



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

KİMYA ANABİLİM DALI

**KİTOSAN VE Pt NANOPARTİKÜLLERLE MODİFİYE
EDİLMİŞ POLİANİLİN VE TÜREVLERİ ÜZERİNDE
ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve İLHAN UYSAL

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN**

AKSARAY, 2024

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 222305703 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Merve İLHAN UYSAL tarafından hazırlanan “**KİTOSAN VE Pt NANOPARTİKÜLLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ POLİANİLİN VE TÜREVLERİ ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

Aksaray Üniversitesi

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

.....

Üye: Prof. Dr. Ayfer MENTEŞ

Aksaray Üniversitesi

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

.....

Üye: Doç. Dr. Ersan TURUNÇ

Mersin Üniversitesi

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

.....

Tez Savunma Tarihi: 27/06/2024

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

.....

Prof. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

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

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

Merve İLHAN UYSAL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bana tecrübe ve bilgilerini aktararak beni yönlendiren, gelişmeye katkıda bulunarak hiçbir koşulda desteğini, ilgisini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca deneysel çalışmalarında ve araştırma sürecinde yanımda olan ve destek sağlayan değerli arkadaşlarım Derya KOÇAK ve Sema AKAY'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca aldığım bütün kararlarda hep beni destekleyen, bana her daim güvenen ve beni bugünlere getiren canım aileme çok teşekkür ederim.

Bana her zaman şanslı olduğumu hissettiren, her koşulda yanımda olan sevgili eşim Hüseyin UYSAL'a ve dünyaya gelmesiyle beni bambaşka biri yapan, hayatıma anlam katan biricik oğlum Mert UYSAL'a çok teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde 2014-013 numaralı “Metal/İletken Polimer Kompozit Yapılarının Hidrojen Gazı Üretiminde Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi” adlı proje ile destek sağlayan Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Merve İLHAN UYSAL

AKSARAY, 2024

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Genel Bilgiler	4
2.1.1 Enerji ve enerji kaynakları	4
2.1.1.1 Fosil yakıtlar	4
2.1.1.2 Alternatif kaynaklar	5
2.1.1.3 Hidrojen enerjisi	6
2.1.2 Elektrokataliz	7
2.1.3 Katı elektrotlar	7
2.1.3.1 Karbon elektrotlar	8
2.1.3.1.1 Camsı karbon elektrot	8
2.1.4 Modifiye elektrotlar	9
2.1.5 İletken polimerler	10
2.1.5.1 Polianilin	11
2.1.5.2 Poli(o-anisidin) ve Poli(o-toluidin)	12
2.1.6 Kitosan	13
2.1.7 Kompozit materyaller	14
2.1.8 Nanoyapılı materyaller	14
2.2 Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler	15
2.2.1 Dönüşümlü voltametri	15
2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri	16
2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi	17
2.2.4 Taramalı elektron mikroskopu	18
2.2.5 Enerji dağılım spektroskopisi	19
2.2.6 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	19
2.3 Önceki Çalışmalar	20
3. MALZEME VE YÖNTEM	23
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
3.1.2 Kullanılan malzemeler	23
3.1.2.1 Elektrokimyasal hücreler	23
3.1.2.2 Elektrotlar	24
3.1.2.3 Parlatma kiti	24
3.1.3 Kullanılan cihazlar	25
3.1.3.1 Elektrokimyasal çalışma ünitesi	25
3.1.3.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi cihazı	25
3.1.3.3 Taramalı elektron mikroskopu cihazı	25
3.1.3.4 Ultrasonik temizleyici	25
3.2 Yöntem	25
3.2.1 Çalışma elektrodunun hazırlanması	25
3.2.2 Anilin, o-anisidin, kitosan çözeltisinin hazırlanması	26
3.2.3 (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapının hazırlanması	26

3.2.4 (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt nanopartikül kompozit yapısının hazırlanması	27
3.2.5 o-anisidin, o-toluidin, kitosan çözeltisinin hazırlanması.....	28
3.2.6 (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısının hazırlanması	28
3.2.7 (PoA-ko-PoT)-Chi /Pt nanopartikül kompozit yapısının hazırlanması.....	29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	30
4.1 Kompozit Yapıların Yüzey ve Yapısal Analizleri	30
4.2 (PAni-ko-PoA)-Chi ile Camsı Karbon Elektrotta Hidrojen Oluşumu	
Tepkimesi	36
4.2.1 Voltametrik çalışmalar	36
4.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri	38
4.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi	40
4.3 (PoA-ko-PoT)-Chi ile Camsı Karbon Elektrotta Hidrojen Oluşumu	
Tepkimesi	42
4.3.1 Voltametrik çalışmalar	43
4.3.2 Tafel polarizasyon eğrileri	45
4.3.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi	47
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ.....	55

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİTOSAN VE Pt NANOPARTİKÜLLERLE MODİFİYE EDİLMİŞ POLİANİLİN VE TÜREVLERİ ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Merve İLHAN UYSAL

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

ÖZET

Bu çalışmada, alternatif, temiz ve geleceğin enerjisi olarak düşünülen hidrojenin suyun elektroliziyle eldesi için uygun elektrokatalizörler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Tez kapsamında çalışma elektrodu olarak seçilen camı karbon elektrot yüzeyi, polianilin (PAni) ve onun türevleri olan poli(o-anisidin) (PoA) ve poli(o-toluidin) (PoT) kopolimerleriyle modifiye edilmiştir. Mekanik açıdan iyi film oluşturabilme özelliğine sahip bir biyopolimer olan kitosanın (Chi) da yapıya katılmasıyla daha dayanıklı ve elektroaktif polimerlerin oluşması sağlanmıştır. Bu yapıların elektrokimyasal hidrojen oluşumundaki katalitik aktiviteleri dönüşümlü voltametri (CV), Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleriyle incelenmiştir. Elde edilen bu kompozit filmler üzerine hidrojen üretiminde yüksek katalitik aktivite gösteren platin (Pt) metalinin nano boyutta elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin sudan hidrojen üretimindeki katalitik performansları aynı tekniklerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen (PAni-ko-PoA)-Chi, (PoA-ko-PoT)-Chi, (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt ve (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozitlerinin yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) teknikleriyle incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Enerjisi, Hidrojen Oluşumu Reaksiyonu, Kitosan, Polianilin, Poli(o-anisidin), Poli(o-toluidin), Pt nanokompozit

Haziran, 2024; 55 sayfa

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF ELECTROCATALYTIC HYDROGEN GAS PRODUCTION ON POLYANILINE AND ITS DERIVATIVES MODIFIED WITH CHITOSAN AND Pt NANOPARTICLES

Merve İLHAN UYSAL

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

ABSTRACT

In this study, it was aimed to develop appropriate electrocatalysts to obtain hydrogen, which is considered as an alternative, clean and future energy, by electrolysis of water. The glassy carbon electrode surface, which was selected as the working electrode within the scope of the thesis, was modified with polyaniline (PAni) and its derivatives, poly(*o*-anisidine) (PoA) and poly(*o*-toluidine) (PoT) copolymers. By adding chitosan (Chi), a biopolymer with mechanically good film-forming properties, to the structure, more durable and electroactive polymers were formed. The catalytic activities of these structures in electrochemical hydrogen formation were examined by cyclic voltammetry (CV), Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. Nanoscale electrodeposition of platinum (Pt) metal, which has high catalytic activity in hydrogen production, was carried out on these composite films. The catalytic performances of the prepared nanocomposites in hydrogen production from water were compared with the same techniques. Structural properties of the obtained (PAni-ko-PoA)-Chi, (PoA-ko-PoT)-Chi, (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt and (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt composites were scanned electron it was examined using microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques.

Keywords: Hydrogen Energy, Hydrogen Evolution Reaction, Chitosan, Polyaniline, Poly(*o*-anisidine), Poly(*o*-toluidine), Pt Nanocomposite.

June, 2024; 55 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Volkan eğrisi.....	7
Şekil 2.2. Camsı karbon elektrot.....	9
Şekil 2.3. Polianilinin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 2.4. Poli(o-anisidin)'in kimyasal yapısı.....	12
Şekil 2.5. Poli(o-toluidin)'in kimyasal yapısı	13
Şekil 2.6. Kitosanın kimyasal yapısı.....	14
Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre standı.....	23
Şekil 3.2. Parlatma kiti.....	24
Şekil 3.3. Farklı döngü sayılarında (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısının elektropolimerizasyonu ($v=50\text{mV/s}$).....	26
Şekil 3.4. (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısı	27
Şekil 3.5. (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısı üzerine Pt nanopartiküllerin elektrodepozisyonu ($v=50\text{mV/s}$).....	27
Şekil 3.6. Farklı döngü sayılarında (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısının elektropolimerizasyonu ($v=50\text{mV/s}$).	28
Şekil 3.7. (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısı	29
Şekil 3.8. (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısı üzerine Pt nanopartiküllerin elektrodepozisyonu ($v=50\text{mV/s}$).....	29
Şekil 4.1. a) (PAni-ko-PoA) kopolimerinin b) (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısının c) (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt nanokompozit yapısının SEM görüntüleri.	31
Şekil 4.2. (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt nanokompozit yapısının EDS spektrumu.	32
Şekil 4.3. a) (PoA-ko-PoT) kopolimerinin b) (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısının c) (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt nanokompozit yapısının SEM görüntüleri.	33
Şekil 4.7. Farklı döngü sayılarında hazırlanan (PAni-ko-PoA)-Chi kompozitinin 0,5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($v=5\text{ mV.s}^{-1}$).....	36
Şekil 4.8. 30 döngülük (PAni-ko-PoA)-Chi ve (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($v=5\text{ mV.s}^{-1}$).....	37
Şekil 4.9. Farklı döngü sayılarında hazırlanan (PAni-ko-PoA)-Chi ve 30 döngü (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit yapıların 0,5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında kaydedilen akım-potansiyel diyagramları (Tafel eğrileri) ($v: 1\text{ mV/s}$).....	39
Şekil 4.10. 30 döngülük (PAni-ko-PoA)-Chi kompozitinin 0,5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında 0,1-100000 Hz frekans aralığında farklı potansiyellerde kaydedilen elektrokimyasal impedans spektrumları	41
Şekil 4.11. 30 döngülük (PAni-ko-PoA)-Chi ve (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında 0,1-100000 Hz frekans aralığında -0,9 V'ta kaydedilen elektrokimyasal impedans spektrumları.....	42
Şekil 4.12. Farklı döngü sayılarında hazırlanan (PoA-ko-PoT)-Chi kompozitinin 0,5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($v=5\text{ mV.s}^{-1}$)	43

Şekil 4.13. 30 döngülük (PoA-ko-PoT)-Chi ve (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapılarının 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($v=5 \text{ mV.s}^{-1}$)	44
Şekil 4.14. Farklı döngü sayılarında hazırlanan (PoA-ko-PoT)-Chi ve 30 döngü (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapıların 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında kaydedilen akım-potansiyel diyagramları (Tafel eğrileri) ($v: 1 \text{ mV/s}$)	45
Şekil 4.15. 30 döngülük (PoA-ko-PoT)-Chi kompozitinin 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında 0,1-100000 Hz frekans aralığında farklı potansiyellerde kaydedilen elektrokimyasal impedans spektrumları	48
Şekil 4.16. 30 döngülük (PoA-ko-PoT)-Chi ve (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapılarının 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında 0,1-100000 Hz frekans aralığında -0,9 V'ta kaydedilen elektrokimyasal impedans spektrumları.....	49



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Farklı döngü sayılarında oluşturulan (PAni-ko-PoA)-Chi ve (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozitleri için Tafel polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	40
Çizelge 4.2. Farklı döngü sayılarında (PoA-ko-PoT)-Chi ve (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapıları için Tafel polimerizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	46
Çizelge 4.3. (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt ve (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapıları için Tafel polimerizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	47



SİMGELER VE KISALTMALAR

Ag	Gümüş
AgCl	Gümüş Klorür
Chi	Kitosan
CV	Dönüşümlü Voltametri
dk	Dakika
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
H₂SO₄	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HER	Hidrojen Oluşum Tepkimesi
Hz	Hertz
mA	Miliamper
mL	Mililitre
mV	Milivolt
M	Molarite
nm	Nanometre
PAni	Polianilin
PoA	Poli(orto-anisidin)
PoT	Poli(orto-toluidin)
Pt	Platin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
V	Volt
°C	Santigrat derece
η	Aşırı gerilim
i₀	Değişim akım yoğunluğu
Ω	ohm

1. GİRİŞ

Enerji, günümüzde insanların yaşamını devam ettirebilmesi için en temel ihtiyaçtır. Hızlı nüfus artışı ve buna bağlı olarak gelişen gereksinimlerin karşılanması her geçen gün biraz daha zorlaşmaktadır. Bu nedenle ülkeler hem yaşam standartlarını geliştirmek hem de artan gereksinimlerinin üstesinden gelebilmek için enerji üretimlerini arttırmak ve var olan kaynaklarını verimli bir şekilde kullanmak için planlamalar yapmaktadırlar.

Günümüzde dünya enerji gereksiniminin büyük çoğunluğu fosil kökenli yakıtlardan elde edilmektedir. Bu yakıtların toplumların enerji ihtiyacını karşılamadaki en önemli problemi çevresel, ekonomik ve sosyal sorunlara sebep olmasıdır. Fosil yakıtların yenilenebilir olmaması, kaynaklarının giderek azalması, yüksek maliyeti ve yanma ürünü olarak başta karbondioksit olmak üzere sera gazlarının açığa çıkmasına yol açmasından dolayı bu yakıtların yerini alabilecek alternatif enerji kaynaklarına gereksinim vardır. Alternatif enerji kaynaklarının başında geleceğin enerji kaynağı olarak düşünülen, temiz ve dünyada bileşikleri halinde oldukça bol miktarda bulunan, ideal bir yakıtta olması gereken tüm özellikleri taşıyan hidrojen gelmektedir (Damian ve Omanovic, 2006). Hidrojen gazının hem insana hem de çevreye zararlı bir etkisinin bulunmaması, enerji içeriği yüksek ve üretiminin sınırsız bir şekilde yapılabilmesi, hidrojenin alternatif enerji kaynakları arasında en önemli potansiyel enerji taşıyıcısı olarak görülmesini sağlamaktadır.

21. yüzyılın en önemli enerji öğelerinden biri olarak görülen hidrojen için çeşitli araştırma faaliyetleri yapılmaktadır. Hidrojen, doğal bir yakıt özelliği göstermediği için birincil enerji kaynaklarından faydalanılarak su, hidrokarbon, nükleer ve biyokütle gibi kaynaklardan üretilmekte ve depolanabilmekte, böylelikle yakıt hücrelerinde elektrik ve ısı üretiminde kullanılabilmektedir (TSKB, 2021).

Hidrojen üretiminde en ucuz yöntem olarak fosil yakıtlar kullanılsa da önemli çevresel sorunlara sebep olmaktadır. Ayrıca bu yöntem hidrojeni hem yenilenemez bir yakıt hem de fosil kaynaklara bağımlı yapmaktadır. Bu nedenle hidrojen üretiminde en çok dikkat çeken yöntem suyun elektrolizidir (Corte vd., 2012). Hidrojen üretimi ancak güneş, su ve rüzgar gibi çevreye karbondioksit ve diğer sera gazlarını yaymayan tamamen çevreci ve yenilenebilir enerji kaynakları ile

yapıldığında uygun bir proses olarak değerlendirilmektedir. Dolayısıyla hidrojen ancak bu haliyle önemli bir temiz enerji kaynağı olabilmektedir. Bu yüzden son yıllarda elektroliz yöntemi ile hidrojen üretimi oldukça önemli hale gelmiştir. Suyun elektrolizi ile temiz ve yüksek saflıkta hidrojen gazı elde edilebilmektedir. Ancak buradaki en büyük problem, enerji tüketiminin yüksek maliyetidir. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde gereken yüksek enerjiye elektrokimyasal sistemde kullanılan elektrotların oluşturduğu aşırı gerilim sebep olmaktadır. Bundan dolayı suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi için yapılan araştırmalar, düşük aşırı gerilimli ve yüksek katalitik aktiviteye sahip, kararlı, ucuz ve yenilikçi modifiye elektrot materyalleri geliştirilmesine yoğunlaşmıştır.

Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler dışarıdan bir etki uygulanarak ya da kendiliğinden tutunur. Sonuçta elektrot üzerinde farklı bir katman oluşturabildikleri için kullanıcılara elektrot yüzeyi daha etkin çalışma alanları sunar. Günümüzde iletken polimerler, inert elektrotlar üzerine elektrokimyasal veya kimyasal olarak film ya da levha halinde kaplanarak çok sayıda modifiye elektrot yapımında kullanılmaktadırlar.

Öte yandan kitosan, doğal bir biyopolimer olup kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilen, son yıllarda araştırmacıların oldukça ilgisini çeken bir malzeme haline gelmiştir. Sulu ortamda yapısında bulunan çapraz bağlardan dolayı yüksek miktarda suyu bünyesine alarak şişebildiği için hidrojel oluşturabilmektedir. Hidrojellerin zayıf elektriksel iletkenliğe sahip olmaları, iletken polimerlerin de mekanik dayanımının az olması bu materyallerin kullanım yerlerini sınırlamaktadır. Bu nedenle kitosan, mekanik yönden iyi film oluşturabilme özelliğine sahip olmasından dolayı iletken polimerlerin yapısına katılarak destek materyali olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Bu tez çalışmasında, yenilenebilir ve alternatif hidrojen enerjisinin sudan elektrokatalitik yöntemlerle üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu nedenle hidrojen oluşumu reaksiyonu açısından yüksek elektriksel iletkenliğe, düşük yoğunluğa, yüksek termal dayanıklılığa, yüksek kimyasal kararlılığa, geniş yüzey alanına ve uygun maliyete sahip olmasından dolayı camı karbon, elektrot materyali olarak seçilmiştir. Bu elektrot polianilin ve polianilin türevleri olan *o*-anisidin ve *o*-toluidin ile ayrı ayrı kopolimer oluşturarak elektrokimyasal yöntemle yüzeye adsorbe

edilmiştir. Yapıya dayanıklılık ve iletkenlik özelliğini arttırması amacıyla kitosan da eklenerek elektrot yüzeyi hidrojen oluşumu reaksiyonu için daha verimli hale getirilmiştir. Oluşan kompozit filmler üzerine platin metalinin nano boyutta elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir. Böylelikle hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktiviteye sahip ve maliyeti yüksek olan platinin nano boyutta yüzeye ayrıştırılmasıyla daha az miktarda kullanımı sağlanmış olup yüzey alanı genişletilerek katı metal elektrot olarak kullanımına kıyasla daha düşük maliyetli elektrokatalizörler elde edilmiştir. Bu elektrotların yüzey niteliklerinin karakterizasyonu yapılmış, sudan elektrokimyasal yöntemle hidrojen üretimindeki katalitik etkinlikleri incelenmiştir.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Genel Bilgiler

2.1.1 Enerji ve enerji kaynakları

Enerji, bir cisim ya da sistemin iş yapabilme kabiliyetidir. Günlük yaşamımızın her alanında kullanılan ve kimyasal, potansiyel, kinetik, termal, jeotermal, nükleer, güneş, rüzgar, elektrik gibi değişik şekillerde bulunabilen enerji, aynı zamanda uygun metodlarla birbirine dönüştürülebilmektedir.

Herhangi bir yoldan enerjinin üretilmesini sağlayan enerji kaynakları, çeşitli şekillerde gruplandırılmaktadırlar. Kullanışlarına göre yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak, dönüştürülebilirliklerine göre birincil ve ikincil enerji kaynakları şeklinde ikiye ayrılmaktadırlar. Yenilenemez enerji kaynakları, yakın bir zamanda tükenebileceği düşünülen enerji kaynakları olup fosil kaynaklılar (kömür, petrol, doğalgaz) ve çekirdek kaynaklılar (uranyum ve toryum) olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları ise; çevreye hiçbir toksik etkisi olmayan, çok uzun yıllar boyu tükenmeden var olabilecek, kendisini yenileyebilen kaynaklardır. Birincil (primer) enerji kaynakları enerjinin hiçbir dönüşüm ya da farklılığa uğramadan kalması şeklinde tanımlanmaktadır. Bu kaynaklar; kömür, petrol, rüzgar, doğal gaz, güneş, nükleer, biyokütle, hidrolik ve dalga-gelgit olarak özetlenebilir. İkincil (sekonder) enerji ise sayılan bu enerjilerin dönüştürülmesi sonucu oluşan enerjidir. Bunlara elektrik, sıvılaştırılmış petrol gazı, mazot, benzin, hava gazı ve kok kömürü örnek olarak verilebilir (Koç ve Şenel, 2013).

