



T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Pt-MoO_x NANOPARTİKÜLERLE MODİFİYE KARBON
KUANTUM NOKTALAR ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK
HİDROJEN GAZI OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Vicdan YUSUFOĞLU

DANIŞMAN

Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

AKSARAY, 2024

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 222305803 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Vicdan YUSUFOĞLU tarafından hazırlanan **“Pt-MoOx NANOPARTİKÜLERLE MODİFİYE KARBON KUANTUM NOKTALAR ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN GAZI OLUŞUMUNUN 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/onaylamıyorum.....

Üye: Prof. Dr. Belgin İZGİ

Bursa Uludağ Üniversitesi

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

Üye: Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

Aksaray Üniversitesi

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

Tez Savunma Tarihi: 06/06/2024

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.

Vicdan YUSUFOĞLU

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren ve yüksek lisans tezimde bana yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, verdiği emek, destek ve hep beni anlayışla karşılayan değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN'a sonsuz teşekkürlerimle. Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini hissettiğim sevgili aileme saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Vicdan YUSUFOĞLU

AKSARAY, 2024



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1 Genel Bilgiler	4
2.1.1 Enerji kaynakları	4
2.1.2 Hidrojen enerjisi.....	4
2.1.3 Elektrokataliz	5
2.1.4 Katı elektrotlar	6
2.1.5 Modifiye elektrotlar	7
2.1.6 Karbon kuantum noktalar.....	8
2.2 Çalışmada Kullanılan Yöntemler	13
2.2.1 Dönüşümlü voltametri.....	13
2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri	14
2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi	17
2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu	17
2.2.5 Enerji dağılım spektroskopisi.....	18
2.2.6 X-ışını kırınım yöntemi (XRD).....	18
2.3 Önceki Araştırmalar	19
3. MALZEME VE YÖNTEM	22
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
3.2 Kullanılan Malzemeler	22
3.2.1 Elektrokimyasal hücreler	22
3.2.2 Elektrotlar.....	22
3.3 Kullanılan Cihazlar	23
3.3.1 Doğru akım güç kaynağı	23
3.3.2 Ultrasonik temizleyici	24
3.3.3 Elektrokimyasal çalışma ünitesi.....	24
3.3.4 UV-VIS spektrofotometresi	24
3.3.5 Taramalı elektron mikroskobu	24
3.3.6 X-ışını kırınım yöntemi.....	24
3.4 Yöntem	24
3.4.1 Camsı karbon elektrodun hazırlanması	24
3.4.2 Karbon kuantum noktaların hazırlanması	25
3.4.3 Hazırlanan karbon kuantum noktaların süspansiyonun camsı karbon elektroda uygulanması	25
3.4.4 CKE üzerinde KKN/Pt-MoOx kompozit yapısının hazırlanması.....	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	27
4.1 Elektrot Yüzeyini ve Sentezlenen KKN'ların Karakterizasyonu.....	27
4.2 Sentezlenen KKN ve KKN/Pt-MoOx Kompozit Yapısının SEM Analizleri ..	27
4.3 Sentezlenen KKN/Pt-MoOx Kompozit Yapısının EDS Analizleri	29
4.4 Sentezlenen KKN/Pt-MoOx Kompozit Yapısının XRD Analizleri.....	29
4.5 Suyun Elektrolizi ile Hidrojen Oluşumunun İncelemesi	30

4.5.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları	30
4.5.2 Tafel polarizasyon eğrileri	32
4.5.3 Elektrokimyasal impedans Spektroskopisi	34
4.5.4 Stabilite çalışmaları.....	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	38
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ.....	44



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Pt-MoO_x NANOPARTİKÜLERLE MODİFİYE KARBON KUANTUM NOKTALAR ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN GAZI OLUŞUMUNUN İNCELENMESİ

