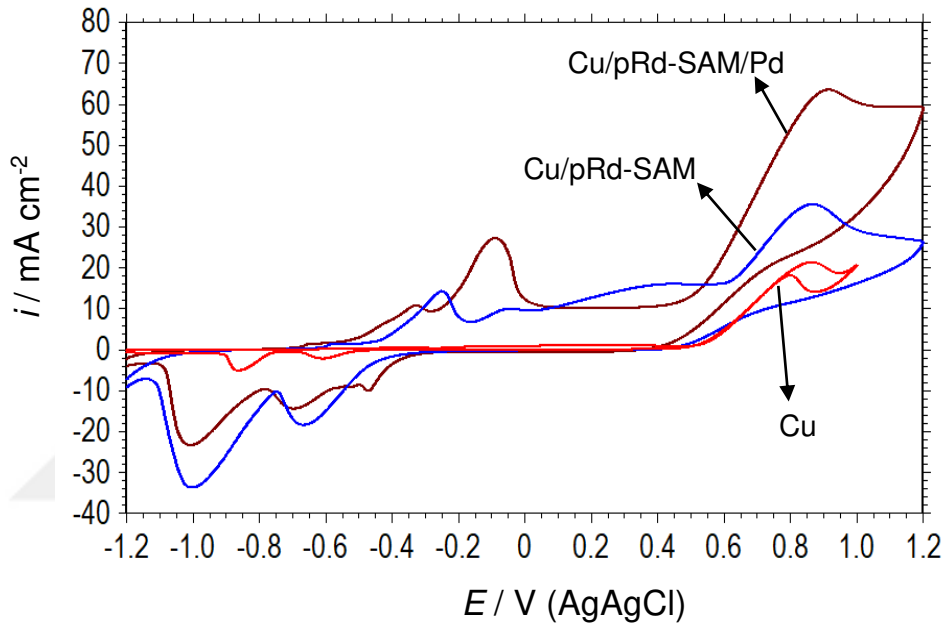
A3 pikini takip eden ani akım artışı ise elektrot yüzeyinde oksijen gazı oluşumunun başlamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.34. Cu (a), Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd (b) elektrotların 0,1 M KOH çözeltilerinde 298 K’de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v : 100 mV s⁻¹)

Geri tarama sırasında ise +0,576 V (C3), -0,571 V (C2) ve -0,873 V (C1) potansiyellerde 3 adet indirgenme pikleri oluşmuştur. Bu pikler sırası ile Cu³⁺ ve hidroksil radikallerinin indirgenmesi, Cu²⁺/Cu⁺ dönüşümü ve son olarak Cu⁺/Cu redoks dönüşümlerine karşılık gelmektedir (Solmaz, 2004). Yaklaşık -1,35 V’tan itibaren gözlenen katodik akım artışı ise hidrojen gazı oluşumundan kaynaklanmaktadır.

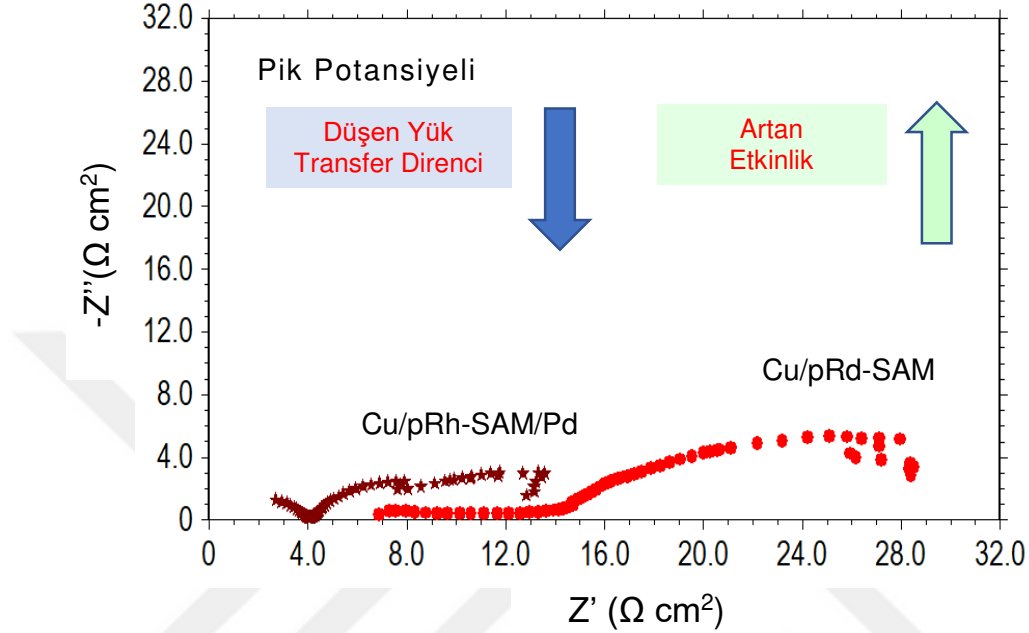
Şekil 4.34b’de verilen Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların aynı koşullardaki CV eğrilerinden görülebileceği gibi Cu yüzeyinin pRd-SAM veya pRd-SAM/Pd ile modifiye edilmesi elektrotların davranışını da değiştirmektedir. Genellikle, polimer veya Pd yükseltgenme/indirgenme pikleri Cu’nun davranışını kapatmaktadır. Buna karşın, akım yoğunluklarının daha yüksek olması, yüzeydeki aktif merkezlerin sayısının daha fazla olmasından ve yüzey allananlarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.35. Cu, Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların 1 M CH₃OH + 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K’de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v : 100 mV)