Hidrojen ise yukarıda sayılan birincil enerji kaynaklarından faydalanılarak yapay olarak farklı hammaddelerden üretilen bir yakıttır. Bundan dolayı “enerji taşıyıcısı” olarak tanımlanabilmektedir (Solmaz, 2009).

2.1.1.1 Fosil yakıtlar

Fosil yakıtlar, doğal enerji kaynağı olarak nesli tükenen canlı organizmaların milyonlarca yılda havasız ortamda birikmesi ile oluşan; kömür, petrol ve doğal gaz gibi hidrokarbon içeren kaynaklardır. Fosil yakıtlar, dünyada artan enerjinin talebinin

büyük çoğunluğunu karşılamasına rağmen hızla tükenmektedir. Ayrıca bu kaynakların yanma ürünleri, asit yağmurları, sera gazı etkisi, ozon tabakasının delinmesi, hava kirliliği ve küresel ısınma gibi yaşamımız için büyük tehdit oluşturan çevresel problemlere neden olmaktadır. Petrol ve doğalgazın taşınması, depolanması ve ekstraksiyonu esnasında meydana gelen sızıntılar su kirliliğine sebep olmaktadır. Aynı zamanda yanma ürünü olarak açığa çıkan kükürt oksitler, azot oksitler, karbon oksitler, hidrokarbonlar ve diğer organik bileşikler atmosfere yayılarak hava kirliliğine yol açmaktadır. Yayılan bu gazlar insanların ve hayvanların sağlığını olumsuz yönde etkileyerek canlı yaşamını tehdit etmektedir (Veziroğlu ve Şahin, 2008). Ekonomik ve politik açıdan ise, fosil kaynaklara olan yoğun ilgi, çoğu ülke ekonomisi üzerinde olumsuz etkiye sebep olmakta, yükselen maliyetler enerji güvenliği açısından ülkelere büyük yük getirmektedir (Aslan, 2007).

Bunlar gibi birçok çevresel, ekonomik problemleri en aza indirmek ve dünya çapındaki enerji ihtiyacını karşılamak için çözüm arayışları sürmektedir. Bu bağlamda fosil yakıtlara alternatif olarak düşük maliyetli, sürdürülebilir ve çevresel açıdan daha ideal olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek zorunlu hale gelmiştir.

2.1.1.2 Alternatif kaynaklar

Alternatif enerji kaynakları, doğadaki kaynaklardan elde edilebilen, aynı hızda ya da tükenmesinden daha hızlı kendini yenileyebilen, sürekliliği olan ve çevreyi olumsuz yönde etkilemeyen kaynaklardır. Bu enerji kaynakları güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, gel-git enerjisi, biyokütle ve hidrojen enerjisi olarak örneklendirilebilir. Güneş enerjisi bütün bu kaynakların temelini oluşturan, insanoğlu için tükenmez bir enerji kaynağıdır. Yerli olması, temiz ve çevreci özellikleri, yakıt maliyetinin düşük olması, enerjide dışa bağımlılığı azaltması gibi nitelikler alternatif enerji kaynaklarını ön plana çıkarmaktadır.

Bu safhada dünyada yeni bir yakıt olan ihtiyaç, yüksek çevresel uyum ve verim göstererek diğer enerjilere dönüşebilen hidrojeni gündeme getirmiştir. 20. yüzyıla elektrik enerjisi bir enerji taşıyıcısı olarak damga vururken 21. yüzyılda bunun yerine geçecek enerjinin hidrojen olduğu günümüzde bilim adamlarınca kabul görmektedir (Deshmukh vd., 2023).

2.1.1.3 Hidrojen enerjisi

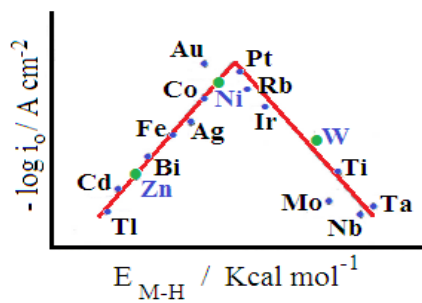
Hidrojen doğada saydam yapıda, koku ve tat içermeyen en hafif ve en fazla bulunan kimyasal elementtir. Periyodik tablonun ilk sırasında yer alan ve bir elektron ve protondan meydana gelen hidrojenin iki izotopu (döteryum ve trityum) vardır. Doğada hidrojen saf halde değil bileşikleri halinde bulunur. Hidrojenin insan ve çevreye hiçbir zararlı etkisinin olmaması, enerji kaynağı olarak sınırsız ve temiz olması, oksijenle yanması sonucu sadece su veya su buharının oluşması gibi özelliklerinden dolayı günümüzde hidrojene olan ilgi daha da artmaktadır.

Dünyada mevcut olan ve sürekli artış gösteren enerji ihtiyacını doğaya zarar vermeden ve devamlı olarak sağlayabilecek en iyi alternatifin hidrojen enerjisi olduğu bugün bilimsel çevreler tarafından bilinmektedir. Kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtların haricinde sudan ve biyokütleden de elde edilen hidrojen, bir enerji kaynağı olmasının yanı sıra daha çok enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilmektedir. Hidrojen üretimi kolay ve enerji kaybı az olan, güvenli yöntemlerle istenilen yere taşınabilen, ısınmadan ulaşma, evlerimizden sanayiye kadar her yerde faydalanacağımız bir enerji sistemidir. Son zamanlarda hidrojenin daha çok yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi ulaşım, bilgisayarlar, cep telefonlarında ve elektrik santrallerinde geniş kullanım alanı bulmuştur.

Hidrojenin üretim yöntemleri oldukça çeşitlidir. Günümüzde daha çok fosil yakıtlardan ve doğalgazın buhar reformasyonu ile üretilen hidrojenin, kaynaklarının sınırlı olması ve çevreye büyük zararlar vermesi nedeniyle daha temiz kaynaklar kullanılarak sudan elektrokimyasal olarak üretilmesi en doğru seçim olacaktır. Elektroliz, elektrik akımı vasıtasıyla su moleküllerinin ayrışıp anotta oksijen katotta hidrojen gazı açığa çıkardığı yöntemdir. Suyu elektroliz etmek için, teorik olarak normal sıcaklık ve basınçta 1,23 V potansiyel farkı uygulanması gerekir. Ancak bu tepkimenin sistemde aşırı gerilim oluşturmaması ve pratikte yavaş gerçekleşmesi, daha büyük enerji girdisi gerektirmektedir. Bu nedenle hidrojenin son yıllarda daha az enerjiyle ekonomik olarak farklı katalizör ve elektrot materyalleri kullanılarak sudan üretilmesi üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Yue vd., 2021).

2.1.2 Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin daha hızlı ve kolay oluşmasını sağlayan, kimyasal açıdan herhangi bir değişime uğramayan ve tepkimenin hızını harcanmadan arttıran maddelere katalizör denir. Elektrokimyasal tepkimelerde ise kullanılan elektrot materyali katalizör görevi görmektedir. Elektrotta herhangi bir çözünme olmaz ya da bir birikim gerçekleşmezse tepkime sonucunda elektrot katalizör görevi görür ve bir değişime uğramaz, bu sebeple elektrokatalizör adını alır. Bir elektrokatalizörün en önemli özellikleri zamanla kararlı olması ve aktif yüzey alanının yüksek olmasıdır. Etkin bir elektrokatalizör elde etmenin en kolay yolu, düşük aşırı gerilimlerde yüzey alanının genişletilmesiyle tepkime hızının artmasını sağlamaktır. Elektrokatalitik sistemlerde elektrot malzemesi olarak kullanılacak metal büyük öneme sahiptir. Fermi dinamiği ile ilişkilendirilen ve metallerin katalitik özelliğine göre volkan eğrisi adı verilen eğriden yararlanılarak elektrot metali belirlenebilmektedir. Yüksek değişim akım yoğunluğuna (i_0) sahip metalin elektrokatalitik olarak aktif özellik gösterdiği bilinmektedir. Bazı metallerde oluşan $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ tepkimesine göre değişim akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve volkan eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 2.1). Grafik incelendiğinde MH bağ enerjisi yükseldikçe değişim akım yoğunluğu önce artıp sonra azalmaktadır. Burada Pt, Au, Ni, Rb gibi değişim akım yoğunluğu yüksek olan metallerin elektrokatalitik aktifliklerinin de yüksek olduğu görülmektedir (Bockris, 1970).



Şekil 2.1. Volkan eğrisi

2.1.3 Katı elektrotlar

Voltametri de kullanılan elektrotların elektrokimyasal ve yapısal özellikleri büyük önem arz ettiğinden sınırlı sayıda polarlanabilen elektrotlar kullanılmaktadır. Bunlar sıvı civa, platin, altın, bizmut, alüminyum, bakır, paladyum gibi metal kökenli ve grafit, camı

karbon, karbon pasta, karbon keçe gibi karbon kökenli elektrotlar ile modifiye elektrotlar olarak sınıflandırılmaktadır. Metal elektrotlar iletkenliklerinin yüksek olmasından dolayı oldukça etkin olsalar da maliyetinin diğer katı elektrotlara göre yüksek olması kullanım alanlarını sınırlamaktadır.

Katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma aralığı sağlasa da bazı sorunlara yol açmaktadır. Elektrot yüzeyinde değişik etkenlerle oluşan yüzey kirlenmesi (adsorpsiyon, çökelme, hafıza etkisi gibi) bu yüzeylerin yenilenmemesinden dolayı çalışma sonuçlarındaki tekrarlanabilirliği azaltmaktadır (Tüzün, 2013). Bu nedenle daha çok elektrot yüzeylerinin modifikasyonu yapılarak çeşitli çalışma alanları sağlanmaktadır.

2.1.3.1 Karbon elektrotlar

Karbon elektrotlar, düşük maliyetleri, kolay kullanımları ve her türlü modifikasyon işlemine uyumlu olmalarından dolayı voltametriye yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca geniş yüzey alanı, tekrarlanabilirlik, yüksek porözite, geniş potansiyel aralığı ve yüksek elektrokatalitik aktivite gibi özelliklerinden dolayı da soy metallerden daha fazla tercih edilmektedirler.

Karbon kökenli elektrotlar camsı karbon, karbon pasta, grafit, karbon-fiber, karbon keçe, karbon nanotüp gibi oldukça fazla çeşitlere sahiptirler. Günümüzde en çok kullanılan çeşitlerinden biri camsı karbon elektrottur. Bu elektrodun üzerinde herhangi bir modifikasyon gerçekleştirilmemiş ise işlem sonrası kolayca temizlenerek tekrar edilebilme özelliğine sahiptir (Demir, 2017).

2.1.3.1.1 Camsı karbon elektrot

Camsı karbon elektrot (GCE), 1962 yılında ilk defa Sato ve Yamada tarafından geliştirilen, inert bir gaz içinde fenol formaldehit reçinenin yüksek sıcaklıklarda degradasyonu sonucunda ortaya çıkan önemli bir çalışma elektrodudur. Camsı karbon elektrot yüzeyinin özel tekniklerle gözenek büyüklüğünün azaltılması sonucunda oluşan poröz yapı sayesinde diğer karbon elektrotlara kıyasla daha avantajlı ve kullanışlıdır. Camsı karbonun, yapı olarak gelişigüzel konumlanmış ve karmaşık aromatik moleküllerden meydana geldiği bilinmektedir. Günümüze kadar parlatma, düşük vakum ya da basınç altında sıcaklık uygulama, lazer ışını aracılığıyla

uyarılma, elektrot yüzeyinde metal oksit filmlerinin kaplanması gibi çok sayıda ön işleme tabi tutulan elektroda aktivasyon ve tersinirlik özelliği kazandırılmıştır. Sabit ya da dönen diskler şeklinde çeşitleri bulunan camsı karbon elektrodun çalışma potansiyel aralığı yaklaşık +1,00 V ve -0,75 V olarak belirlenmiştir (Şekil 2.2) (Demir, 2017).



Şekil 2.2. Camsı karbon elektrot

2.1.4 Modifiye elektrotlar

Elektrokimyasal sistemlerde kullanılan elektrotların kısıtlı çalışma şartlarına sahip olmaları nedeniyle yüzey özelliklerinin istenilen şartlarda değiştirilmesi işlemine modifikasyon denilmektedir. Bu işlem kompozitler aracılığıyla ya da kimyasal modifikasyon ile sağlanmaktadır. Kompozit elektrotların hazırlanması modifikasyonu yapılacak maddenin elektroda katılıp karıştırılmasıyla gerçekleştirilmektedir. Kimyasal modifikasyon işlemiyle, elektrot yüzeyine tutunması istenen maddenin kimyasal bağ ya da adsorpsiyonla tutturulup elektrodun yüzey alanı genişletilerek daha düşük derişimlerde çalışma olanağı sağlanmakta, böylece daha duyarlı sonuçlar elde edilmektedir (Kanıttürk, 2016).

Platin, altın gibi katı metal elektrotların yüzeyleri kararsız olduğundan ve zamanla değişikliğe uğradığından modifikasyon işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Elektrot yüzeyinin çeşitli elektrokimyasal yöntemlerle farklı metal ve metal oksitler veya iletken polimerlerle kaplanarak uygulanan aşırı gerilimlerin düşürülmesi amaçlanmakta ve elektrotlarda gerçekleşen tepkime hızlandırılmaya çalışılmaktadır.

Böylece modifiye elektrot daha seçici, daha kararlı, uzun ömürlü ve daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olmaktadır.

Günümüzde de ekolojik ve çevresel koruma standartlarını karşılayacak, değerli metal katalizörlerin yerine kullanılabilecek verimli hidrojen oluşum katalizörlerine acilen ihtiyaç duyulmaktadır (Liu vd., 2022).

2.1.5 İletken polimerler

Polimerler, çeşitli organik moleküllerin kendi içinde ya da farklı moleküllerle birleşerek makro boyutta moleküller oluşturmasıyla meydana gelmektedirler. Polimerleri oluşturan en küçük yapı taşlarına monomer denmektedir. Benzer türdeki monomerler, kimyasal bir tepkimeye girerek polimerleşebildikleri gibi, farklı türden monomerler değişik bağlanma şekilleri oluşturarak polimerizasyon gerçekleştirebilirler. Elde edilen bu tarz yapılara ise kopolimer ya da terpolimer denmektedir.

Daha önceleri polimerler, monomerlerin aktif bölgeleri polimerleşme esnasında bloke olduğu için elektriksel iletkenliği sağlamayan, yalnızca kimyasal yöntemlerle elde edilebilen ve korozyon açısından sadece metalin üst bölgesini örterek koruma sağlayan yalıtkan malzemeler olarak görülmüşlerdir. Zaman geçtikçe bazı polimerlerin içerisinde bulunan bazı iyonlar vasıtasıyla az da olsa elektriksel iletkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Mac Diarmid, Shrikawa ve Heeger tarafından 1970’li yıllarda bazı polimerlerin metallerin yerine geçebilecek kadar yüksek elektriksel iletkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Sentetik metal olarak da adlandırılan bu polimerlerin elektrokimyasal yöntemlerle de elde edilebileceği belirlenmiştir. Böylelikle iletken polimerleri daha da geliştirme üzerine birçok çalışma yapılmıştır. İletkenlik gösteren polimerlerin tek özelliği elektriği iletmeleri değildir. Bunun yanında belli bölgeleriyle yük alışverişi sağlayarak redoks dengesi oluşturabilirler. Ayrıca dışarıdan potansiyel fark uygulamasıyla bu dengenin dışına ya da herhangi bir yöne kaydırılarak polimerlerin yükseltgen ya da indirgen formlarına dönüşümleri sağlanabilmektedir. İletken polimerlerin tercih edilen kalınlıkta kontrollü bir şekilde metal yüzeyine ayrıştırılabilmesi de önemli avantajlar sağlamaktadır. Bu polimerlerin hazırlanmasının kolay olması, korozyona karşı dayanım göstermeleri ve zararsız olmaları en temel özelliklerindendir (Tüken vd., 2009).

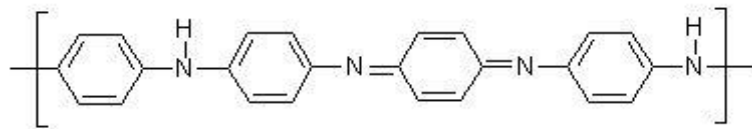
Bir polimere iletken diyebilmek için polimerin ağ yapısı içerisinde elektronların zincir boyunca konjuge olarak taşınımı gereklidir. Bu durumu da yapısında konjuge çift bağları olan polimerler sağlayabilmektedir. Çok sayıda ve karmaşık basamaklardan oluşan elektron iletim mekanizması ise iletken polimerlerde soliton, polaron ve bipolaron yapılarıyla açıklanabilmektedir (Bozkurt, 2019).

Günümüzde en çok kullanılan iletken polimerlere örnek olarak polianilin, polipirol, polifuran, politiyofen, polifenilen ve türevleri verilebilir. Bu polimerlerin metal nanoparçacıklar ile birlikte elektrot yüzeyinin modifikasyonunda destek materyal olarak kullanımı oldukça yaygındır. Elde edilen bu poröz yapılar sayesinde elektrodun yüzey alanı genişleyerek etkin bir elektrokatalitik materyal haline gelebilmektedirler (Saçak, 2012).

2.1.5.1 Polianilin

Polianilin (PAni), bünyesinde çeşitli benzonoid ve kinoid yapılar barındıran, ana zinciri fenilen halkası ve azot atomlarından meydana gelen ve tekrar eden birimlerden oluşan polimerdir. Üç yükseltgenme basamağı bulunan polianilinin, tamamen yükseltgenmiş formuna pernigranilin, tamamen indirgenmiş formuna lökomeraldin, yarı yarıya yükseltgenmiş formuna ise emeraldin denilmektedir. Emeraldin yapısındaki polianilinin sulu asidik çözeltilerde hazırlanmasıyla elde edilen formunun iletkenlik özelliği gösterdiği bilinmektedir. Bu yapının yüksek iletkenlik göstermesi polimer zincirindeki π -bağı elektronlarının delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır (Bozkurt, 2019).

Asidik sulu çözeltilerde +1 V civarında yükseltgenme potansiyeli olan polianilin, hem elektrokimyasal hem de kimyasal yöntemlerle sulu ve susuz ortamlarda sentezi yapılabilen bir iletken polimerdir. Elektrokimyasal yöntemlerle sentezlendiğinde ise elektrot yüzeyinde kadifemsi yeşil renkte bir kaplama meydana getirmektedir. Şekil 2.3'te polianilinin kimyasal yapısı görülmektedir.

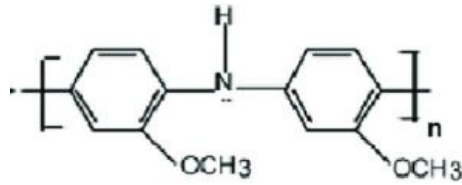


Şekil 2.3. Polianilinin kimyasal yapısı

Polianilin, sahip olduğu yüksek elektriksel iletkenlik ve dış etmenlere karşı kararlı yapısı sebebiyle organik elektronikte, transistör ve kapasitörlerde, fotokromik cihazlarda, biyolojik ve kimyasal sensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca, elektrokimyasal sistemlerde metallerin aşınmasını engellemek ve iyi bir elektrokatalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Diğer taraftan polianilinin plastiklerle mekanik dayanımı karşılaştırıldığında daha zayıf olduğu bilinmektedir. Bu nedenle polianilinin mekanik dayanıklılığını arttırmak amacıyla yapısına istenilen özellikte farklı malzemeler eklenerek kompozitlerinin hazırlanması son yılların araştırma konusu haline gelmiştir (Eyecioğlu, 2018).