Vicdan YUSUFOĞLU

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

ÖZET

Hidrojen enerjisi, günümüzde geleneksel fosil yakıtlara alternatif olarak, temiz ve verimli bir enerji kaynağı olması açısından oldukça büyük öneme sahiptir. Bu çalışmada, suyun elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle etkin bir şekilde hidrojen elde etmek için katalitik etkinliği yüksek, düşük maliyetli ve kararlı bir elektrokatalizör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Suyun elektroliziyle hidrojen gazı eldesi, hidrojen üretim yöntemlerinden en basit ve en etkin yöntem olmasına rağmen, elektrokimyasal sistemde oluşan aşırı gerilim ve elektrodun düşük verimliliği, yöntemin maliyetini arttırmakta, böylelikle kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için suyun elektroliz yöntemiyle hidrojen üretiminde aşırı gerilimi düşük, kararlı ve ekonomik olabilecek modifiye elektrotlar tercih edilmektedir. Bu amaçla, bu çalışmada kurşun kalem elektroda sabit akım uygulanarak karbon kuantum noktalar (KKN) üretilmiş, üretilen karbon kuantum noktalar elektrokatalizörde karbon-destek materyali olarak kullanılmıştır. Bu destek materyali, camı karbon elektrot yüzeyine uygulanmış daha sonra bu yapı üzerine belirli oranda Pt-MoO_x elektrokimyasal olarak biriktirilerek KKN/Pt-MoO_x nanokompozit yapısı elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozit yapının yüzey özellikleri karakterize edilmiş ve sulu asidik ortamda hidrojen oluşumundaki elektrokatalitik aktivitesi, dönüşümlü voltametri (CV), Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak incelenmiş, ayrıca kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon Kuantum Noktalar, Nanokompozit, Hidrojen Üretimi, Katalitik Aktivite.

Mayıs, 2024; 44 sayfa

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF ELECTROCATALYTIC HYDROGEN GAS FORMATION ON MODIFIED CARBON QUANTUM DOTS WITH Pt- MoO_x NANOPARTICLES

Vicdan YUSUFOGLU

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

Supervisor: Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

ABSTRACT

Hydrogen energy is of great importance today as a clean and efficient energy source as an alternative to traditional fossil fuels. In this study, it was aimed to develop a low-cost and stable electrocatalyst with high catalytic efficiency to effectively obtain hydrogen by electrochemical reduction of water. Although obtaining hydrogen gas by electrolysis of water is the simplest and most effective method of hydrogen production, the excessive voltage in the electrochemical system and the low efficiency of the electrode increase the cost of the method, thus limiting its use. To overcome these disadvantages, modified electrodes that are low overvoltage, stable and economical are preferred in the production of hydrogen by electrolysis of water. For this purpose, in this study, carbon quantum dots (CQD) produced by applying a constant current to the pencil electrode, and the produced carbon quantum dots were used as carbon-support material in the electrocatalyst. This support material applied to the glassy carbon electrode surface, and then a certain amount of Pt-MoO_x electrochemically deposited on this structure to obtain the CQD/Pt-MoO_x nanocomposite structure. The surface properties of the resulting nanocomposite structure were characterized and its electrocatalytic activity in hydrogen formation in the aqueous acidic environment was examined using cyclic voltammetry (CV), Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques, and stability tests also carried out.

Keywords: Carbon Quantum Dots, Nanocomposite, Hydrogen Production, Catalytic Activity.