Polimer ve Pd-modifiye edilmiş polimer filmlerin aynı koşullarda metanol elektrooksidasyonu reaksiyonuna karşılık gelen dirençleri EIS tekniği ile belirlenmiştir. Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların 1 M CH₃OH + 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K’de metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen ve CV eğrilerinden belirlenen metanol pik potansiyellerinde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.36’da verilmiştir. Elde edilen eğrilerin saçılmış olması, reaksiyonun hızlı olması, reaksiyon ara ürünlerinin sıklıkla aktif merkezleri kapatmasından kaynaklanmaktadır. Her iki eğride yüksek frekans bölgesinde gözlenen ve tamamlanmamış 1. lup çözelti direncine, ikinci basık yarım daire ise metanol elektrooksidasyonu karşılık gelen yük transfer direncine karşılık gelmektedir. Gözeneklerin reaksiyona ara ürünleri ile kapatılması, gaz çıkışının olması ve reaksiyonun hızlı olması nedeni ile çözeltinin genellikle yüksek bir dirence sahip olmasına

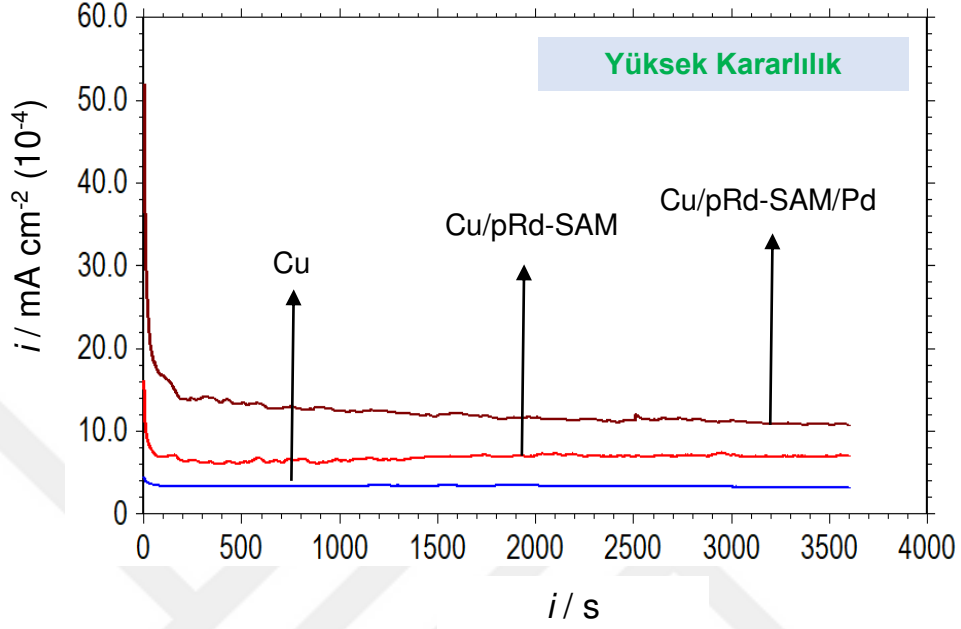
neden olmaktadır. pRd-SAM yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülmesi ise reaksiyona karşılık gelen yük transfer direncini de azaltmaktadır. Yani, metal-organik kompleks yapısı anotta reaksiyonun kinetiğini arttırmaktadır.



Şekil 4. 36. Cu/pRd-SAM ve Cu/pRh-SAM/Pd elektrotların 1 M CH₃OH + 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen ve CV eğrilerinden belirlenen metanol pik potansiyellerinde elde edilen Nyquist eğrileri

Cu elektrot yüzeyinde hazırlanmış katalizörlerin zamanla kararlılıkları ve CO zehirlenme testleri kronoamperometrik teknikle incelenmiştir. Cu, Cu/pRd-SAM ve Cu/pRh-SAM/Pd elektrotların 1 M CH₃OH + 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen ve CV eğrilerinden belirlenen metanol pik potansiyellerinde akım yoğunluğunun zamanla değişimleri Şekil 4.37'de verilmiştir. Elde edilen kronoamperometrik eğrilerden beklenildiği gibi aynı potansiyelde Cu yüzeyine pRd-SAM filminin oluşturulması elektrotun akım yoğunluğunu, dolayısı ile reaksiyon hızını arttırmaktadır. Bununla birlikte, polimer filmin yüzeyine 10 mg cm⁻² Pd çöktürüldüğünde reaksiyon hızı çok daha artmıştır. Her iki film de zamanla katalitik performanslarını, reaksiyon başlangıcındaki düşüşler hariç neredeyse korumuştur. Dolayısı ile elektrotların ara ürünlerin adsorplanması nedeni ile zehirlenmediği, performanslarını kaybetmedikleri ve zamanla elektrokatalitik olarak kararlı olduğu söylenebilir. Başlangıçtaki akım yoğunluğu düşüşü bu reaksiyon için literatürdeki hemen bütün elektrotlarda da gözlenmiş