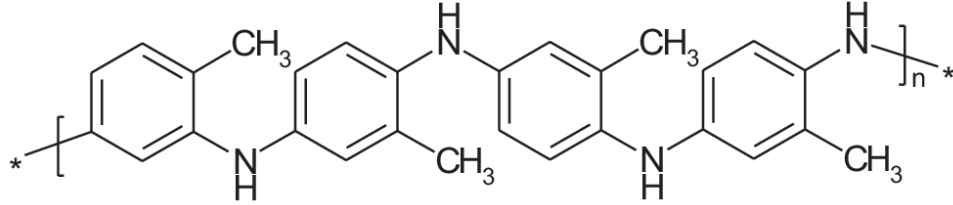
2.1.5.2 Poli(*o*-anisidin) ve Poli(*o*-toluidin)

Polianilin ve onun türevleri iyi elektriksel ve çevresel kararlılığa sahip, diğer iletken polimerlere göre sentezlenmeleri kolay ve elektriksel açıdan tersinir olarak kontrolü yapılabilen iletken polimerlerdir. Polianilinin birçok türevi olmakla birlikte bunlar arasında en dikkat çeken poli(*o*-anisidin)'dir. Yapısındaki benzen halkasına elektron çekici metoksi grubu süstitüe olan ve diğer adıyla *o*-metoksianilin olarak ifade edilen *o*-anisidin Şekil 2.4'te kimyasal yapısı gösterilmiştir. Polianilinle kıyaslandığında çözünürlüğünün ve elektrokimyasal kararlılığının, hem de optik ve elektrokromik özelliklerinin daha iyi olduğu bilinmektedir. Fakat tüm bu üstün nitelikleri poli(*o*-anisidin)'in tek başına kullanımına yetmemektedir. Bundan dolayı poli(*o*-anisidin)'in de diğer tüm iletken polimerler gibi kullanım amacına göre metal oksit film, inorganik–organik toz, manyetik nanopartikül gibi farklı materyallerle iletken kompozit ya da nanokompozitleri elde edilmektedir (Anaklı, 2018).



Şekil 2.4. Poli(*o*-anisidin)'in kimyasal yapısı

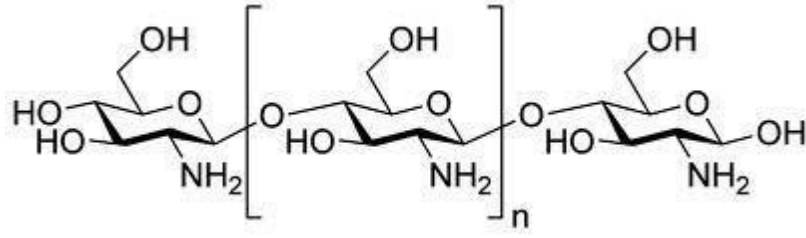
Poli(o-toluidin) diğ er adıyla 2-metilanilin de polianilinin bir türevidir. Kimyasal yapısı Ş ekil 2.5'te gösterilmiştir. Daha çok iletken özelliğ i sebebiyle elektrokimyasal sensörlerde aktif bir bileş en olarak ya da bir korozyon inhibitör ü olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda diğ er iletken polimerler gibi uygun monomerlerle birleşerek kopolimer ya da bir kompozitin ana yapısını oluşturabilmektedir.



Ş ekil 2.5. Poli(o-toluidin)'in kimyasal yapısı

2.1.6 Kitosan

Doğ al bir biyopolimer olan kitosan (Chi), kitinin alkali ile deasetillenmiş formudur ve onun en önemli türevidir. Dünyada selülozdan sonra en sık görülen ikinci organik polimer kitindir. Temelde karides, yengeç, ıstakoz gibi deniz hayvanlarının kabuğ unda daha çok bulunsa da tek hücreli canlıların, mantarların, eklem bacaklıların, böceklerin yapısında da görülmektedir. İlk defa Henri Bracannot tarafından 1811 yılında keş fedilen kitosanın genel yapısı poli-[b-(1,4)-2-amino-2-deoksi-b-D-glukopiranoz] şeklinde ifade edilmektedir (Demir ve Seventekin, 2009). Kitosan daha çok seyreltik asitlerde çözünebilirken, kitin ise birçok organik çözüc üde çözünememektedir (Yi vd., 2005). Kitosanın deasetilasyon derecesinin (%50–95 aralığı nda) ve molekül ağırlığı nın (10.000 den 1 milyon daltona kadar) olduğ u bilinmektedir. Endüstrinin çoğ u alanında kullanılan kitosanın (gıda, kozmetik, ziraat, tıp, kağıt, tekstil vb.) insan yaş amını ve çevreyi tehdit edici hiçbir etkisi yoktur. Kitosan molekülünün yapısında bulunan serbest amin (-NH₂) ve hidroksil (-OH) grupları sayesinde fiziksel ve kimyasal olarak etkileş im yapabilen aktif bir materyale dönüş mektedir (Ş ekil 2.6). Ayrıca yenilenebilir, ucuz, çevre dostu, biyobozunur, etkin bir tutucu, küf ve mikrop önleyici gibi birçok sayısız özelliğ i, kitosanı üstün bir doğ al polimer yapmaktadır. Tek baş ına metal yüzeyinde elektriksel iletkenliğ i açısından iyi bir film tabakası oluşturacak kadar iletkenliğ i bulunmasa da, kitosan birçok iletken polimerin yapısına katılarak yüksek termal ve mekanik dayanıma sahip kompozit malzemeler oluşturabilmektedir.



Şekil 2.6. Kitosanın kimyasal yapısı

2.1.7 Kompozit materyaller

Bir kompozit materyal basitçe iki veya daha fazla farklı özellikteki maddenin kullanım amacına yönelik olarak karıştırılıp belirli bir düzen içerisinde birleştirilmeleriyle meydana gelmektedir. Elde edilen bu kompozit maddeler, ilk hallerine göre daha iyi ve daha üstün nitelikler sergilemektedirler. Kompozitlerin üretilmesindeki ana hedef, farklı malzemelerin avantajlarını birleştirerek tek bir yapı içinde toplamaktır (Saçak, 2012). Kompozit materyaller sağladıkları üstün özellikler nedeniyle farklı kullanım alanlarına sahiptirler. Enerji, otomotiv, havacılık, gemicilik, sensörler ve piller gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar. Kompozit materyallerde bileşenler birbirleriyle tepkimeye girmezler ve genellikle reaktif olmayan bir özellik gösterirler. Bu materyaller polimer, metal ve seramik esaslı olarak hazırlanabilmektedirler. Buradan hareketle, tek başına kullanım alanı sınırlı kalan polimer ya da metallerin zayıf özelliklerini iyileştirmek amacıyla nanopartikül, metal oksit, film, lif, biyopolimer gibi iletken ya da yarı iletken maddelerle kompoziti oluşturularak istenilen özellikte materyaller elde edilmektedir.

2.1.8 Nanoyapılı materyaller

Nanoyapılı materyaller, nanometre ölçeğinde (genellikle 1-100 nanometre arasında) yapısal özelliklere sahip olan malzemelerdir. Bu materyaller, atomik veya moleküler düzeyde tasarlanmış ve kontrol edilen yapılardır. Nanoyapılı materyallerin özellikleri, malzemenin daha büyük ölçekteki hallerine göre oldukça farklı olabilir ve genellikle benzersiz elektriksel, optik, kimyasal veya mekanik özellikler sergilerler. Nanoyapılı materyaller ile daha uzun ömürlü, daha ucuz, daha sağlam, daha hafif ve daha küçük aletler geliştirilmektedir. Bu nedenle elektrik, elektronik, kimya, sağlık, tekstil, kozmetik, otomotiv gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Dünya üzerinde birçok doğal kaynağın yapısında nano

malzemelere ya da paraıklara rastlanabilmektedir. Nanomateriyallere rnek olarak, nanoparçacıklar, nanotüpler, nanoteller ve nanokompozitler verilebilir.

Bu materyallerin boyutlarından kaynaklanan yüksek yüzey alanı, reaktivite ve diğerk özellikler, onları çeşitli ve yenilikçi uygulamalarda kullanılabilir hale getirmektedir. Nano yapıların iletkenliğı, tek bir atomun eklenmesiyle bile değışebilmektedir. Aynı şekilde, nano ölçeklerde atomlar arası bağı yapısı da değışebilir; bu da malzemenin mekanik gücünü arttırabilir veya azaltabilirken, elektriksel iletkenlik zellikini tamamen değıştirebilmektedir (Ateş ve Bahçeci, 2015).

Son yıllarda elektrokimya alanında da yaygın olarak kullanılan nano kompozitler, metal nanoparçacıkların iletken polimer matrisine dağıtılarak oluşturulabilmektedirler. Böylelikle oğ işlemde katalitik açıdan daha aktif materyal elde edebilmek için fiziksel özellik bakımından daha kararlı kimyasal olarak da daha reaktif yapılara ihtiyaç duyulmaktadır. Nano boyuttaki yapıların kendilerinden daha büyük ölçekteki yapılara göre çok daha fazla katalitik aktivite gsterdiğı bilinmektedir (Kralik ve Biffis, 2001).

2.2 Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler

2.2.1 Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal analizde sıklıkla kullanılan tekniklerden biridir. Bu teknikte, çalışma elektrodu, referans elektrodu ve karşı elektrot olmak üzere üç elektrotlu bir hücre kullanılır. Çalışma elektrodu, analiz edilmek istenen çözeltinin temas ettiğı elektrottur. Referans elektrodu, elektrot potansiyelinin kontrol edildiğı ve sabit tutulduğı elektrottur. Karşı elektrot, çalışma elektrodu ile aynı elektrolitin içinde yer alan ve reaksiyonun gerçekleşmesine katılmayan, elektriksel devreyi tamamlayan elektrottur.

Dönüşümlü voltametrimin temel prensibi, potansiyelin belirli bir hızda, belirli bir başlangıç değerkinden belirli bir son değere değıştirilmesidir. Bu değışiklik sırasında elektrot yüzeyindeki reaksiyonlar izlenir ve elde edilen akım değerkleri kaydedilmektedir. İleri taramada, potansiyel yükseltilirken bir yükseltgenme reaksiyonu, ters taramada ise, potansiyel düşürülerek bir indirgenme reaksiyonu meydana gelebilmektedir.

Voltamogram, potansiyel değişiminin akım ile ilişkisini gösteren grafikdir. Bu grafik, reaksiyonun tersine dönüşebilme yeteneği, elektrot yüzeyindeki kinetikler ve reaksiyonun mekanizması hakkında bilgi sağlamaktadır. Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonların kinetikleri, elektrot yüzeyindeki reaksiyonların hızı, reaksiyonun tersine dönüşebilirliği ve reaksiyon mekanizması gibi birçok parametrenin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu nedenle, çeşitli analitik ve elektrokimyasal araştırma alanlarında geniş bir kullanım alanına sahiptir (Tural vd., 2003).

2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri

Tafel polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal reaksiyonların kinetik özelliklerini incelemek için kullanılmaktadır. Bu eğriler, elektrot potansiyeli (E) ile akım yoğunluğu (i) arasındaki ilişkiyi göstermekte ve genellikle yarı logaritmik bir ölçekte çizilmektedirler. Tafel denklemleri şu şekilde ifade edilir:

$$\text{Anodik Tafel Denklemi: } E = a + b \log(i) \quad (2.1)$$

$$\text{Katodik Tafel Denklemi: } E = a - b \log(i) \quad (2.2)$$

Burada, a ve b parametreleri sırasıyla kesim noktası ve eğimi temsil etmektedir. Bu eğimler, elektrokimyasal reaksiyonların mekanizmalarının ve kinetik parametrelerinin anlaşılmasında kullanılmaktadırlar.

Volmer-Hevrovsky ve Volmer-Tafel Mekanizmaları;

Bu mekanizmalar, hidrojen oluşumu reaksiyonları (HER) gibi belirli elektrokimyasal reaksiyonların adımlarını ve yollarını tanımlayan modellerdir.

Volmer-Hevrovsky mekanizması, hidrojen oluşumu reaksiyonu sırasında meydana gelen iki temel adımı içermektedir:

1. Volmer Adımı (Elektrokimyasal Adsorpsiyon):



Bu adım, hidrojen iyonlarının elektron alarak elektrot yüzeyinde adsorbe olmuş hidrojen atomlarına dönüşmesini içermektedir.

2. Heyrovsky Adımı (Elektrokimyasal Desorpsiyon):



Bu adım, adsorbe olmuş hidrojen atomlarının bir proton ve elektron ile birleşerek gaz halinde hidrojen (H_2) oluşturması basamağıdır.

Volmer-Tafel mekanizması, yine hidrojen oluşumu reaksiyonlarını tanımlayan bir başka mekanizmadır. Bu mekanizma da iki temel adım içermektedir:

1. Volmer Adımı (Elektrokimyasal Adsorpsiyon):



2. Tafel Adımı (Kimyasal Desorpsiyon):



Bu adım, iki adsorbe olmuş hidrojen atomunun birleşerek gaz halinde hidrojen (H_2) oluşturmasıdır ve tamamen kimyasal bir reaksiyondur, elektron transferini içermemektedir.

Tafel polarizasyon eğrileri, bu mekanizmaların belirlenmesinde ve incelenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Her mekanizma, farklı Tafel eğimlerine ve karakteristiklerine sahiptir. Volmer adımı kontrolündeki bir sistem genellikle farklı bir Tafel eğimini göstermektedir. Heyrovsky veya Tafel adımı kontrolündeki bir sistem ise farklı karakteristik eğimlere sahip olabilmektedir. Bu eğimler ve kesim noktaları, belirli bir elektrokimyasal reaksiyonun hangi adım tarafından kontrol edildiğinin ve hangi mekanizmanın geçerli olduğunun anlaşılmasına yardımcı olmaktadır (Cao vd., 2014; Similjanic vd., 2014).

2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal reaksiyonların karakterize edilmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu tekniğin temel prensibi, bir elektrot yüzeyine alternatif bir gerilimin uygulanması ve bu gerilimin frekansına bağlı olarak elde edilen akım tepkisinin ölçülmesidir. Frekans değiştikçe, elektrokimyasal sistemdeki yüzey reaksiyonları ve elektrot/elektrolit arayüzündeki özellikler değişmektedir. Bu değişiklikler, özellikle elektrodun yüzeyinde yüksek ve

düşük frekans aralıklarında farklılık göstermektedir (Gerengi vd., 2016). Tekniğin en önemli avantajı, elektrokimyasal sistemlerin çok çeşitli özelliklerini karakterize edebilmesidir. Bu teknik, elektrot yüzeyindeki kinetikler, elektrot/çözelti arayüzeyinin özellikleri, elektrolitik çözeltinin iletkenliği gibi faktörler hakkında bilgi sağlamakta, ayrıca elektrokimyasal reaksiyonların hızı, yüzey kapasitansı, yük transfer direnci gibi önemli parametreleri ölçmek için kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonuçları, genellikle Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde sunulmaktadır. Nyquist diyagramı, impedansın gerçek bileşenini sanal bileşenine karşı grafiğe geçirerek, elektrokimyasal sistemdeki reaksiyon mekanizmalarını görselleştirmek için kullanılmaktadır. Bode diyagramı ise frekansa bağlı impedansın logaritmik gösterimini sağlamaktadır.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisinin geniş bir uygulama alanı vardır. Özellikle elektrokimyasal sensörlerin, biyosensörlerin, pil ve yakıt hücrelerinin karakterizasyonunda, kaplama malzemelerinin performansının değerlendirilmesinde ve koruyucu kaplama sistemlerinin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzemelerin yüzeylerinden yüksek çözünürlükte görüntüler alınabilmesi için kullanılan bir görüntüleme yöntemidir. Numunenin yüzeyine odaklanan bir demet elektron, numunenin yüzeyinde etkileşime girerek çeşitli sinyaller üretmektedir. Bu sinyallerin toplanması ve işlenmesiyle yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmektedir. Genellikle 1 ile 5 nanometre arasında çözünürlüğe sahiptir. Tipik olarak, numuneler altın veya karbon ile kaplanarak elektriksel iletkenlik sağlanarak yüzey yansımaları en aza indirgenmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu, birçok alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Malzeme bilimi, nanoteknoloji, biyomedikal araştırmalar, jeoloji, arkeoloji ve endüstriyel kalite kontrol gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

2.2.5 Enerji dağılım spektroskopisi

Enerji dağılım spektroskopisi (EDS), maddelerin kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılan güçlü bir analiz tekniğidir. Bir numunedeki X-ışını veya gama ışını radyasyonunun enerji dağılımını ölçerek çalışır. Bu teknik, bir numunenin yüzeyine odaklanan bir elektron veya foton demetinin numunenin atomlarını uyararak karakteristik X-ışını radyasyonu üretmesini sağlamaktadır. Bu karakteristik X-ışınları, numunenin kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılmaktadır. X-ışını radyasyonunun enerji seviyeleri, numunedeki farklı elementlerin varlığını ve konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılmaktadır. X-ışınlarının enerji seviyeleri, numunedeki farklı elementlerin karakteristik özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

Enerji dağılım spektroskopisi, malzeme karakterizasyonunda, element analizinde, numunenin bileşimi ve dağılımının belirlenmesinde sıkça kullanılan bir tekniktir. Taramalı elektron mikroskopları veya transmisyon elektron mikroskopları gibi çeşitli mikroskopik tekniklerle entegre edilerek kullanılmaktadır.

2.2.6 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), moleküler yapıların ve kimyasal bağların analizinde kullanılan bir yöntemdir. FTIR spektroskopisi, bir numunenin kızılötesi ışığı absorpsiyonu ve bu absorpsiyon spektrumunun ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kızılötesi ışık, moleküllerin titreşim ve dönme modlarını etkilemektedir. Numunenin kızılötesi ışığı absorbe etmesi, farklı bağlantı tipleri ve moleküler yapılarla ilişkilendirilebilecek karakteristik absorpsiyon bantlarını üretmektedir.

FTIR spektroskopisi, birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimya, biyokimya, farmakoloji, malzeme bilimi, gıda endüstrisi, polimer bilimi, biyomedikal araştırmalar ve çevre bilimi gibi birçok alanda önemli bir analitik araçtır. Numunenin kimyasal bileşimini belirlemek, moleküler yapıları tanımlamak, fonksiyonel grupları tespit etmek ve reaksiyon mekanizmalarını anlamak için kullanılmaktadır (Büyüksırt ve Kuleaşan, 2014).

2.3 Önceki Çalışmalar

Günümüzde giderek artan enerji problemlerinin çözümünde yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanılması oldukça önemli hale gelmiştir. Bu nedenle fosil yakıtlara alternatif olarak daha temiz ve çevreci özelliklerinden dolayı hidrojen geleceğin enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Hidrojenin oluşumunda suyun elektrolizi ile eldesi en basit ve en çok çalışılan elektrokimyasal yöntemler arasında yer almaktadır. Sudan hidrojen eldesi ile yapılan ilk araştırmalar Fujishima ve Honda (1972) tarafından fotokatalitik yöntemle TiO_2 elektrot kullanılarak yapılmıştır. Hidrojenin ucuz olarak sudan üretimi üzerine yapılan sonraki araştırmalar ise farklı elektrotlar üzerinde oluşturulan kompozit materyaller ile daha verimli, daha kararlı ve ekonomik elektrot malzemeleri elde etmek üzerine yoğunlaşmıştır.

Yalçinkaya (2013), çalışmasında poli(o-anisidin) ve poli(o-anisidin)/kitosan kompozit filmini dönüşümlü voltametri tekniğiyle, platin ve yumuşak çelik elektrotlar üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlemiştir. Sulu okzalik asit çözeltisi içerisinde sentezlenen polimer ve kompozit filmin karakterizasyonunu FTIR, CV, SEM ve termal analiz yöntemleri ile gerçekleştirmiştir. Elde ettiği SEM sonuçlarına göre polimer ve kompozit filmin farklı yüzey morfolojisine sahip olduğunu ayrıca metal yüzeylere kaplanan kompozitin daha homojen ve iyi bir film oluşturduğunu söylemiştir. Termal analiz sonuçlarında ise elde ettiği kompozit filmin $648\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'a kadar bozunmadığını, poli(o-anisidin) filmin ise 190 ile $432\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında bozunduğunu belirtmiştir. Yaptığı elektrokimyasal çalışmaların sonucunda, poli(o-anisidin)'e kıyasla yapıya kitosan eklenerek oluşturulan kompozit filmin daha iyi elektroaktiviteye ve kararlılığa sahip olduğunu belirtmiştir.