May, 2024; 44 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Pi bağlarındaki geçiş ve gösterilen floresans özelliği.....	8
Şekil 2.2. KKN'ların boyut değişimi ve farklı renk vermesi.....	9
Şekil 2.3. KKN'ların emsiyon değişimi.....	9
Şekil 2.4. KKN'ların yapısı.	10
Şekil 2.5. Karbon kuantum noktaların kimyasal yapısı.	11
Şekil 2.6. Karbon kuantum noktaların sentez yöntemleri.....	12
Şekil 2.7. Aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya sentez şeması.....	12
Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre standı.....	22
Şekil 3.2. Camsı karbon elektrodu.....	23
Şekil 3.3. Doğru akım güç kaynağı.....	23
Şekil 3.4. KKN'ların sentezi.....	25
Şekil 4.1. Sentezlenen KKN'ların UV-Vis spektrumu.....	27
Şekil 4.2. KKN'ların SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.3. KKN/Pt-MoO _x yapısının SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.4. KKN/Pt-MoO _x yapısının EDS spektrumu.....	29
Şekil 4.5. CKE/KKN/Pt-MoO _x nanokompozitin XRD spektrumu.....	30
Şekil 4.6. CKE ve CKE/KKN elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında 10 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.....	31
Şekil 4.7. CKE, CKE/KKN ve CKE/KKN/Pt-MoO _x nanokompozit yapısının 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında 10 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.....	31
Şekil 4.8. CKE, CKE/KKN ve CKE/KKN/Pt-MoO _x nanokompozit yapısının 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri (v=1 mV.s ⁻¹).	33
Şekil 4.9. CKE, CKE/KKN ve CKE/KKN/Pt-MoO _x nanokompozit yapılarının 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları (-0,5 V).	34
Şekil 4.10. CKE/KKN/Pt-MoO _x nanokompozit yapısının 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında farklı potansiyellerde kaydedilen Nyquist diyagramları.	35
Şekil 4.11. CKE/KKN/Pt-MoO _x nanokompozit yapısının 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında 100 mV.s ⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.....	36
Şekil 4.12. CKE/KKN/Pt-MoO _x nanokompozit yapısının 0,5 M H ₂ SO ₄ elektrolit ortamında -0,6V'ta kaydedilen kronoamperomogramı.	37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. KKN'ların Sentez Yöntemleri.	13
--	----



SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Elektrodun aktif yüzey alanı
AgCl	Gümüş klorür
Au	Altın
CA	Kronoamperometri
CV	Dönüşümlü Voltametri
E	Elektrot Potansiyeli
E_{eq}	Denge Potansiyeli
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi
F	Faraday Sabiti
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GKN	Grafen Kuantum Noktalar
H₂SO₄	Sülfürik Asit
KN	Karbon Noktalar
KNT	Karbon Nanotüpler
KKN	Karbon Kuantum Noktalar
Mo	Molibden
nm	Nanometre
Pt	Platin
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV-Vis	Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi
XPS	X- Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi
η	Aşırı Gerilim
α	Simetri Faktörü (Transfer Katsayısı)

1. GİRİŞ

Enerji, modern yaşamın ve endüstriyel üretimin vazgeçilmezidir. Günümüzde dünya enerji ihtiyacının %85'i kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kaynaklardan karşılanmaktadır. Ancak geleneksel fosil yakıtlar, yandıklarında karbondioksit gazı salımı yaptıklarından ekosistem ve iklim üzerinde ciddi küresel sorunlara neden olmaktadır. Diğer bir sorun ise, enerji kaynağı olarak fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olmasıdır. Bu nedenlerden dolayı düşük karbonlu, temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji sistemlerinin (güneş, rüzgâr, biyoenerji, hidrojen enerji vb.) geliştirilmesi, iklim ve enerji krizinin çözülmesi için bir yol bulunması gereklidir. Bu bağlamda hidrojen; sıfır karbon, bol hammadde, çevre dostu ve yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajları nedeniyle temiz ve yenilenebilir bir enerji taşıyıcısı olarak bilinen, artan küresel enerji talebini karşılamak için umut verici kaynakların başında gelmektedir (Barbir, 2009).