olup, reaksiyon başında metanol molekülleri ile tam olarak etkileşmesinden ve sonrasında oluşan ara ürünlerin yüzeyde veya aktif gözeneklerde birikmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.37. Cu, Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotların 1 M CH_3OH + 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de metanolün yükseltgenmesine karşılık gelen ve CV eğrilerinden belirlenen metanol pik potansiyellerinde akım yoğunluğunun zamanla değişimi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, hem elektroliz sisteminde katot hem de yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilecek çok fonksiyonlu, katalitik etkisi yüksek, zamanla kararlı ve maliyeti düşük yeni bir organik-metal kompozit ince filminin hazırlanması amaçlanmıştır. Çalışmada iletken bir polimer olan pRd'nin iki farklı şekilde filmleri hazırlanarak elektrokatalitik etkileri incelenmiştir. Bu amaçla iki aşamalı bir metal-organik katalitik film hazırlanmıştır. Öncelikle, inert bir metal olan Pt yüzeyine elektrokimyasal yöntemle pRd sentezlenmiştir. Sentezlenen film, mekanik olarak yüzeyden sökülerek etanol içerisinde çözülmüş ve Cu elektrot pRd çözeltisinde 24 saat bekletilerek literatürde ilk defa bir metal yüzeyine bir iletken polimerin SAM filmi hazırlanmıştır (Cu/pRd-SAM). İletken polimerler elektrokimyasal olarak inert veya pasif metallerin yüzeyinde doğrudan sentezlenebilir. Ancak, Cu gibi metaller sentez sırasında anodik potansiyel altında çözüldüğünden polimer filmler doğrudan metalik Cu yüzeyine oluşturulamamaktadır. Bunun yerine, sentez öncesi veya sentez esnasında Cu yüzeyi pasifleştirilmelidir. Oluşturulan pasif yüzey ise Cu metalinin elektriksel ve katalitik etkilerini değiştirmektedir. Ayrıca film daha kalın olmaktadır. Bu tür filmler elektroliz gibi sistemlerde su alarak yüzeyden atmakta veya deforme olmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada literatürde daha önce uygulanmamış özgün bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışmanın son aşamasında SAM filminin yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülerek (Cu/pRd-SAM/Pd) pRd-SAM filminin elektrokatalitik etkisi daha da arttırılmıştır. Hazırlanan Cu/pRd-SAM ve Cu/ pRd-SAM/Pd elektrotlar;

- ✚ 6 M KOH çözeltisinde katot olarak kullanılmış ve hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri polarizasyon, EIS ve kronoamperometri teknikleri ile incelenmiştir.

- ✚ 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde anot olarak kullanılmış ve doğrudan metanolü yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilirlikleri CV, EIS ve kronoamperometri teknikleri ile incelenmiştir.

- ✚ Elektrotlar SEM, AFM, EDX ve CV teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın bir diğer bölümünde pRd'nin farklı bir yapısı aynı amaçlarla çalışılmıştır. Bu aşamada SAM filmi oluşturmak yerine Pt yüzeyinde elektrokimyasal olarak doğrudan sentezlenmiş iletken pRd filminin elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir. SAM filminde olduğu gibi, Pt/pRd yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülerek polimerin katalitik etkisi daha da arttırılmıştır. Ancak, çözünme testleri pRd'nin bazik ortamda çözülüğünü gösterdiğinden bu elektrotların katalitik etkisi bazik ortam yerine asidik ortamda test edilmiştir. Hazırlanan Pt/pRd ve Pt/pRd/Pd elektrotlar;

- ✚ 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde katot olarak kullanılmış ve hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri polarizasyon, EIS ve kronoamperometri teknikleri ile incelenmiştir.
- ✚ 1 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde anot olarak kullanılmış ve doğrudan metanolü yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilirlikleri CV, EIS ve kronoamperometri teknikleri ile incelenmiştir.
- ✚ Elektrotlar SEM, AFM, EDX ve CV teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Literatürde daha önce Rd'nin SAM filmleri oluşturulmuş ve korozyon inhibisyon etkileri incelenmiştir. pRd-SAM film üzerine Ni çöktürülerek metanol oksidasyonuna katalitik etkisi de incelenmiştir. Ancak, iletken bir polimerin metal yüzeyine tek tabakalı olarak önerilen yöntem ile oluşturulması daha önce literatürde rapor edilmemiş olup bu çalışmada ilk defa yapılmıştır. Bir metal üzerine iletken bir polimer tek tabaka halinde nanometre boyutunda ilk defa hazırlanmıştır. Basit bir yöntem ile çok ince filmler hazırlandığından yöntem ekonomik olacaktır. Film, Cu ile kimyasal etkileşimler ile bağlandığından son derece sıkı ve yoğun bir şekilde oluşmaktadır. Film neşter ile bile ancak metal ile birlikte sökülebilmektedir. Polimer yapısında çok sayıda Rd molekülünün bulunması filmlere çok daha farklı fonksiyonlar kazandıracak, örneğin pRd filminin iletken olması elektrokimyasal sistemlerde bu çalışmada olduğu gibi yeni uygulama alanları kazandıracaktır. Filmin içerdiği çok sayıda N, S ve konjuge aktif merkezleri nedeni ile yüzeyinde homojen ve sıkı tutunmuş metal modifikasyonlarına da imkan tanıyacaktır. Böylece, oldukça pahalı elektrokatalizörlerin (örneğin Pd) elektrot yapımında doğrudan

kullanılması yerine çok az miktarda organik film üzerine çöktürülerek kullanılabilir ve maliyet düşürülebilir. Bu nedenle bu çalışma son derece önemli olup yeni bir çalışma alanının başlangıcını oluşturacağı değerlendirilmektedir.

Deneyisel bulgulardan elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

Genel olarak;

- ✚ Elektrokimyasal yöntemle (CV) ince, Pt yüzeyine iyi tutunmuş ve homojen dağılmış pRd filmler sentezlenmiştir.
- ✚ pRd filmler yüksek termal ve elektrokimyasal kararlılığa sahiptir.
- ✚ Kalınlığa bağlı olarak Pt yüzeyinde sarı-mor-siyah arasında değişen farklı renklerde pRd filmler sentezlenebilmektedir. Ayrıca, film farklı bakış açılarında, ışığın yüzeye düşme açısına göre renk değiştirmektedir. Dolayısı ile filmler elektrokataliz işlemine ilave olarak dekoratif amaçlı da kullanılabilir.
- ✚ Etanol içerisinde 24 saat daldırma süresi sonunda Cu yüzeyinde mor renkli, son derece homojen ve yüzeye oldukça sıkı bir şekilde tutunmuş pRd-SAM filmler hazırlanmıştır.
- ✚ Filmler hem elektroliz hem de yakıt pili koşullarında oldukça yüksek fiziksel ve elektrokimyasal kararlılığa sahiptir.
- ✚ Elektrokimyasal olarak hem elektrokimyasal olarak sentezlenmiş pRd, hem de pRd-SAM yüzeyine homojen dağılımlı ve iyi tutunmuş Pd çöktürülmüştür. Yüzeydeki Pd hem elektroliz hem de yakıt pili koşullarında oldukça karardır.
- ✚ Pt yüzeyinde elektrokimyasal olarak pRd sentezlenmesi ve Cu yüzeyine pRd-SAM oluşturulması yüzeyin aktif merkezlerinin sayısını ve gerçek yüzey alanını arttırmıştır. Pd çöktürülmesi ile yüzey alanı çok daha artmıştır.
- ✚ pRd bazik ortamda çözülürken, Cu yüzeyinde SAM filmi oluşturulduğunda KOH içerisinde çözülmemektedir.
- ✚ Rd bileşiğinin sağlıklı olması filmin yaygın etkisini arttıracaktır.