Torres vd. (2017), yaptıkları çalışmada asılı polianilin (PAni) parçacıkları içeren nikel banyosunda kompozit elektrodepozisyon tekniği kullanarak nikel bazlı elektrotlar hazırlamışlardır. Bu elektrotları Raman spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize etmişlerdir. Hidrojen oluşumu reaksiyonu için kompozit elektrotların katalitik aktivitesini, oda sıcaklığında 1 M süktroz ile KOH elektrolit ortamında katodik polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Ni-PAni elektrotların, HER'in akım yoğunluğunu arttırdığını ve Ni elektrotlara kıyasla aşırı gerilim

değerinin azalmasına katkıda bulunan yüksek aktif yüzey alanı gösterdiğini belirtmişlerdir.

Özyılmaz (2021), yaptığı çalışmada poli(anilin-ko-o-anisidin) kopolimer kaplamasını, 90 ml 0,20 M NaOH + 10 ml 0,20 M okzalik asit içeren sulu çözelti içerisinde bakır yüzeyinde sentezlemiştir. Elektrolite okzalik asit eklenmesinin, hem kopolimer birikiminin miktarında büyümeye hem de elektropolimerizasyonun birim süresi başına kaplanan kopolimer miktarına yani büyüme hızına katkıda bulunduğunu belirtmiştir. Kopolimer kaplamaların korozyon performanslarını %3,5 NaCl çözeltisinde anodik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelemiştir. Sonuçta okzalik asidin, kopolimer filmin geçirgenliğinin azalmasına yol açtığını belirtmiştir. Kopolimer kaplamanın bakır elektrot üzerinde etkili bir bariyer özelliği sergilediğini ve daha uzun maruz kalma süresi boyunca alt tabakaya dikkat çekici bir anodik koruma sağladığını vurgulamıştır.

Corte vd. (2012), yaptıkları deneysel çalışmada katalitik hidrojen oluşumu için değişen konsantrasyonlardaki polianilin parçacıklarının Ni ile kompozitini camı karbon elektrot üzerinde sentezlemiştir. Oluşturulan bu kompozit yapı üzerindeki hidrojen oluşumu reaksiyonunu 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde Tafel eğrileri ve EIS yöntemleriyle analiz etmişlerdir. Elde edilen deney sonuçlarına göre HER açısından yapının Volmer tepkimesini takip ettiğini ve polianilin konsantrasyonunun artmasıyla kompozit malzeme üzerindeki katalitik aktivitenin de artış gösterdiğini bildirmişlerdir.

Lahkar vd. (2023), çalışmalarında Fe katkılı TiO₂/PAni nanokompozitini eş zamanlı polimerizasyon yöntemiyle sentezleyerek HER açısından elektrokatalitik aktivitesini incelemiştir. Bunun sonucunda kompozitin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 10 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaştığını ve aşırı gerilim değerinin -180 mV olduğunu belirterek HER için etkin bir katalizör elde ettiklerini göstermişlerdir. Ayrıca yapmış oldukları stabilite çalışmaları sonucunda nanokompozit yapının 8 saate kadar dayanıklılık gösterdiğini tespit etmişlerdir. Yapıya katılan polianilin katalitik etkinliği arttırdığını ve daha hızlı H₂ gazı oluşumuna yol açtığını belirtmişlerdir.

Moradi-Alavian vd. (2023), yapmış oldukları çalışmada her iki katmanın da potansiyostatik elektrodepozisyon yoluyla üretildiği üç boyutlu nanoyapılı bir nikel (3D-Ni) film üzerinde poli(anilin-ko-4-nitroanilin) yapısını biriktirerek sentezlemişlerdir. Elde ettikleri elektrokatalizörün hidrojen oluşum reaksiyonu için sırasıyla -10 ve -100 mA/cm²'de -195 ve -325 mV'luk düşük aşırı gerilim gösterdiğini ve deniz suyunda 53,3 mV/dec'lık düşük Tafel eğimiyle mükemmel bir elektrokatalitik aktivite sergilediğini belirtmişlerdir. Buna ek olarak elektrokatalizörün RHE'a karşı -1,9 V sabit potansiyel altında 72 saatlik çalışmadan sonra iyi bir stabiliteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Hazırlanan katalizörün verimli HER performansının, iletken polimer ile geniş elektrokimyasal aktif yüzey alanına sahip üç boyutlu nikel nanopartiküller arasındaki sinerjiden kaynaklandığını söylemişlerdir. Ayrıca EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçlarda, 3D-Ni katmanının varlığının, elektrokatalizörün yük transfer direncini azaltarak HER kinetiğini arttırdığını belirtmişlerdir.

Köleli ve Aydın (2006), çalışmalarında hidrojen oluşum reaksiyonu için elektrot materyali olarak asidik çözeltilerde, iletken polimerler olarak polianilin, polipirol ve anilin-pirol kopolimerini Pt elektrot üzerinde sentezlemişlerdir. Deneysel verilerdeki kinetik parametreleri farklı molaritedeki H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Tafel eğrilerinden hesaplamışlardır. Reaksiyon mekanizmasını farklı sıcaklıklarda inceleyerek Tafel eğimlerinin 28,3 ile 44,8 mV/dec arasında değiştiğini ve tepkimenin Volmer-Tafel mekanizmasını takip ettiğini belirtmişlerdir. Ayrıca çalışma sonucunda elde edilen aktivasyon enerjisi (E_a) değerlerinin ise sırasıyla polianilin için 26, polipirol için 36,5, anilin-pirol kopolimeri için 40,6 ve Pt için 20,6 kJ/mol olduğunu belirtmişlerdir. Böylelikle HER için Pt elektrot yüzeyinin iletken polimerlerle kaplanmasıyla daha yüksek katalitik aktiviteye sahip malzemeler geliştirdiklerini göstermişlerdir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada, kopolimer sentezinde monomer olarak analitik saflıkta anilin (Merck, vakum altında damıtılarak kullanılmıştır), *o*-anisidin (Alfa Aesar), *o*-toluidin (Alfa Aesar), kitosan (Merck, deasetilasyon derecesi %75-85, orta molekül ağırlıklı), çözücü olarak hidroklorik asit (Riedel-de Haën), sülfürik asit (Honeywell) kullanılmıştır. Metal nanopartikül sentezi için dihidrojen heksakloroplatinat (IV) ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar), çalışma elektrodunun temizliğinde ve yüzey parlatılmasında alümina (BASI), karşı elektrodun ve cam malzemelerin temizliğinde ise kromik asit çözeltisinden yararlanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan malzemeler

3.1.2.1 Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal tepkimeler, elektron alışverişi ile kimyasal dönüşümlerin gerçekleştirildiği uygulamalardır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda, elektrokimyasal hücreye, çözücüye, destek elektrolite, elektrotlara ve bu elektrotlarla çalışılan elektrokimyasal işleme göre uyarıcı sinyal veren bir potansiyostat/galvonastat görevi gören elektrokimyasal çalışma ünitesine ihtiyaç vardır. Bu tez kapsamında elektrokimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal depozisyon, Tafel polarizasyon eğrileri, tüm voltametrik analizler ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi analizleri ayrılmamış standart cam hücre içinde çalışma, karşı ve referans elektrotlar kullanılarak, elektrokimyasal hücre standında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre standı

3.1.2.2 Elektrotlar

Çalışma elektrodu

İncelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur. Bu çalışmada, deneysel aşamalarda yaklaşık $0,071 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip camsı karbon elektrot kullanılmıştır.

Karşı elektrot

Voltametrik hücredeki akım geçişini üzerine alarak devreyi tamamlayan elektrottur. Deneysel çalışmalarımızda, karşı elektrot olarak standart cam hücrede gerçekleştirilen analizler için, 7,5 cm uzunluğunda ve 0,5 mm çapında platin tel kullanılmıştır.

Referans elektrot

Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot, potansiyeli zamanla değişmeyen referans elektrottur. İyi bir referans elektrodun bileşimi her zaman sabit kalmalı, reaksiyona girmemeli ve çalışma elektrodunun potansiyelini doğru ölçebilmek için sisteme sabit bir potansiyel uygulamalıdır. Ayrıca polarize olmamalı, akım değişimlerinden etkilenmemeli ve tersinir olmalıdır. Yapılan deneysel işlemlerde, elektrokimyasal kopolimerizasyon sentezleri ve alınan ölçümlerde referans elektrot olarak Ag/AgCl/Cl⁻ mikro elektrodu (BASI marka MF-2052 model) kullanılmıştır.

3.1.2.3 Parlatma kiti

Deneysel aşamalarda çalışma elektrodu olan camsı karbon elektrodun yüzeyini temizlemek ve parlatmak için Şekil 3.2’de gösterilen BASI marka parlatma kiti kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Parlatma kiti

3.1.3 Kullanılan cihazlar

3.1.3.1 Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Gamry Instruments Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi deneylerde dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi analizlerinde, Gamry Instruments Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi ise Tafel analizlerini gerçekleştirmede kullanılmıştır.

3.1.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi cihazı

Elde edilen kopolimer ve kompozit filmlerin yapılarını aydınlatmak için Fourier dönüşümlü infrared spektrumları, Perkin Elmer 100 FT-IR Spektrometre cihazı kullanılarak kaydedilmiştir.

3.1.3.3 Taramalı elektron mikroskobu cihazı

Kopolimer ve kompozit malzemelerin yüzey analizi, FEIQuanta 250 FEG marka taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.3.4 Ultrasonik temizleyici

Deneysel aşamalarda çalışma elektrodu olan camı karbon elektrot yüzeyinde olabilecek safsızlıkları gidermek ve çözeltilerin karıştırılması amacıyla VWR marka ultrasonik temizleyiciden yararlanılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Çalışma elektrodunun hazırlanması

Çalışma elektrodu olarak kullanılan camı karbon elektrot, her deney öncesi 0,05 µm gözenek boyutundaki alümina solüsyonu ve keçe pedler kullanılarak parlak bir yüzey elde edilene kadar temizlenmiştir. Daha sonra elektrot ultrasonik temizleyici içerisinde 5 dk etanolde, 5 dk saf suda bekletilerek yüzeyde kalabilecek diğer kalıntılar giderilmiştir. Son olarak belli bir potansiyel aralığında, boş elektrolit olarak

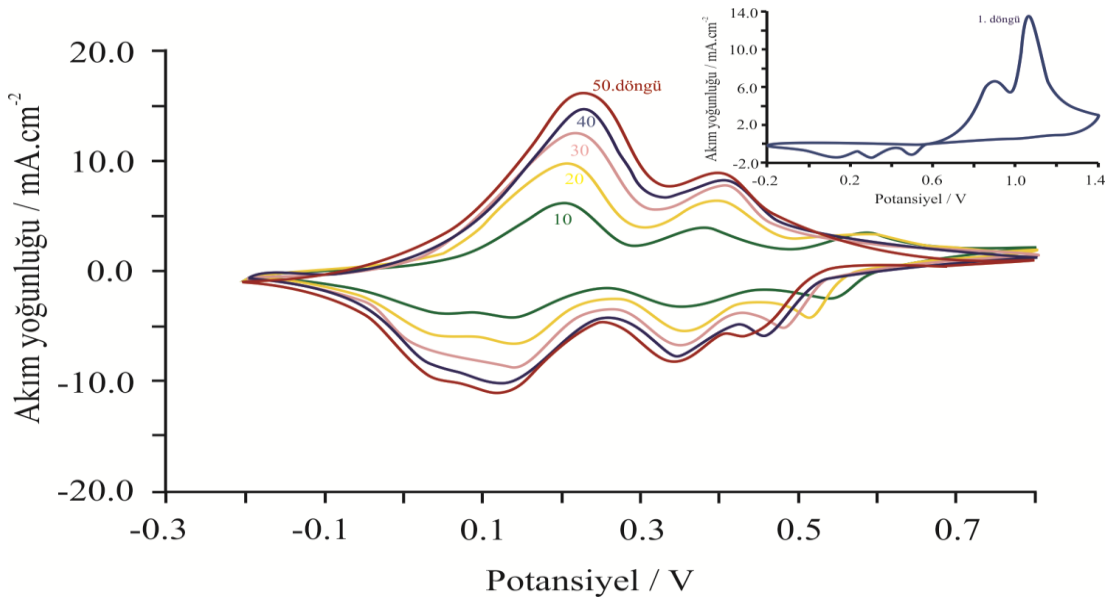
0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde tekrarlanabilir voltamogramlar elde edilinceye kadar dönüşümlü voltamogramı alınarak deneylerde kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

3.2.2 Anilin, *o*-anisidin, kitosan çözeltisinin hazırlanması

Orta molekül ağırlıklı 0,01 g kitosan, 0,5 M HCl çözeltisinde çözülüp daha sonra 0,1 M anilin ve 0,1 M *o*-anisidin olacak şekilde 10 mL çözelti hazırlanmıştır. Yapılan tüm deneylerden önce taze olarak hazırlanan elektrolit çözeltisi homojen olana kadar karıştırılarak kullanılmıştır.

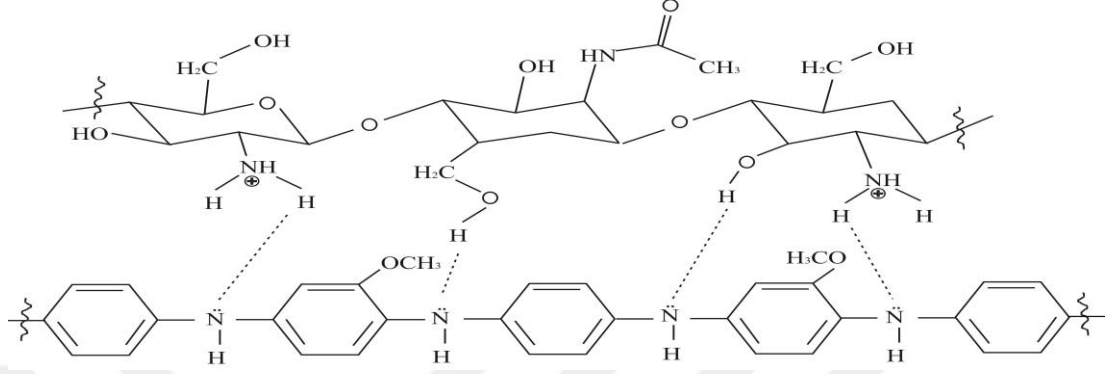
3.2.3 (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapının hazırlanması

Yukarıda anlatıldığı gibi hazırlanan anilin, *o*-anisidin ve kitosan içeren çözeltiye camısı karbon elektrot daldırılarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. İlk döngü -0,2 V ile +1,4 V [Ag/AgCl] potansiyel aralığında, diğer döngüler ise -0,2 V ile +0,8 V [Ag/AgCl] potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında kaydedilmiştir. Bu işlemler 20, 30, 40 ve 50 döngü sayılarında tekrarlanarak farklı kalınlıklarda (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapıları sentezlenmiştir (Şekil 3.3). Oluşturulan bu yapıdan safsızlıkların giderilmesi için elektrot 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 5 dakika bekletildikten sonra elektrokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Farklı döngü sayılarında (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısının elektropolimerizasyonu ($v=50\text{mV/s}$).

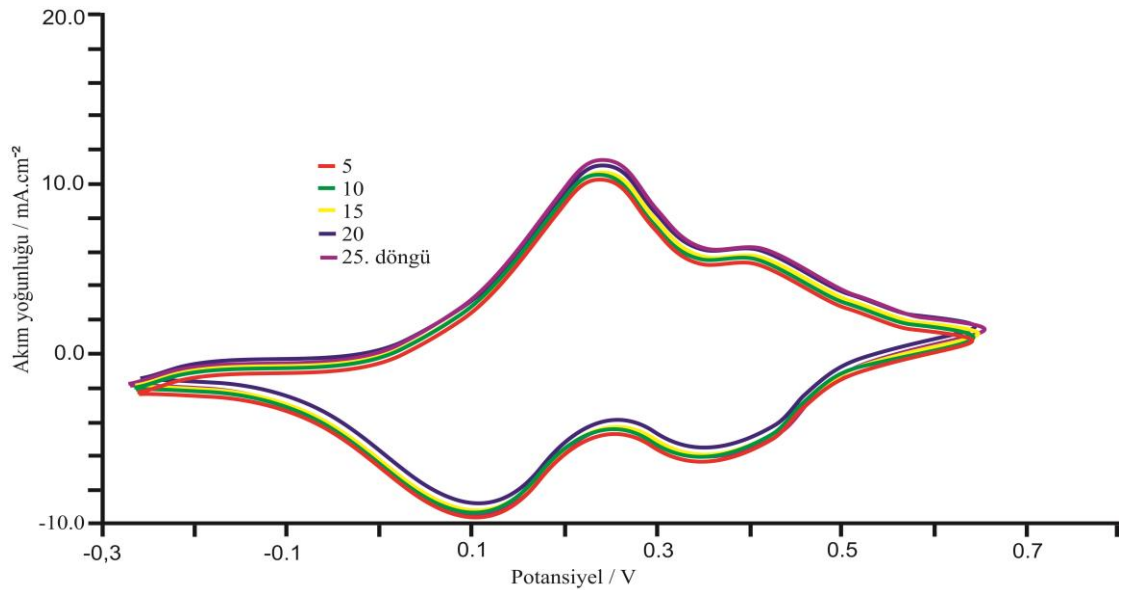
Camsı karbon elektrot yüzeyindeki elektropolimerizasyon sırasında kitosanın yapısındaki $-NH_2$ ve $-OH$ grupları üzerinden hidrojen bağlarıyla PANi-ko-PoA kopolimerine katılımı ile oluşan (PANi-ko-PoA)-Chi kompozit yapısının şematik görünümü Şekil 3.4’te verilmektedir.



Şekil 3.4. (PANi-ko-PoA)-Chi kompozit yapısı

3.2.4 (PANi-ko-PoA)-Chi/Pt nanopartikül kompozit yapısının hazırlanması

(PANi-ko-PoA)-Chi kompozit filminin kaplandığı camı karbon elektrot, 10 ml 3 mM $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ çözeltisi içerisine daldırılarak dönüşümlü voltametriyle -0,25 V ile +0,65 V [Ag/AgCl] potansiyel aralığında, 50 mV/s’luk tarama hızıyla 25 döngü olacak şekilde Pt nanopartiküllerinin kompozit yüzeyine elektrodpozisyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5).



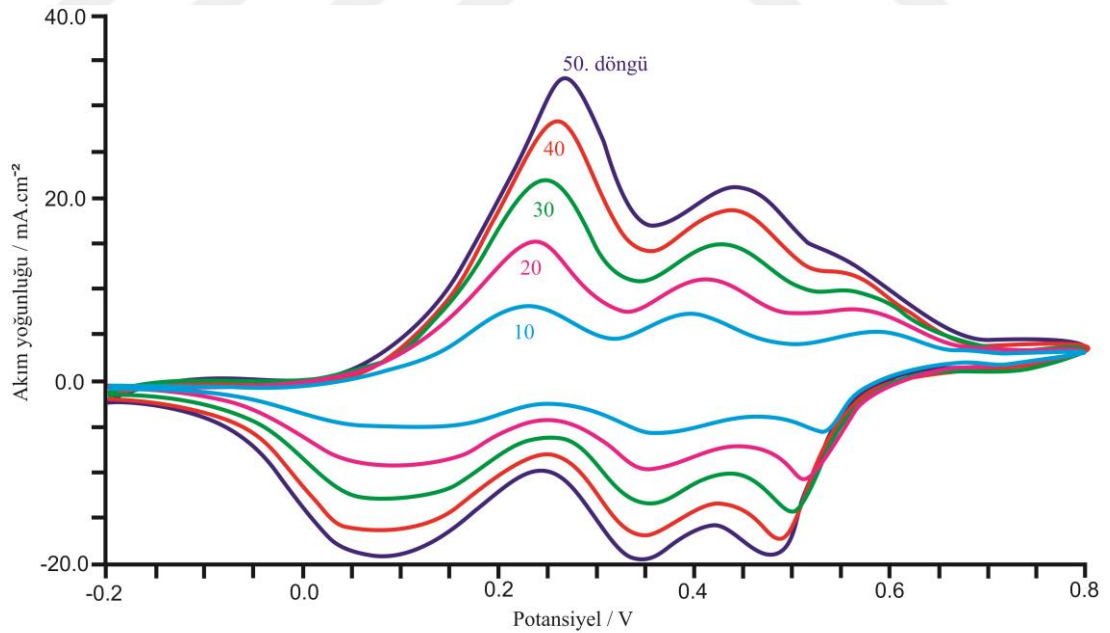
Şekil 3.5. (PANi-ko-PoA)-Chi kompozit yapısı üzerine Pt nanopartiküllerin elektrodpozisyonu (v=50mV/s).