Hidrojen elde edilmesinde suyun elektrolizi yöntemi en önemli yöntemlerdendir. Suyun elektrolizi, diğer yöntemlere göre daha basit bir yöntem olup, bu yöntemle yüksek saflıkta hidrojen üretilebilmektedir. Ancak elektrokimyasal sistemde oluşan aşırı gerilim ve düşük elektrot verimliliği, yöntemin maliyetini arttırmakta, böylece kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu dezavantajların üstesinden gelebilmek için sistemin ihtiyacı olan aşırı gerilimin dolayısıyla maliyetin düşürülmesi amacıyla, düşük aşırı gerilimli, katalitik etkinliği yüksek, ekonomik ve kararlı elektrokatalizörlerin geliştirilmesi için yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Karbon, doğanın en önemli yapı taşı olup, fayda değeri yüksek bir elementtir. Yoğunluğunun düşük olması, farklı yapılarda bulunabilmesi, elektron yapısının uygun olması ve kolay bağ oluşturabilmesi onu diğer elementler içerisinde önemli kılmaktadır (Özsin, 2021). Karbon atomları farklı şekillerde birbirlerine bağlanarak karbonun çeşitli allotroplarını oluşturmaktadır. En iyi bilinen allotropları, grafit, elmas, amorf karbon ve fullerenlerdir. Karbonlu yapıların fiziksel özellikleri, allotropik formlarına göre büyük ölçüde değişmektedir. Örneğin grafit, siyah renkli opak bir malzeme iken, elmas oldukça şeffaftır. Grafit, standart sıcaklık ve basınçta termodinamik açıdan karbonun en kararlı formudur. Karbonun tüm allotropları, normal koşullar altında katıdırlar, kimyasallara dayanıklıdırlar ve oksijenle bile tepkimeye girebilmeleri için yüksek sıcaklık gerekmektedir (Sun vd., 2023).

Malzeme biliminin gelişmesinde, karbon bazlı malzemeler oldukça önemli rol oynamaktadırlar. Geleneksel endüstriyel karbondan (örneğin, aktif karbon) yeni endüstriyel karbona (örneğin karbon elyafları, grafit), grafen ve karbon nanotüpler (KNT) gibi yeni karbon nanomalzemelerine kadar, karbon bazlı malzemelerin temel araştırmaları ve uygulamaları çevre dostu olmaları nedeniyle kimya, malzeme ve diğer disiplinlerarası alanlarda her zaman popülerlerdir. Ayrıca elektriksel iletkenlik, hızlı yük transferi, geniş yüzey alanı, yüksek stabilite ve modifikasyon kolaylığı açısından üstün özellikleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedirler (Liu vd., 2020). Bu özelliklerden dolayı karbon, özellikle enerji konularında ve yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal süreçlerde önemli bir rol oynamaktadır. Karbon ailesine yeni eklenen karbon kuantum noktalar, mükemmel ve ayarlanabilir fotoluminesansı, yüksek kuantum verimi, düşük toksisitesi, küçük boyutu ve biyouyumluluğu nedeniyle büyük ilgi çekmektedir (Manikandan vd., 2022; Sousa vd., 2021). Kuantum mekaniğinin bir sonucu olarak kuantum noktalar, daha büyük parçacıklardan farklı optik ve elektronik özelliklere sahip ve nanometre boyutlarında yarı iletken parçacıklardır. Karbon kuantum noktalar genellikle 10 nm'den küçük, sıfır boyutlu karbonlu floresans nanomateryaller olarak tanımlanmaktadır.

Karbon kuantum noktalar eşsiz özelliklerinden dolayı, farklı alanlarda kullanılmaktadır ancak özellikle temiz enerji üretiminde elektrokatalizör olarak tercih edilmektedirler (Zhao vd., 2023).

Hidrojen oluşumunda elektrot materyali olarak yüksek katalitik aktivite gösteren materyaller platin-grubu metallere aittir. Hidrojen oluşumu reaksiyonunun incelenmesinde literatürde en çok çalışılan metal, platindir. Çünkü hala en iyi katalitik aktivite gösteren metaldir ancak, nadir bulunan bir element olduğundan yüksek maliyetlidir ve hidrojen oluşumu reaksiyonunda yüzeyi çok çabuk pasivize olmaktadır. Bu kısıtlar, platinin endüstriyel ölçekte kullanımını sınırlamaktadır. Bu amaçla, platinin nano boyutlu olarak ve daha az maliyetli ancak yüksek katalitik aktivite gösteren metal veya metal oksitlerle kompozitleri hazırlanarak yenilikçi elektrokatalizörlerin geliştirilmesi oldukça önemli araştırma konularındandır. Bu anlamda molibden ve molibden oksit son yıllarda ilgi çeken materyallerdendir. Molibden, +3'ten +6'ya kadar farklı yükseltgenme basamaklarında bulunması (MoO_3 ve MoO_2), ve özellikle asidik çözeltilerde karışık oksit (MoOx) yapılarının

yüksek iletkenlik ve kararlılık göstermesi sebebiyle elektrokatalitik sistemler için oldukça uygun bir metaldir (Ioroi vd., 2002).