Elektroliz sistemi uygulamalarında;

- ✚ Pt yüzeyinin pRd, Cu yüzeyinin pRd-SAM filmi ile kaplanması elektrotların hem asidik hem de bazik ortamlarda elektroliz sisteminde hidrojen gazı oluşumu

reaksiyonunu hızlandırmaktadır.

- ✚ Pt veya Cu yüzeyinin pRd veya pRd-SAM ile modifiye edilmesi ya da bu filmler yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülmesi, reaksiyon mekanizmasını değiştirmeden hidrojen gazı oluşumunu hızlandırmaktadır.
- ✚ Pt/pRd ve Cu/pRd-SAM yüzeylerinin çok az miktarda Pd ile modifiye edilmesi bu iki proses için elektrokatalitik performanslarını daha da arttırmaktadır.
- ✚ Pt veya Cu yüzeyinin pRd veya pRd-SAM ile modifiye edilmesi suyun ayrışma gerilimini düşürmektedir. Dolayısı ile bu elektrotların elektroliz sisteminde kullanılması durumunda aynı miktarda hidrojen gazı üretmek için daha az elektrik enerjisi harcanacağı söylenebilir.
- ✚ Pt/pRd ve Cu/pRd-SAM yüzeylerinin çok az miktarda Pd ile modifiye edilmesi suyun ayrışma gerilimini daha da düşürmüştür.
- ✚ Pt/pRd/Pd ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotlar elektroliz ortamında zamanla oldukça yüksek elektrokatalitik kararlılık göstermiştir.
- ✚ Yüksek elektrokimyasal performansları, yüzey modifikasyonları sonrası gerçek yüzey alanı ile aktif merkezlerin sayısının artması, pRh-Pd filminin elektrot/çözelti ara yüzeyindeki yük transferini kolaylaştırması ve Pd'nin yüksek elektrokimyasal aktivitesi ile açıklanmıştır.
- ✚ Organik filmler elektroliz esnasında alkali ortamın etkisi veya aşırı gaz çıkışı nedeni ile yüzeyden ayrılabilmekte veya deforme olabilmekte iken pRd-SAM filmi metal yüzeyine son derece sıkı bir şekilde bağlanmıştır.
- ✚ Dolayısı ile Pt/pRd/Pd ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotlar elektroliz sistemlerinde katot olarak kullanılabilir.

Yakıt pili uygulamalarında;

- ✚ Pt yüzeyine elektrokimyasal olarak ince bir pRd filmi sentezlenmesi elektrotun asidik ortamda metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini arttırmıştır. Bu artış, polimer yüzeyinin Pd ile modifiye edilmesiyle daha da artmıştır.
- ✚ Cu yüzeyinde pRd iletken polimerinin SAM filmlerinin oluşturulması Cu elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini arttırmıştır. pRd-SAM yüzeyine çok az miktarda Pd metali çöktürülmesi elektrotun elektrokatalitik performansını daha da arttırmıştır.

- ✚ Pt/pRd, Pt/pRd/Pd, Cu/pRd-SAM ve Cu/pRd-SAM/Pd elektrotlar yakıt pili koşullarında zamanla son derece yüksek kararlılık göstermiştir.
- ✚ pRd, pRd-SAM veya Pd-modifiye edilmiş pRd ve pRd-SAM filmlerin artan metanol oksidasyon aktiviteleri, modifiye filmlerin daha geniş aktif yüzey alanına sahip olmaları, polimerin yüksek elektrokimyasal aktivitesi veya yük transfer etkisi ve Pd metalinin yüksek elektrokatalitik etkisi ile açıklanmıştır.
- ✚ pRd ve pRd-SAM organik filmler elektrokimyasal çöktürme esnasında metalin indirgenmesini ve yüzeyde homojen bir şekilde dağılmasını kolaylaştırmaktadır. Dolayısı ile her iki film de yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilecek elektrot malzemelerinin geliştirilmesinde altlık olarak kullanılabilir.
- ✚ pRh ve pRd-SAM doğrudan metanol yakıt hücresi anodu üretmek için aday alt taban malzemeleri olarak önerilmiştir.