3.2.5 *o*-anisidin, *o*-toluidin, kitosan çözeltisinin hazırlanması

Orta molekül ağırlıklı 0,01 g kitosan, 0,5 M HCl çözeltisinde çözülüp daha sonra 0,1 M *o*-anisidin ve 0,1 M *o*-toluidin olacak şekilde 10 mL elektrolit çözeltisi ayarlanmıştır. Yapılan tüm deneylerden önce taze olarak hazırlanan elektrolit çözeltisi homojen olana kadar karıştırılarak kullanılmıştır.

3.2.6 (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısının hazırlanması

Camsı karbon elektrot üzerinde elektropolimerizasyon, aynı şartlarda hazırlanan *o*-anisidin, *o*-toluidin ve kitosan monomerlerini içeren 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle elde edilmiştir. İlk döngü -0,2 V ile +1,2 V [Ag/AgCl] potansiyel aralığında, diğer döngüler ise -0,2V ile +0,8 V [Ag/AgCl] potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler 20, 30, 40 ve 50 olmak üzere farklı döngü sayılarında tekrarlanarak (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapıları sentezlenmiştir (Şekil 3.6). Hazırlanan kopolimerlerden safsızlıklar önce 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bekletilip saf suda yıkanarak giderilmiş, elektrokimyasal ölçümler bu işlemlerden sonra gerçekleştirilmiştir.



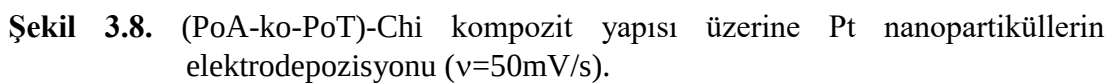
Şekil 3.6. Farklı döngü sayılarında (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısının elektropolimerizasyonu ($v=50\text{mV/s}$).

3.2.7 (PoA-ko-PoT)-Chi /Pt nanopartikül kompozit yapısının hazırlanması

(PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısıyla kaplanmış camsı karbon elektrotun $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi içerisine daldırılarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle $+0,65 \text{ V}$ ile $+0,05 \text{ V}$ [Ag/AgCl] potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızıyla 5 kez voltaj taraması gerçekleştirilecek şekilde Pt nanopartiküllerin kompozit yapı üzerine elektrotlanacağı düşünülmüştür.



(PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısıyla kaplanmış camsı karbon elektrot, 10 ml 3 mM $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi içerisine daldırılarak dönüşümlü voltametri yöntemiyle -0,25 V ile +0,65 V [Ag/AgCl] potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızıyla 25 döngü olacak şekilde Pt nanopartiküllerin kompozit yapı üzerine elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.8).

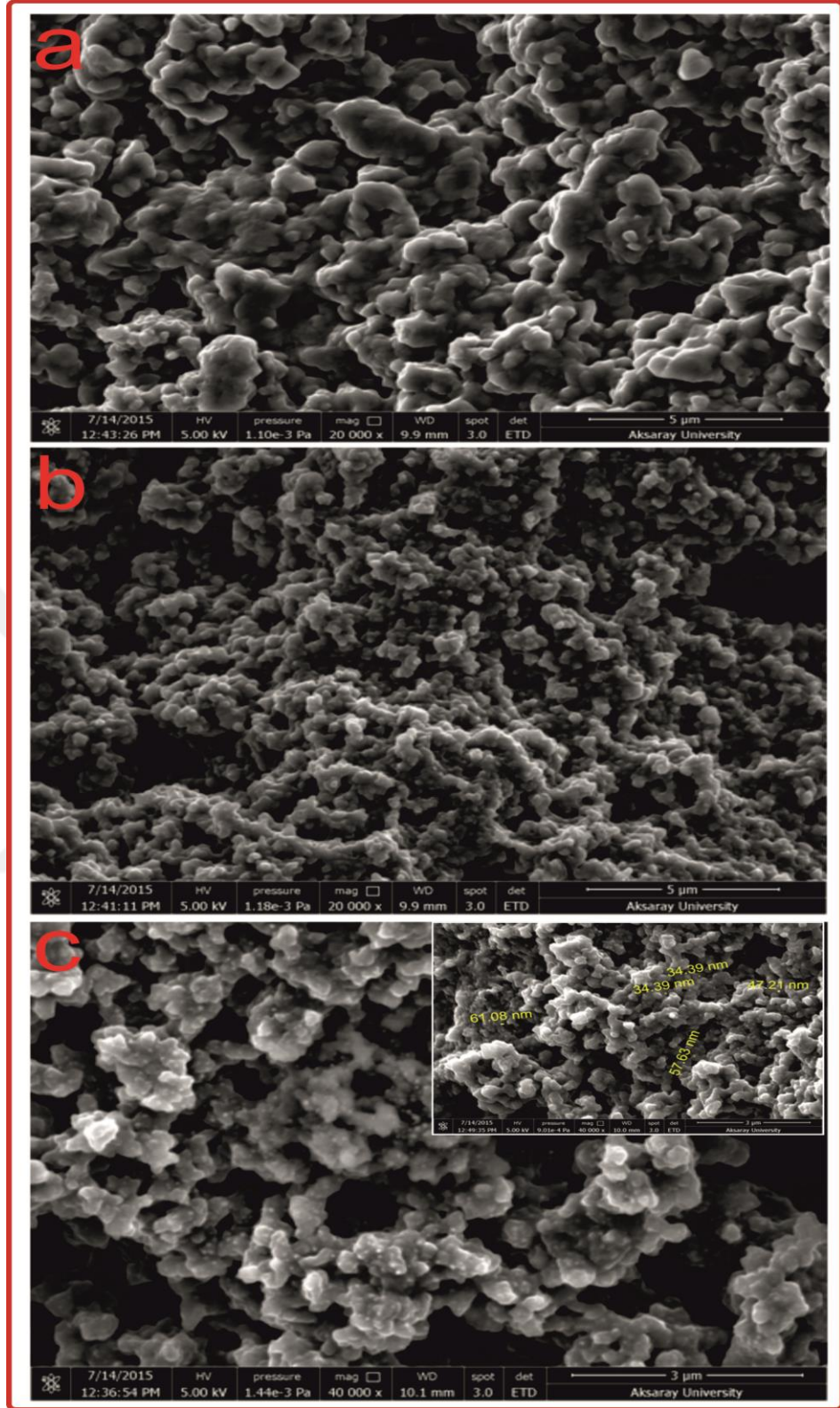


4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Sudan elektrokatalitik yöntemle hidrojen gazı üretebilmek amacıyla geliştirilen iki farklı kompozit yapının ilk olarak karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

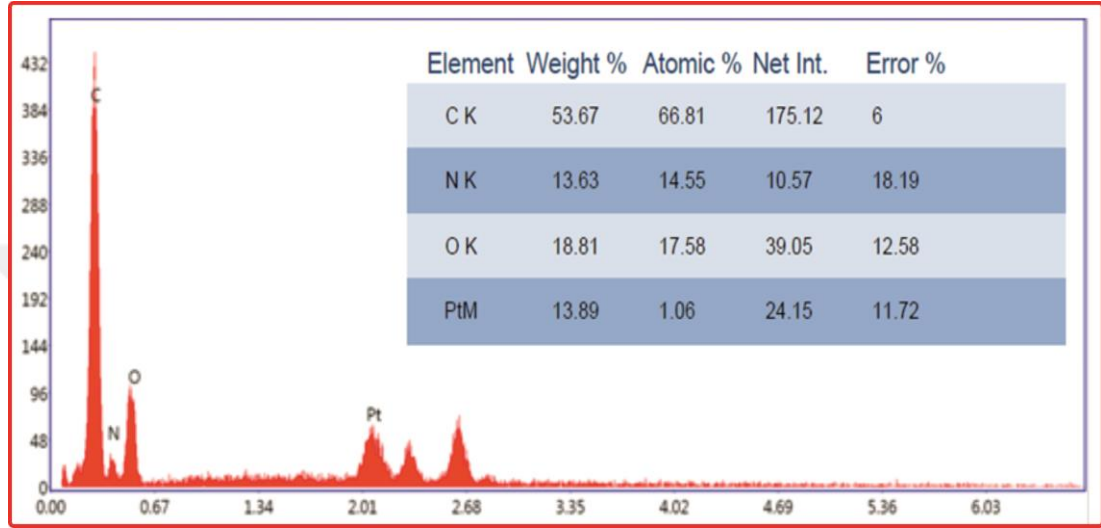
4.1 Kompozit Yapıların Yüzey ve Yapısal Analizleri

Elektrokimyasal analizler yapılmadan önce kullanılmak üzere hazırlanan elektrodun yüzeyi, (PAni-ko-PoA)-Chi ve (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit malzemeleriyle kaplanıp yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobuyla incelenmiştir (Şekil 4.1). Şekil 4.1a'da camsı karbon elektrot üzerine (PAni-ko-PoA) kaplanmasıyla kaydedilen görüntüde polianilin tipik saçaklı yapısının kaybolup o-anisidinin yapıya katılmasıyla daha kompakt bir yapı oluşturduğu gözlenmektedir. Yapıya kitosanın da eklenmesiyle oluşturulan kopolimer görüntüsünde ise (b) gözenek boyutunun küçülerek daha poröz bir yapı oluşturduğu, bu yapının da elektron alışverişine kolaylık sağladığı görülmektedir. Kitosan katkılı kopolimer yapısına platinin elektrokimyasal olarak ayrıştırılmasıyla oluşturulan yapıda (c) platin parçacıklarının yüzeye adsorpsiyonunun gerçekleştiği görülmektedir. Platin parçacıklarının kopolimer yüzeyine nano boyutta (yaklaşık 30-60 nm aralığında) ayrıştığı görülmektedir.



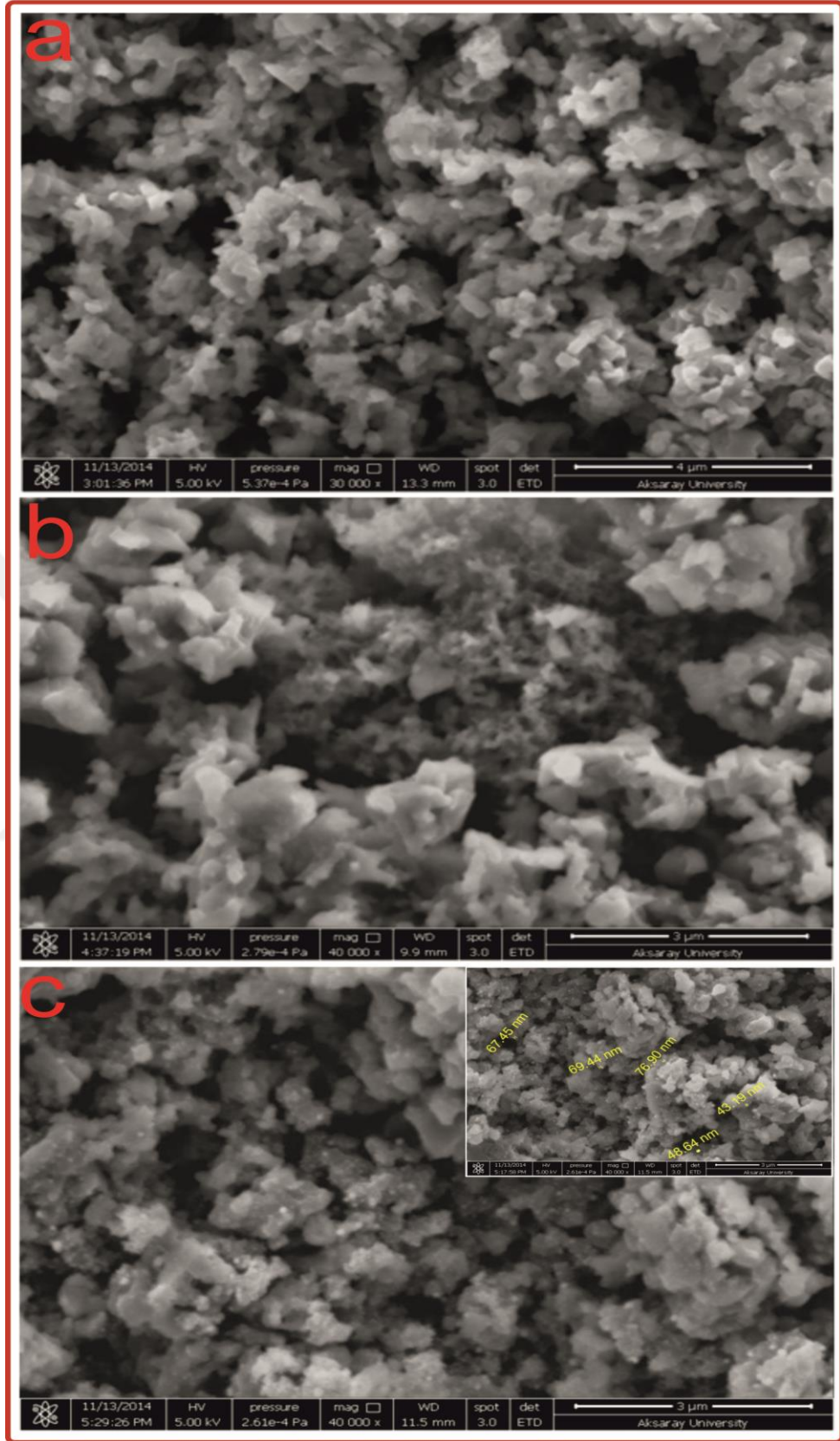
Şekil 4.1. a) (PAni-ko-PoA) kopolimerinin b) (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısının c) (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt nanokompozit yapısının SEM görüntüleri.

Camsı karbon yüzeyinde hazırlanan (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt nanokompozitinin enerji dağılım spektrumu (EDS) Şekil 4.2’de görülmektedir. Çoğunlukla bir yüzeydeki kimyasal yapının bileşimini anlamak için yapılan EDS analizinde, yapıdaki polianilin, poli(*o*-anisidin) ve kitosandan gelen karbon, azot ve oksijen elementlerinin yanı sıra yapıya platinin de eklendiği gözlemlenmektedir. Bu kompozit materyalde bulunan elementlerin yüzde oranları görülmektedir.



Şekil 4.2. (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt nanokompozit yapısının EDS spektrumu.

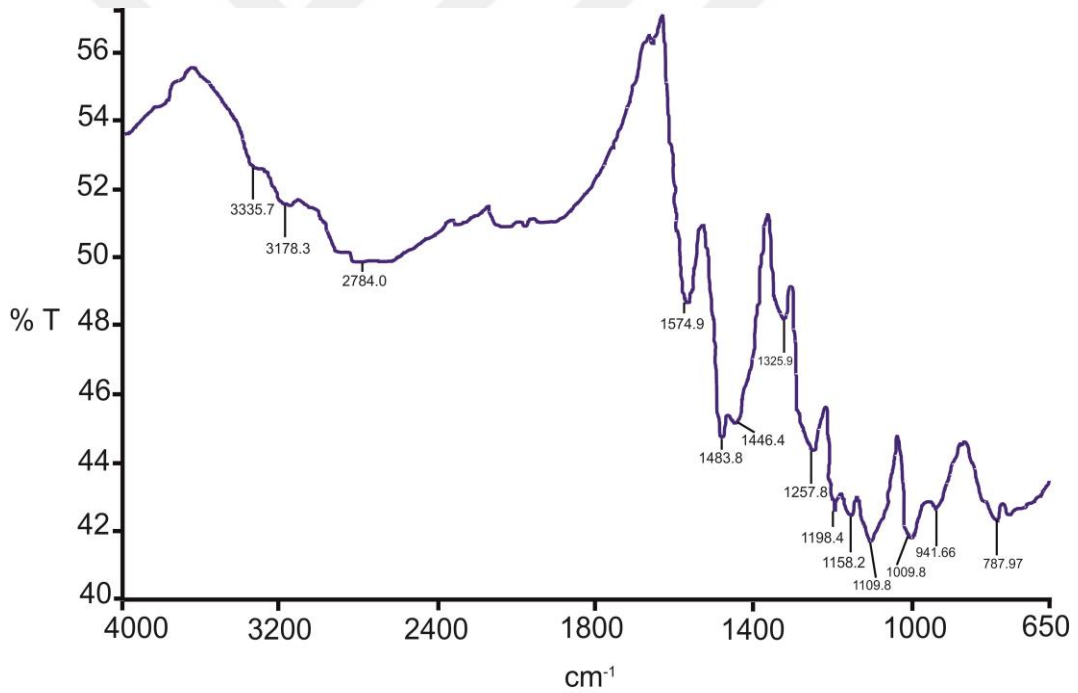
Şekil 4.3a’da camı karbon elektrot üzerinde (PoA-ko-PoT) kopolimerinin SEM görüntüsü verilmektedir. *o*-anisidinin anilinle oluşturduğu kopolimere kıyasla yapısındaki elektron çekici gruplardan dolayı *o*-toluidinle daha gözenekli ve birbiri içerisinde daha homojen dağılmış yapılar oluşturduğu görülmektedir. Yapıya kitosanın katılmasıyla (b) porözitenin daha da arttığı ve yüzey alanının genişlediği görülmektedir. Bu durum da Pt nanoparçacıklarının yüzeye daha fazla tutunmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.3c’de (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısına platinin farklı nanoboyutlarda ayrıştığı görülmektedir.



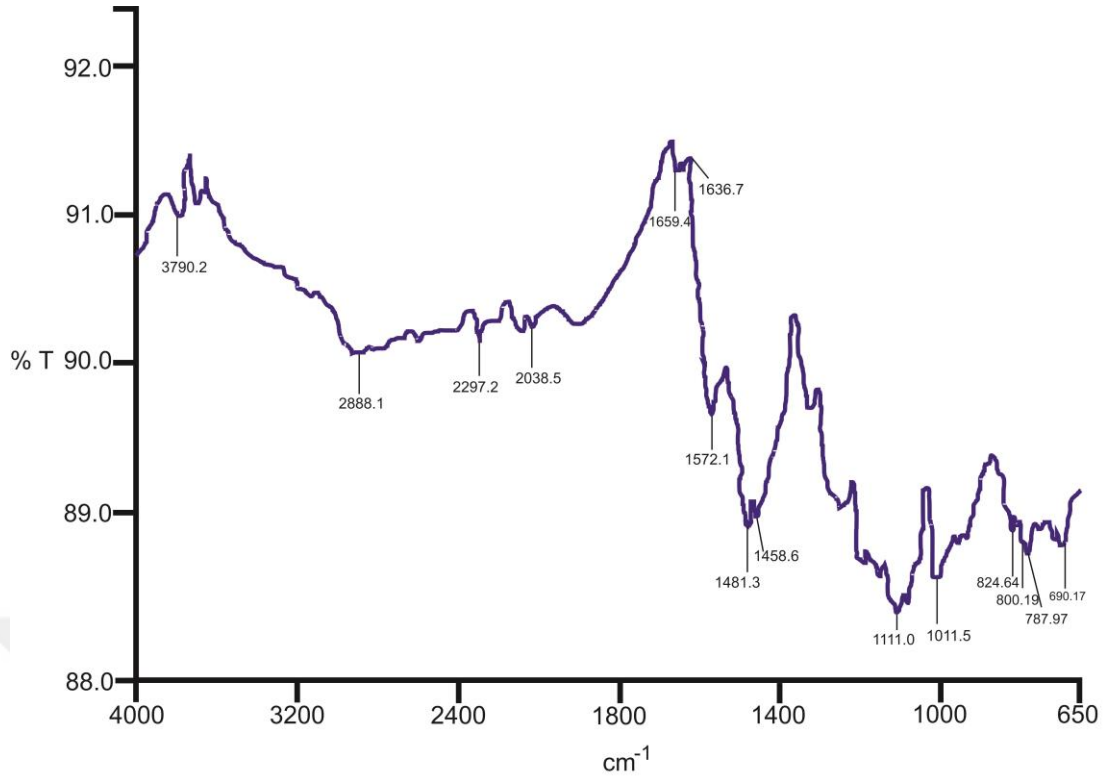
Şekil 4.3. a) (PoA-ko-PoT) kopolimerinin b) (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısının c) (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt nanokompozit yapısının SEM görüntüleri.

Camsı karbon elektrot yüzeyine kaplanan (PAni-ko-PoA), (PAni-ko-PoA)-Chi ve (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit filmlerinin yapısal ölçümleri FTIR spektroskopisi ile analiz edilmiştir (Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6).

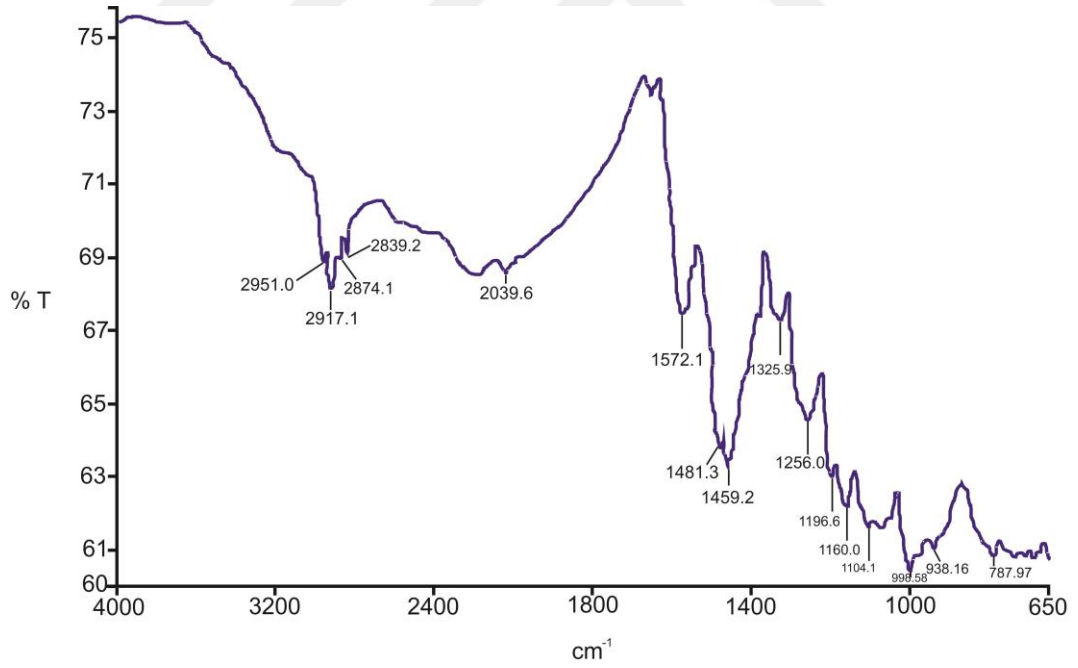
Polianilin ve poli(*o*-anisidin)'in yapısında bulunan karakteristik C=C ve C=N pikleri 1490 cm^{-1} ve C=C ve C=N pikleri 1600 cm^{-1} civarında görülmektedir. Ayrıca poli(*o*-anisidin)'in yapısındaki *o*-metoksi grubundan kaynaklanan absorpsiyon pikleri de 1020 ve 1267 cm^{-1} civarında gözlenmektedir. Yapıya kitosanın eklenmesiyle elde edilen spektrumda ise 2900 ve 3440 cm^{-1} dalga boyları arasındaki karakteristik bantların genişlediği bunun da kopolimer ve kitosan arasında oluşan hidrojen bağlarından kaynaklandığı bilinmektedir. Kopolimer üzerine Pt metalinin ayrıştırılmasıyla elde edilen yapının spektrumunda ise 2600 ve 3000 cm^{-1} aralığında belirgin bir pik oluşturarak platinin yapıya katıldığı gözlenmektedir.



Şekil 4.4. (PAni-ko-PoA) kopolimerinin FTIR spektrumu.



Şekil 4.5. (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısının FTIR spektrumu.



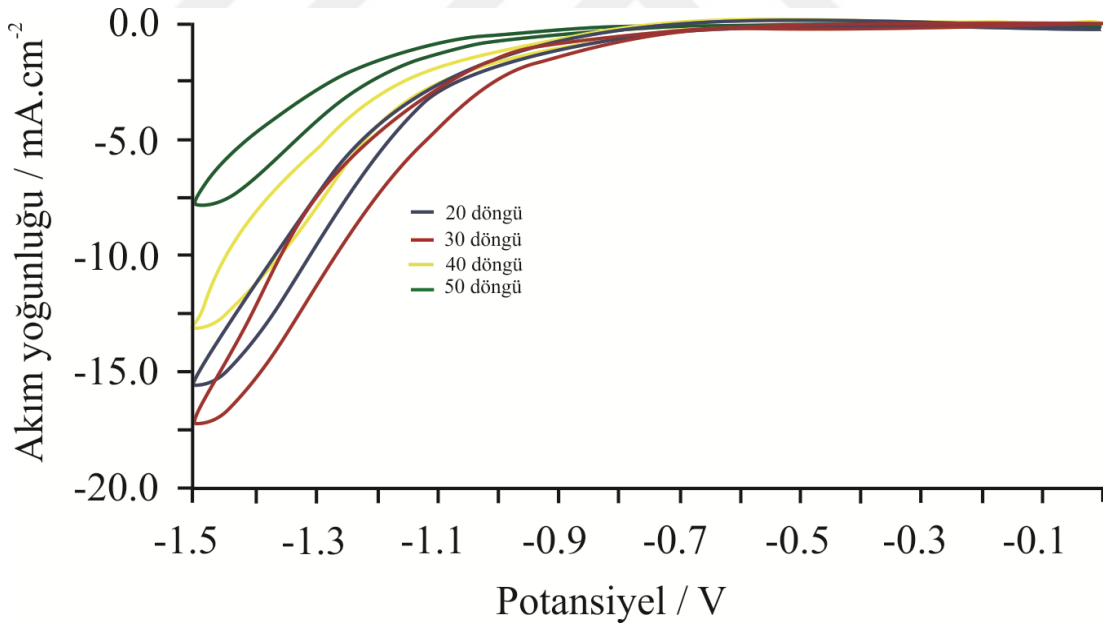
Şekil 4.6. (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit yapısının FTIR spektrumu.

4.2. (PAni-ko-PoA)-Chi ile Camsı Karbon Elektrotta Hidrojen Oluşumu Tepkimesi

(PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısı ile kaplanan camsı karbon elektrot yüzeyinde sudan elektrokimyasal olarak hidrojen üretimi dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleriyle analiz edilmiştir. Elde edilen yapı üzerine Pt nanopartikülleri ayrıştırılarak yüzey modifiye edilip aynı yöntemler ile hidrojen gazı oluşumu reaksiyonu incelenmiştir.

4.2.1 Voltametrik çalışmalar

(PAni-ko-PoA)-Chi kompozitiyle kaplanan camsı karbon elektrodun hidrojen üretimindeki aktivitesi öncelikle film kalınlığına göre dönüşümlü voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde çeşitli film kalınlıklarında 0 V ile -1,5 V potansiyel aralığında ve 5 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

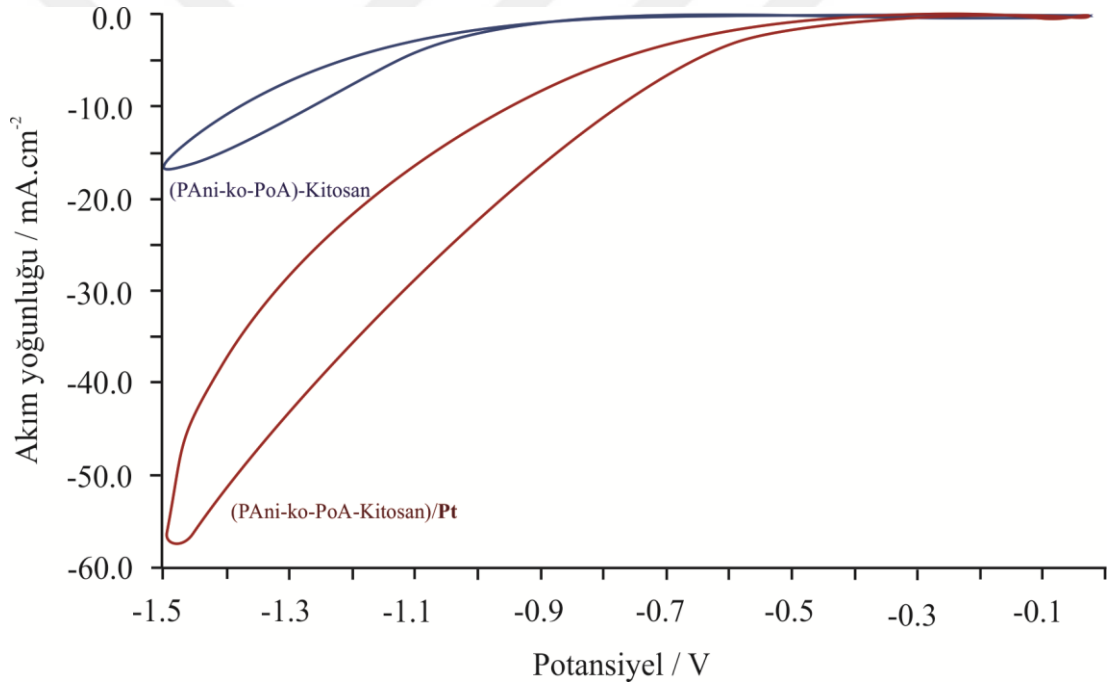


Şekil 4.7. Farklı döngü sayılarında hazırlanan (PAni-ko-PoA)-Chi kompozitinin 0,5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($v=5 \text{ mV} \cdot s^{-1}$)

Şekil 4.7 incelendiğinde sulu asidik ortamda yaklaşık olarak -0,9V'tan sonra hidrojen gazı çıkışının başladığı görülmektedir. 20, 30, 40 ve 50 gibi farklı döngü sayılarında hazırlanan kompozitlerin hidrojen çıkışları kıyaslandığında en fazla akım

yoğunluğunun 30 döngülük kompozit yapıda olduğu tespit edilmiştir. 30 döngüden daha az olan film kalınlıklarında elektrodun çıplak yapı özelliğinin daha öne çıktığı, 40 ve 50 döngülük yapılarda ise film kalınlığının artmasıyla iletkenliğin azaldığı buna bağlı olarak her iki halde de hidrojen çıkışındaki akım yoğunluğunun düştüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre optimum film kalınlığı (PAni-ko-PoA)-Chi kompoziti için 30 döngü olarak tespit edilmiş, platinin yüzeye nano boyutta elektrokimyasal depozisyonu 30 döngülük kompozit polimer filmi üzerinde yapılmıştır.

30 döngü yapılarak hazırlanan (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit polimeri üzerine Pt nano boyutta ayrıştırıldıktan sonra 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğiyle hidrojen gazı çıkışları incelenmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. 30 döngülük (PAni-ko-PoA)-Chi ve (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit yapılarının 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($v=5 \text{ mV.s}^{-1}$)

(PAni-ko-PoA)-Chi iletken kompoziti üzerine Pt nanopartiküllerinin elektrodpozisyonu sonucu elde edilen nanokompozit filmlerin aynı şartlardaki voltamogramları karşılaştırıldığında asidik sulu elektrolit ortamında hidrojen çıkışını gösteren akım yoğunluğunun büyük oranda arttığı tespit edilmiştir.

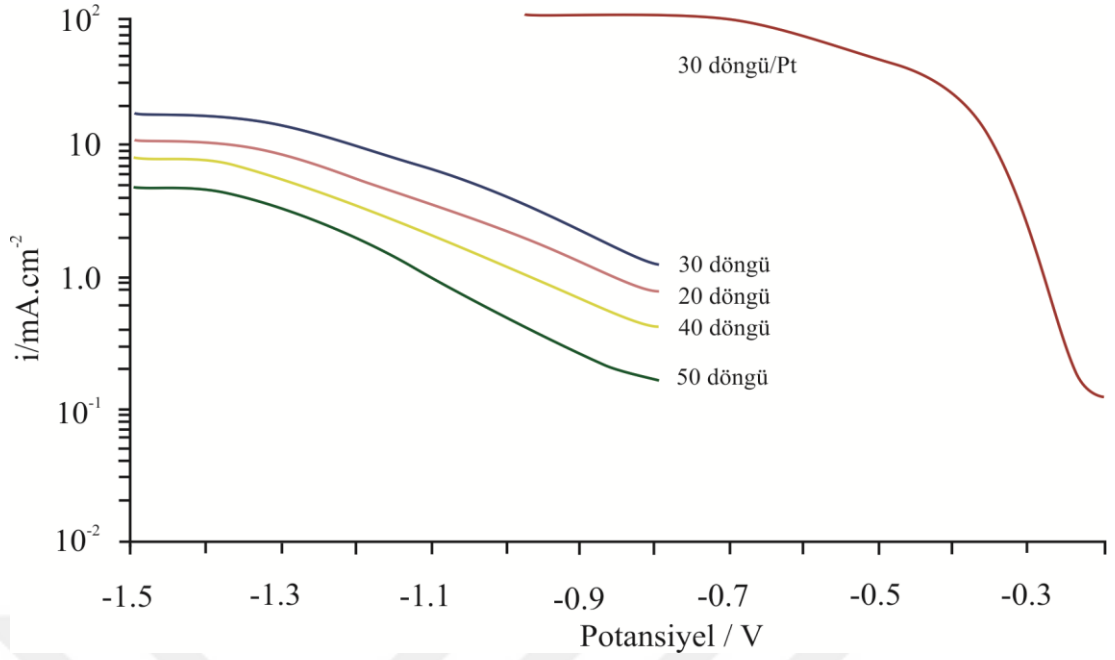
Kompozit polimere Pt metalinin nano boyutta ayrıştırıldığı yapı incelendiğinde akım yoğunluğunun -1,5 V'ta yaklaşık 60 mA.cm⁻²'e geldiği, bunun sonucunda elde edilen (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt nanokompozitinin akım yoğunluğunun yaklaşık 4 kat arttığı tespit edilmiştir. Katalitik aktivitesinin yüksek olduğunu bildiğimiz platinin nano boyutta yapıya eklenmesiyle hidrojen gazı üretimindeki elektrokatalitik aktiviteyi oldukça fazla oranda arttırdığı görülmüştür.

Şekil 4.8 incelendiğinde kompozit film üzerinde Pt nanopartiküllerinin bulunduğu durumda, hidrojen oluşumunun daha erken gerçekleştiği yani daha pozitif potansiyel değerlerinde hidrojen gazı çıkışının başladığı görülmektedir. Bu durumda yapılan deney sonuçları da göstermektedir ki, katalitik aktivitesi yüksek olan metallerin nano ölçekte kompozit yapıların üzerine eklenmeleri daha az enerji girdisiyle gerçekleşmektedir.

4.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri

Elektrokatalitik sistemlerdeki aktivitelerin incelenmesinde kullanılan tekniklerden birisi de Tafel polarizasyon eğrileridir. Camsı karbon elektrot üzerinde farklı film kalınlıklarında hazırlanan (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit polimerinin hidrojen oluşumu akım-potansiyel eğrileri kullanılarak da analiz edilmiştir.

20, 30, 40 ve 50 gibi farklı döngü sayılarında oluşturulan kompozit polimerler üzerinde, 0,5 M H₂SO₄ ortamında elde edilen akım yoğunlukları kıyaslandığında 30 döngülük film üzerinde en fazla akım yoğunluğunun meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca optimum film kalınlığı olarak tespit edilen 30 döngülük kompozit polimer üzerine Pt nanopartiküllerin elektrodepozisyonunda, aynı potansiyeldeki akım yoğunluğunun yüksek oranda artış gösterdiği gözlemlenmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Farklı döngü sayılarında hazırlanan (PAni-ko-PoA)-Chi ve 30 döngü (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit yapıların 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında kaydedilen akım-potansiyel diyagramları (Tafel eğrileri) (v:1 mV/s)

Tafel eğrileri, elektrokatalizörlerin hidrojen oluşum reaksiyonundaki performansını değerlendirmek için kullanılan önemli grafiksel araçlardır. Bu eğrilerden elde edilen Tafel eğimleri ve değişim akım yoğunlukları, katalizörlerin etkinliğini belirlemede kritik rol oynamaktadırlar. Düşük bir Tafel eğimi, reaksiyonun hızının aşırı gerilim ile hızla arttığını ve dolayısıyla elektrokatalizörün yüksek kinetik etkinliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu, katalizörün hidrojen oluşum reaksiyonunda daha az enerji girdisiyle çalıştığını belirtmektedir. Yüksek değişim akım yoğunluğu ise katalizörün yüksek aktivitesini ve hidrojen gazının hızlı oluşumunu göstermektedir. Bu da, elektrokatalizörün verimliliğinin ve etkinliğinin önemli bir göstergesidir.

Elde edilen analizler sonucunda oluşturulan Tafel eğrilerinden belirli hesaplamalar yapılarak Tafel eğimleri (b), değişim akım yoğunlukları (i_0) ve potansiyel değerleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı döngü sayılarında oluşturulan (PAni-ko-PoA)-Chi ve (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozitleri için Tafel polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Kompozit Yapı	$-b/\text{mV.dec}^{-1}$	$i_o/\text{mA.cm}^{-2}$	E_d/mV
20 döngü (PAni-ko-PoA)-Chi	384	1.17	-811
30 döngü (PAni-ko-PoA)-Chi	358	1.86	-804
40 döngü (PAni-ko-PoA)-Chi	365	1.55	-807
50 döngü (PAni-ko-PoA)-Chi	374	1.38	-812
30 döngü (PAni-ko-PoA)-Chi/ Pt	89	9.42	-251

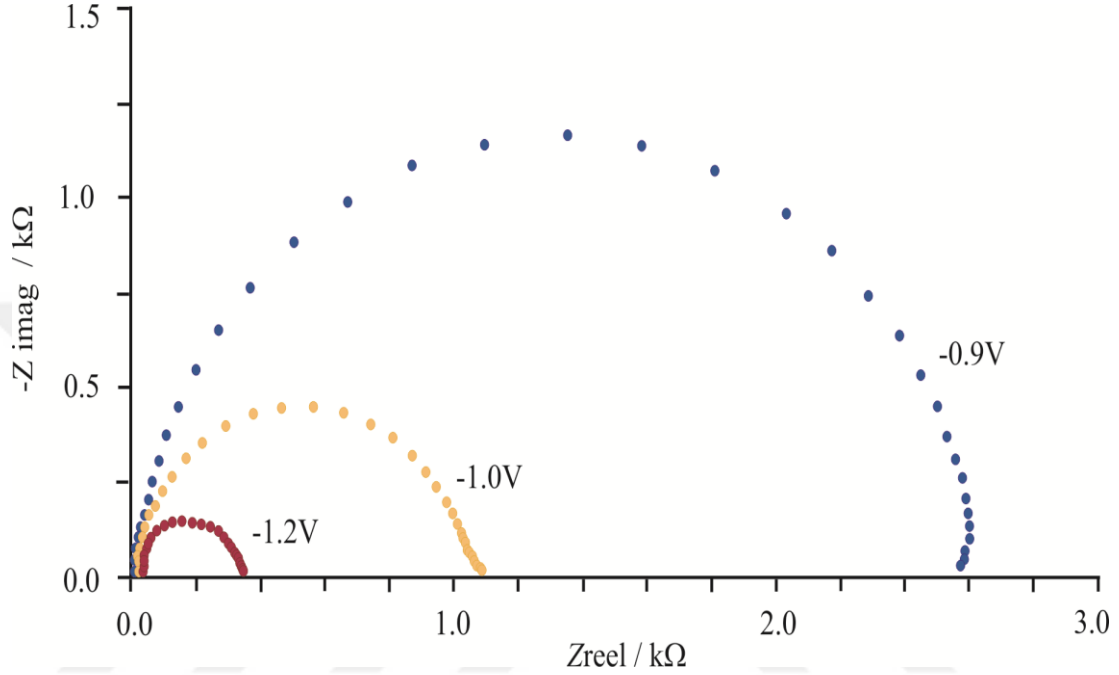
Çizelge 4.1'e bakıldığında Tafel eğimlerinin (b), film kalınlığına karşı değişen değerleri görülmektedir 20, 30, 40 ve 50 döngü sayılarındaki (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit polimerlerinin Tafel eğimleri kıyaslandığında en düşük eğim değerinin 30 döngü sonucunda elde edilen kompozit polimer yapısında olduğu belirlenmiştir. 30 döngü yapılar hazırlanan (PAni-ko-PoA)-Chi kompoziti üzerine Pt nanopartiküllerinin ayrıştırılması ile oluşan (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt nanokompoziti için Tafel eğiminin 89 mV/dec'a kadar azaldığı hesaplanmıştır. Bu kompozit yapılar üzerinde meydana gelen hidrojen oluşumu reaksiyonunda Volmer-Heyrovsky basamaklarının takip edildiği ve hız belirleyen basamağın Had oluşumu yani Volmer tepkimesi olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen Tafel eğrilerinde hidrojen oluşumundaki katalitik aktiviteyi gösteren bir diğer parametre de akım yoğunluğudur. Farklı döngü sayılarında elde edilen (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapıları arasında en yüksek akım yoğunluğunun 30 döngülük (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısında elde edildiği görülmektedir. Bu yapıya Pt ayrıştırılarak oluşturulan kompozit yapıdaki akım yoğunluğu ise yüksek bir artış göstererek katalitik aktiviteyi artırdığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar da kompozit yapıların dönüşümlü voltametri analizlerini doğrular niteliktedir.