KAYNAKLAR

Aghakhani, A., Haque, N., Saccani, C., Pellegrini, M., and Guzzini, A. (2023). Direct carbon footprint of hydrogen generation via pem and alkaline electrolyzers using various electrical energy sources and considering cell characteristics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(77), 30170-30190. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.083>

Ahmed, A. A., Labadidi, M. A., Hamada, A. T., and Orhan, M. F. (2022). Design and utilization of a direct methanol fuel cell. *Membranes*, 12(12), 1266. <https://doi.org/10.3390/membranes12121266>

Alias, M. S., Kamarudin, S., Zainoodin, A. M., and Masdar, M. S. (2020). Active direct methanol fuel cell: an overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 19620-19641. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.202>

Alizadeh, B., Ghorbani, M. and Salehi, M. A. (2016). Application of polyrhodanine modified multi-walled carbon nanotubes for high efficiency removal of Pb(II) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids* 220, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.065>

Altunbaş, E., Solmaz, R., and Kardaş, G. (2010). Corrosion behaviour of polyrhodanine coated copper electrode in 0.1 M H₂SO₄ solution. *Materials Chemistry and Physics*, 121(1-2), 354-358. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.01.047>

Atta, A. M., Al-Lohedan, H. A., El-Mahdy, G. A., and Ezzat, A. O. (2013). Application of stabilized silver nanoparticles as thin films as corrosion inhibitors for carbon steel alloy in 1 m hydrochloric acid. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-8. <https://doi.org/10.1155/2013/580607>

Baştürk, F., Yüksel, H., and Solmaz, R. (2019). Fabrication of three-dimensional copper nanodomes as anode materials for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14235-14242. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.137>

Behling, N. H. (2013). Fuel cells and the challenges ahead. *Fuel Cells*, 7-36. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.001>

Buma, B. N. D. v. H., Peretto, M., Matar, Z. M., and Kaa, G. v. d. (2023). Towards renewable hydrogen-based electrolysis: alkaline vs proton exchange membrane. *Heliyon*, 9(7), e17999. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17999>

Burke, L., and Collins, J. A. (1999). Role of surface defects in the electrocatalytic behaviour of copper in base. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29(12), 1427-1438. <https://doi.org/10.1023/a:1003805008453>

Chao, T., Luo, X., Chen, W., Jiang, B., Ge, J., Lin, Y., Wu, G., Wang, X., Hu, Y., Zhuang, Z., Wu, Y., Hong, X., and Li, Y. (2017) Atomically dispersed copper–platinum dual sites alloyed with palladium nanorings catalyze the hydrogen evolution reaction. *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(50), 16047–16051. <https://doi.org/10.1002/anie.201709803>

Dinçer, İ. (2012). Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1954-1971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>

Franco, A. and Giovannini, C. (2023). Recent and future advances in water electrolysis for green hydrogen generation: critical analysis and perspectives. <https://doi.org/10.20944/preprints202311.0109.v1>

Gao, F., Zhang, Y., Ren, F., Shiraishi, Y., and Du, Y. (2020). Universal surfactant-free strategy for self-standing 3D tremella-like Pd–M (M = Ag, Pb, and Au) nanosheets for superior alcohols electrocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 30(16), 1–9. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000255>

Gong, Q., Gong, S., Zhang, T., Cheng, X., and Li, H. (2019). Achieving high activity and stability of carbon supported Pd-Cu Alloyed catalysts for fuel cell applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(13): F906–F913. <https://doi.org/10.1149/2.1061912jes>

Hasanzadeh, M., Karim-Nezhad, G., Mahjani, M., Jafarian, M., Shadjou, N., Khalilzadeh, B., ... and Saghatforoush, L. (2008). A study of the electrocatalytic oxidation of cyclohexanol on copper electrode. *Catalysis Communications*, 10(3), 295-299. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.09.010>

Hassan, I. A., Ramadan, H. S. M., Saleh, M., and Hissel, D. (2021). Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: review, analysis and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111311. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111311>

Hao, P., Pylypenko, S., Schwartz, D. K., and Medlin, J. W. (2016). Application of thiolate self-assembled monolayers in selective alcohol oxidation for suppression of Pd catalyst deactivation. *Journal of Catalysis*, 344, 722–728. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.023>

Hosseini, S. E. and Wahid, M. A. (2020). Hydrogen from solar energy, a clean energy carrier from a sustainable source of energy. *International Journal of Energy Research*, 44(6), 4110-4131. <https://doi.org/10.1002/er.4930>

Ivanova, V., Baunach, T., and Kolb, D. M. (2005). Metal deposition onto a thiol-covered gold surface: a new approach. *Electrochimica Acta*, 50(21), 4283-4288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.047>

Iyer, R., Kelly, J. G., and Elgowainy, A. (2022). Electrolyzers for hydrogen production: solid oxide, alkaline, and proton exchange membrane. <https://doi.org/10.2172/1894304>

Jadhav, S. A. (2011). Self-assembled monolayers (SAMs) of carboxylic acids: an overview. *Open Chemistry*, 9(3), 369-378. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0024-8>

Jaramillo, O. L., Stotts, R., Kelley, S., and Kuby, M. (2019). Content analysis of interviews with hydrogen fuel cell vehicle drivers in los angeles. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2673(9), 377-388. <https://doi.org/10.1177/0361198119845355>

Jennings, G. K., Munro, J. C., Yong, a. T., and Laibinis, P. E. (1998). Effect of chain length on the protection of copper by n-alkanethiols. *Langmuir*, 14(21), 6130-6139. <https://doi.org/10.1021/la980333y>

Ji, J., Dong, P., Lin, Y., Zeng, X., Li, X., Yang, X., He, Q., Zhang, Y., and Xu M. (2018). One-pot synthesis of PdM/RGO (M=Co, Ni, or Cu) catalysts under the existence of PEG for electro-oxidation of methanol. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(7), <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4283-6>

Kang, S., Gao, G., Xie, X., Shibayama, T., Lei, Y., Wang, Y., and Cai, L. (2016). Synthesis of surfactant-free Cu–Pt dendritic heterostructures with highly electrocatalytic performance for methanol oxidation reaction. *Materials Research Letters*, 4(4), 212–218. <https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1179228>

Kardaş, G., and Solmaz, R. (2007). Electrochemical synthesis and characterization of a new conducting polymer: Polyrhodanine. *Applied Surface Science*, 253(7), 3402–3407. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.07.042>