4.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Hazırlanan kompozit polimer yapılarının elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğiyle de elektrokatalitik aktiflikleri değerlendirilmiştir. Nyquist diyagramları

kullanılarak kompozit yapıların elektron iletimindeki kapasiteleri kıyaslanmıştır. Bu amaçla optimum film kalınlığı olarak belirlenen 30 döngülük (PAni-ko-PoA)-Chi kompozitinin farklı potansiyellerde (-0,9V), (-1,0V) ve (-1,2V) 0,1 ile 100000 Hz frekans aralığında Nyquist diyagramları oluşturularak hidrojen gazı üretimindeki performansları incelenmiştir (Şekil 4.10).



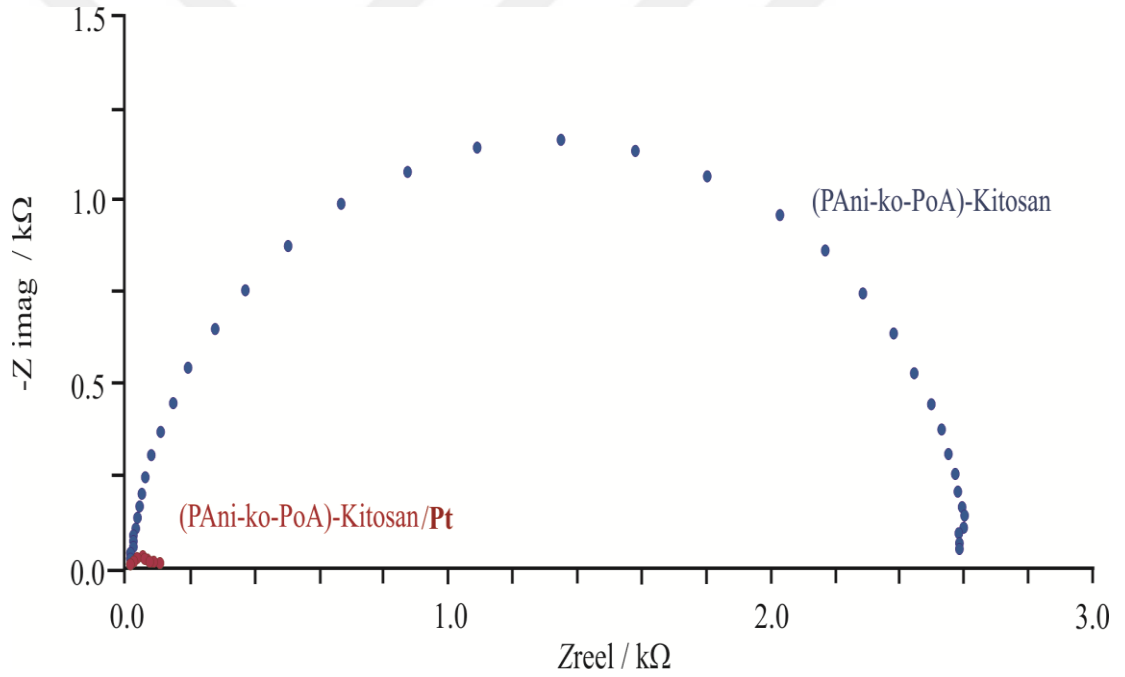
Şekil 4.10. 30 döngülük (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit filminin 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında 0,1-100000 Hz frekans aralığında farklı potansiyellerde kaydedilen elektrokimyasal impedans spektrumları.

Hidrojen oluşumu reaksiyonunda Nyquist grafiklerinde görülen elektrot yüzeyindeki elektron aktarımının direnci, yarım dairelerin çaplarıyla ifade edilmektedir. Elektrokimyasal impedans spektrumundan elde edilen verilerde düşük direnç değerleri genellikle yüksek akım değerleriyle ilişkilidir. Bu da elektrot yüzeyindeki reaksiyon hızının arttığını ve daha fazla hidrojenin oluştuğunu göstermektedir.

30 döngülük (PAni-ko-PoA)-Chi kompoziti üzerinde farklı potansiyellerde kaydedilen impedans spektrumları incelendiğinde en düşük direncin -1,2 V'ta olduğu tespit edilmiştir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elektrot yüzeyindeki direncin azaldığı, dolayısıyla hidrojen gazı oluşumunun daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir.

Daha önceki deneylerde belirlendiği gibi, akım yoğunluğunun yüksek olduğu 30 döngü sayısındaki (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısına platinin nano ölçekte ayrıştırılmasından sonra elde edilen impedans spektrumları Şekil 4.11’de verilmiştir.

Elektrokimyasal impedans spektrumunda (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt nanokompozitinin (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit yapısına kıyasla hidrojen çıkışını arttırdığını ve yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Pt nanopartiküllerinin yüzeyinde hidrojenin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için aktif bir katalitik alan sağlandığı için hidrojen çıkışına ait direncin belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu da, hidrojen oluşumunun daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Elde edilen bütün bu verilerin de diğer elektrokimyasal analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



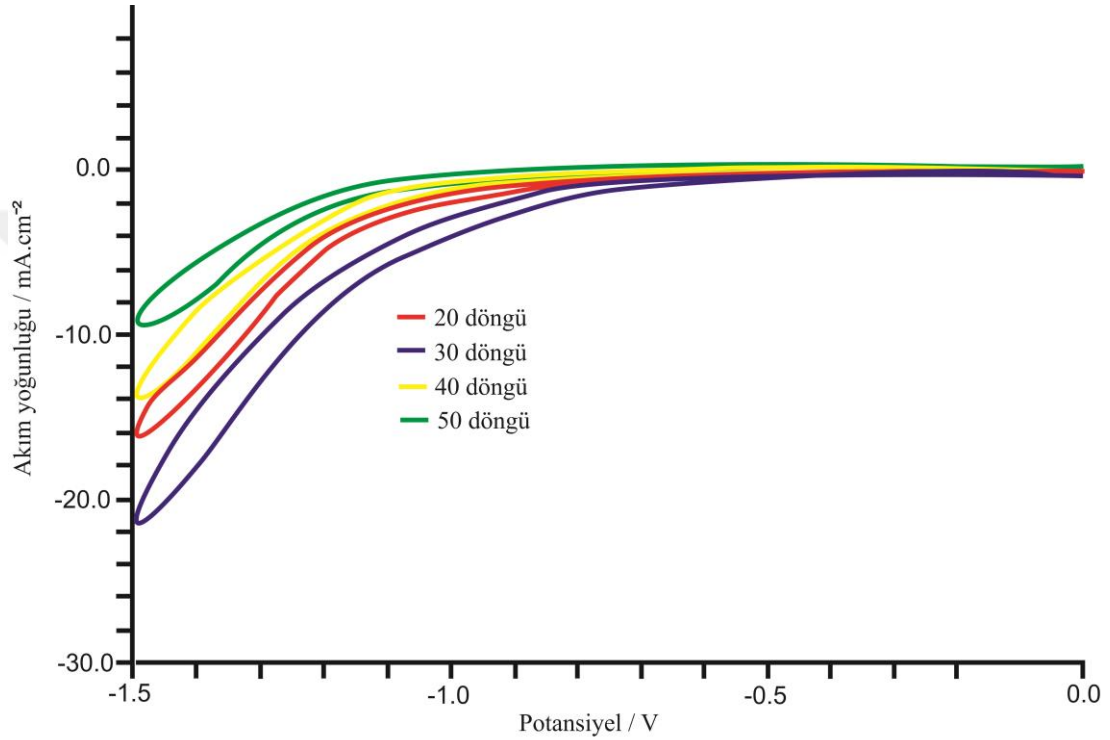
Şekil 4.11. 30 döngülük (PAni-ko-PoA)-Chi ve (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit yapılarının 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında 0,1-100000 Hz frekans aralığında -0,9 V’ta kaydedilen elektrokimyasal impedans spektrumları.

4.3 (PoA-ko-PoT)-Chi ile Camsı Karbon Elektrotta Hidrojen Oluşumu Tepkimesi

(PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısıyla kaplanan camsı karbon elektrot üzerindeki hidrojen oluşumu tepkimesi (PAni-ko-PoA)-Chi kompozit filmi ile aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak incelenmiştir.

4.3.1 Voltametrik çalışmalar

(PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısıyla kaplanan camsı karbon elektrodun hidrojen üretimindeki aktivitesi öncelikle film kalınlığına göre dönüşümlü voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde çeşitli film kalınlıklarında 0 V ile -1,5 V potansiyel aralığında ve 5 mV/s tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.12’de gösterilmiştir.

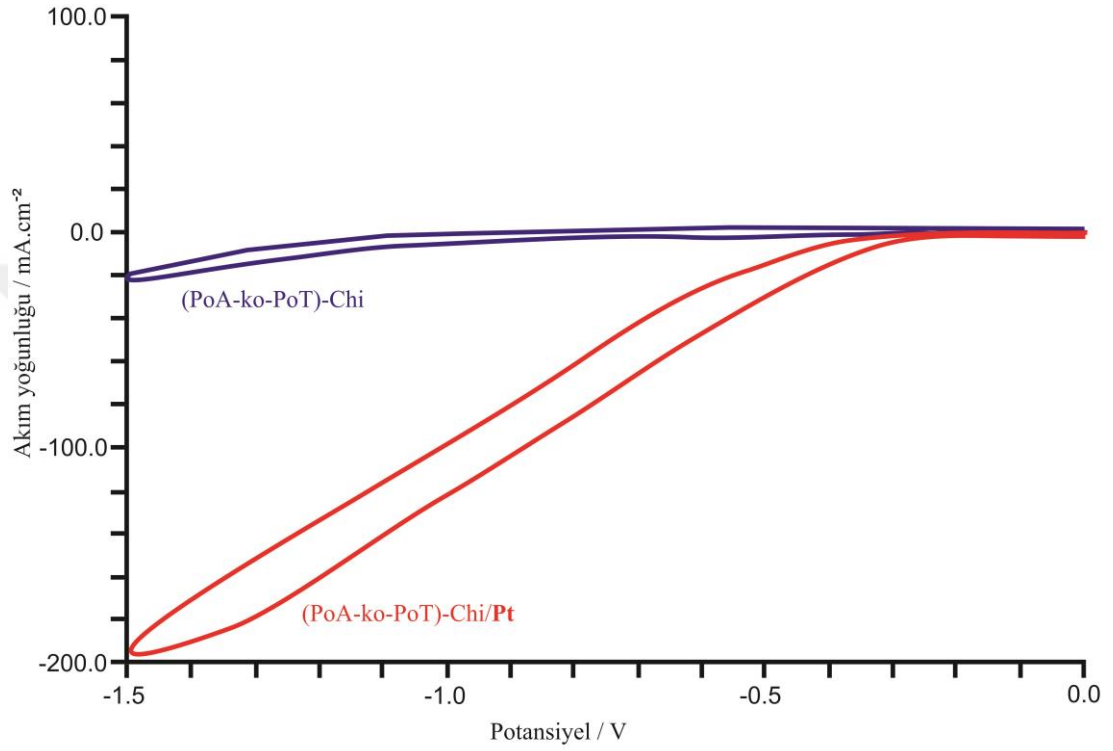


Şekil 4.12. Farklı döngü sayılarında hazırlanan (PoA-ko-PoT)-Chi kompozitinin 0,5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($v=5 \text{ mV.s}^{-1}$).

Şekil 4.12 incelendiğinde sulu asidik ortamda yaklaşık olarak -0,9 V'tan sonra hidrojen gazı çıkışının başladığı görülmektedir. 20, 30, 40 ve 50 gibi farklı döngü sayılarında hazırlanan kompozitlerin hidrojen çıkışları kıyaslandığında en fazla akım yoğunluğunun 30 döngülük kompozit yapıda oluştuğu tespit edilmiştir. 30 döngüden daha az olan film kalınlıklarında elektrodun çıplak yapı özelliğinin daha öne çıktığı, 40 ve 50 döngülük yapılarda ise film kalınlığının artmasıyla iletkenliğin azaldığı buna bağlı olarak her iki halde de hidrojen çıkışındaki akım yoğunluğunun düştüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre optimum film kalınlığı (PoA-ko-PoT)-Chi kompoziti için 30 döngü olarak tespit edilmiş, platinin yüzeye nano

boyutta elektrokimyasal depozisyonu 30 döngülük kompozit polimer filmi üzerinde yapılmıştır.

30 döngü yapılarak hazırlanan (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit polimeri üzerine Pt'in nano boyutta ayrıştırıldıktan sonra 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğiyle hidrojen gazı çıkışları incelenmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. 30 döngülük (PoA-ko-PoT)-Chi ve (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapılarının 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($v=5 \text{ mV.s}^{-1}$).

(PoA-ko-PoT)-Chi iletken kompoziti üzerine Pt nanopartiküllerinin elektrodpozisyonu sonucu elde edilen nanokompozit filmlerin aynı şartlardaki voltamogramları karşılaştırıldığında asidik sulu elektrolit ortamında hidrojen çıkışını gösteren akım yoğunluğunun çok büyük oranda arttığı tespit edilmiştir.

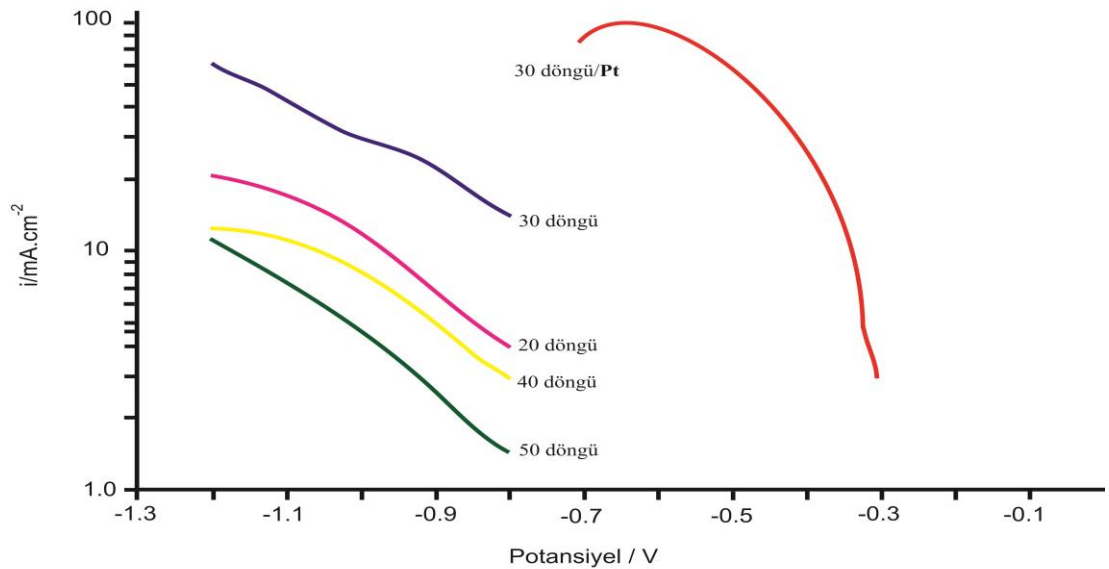
Kompozit yapıya Pt metalinin nano boyutta ayrıştırıldığı yapı incelendiğinde akım yoğunluğunun -1,5 V'ta yaklaşık 200 mA.cm⁻²'e ulaştığı, bunun sonucunda elde edilen (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt nanokompozitin akım yoğunluğunun yaklaşık 10 kat arttığı tespit edilmiştir. Katalitik aktivitesinin yüksek olduğunu bildiğimiz platinin nano boyutta yapıya eklenmesiyle hidrojen gazı üretimindeki elektrokatalitik aktiviteyi oldukça fazla oranda arttırdığı görülmüştür.

Şekil 4.13 dikkatle incelendiğinde kompozit film üzerinde Pt nanopartiküllerinin bulunduğu durumda, hidrojen oluşumunun daha erken gerçekleştiği yani daha pozitif potansiyel değerlerinde (yaklaşık -0,3 V) hidrojen gazı çıkışının başladığı görülmektedir. Bu durumda yapılan deney sonuçları göstermektedir ki katalitik aktivitesi yüksek olan metallerin nano ölçekte kompozit yapıların üzerine eklenmeleri çok daha az enerji girdisiyle gerçekleşmektedir.

4.3.2 Tafel polarizasyon eğrileri

Camsı karbon elektrot üzerinde farklı film kalınlıklarında hazırlanan (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısının hidrojen oluşumu akım-potansiyel eğrileriyle de analiz edilmiştir.

20, 30, 40 ve 50 gibi farklı döngü sayılarında oluşturulan kompozit polimerler üzerinde, 0,5 M H₂SO₄ ortamında elde edilen akım yoğunlukları kıyaslandığında 30 döngü film üzerinde en fazla akım yoğunluğunun meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca optimum film kalınlığı olarak tespit edilen 30 döngü kompozit polimer üzerine Pt nanopartiküllerin elektrodpozisyonunda, akım yoğunluğunun yüksek oranda artış gösterdiği gözlemlenmektedir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Farklı döngü sayılarında hazırlanan (PoA-ko-PoT)-Chi ve 30 döngü (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapıların 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında kaydedilen akım-potansiyel diyagramları (Tafel eğrileri) (v: 1 mV/s).

Elde edilen analizler sonucunda oluşturulan Tafel eğrilerinden belirli hesaplamalar yapılarak Tafel eğimleri (b), değişim akım yoğunlukları (i_0) ve potansiyel değerleri Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı döngü sayılarında (PoA-ko-PoT)-Chi ve (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapıları için Tafel polimerizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Kompozit Yapı	$-b/mV.dec^{-1}$	$i_0/mA.cm^{-2}$	E_d/mV
20 döngü (PoA-ko-PoT)-Chi	387	1.07	-803
30 döngü (PoA-ko-PoT)-Chi	268	2.86	-804
40 döngü (PoA-ko-PoT)-Chi	345	1.76	-802
50 döngü (PoA-ko-PoT)-Chi	356	1.35	-801
30 döngü (PoA-ko-PoT)-Chi/ Pt	106	6.98	-306

Çizelge 4.2’ye bakıldığında Tafel eğimlerinin (b), film kalınlığına karşı değişen değerleri görülmektedir. 20, 30, 40 ve 50 döngü sayılarındaki (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit polimerlerinin Tafel eğimleri kıyaslandığında en düşük eğim değerinin 30 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapı üzerinde olduğu belirlenmiştir. 30 döngü yapılar hazırlanan (PoA-ko-PoT)-Chi kompoziti üzerine Pt nanopartiküllerinin ayrıştırılması ile oluşan (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt nanokompoziti için Tafel eğiminin 106 mV/dec’a kadar azaldığı hesaplanmıştır.

Elde edilen Tafel eğrilerinde hidrojen oluşumundaki katalitik aktiviteyi gösteren bir diğer parametre de değişim akım yoğunluğudur. Farklı döngü sayılarında elde edilen (PoA-ko-PoT)-Chi yapıları arasında en yüksek akım yoğunluğunun 30 döngülük (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısında elde edildiği görülmektedir. Bu yapıya Pt ayrıştırılarak oluşturulan kompozit yapıdaki akım yoğunluğu ise çok yüksek bir artış göstererek katalitik aktiviteyi arttırdığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar da kompozit yapıların dönüşümlü voltametri analizlerini doğrular niteliktedir.

Son zamanlarda Tafel eğrilerinden hesaplanan değişim akım yoğunluğuna ek olarak, belirli bir potansiyeldeki akım yoğunluğu ile belirli bir akım yoğunluğuna ulaşılması için gerekli potansiyel değerinin kıyaslanması da elektrokatalizörlerin etkinliği

hakkında bilgi vermesi açısından önemli görülmektedir. Belirli bir potansiyelde ne kadar fazla akım yoğunluğu elde edilirse ve belirli bir akım yoğunluğuna ne kadar düşük bir potansiyel değerinde ulaşırsa kullanılan elektrokatalizörün o kadar aktif olduğu söylenebilmektedir.

(PAni-ko-PoA)-Chi/Pt ve (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapıları için elde edilen Tafel eğrilerinden yapılan hesaplamalar sonucunda belirlenen belirli bir potansiyeldeki ($\eta = -0,5V$) akım yoğunlukları ve belirli bir akım yoğunluğuna (10 mA.cm^{-2}) ulaşmak için uygulanması gereken potansiyel değerleri Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt ve (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapıları için Tafel polimerizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

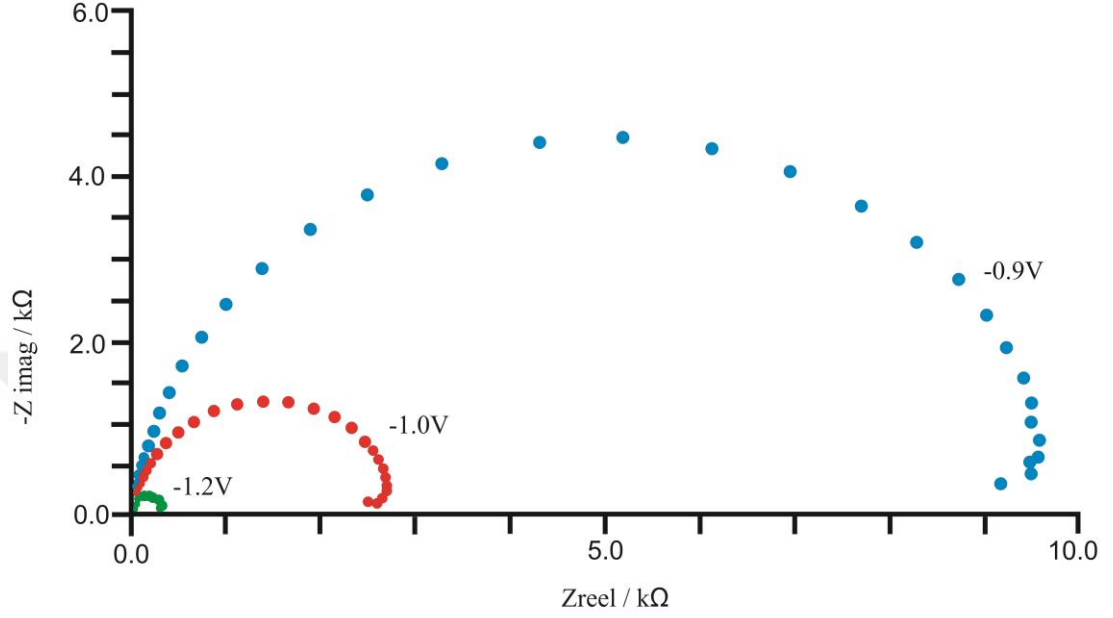
Kompozit Yapı	$i_o/\text{mA.cm}^{-2}$ ($\eta=-0.5V$)	η/mV (10 mA.cm^{-2})
(PAni-ko-PoA)-Chi/ Pt	45	-340
(PoA-ko-PoT)-Chi/ Pt	58	-336

Çizelge 4.3 incelendiğinde (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapısının birim yüzey alanına düşen akım yoğunluğuna, (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit yapısına kıyasla daha düşük bir potansiyel değerinde ulaştığı görülmektedir. Ayrıca hidrojen gazı çıkışının artış gösterdiği belli bir potansiyelde (-0.5 V) kaydedilen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında, yine (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapısına ait akım yoğunluğunun daha fazla olduğu belirlenmiştir (58 mA.cm^{-2}). Böylelikle (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt kompozit yapısına karşılık, (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapısının nispeten daha elektroaktif bir katalizör olduğu elde edilen veriler sonucunda belirlenmiştir.

4.3.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Hazırlanan kompozit yapılarının elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğiyle de elektrokatalitik aktiflikleri değerlendirilmiştir. Nyquist diyagramları kullanılarak kompozit yapıların elektron iletimindeki kapasiteleri kıyaslanmıştır. Bu amaçla

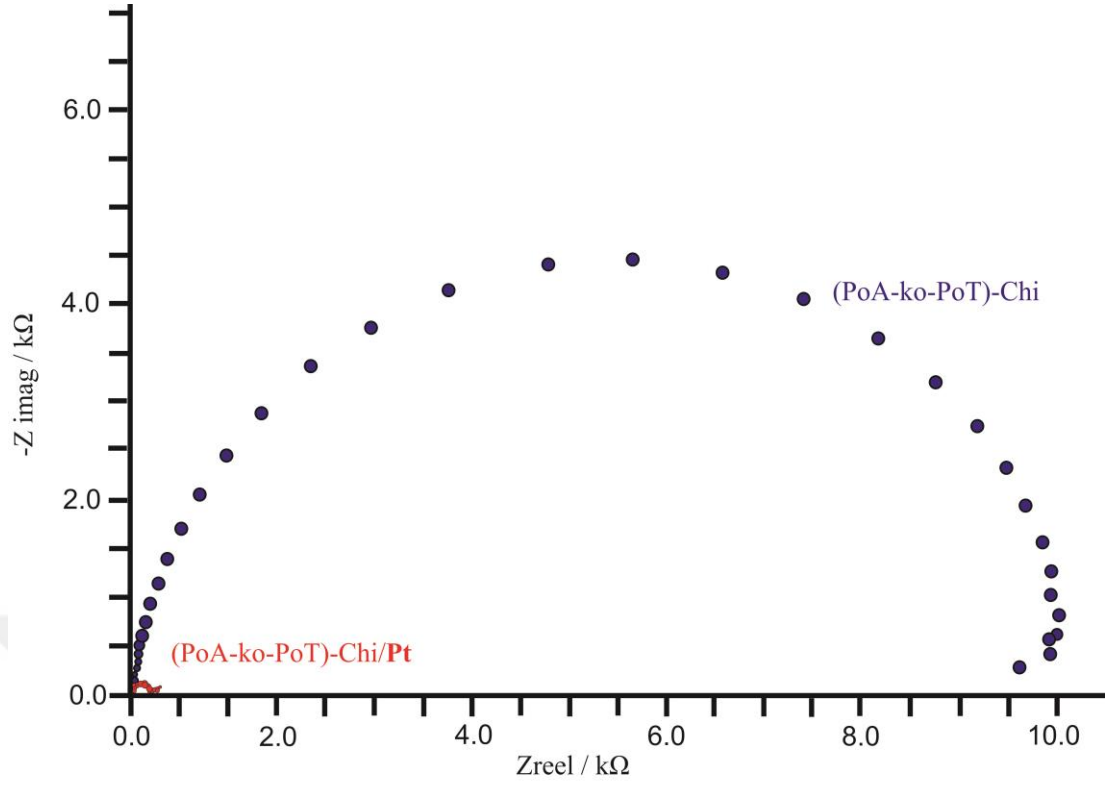
optimum film kalınlığı olarak belirlenen 30 döngülük (PoA-ko-PoT)-Chi kompozitinin farklı potansiyellerde (-0,9V), (-1,0V) ve (-1,2V) 0,1 ile 100000 Hz frekans aralığında Nyquist diyagramları oluşturularak hidrojen gazı üretim performansları incelenmiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. 30 döngülük (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısının 0,5 M H_2SO_4 elektrolit ortamında 0,1-100000 Hz frekans aralığında farklı potansiyellerde kaydedilen elektrokimyasal impedans spektrumları.

30 döngülük (PoA-ko-PoT)-Chi kompoziti üzerinde farklı potansiyellerde kaydedilen impedans spektrumları incelendiğinde en düşük direncin -1,2 V’ta olduğu tespit edilmiştir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elektrot yüzeyindeki direncin azaldığı dolayısıyla hidrojen gazı oluşumunun daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir.

30 döngü sayısındaki (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısına platinin nano ölçekte ayrıştırılmasından sonra elde edilen impedans spektrumları Şekil 4.16’da verilmiştir. Elektrokimyasal impedans spektrumunda (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt nanokompozitinin (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit yapısına kıyasla hidrojen çıkışını artırdığını ve yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir. Pt nanopartiküllerinin yüzeyinde hidrojenin adsorpsiyonu ve desorpsiyonu için aktif bir katalitik alan sağlandığı için hidrojen çıkışına ait direncin azaldığı görülmektedir. Bu da, hidrojen oluşumunun daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Elde edilen bütün bu verilerin de diğer elektrokimyasal analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.16. 30 döngülük (PoA-ko-PoT)-Chi ve (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt kompozit yapılarının 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında 0,1-100000 Hz frekans aralığında-0,9 V'ta kaydedilen elektrokimyasal impedans spektrumları.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Giderek gelişen birçok sanayi ve endüstri alanında yapılan üretimler sonucunda enerjiye duyulan geniş ölçekteki ihtiyaçlardan dolayı günümüzde alternatif enerji kaynaklarına yönelim gün geçtikçe artmaktadır. Petrol ve kömür egemenliğinde olan enerji çağı, atmosfere ve doğal kaynaklara olumsuz etkisi nedeniyle son yıllarda giderek artan çevre bilinci sonucunda yerini daha temiz ve sürdürülebilir enerjilere bırakmıştır. Bu enerji kaynakları arasında en başta, gelecek vaat eden, güvenli ve verimli bir yakıt olarak görülen hidrojen enerjisi gelmektedir.

Hidrojenin birçok üretim yöntemi olmasına rağmen en basit eldesi suyun elektrolizidir. Ancak tepkimenin pratikte yavaş gerçekleşmesi, sistemde oluşan aşırı gerilimler nedeniyle daha fazla potansiyel enerji gerektirmesi bu yöntemin olumsuzlukları arasında yer almaktadır. Bu nedenle sudan elektrolizle hidrojen eldesi için yaşanan bu olumsuzlukları giderebilecek daha avantajlı modifiye elektrotlar geliştirilmesi bu çalışmayı önemli hale getirmektedir.

Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunmaktadır. Sonuçta elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri için elektrot yüzeyi kullanıcılara farklı çalışma alanları sunmaktadır. Böylelikle seçimlilik ya da katalizörlük gibi vasıflar, kullanılan materyalin ilk haline kıyasla elektroda kazandırılmaktadır. Bu çalışmada da hidrojen oluşum reaksiyonu için kullanılacak olan camsı karbon elektroda, (PAni-ko-PoA)-Chi ve (PoA-ko-PoT)-Chi kopolimerleri ile yüzeyin modifikasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapıya dayanım ve iletkenlik katması için kitosan da eklenerek elektrot yüzeyinin hidrojen oluşum reaksiyonu için daha verimli hale getirilmesi sağlanmıştır.

Hidrojen gazı eldesinde yüksek katalitik aktiflik gösteren ve maliyeti yüksek olan platinin nano boyutta yüzeye ayrıştırılmasıyla daha az miktarda kullanımı sağlanmış olup katı metal elektrot olarak kullanımına kıyasla düşük maliyetli elektrokatalizörler geliştirilmiştir.

Camsı karbon elektrot yüzeyinin kaplandığı (PAni-ko-PoA)-Chi, (PoA-ko-PoT)-Chi kompozit filmlerinin sudan elektrokimyasal yöntemle hidrojen üretiminde gösterdikleri performansları kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Bu kompozit filmler

üzerine Pt nanopartiküllerinin ayrıştırılmasıyla elde edilen sonuçlarda katalitik aktiviteyi büyük oranda arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca elektrot yüzeyinde hazırlanan iki farklı kompozit yapıdan (PoA-ko-PoT)-Chi/Pt nanokompozitinin (PAni-ko-PoA)-Chi/Pt nanokompozitine kıyasla CV, Tafel ve EIS sonuçları değerlendirildiğinde hidrojen gazı üretiminde daha elektroaktif bir katalizör olduğu belirlenmiştir.

Bu kompozit yapıların Tafel eğimleri değerlendirildiğinde ise teorik olarak hesaplanan 120 mV/dec'lık eğim değerine daha yakın olduğu için kompozit yapılar üzerinde oluşan hidrojen gazı oluşumu tepkimesinde Volmer-Heyrovsky basamaklarının izlendiği ve hız belirleyen basamağın H_{ad} oluşumu yani Volmer tepkimesi olduğu belirlenmiştir.

Tez kapsamında yapılan tüm deney ve sonuçlarından elde edilen bilgilerle sudan elektrokimyasal olarak hidrojen gazı oluşumu için bu ve benzeri çalışma düzenekleri hazırlanarak kararlı, ekonomik ve yüksek katalitik aktiviteye sahip elektrokatalizörler geliştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Anaklı, D., Çetinkaya, S., Karakışla, M. ve Saçak, M., 2018. İletken poli(o-anisidin)/talk kompozitinin sentezi ve karakterizasyonu, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33, 2, 403-412.
- Aslan, Ö., 2007. Hidrojen ekonomisine doğru, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, İstanbul, 11, 2, 283-298.
- Ateş, H. ve Bahçeci, E., 2015. Nanomalzemeler için üretim yöntemleri, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 3, 2, 483-499.
- Bockris, J.O'M. ve Reddy, A.K.N., 1970. *Modern Electrochemistry*, 2, 1432 Plenum Press, New York, USA.
- Bozkurt, B., 2019. Pani/Nanometal oksit kompozitlerin elektrokimyasal olarak 304 L çelik yüzeyine kaplanması ve korozyon davranışlarının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Büyüksırt, T. ve Kuleaşan, H., 2014. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve gıda analizlerinde kullanımı, 39, 4, 235-241.
- Cao, X., Han, Y., Gao, C. ve Xu, Y., 2014. Highly catalytic active PtNiCu nanochains for hydrogen evolution reaction, *Nano Energy*, 9, 301-308.
- Corte, D. A. D., Torres, C., Correa, S., Rieder, E. S. ve Malfatti, D. F., 2012. The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 3025-3032.
- Damian, A. ve Omanovic, S., 2006. Ni and Ni-Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix, *Journal of Power Sources*, 158, 464-476.
- Demir, A., 2017. Kaliks[4]aren ve nanopartikül bazlı modifiye katı elektrot yüzeyleri kullanılarak bazı metallerin voltametrik tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Deshmukh, M. K. G., Sameeroddin, M., Abdul D. ve Sattar, M. A., 2023. Renewable energy in the 21st century: A review, *Materials Today: Proceedings*, 80, 3, 1756-1759.
- Eyecioğlu, Ö., Kılıç, M. ve Güven Özdemir, Z., 2018. Polipropilen/Polianilin kompozit filmlerin dielektrik özelliklerinin yapay sinir ağları modeli ile tahmini, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi*, 6, 4, 787-802.
- Gerengi, H., Koçak, Y., Kurtay, M. ve Durgun, H., 2016. Diatomit ve zeolit ikameli beton içerisindeki donatı korozyonunun elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile incelenmesi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4, 661-671.

- Kanıtürk, B., 2016. Bizmut film modifiye elektrotlarla voltammetrik kalay tayini, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Koç, E. ve Şenel, M. C., 2013. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu - Genel Değerlendirme, Mühendis ve Makina, 54, 639, 32-44.
- Köleli, F. ve Aydın, R., 2006. Hydrogen evolution on conducting polymer electrodes in acidic media, Progress in Organic Coatings, 56, 76–80.
- Králik, M. ve Biffis, A., 2001. Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 177, 113–138.
- Lahkar, S., Brahma, R. ve Dolui, S. K., 2023. Iron doped titania/polyaniline composite: an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in acidic medium, Catalysis Research, 3, 1:002.
- Liu, X., Niu, J., Rajendran, S., Lei, Y., Qin, J. ve Zhang, X., 2022. Electrodeposition of the manganese-doped nickel-phosphorus catalyst with enhanced hydrogen evolution reaction activity and durability, International Journal of Hydrogen Energy, 47, 100, 41994-42000.
- Moradi-Alavian, S., Kazempour, A., Mirzaei-Saatlo, M., Ashassi-Sorkhabi, H., Mehrdad, A., Asghari, E., Lamb, J. J. ve Pollet B. G., 2023. Promotion of hydrogen evolution from seawater via poly(aniline-co-4-nitroaniline) combined with 3D nickel nanoparticles, Scientific Reports, 13, 21486.
- Özyılmaz, A. T., 2021. Synthesis of poly (Aniline-Co-o-Anisidine) film in electrolyte mixture and its anticorrosion behavior, Natural and Engineering Sciences, 6, 3, 197-207.
- Saçak, M., 2012. Polimer Kimyası, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Smiljanic, M., Rakocevic, Z., Maksic, A. ve Strbac, S., 2014. Hydrogen evolution reaction on platinum catalyzed by palladium and rhodium nanoislands, Electrochimica Acta 117, 336–343.
- Solmaz, R., 2009. Hidrojen gazı eldesi ve metanol elektrooksidasyonu için katalitik elektrot geliştirilmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Tural, H., Gökçel H. İ. ve Ertuş F. N., 2003. Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:186, Bornava-İzmir, 131.
- Tüken, T., Erbil, M. ve Yazıcı, B., 2009. Conducting polymers and corrosion protection, Corrosion Protection: Processes, Management and Technologies, 187-231.

- TSKB, Türkiye Sınai Kalkınma Bankası, 2021. Hidrojen enerjisi bilgilendirme notu, İstanbul.
- Tüzün, E., 2013. TiO₂ nanotanecekleriyle modifiye edilmiş karbon pasta elektrod kullanarak ağır metal iyonlarının tayini, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Veziroğlu, T. N. ve Şahin S., 2008. 21st Century's energy: hydrogen energy system, Energy Conversion and Management, 49, 1820–1831.
- Yalçinkaya, S., 2013. Electrochemical synthesis of poly(o-anisidine)/chitosan composite on platinum and mild steel electrodes, Progress in Organic Coatings, 76, 181-187.
- Yi, H., Wu, L-Q., Bentley, W. E., Ghodssi, R., Rubloff, G. W. ve Culver, J. N., 2005. Biofabrication with chitosan, Biomacromolecules, 6, 2881–94.
- Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S. ve Hissel, D., 2021. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 146, 111180.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Merve İLHAN UYSAL

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2009-2013

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 2024

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. Mercedes-Benz Türk Aksaray Kamyon Fabrikası / Yaz Stajı

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Bildiriler

1. Balun Kayan, D., İlhan, M. ve Koçak, D., 2015. İletken polimer/kitosan/Pt kompozit yapıları ile modifiye edilen camsı karbon elektrotta elektrokatalitik hidrojen üretimi, 27. Ulusal Kimya Kongresi, Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.