Luo, L., Fu, C., Yang, F., Li, X., Jiang, F., Guo, Y., Zhu, F., Yang, L., Shen, S., and Zhang J. (2020). Composition-graded Cu-Pd nanospheres with Ir-doped surfaces on N-doped Porous graphene for highly efficient ethanol electro-oxidation in alkaline media. *ACS Catalysis*, 10(2), 1171–1184. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05292>

Kumar, S. and Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by pem water electrolysis – a review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442-454. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.03.002>

Kumar, S. and Lim, H. (2022). An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports*, 8, 13793-13813. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.127>

Maganza, A., Gabetti, A., Pastorino, P., Zanolì, A., Sicuro, B., Barcelò, D., ... and Esposito, G. (2023). Toward sustainability: an overview of the use of green hydrogen in the agriculture and livestock sector. *Animals*, 13(16), 2561. <https://doi.org/10.3390/ani13162561>

Malkhandi, S., Yang, B., Manohar, A., Prakash, G., and Narayanan, S. (2012). self-assembled monolayers of n-alkanethiols suppress hydrogen evolution and increase the efficiency of rechargeable iron battery electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 135(1), 347-353. <https://doi.org/10.1021/ja3095119>

Mandegarzar, S., Raoof, J. B., Hosseini, S. R., and Ojani, R. (2016). Cu-Pt bimetallic nanoparticles supported metal organic framework-derived nanoporous carbon as a catalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 190, 729–736. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.022>

Mandegarzar, S., Raoof, J. B., Hosseini, S. R., and Ojani, R. (2018). Bimetallic Cu–Pt/nanoporous carbon composite as an efficient catalyst for methanol oxidation. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 15(8), 1851–1859. <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1382-3>

Mazumder, V., Chi, M., Mankin, M. N., Liu, Y., Metin, Ö., Sun, D., More, K., and Sun, S. (2012). A facile synthesis of MPd (M = Co, Cu) nanoparticles and their catalysis for formic acid oxidation. *Nano Letters*, 12(2), 1102–1106. <https://doi.org/10.1021/nl2045588>

Mio, A., Gregori, E. B., Pavan, A., Bertucco, A., and Fermeglia, M. (2023). Sustainability analysis of hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.122>

Muglali, M. I., Erbe, A., Chen, Y., Barth, C., Koelsch, P., and Rohwerder, M. (2013). Modulation of electrochemical hydrogen evolution rate by araliphatic thiol monolayers on gold. *Electrochimica Acta*, 90, 17-26. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.116>

Muglali, M. I., Liu, J., Bashir, A., Borissov, D., Xu, M., Wang, Y., ... and Rohwerder, M. (2012). On the complexation kinetics for metallization of organic layers: palladium onto a pyridine-terminated araliphatic thiol film. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(14), 4703. <https://doi.org/10.1039/c2cp40072c>

Muscat, A. J. (2018). Self-assembly of functionalized organic molecules on flat solid surfaces. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, 810-816. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.13137-3>

Nagashree, K. L., and Ahmed, M. F. (2009). Electrocatalytic oxidation of methanol on Cu modified polyaniline electrode in alkaline medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(3), 403–410. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9685-1>

Nasser, M., Megahed, T. F., and Hassan, H. (2022). A review of water electrolysis–based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(58), 86994–87018. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23323-y>

Niakolas, D. K., Daletou, M. K., Neophytides, S. G., and Vayenas, C. (2015). Fuel cells are a commercially viable alternative for the production of “clean” energy. *Ambio*, 45(S1), 32–37. <https://doi.org/10.1007/s13280-015-0731-z>

Nunes, M., Fernandes, D. M., Morales, M. V., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, and A., Freire, C. (2020). Cu and Pd nanoparticles supported on a graphitic carbon material as bifunctional HER/ORR electrocatalysts. *Catalysis Today*, 357, 279–290. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.043>

Owczarek, E. (2018). Comparison studies of the protective properties of silane/polyrhodanine and polyrhodanine/silane bilayer coatings applied on stainless steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 65(2), 190–196. <https://doi.org/10.1108/ACMM-07-2017-1814>

Owczarek, E., and Adamczyk, L. (2016). Electrochemical and anticorrosion properties of bilayer polyrhodanine/isobutyltriethoxysilane coatings. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(6), 635–643. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-0946-0>

Park, E. J., Capuano, C., Ayers, K. E., and Bae, C. (2018). Chemically durable polymer electrolytes for solid-state alkaline water electrolysis. *Journal of Power Sources*, 375, 367–372. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.090>

Raoof, J. B., Hosseini, S. R., Ojani, R., and Aghajani S. (2015). Fabrication of bimetallic Cu/Pd particles modified carbon nanotube paste electrode and its use towards formaldehyde electrooxidation. *Journal of Molecular Liquids*, 204, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.024>

Raoof, J. B., Ojani, R., Esfeden, S. A., and Nadimi, S. R. (2010). Fabrication of bimetallic Cu/Pt nanoparticles modified glassy carbon electrode and its catalytic activity toward hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9), 3937–3944. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.073>

Raoof, J. B., Ojani, R., Hosseini, S. R., and Aghajani, S. (2013). Fabrication of a bimetallic Cu/Pt particle-modified carbon nanotube paste electrode and its use for the electrocatalytic oxidation of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(36), 16394–16401. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.010>

Ren, M., Zhou, Y., Tao, F., Zou, Z., Akins, D., and Yang H. (2014). Controllable modification of the electronic structure of carbon-supported core-shell Cu@Pd catalysts for formic acid oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(24), 12669–12675. <https://doi.org/10.1021/jp5033417>

Rissner, F., Rangger, G., Hofmann, O., Track, A. M., Heimel, G., and Zojer, E. (2009). Understanding the electronic structure of metal/sam/organic–semiconductor heterojunctions. *ACS Nano*, 3(11), 3513–3520. <https://doi.org/10.1021/nn9010494>

Rostam, A. B., Peyravi, M., Ghorbani, M., and Jahanshahi, M. (2018). Antibacterial surface modified of novel nanocomposite sulfonated polyethersulfone/polyrhodanine membrane. *Applied Surface Science*, 427, 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.025>

Sakuma, G., Fukunaka, Y., and Matsushima, H. (2014). Nucleation and growth of electrolytic gas bubbles under microgravity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(15), 7638–7645. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.059>

Salcı, A., Şahin, E. A., and Solmaz, R. (2019). Methanol electrooxidation at nickel-modified rhodanine self assembled monolayer films: A new class of multilayer electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14228–14234. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.066>

Salcı, A., and Solmaz, R. (2018). Fabrication of rhodanine self-assembled monolayer thin films on copper: Solvent optimization and corrosion inhibition studies. *Progress in Organic Coatings*, 125, 516–524. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.09.020>

Savin, A., Meinander, K., Räisänen, M. T., Tuboltsev, V., and Leskelä, M. (2018). Metallization of self-assembled organic monolayer surfaces by pd nanocluster deposition. *Surface Science*, 677, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.06.006>

Seraj, S., Mirzayi, B., and Nematollahzadeh, A. (2018). Engineered maghemite nanoparticles with polyrhodanine for efficient removal of Cr(VI) from water. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 10, 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.009>

Scarfato, P., Schiavone, N., Rossi, G., and Incarnato, L. (2019). An easy route to wettability changes of polyethylene terephthalate–silicon oxide substrate films for high barrier applications, surface-modified with a self-assembled monolayer of fluoroalkylsilanes. *Polymers*, 11(2), 257. <https://doi.org/10.3390/polym11020257>

Sekhar, Y. C., Raghavendra, P., Chandana, P. S., Maiyalagan, T., and Sarma, L. S. (2023). Graphene supported pd–cu bimetallic nanoparticles as efficient catalyst for electrooxidation of methanol in alkaline media. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 174, 111133. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111133>

Sharma, S., Sudhakara, P., Omran, A. A. B., Singh, J., and Ilyas, R. A. (2021). Recent trends and developments in conducting polymer nanocomposites for multifunctional applications. *Polymers*, 13(17), 2898. <https://doi.org/10.3390/polym13172898>

She, Z., Yao, Z., Ménard, H., Tobish, S., Lahaye, D., Champness, N. R., ... and Buck, M. (2019). Coordination controlled electrodeposition and patterning of layers of palladium/copper nanoparticles on top of a self-assembled monolayer. *Nanoscale*, 11(29), 13773-13782. <https://doi.org/10.1039/c9nr03927a>

Shekhah, O., Busse, C., Bashir, A., Turcu, F., Yin, X., Cyganik, P., ... and Wöll, C. (2006). Electrochemically deposited pd islands on an organic surface: the presence of coulomb blockade in STM i(v) curves at room temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(29), 3375-3378. <https://doi.org/10.1039/b606488d>

Silien, C., Lahaye, D., Caffio, M., Schaub, R., Champness, N., and Buck, M. (2011). electrodeposition of palladium onto a pyridine-terminated self-assembled monolayer. *Langmuir*, 27(6), 2567-2574. <https://doi.org/10.1021/la104561j>

Suazo-Dávila, D. and Cabrera, C. R. (2013). X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical studies of ruthenium electrodeposition at 6-mercaptohexanol modified platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 103, 58-65. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.020>

Solmaz, R. (2014). Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine. *Corrosion Science*, 79, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.001>

Solmaz, R., Şahin, E. A., Döner, A., and Kardaş, G. (2011). The investigation of synergistic inhibition effect of rhodanine and iodide ion on the corrosion of copper in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 53(10), 3231–3240. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.067>

Solmaz, R. (2016). Bakır yüzeyinde B2 vitamininin kendi kendine biriken tek tabakalı filminin oluşturulması ve bakırın korozyonuna inhibisyon etkisinin incelenmesi TUBİTAK 215M021.

Solmaz, R. (2018). Rodanin türevi bileşiklerin bakırın yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmlerin oluşturulması ve karakterizasyonu: Korozyon inhibisyon uygulamaları TUBİTAK 115M613

Solmaz, R., and Yüksel, H. (2019). Fabrication, characterization and application of three-dimensional copper nanodomes as efficient cathodes for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14108-14116. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.112>

Solmaz, R. (2009). Hidrojen gazı eldesi ve metanol elektrokoksıdasyonu için katalitik elektrot geliştirilmesi. (Doktora tezi). YÖK Ulusal Tez Merkezi. (Tez Numarası: 244198)

Song, J., Oh, H., Kong, H., and Jang, J. (2011). Polyrhodanine modified anodic aluminum oxide membrane for heavy metal ions removal. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1–3), 311–317. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.026>

Sun, J., Ma, H., Jiang, H., Dang, .L, Lu, Q., and Gao, F. (2015). General synthesis of binary PtM and ternary PtM1M2 alloy nanoparticles on graphene as advanced electrocatalysts for methanol oxidation. *Journal of Materials Chemistry, A* 3(31), 15882–15888. <https://doi.org/10.1039/c5ta01613d>

Taşçı, B. S., Yüksel, H., and Solmaz, R. (2018). Three-dimensional nickel nanodomains: efficient electrocatalysts for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10580-10585. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.013>

Url-1 <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis> (Erişim Tarihi: 26.09.2023)

Url-2 <https://taraenergy.com/blog/exploring-the-advantages-and-challenges-of-green->

Url-3 <https://mitsidi.com/en/vantagens-e-desvantagens-do-hidrogenio-verde/> (Erişim Tarihi: 26.09.2023)

Url-4 <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells> (Erişim Tarihi: 26.09.2023)

Url-5 <https://publish.illinois.edu/fuel-cells/benefits-and-disadvantages/> (Erişim Tarihi: 26.09.2023)

Url-6 <https://www.fluxpower.com/blog/hydrogen-fuel-cell-advantages-and-disadvantages-in-material-handling> (Erişim Tarihi: 26.09.2023)

Varghese, A., Devi, K. S., and Pinheiro, D. (2023). Rational design of pani incorporated peg capped cuo/tio2 for electrocatalytic hydrogen evolution and supercapattery applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(76), 29552-29564. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.114>

Viomar, A., Terada, M., Costa, I., Rodrigues, P. R. P., Schlindwein, C., and Banczek, É. d. P. (2015). Corrosion protection in sulfate medium by self-assemb films adsorbed on aa 2024 t3 aluminum alloy surface. *Matéria (Rio De Janeiro)*, 20(2), 420-435. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620150002.0043>

Wang, C., Ren, F., Zhai, C., Zhang, K., Yang, B., Bin, D., Wang, H., Yang, P., and Du, Y. (2014). Au-Cu-Pt ternary catalyst fabricated by electrodeposition and galvanic replacement with superior methanol electrooxidation activity. *RSC Advances*, 4(101), 57600–57607. <https://doi.org/10.1039/c4ra08949a>

Wang, Y., Hwang, I., Wu, Z., and Schmuki, P. (2021). Self-assembled monolayers enhance the efficiency of Pt single atom co-catalysts in photocatalytic H₂ generation. *Electrochemistry Communications*, 133, 107166. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107166>

Wang, W., Yang, C., Fan, H., Zhang, J., and Wang, X. (2022). Atomistic insights into dynamic growth of pentacene thin films on metal surfaces functionalized with self-assembled monolayers. *Applied Surface Science*, 579, 152203. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152203>

Xi, P., Cao, Y., Yang, F., Ma, C., Chen, F., Yu, S., Wang, S., Zeng, Z., and Zhang, X. (2013). Facile synthesis of Pd-based bimetallic nanocrystals and their application as catalysts for methanol oxidation reaction. *Nanoscale*, 5(13), 6124–6130. <https://doi.org/10.1039/c3nr00912b>

Xu, W., Zhu, S., Li, Z., Cui, Z., and Yang, X. (2014). Preparation of Nanoporous Pd/CuO by Dealloying and Their Electrocatalysis for Methanol in Alkaline Condition. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(14), F1474–F1480. <https://doi.org/10.1149/2.0021501jes>

Xu, W., Zhu, S., Li, Z., Cui, Z., and Yang, X. (2015). Evolution of palladium/copper oxide-titanium dioxide nanostructures by dealloying and their catalytic performance for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*, 274, 1034–1042. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.147>

Yang, S., Rao, D., Ye, J., Yang, S., Zhang, C., Gao, C., Zhou, X., Yang, H., and Yan, X. (2020). Mechanism of transition metal cluster catalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5), 3484–3492. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.008>

Yang, L., Yan, D., Liu, C., Song, H., Tang, Y., Luo, S., ... and Liu, M. (2015). Vertically oriented reduced graphene oxide supported dealloyed palladium–copper nanoparticles for methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 278, 725–732. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.141>

Yao, Z., Naden, A. B., Baker, R. T., and Buck, M. (2022). Coordination-controlled electrodeposition of palladium/copper thin films onto a pyridine-terminated self-assembled monolayer. *Journal of the Electrochemical Society*, 169(11), 112515. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/aca17e>

Yao, Z., Buck, M., and Bühl, M. (2020). Density functional theory study of pd aggregation on a pyridine-terminated self-assembled monolayer. *Chemistry – A European Journal*, 26(46), 10555-10563. <https://doi.org/10.1002/chem.202001242>

Ye, J., Teng, M., Qian, X., Wan, C., He, G., and Chen, H. (2023). A novel mof-derived strategy to construct cu-doped ceo₂ supported pdcu alloy electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 120, 96-102. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.12.013>

Yüce, A. O., Solmaz, R., and Kardaş, G. (2012). Investigation of inhibition effect of rhodanine-N-acetic acid on mild steel corrosion in HCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 131(3), 615–620. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.026>

Zakaria, Z., Kamarudin, S. K., and Wahid, K. A. A. (2020). Fuel cells as an advanced alternative energy source for the residential sector applications in malaysia. *International Journal of Energy Research*, 45(4), 5032-5057. <https://doi.org/10.1002/er.6252>

Zamborini, F. P. and Crooks, R. M. (1998). Corrosion passivation of gold by n-alkanethiol self-assembled monolayers: effect of chain length and end group. *Langmuir*, 14(12), 3279-3286. <https://doi.org/10.1021/la971121o>

Zeradjanin, A. R., Vimalanandan, A., Polymeros, G., Topalov, A. A., Mayrhofer, K. J. J., and Rohwerder, M. (2017). Balanced work function as a driver for facile hydrogen evolution reaction - Comprehension and experimental assessment of interfacial catalytic descriptor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(26), 17019–17027. <https://doi.org/10.1039/c7cp03081a>

Zhang, Z., Zhang, C., Sun, J., Kou, T., and Zhao, C. (2012). Ultrafine nanoporous Cu-Pd alloys with superior catalytic activities towards electro-oxidation of methanol and ethanol in alkaline media. *RSC Advances*, 2(31), 11820–11828. <https://doi.org/10.1039/c2ra21905k>

Zhu, Y., Xu, G., Zhang, J., Li, X., Wei, X., and Song, K. (2023). Nearly monodisperse cu|pd alloyed nanocrystals: ultrasound induced stepwise thermoreduction in organic medium, and catalytic alcoholysis for hydrogen evolution. *Fuel*, 349, 128628. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128628>

Züttel, A., Remhof, A., Borgschulte, A., and Friedrichs, O. (2010). Hydrogen: the future energy carrier. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1923), 3329-3342. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0113>