Bu tez çalışmasında da bu amaçla, suyun elektrokimyasal olarak indirgenmesiyle etkin bir şekilde hidrojen elde edebilmek için katalitik etkinliği yüksek, düşük maliyetli ve kararlı bir elektrokatalizör geliştirilmesi amaçlanmıştır. Sürdürülebilir bir elektrokatalizör için, destek malzemesi olarak grafit çubuklardan karbon kuantum noktaları sentezlenmiş, elde edilen yapı, hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktivite gösteren Platin (Pt) metalinin ve molibden oksitin (MoOx) nano düzeyde elektrodepozisyonuyla modifiye edilmiştir. Böylelikle hem yüksek yüzey alanına sahip hem de etkin bir elektrokatalizör sentezlenmesi hedeflenmiştir. Elde edilen KKN/Pt-MoOx nanokompozit yüzeyi üzerinde elektrokatalitik hidrojen gazı oluşumu reaksiyonu elektrokimyasal tekniklerle incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Genel Bilgiler

2.1.1 Enerji kaynakları

Enerji talebi, ekonomik enflasyon ve nüfus artışına paralel olarak artmaktadır. Geleneksel enerji kaynakları ve hammadde kapasitelerinin sınırlı olması nedeniyle, hammadde ve enerji ihtiyaçları sürekli artış göstermekte, buna bağlı olarak alternatif yeni kaynaklar bulmaya çalışılmaktadır. Birincil enerji kaynaklarının çoğunluğu fosil yakıtlardan (kömür, doğal gaz, petrol vb.) oluşması, zararlı sera gazı ve CO₂ emisyonlarına, iklim değişikliğine, asit yağmurları sonucu ormanların kaybedilmesine, yer altı su kaynaklarının azalmasına ve sağlık problemlerine yol açmakta, dolayısıyla insanoğlu bu sonuçlardan olumsuz etkilenmektedir. Ayrıca bu kaynakların sınırlı olması nedeniyle, enerji kaynaklarına erişimde önemli zorluklar çekilmektedir. Bu nedenle, yerel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, fosil yakıt rezervlerine göre daha uygun, daha güvenli, daha ekonomik bir yapı oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada bir üretim sürecine ihtiyaç duyulmadan temin edilebilen, sürekli yenilenen ve doğada hazır olarak bulunan güneş, rüzgâr, hidrolik, biyokütle, biyogaz, jeotermal, dalga, gel-git ve hidrojen gibi enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji, geleneksel enerji kaynaklarına kıyasla çok daha düşük çevresel etkilere sahiptir (Balcı, 2023; Koç vd., 2015; Kakihana vd., 2021).

2.1.2 Hidrojen enerjisi

Hidrojen, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan çok daha hafif, doğada serbest halde bulunmayan, bileşikleri halinde bulunan zehirsiz bir gazdır. En çok bilinen bileşiği sudur.

Çevre sorunlarının ve küresel ısınmanın giderek artmasıyla, hidrojen gibi temiz enerji kaynaklarına olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Hidrojen motor yakıtı olarak kullanılabildiği gibi, sanayide ve çeşitli alanlarda elektrik üretiminde güvenle kullanılabilmektedir.

Hidrojen yapay bir yakıt olup, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak üretilmektedir. Taşınabilirliğinden ve depolanabilirliğinden dolayı kullanım alanı çok geniştir.

Hidrojen, bilinen tüm yakıtlar arasında birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir enerji taşıyıcısıdır. Ayrıca petrol yakıtlarına göre daha verimlidir. Otomobillerde hidrojenin verimliliği %60 iken, petrolün verimliliği ise %25'tir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılarak, kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürüldüğü sistemler yakıt hücreleri olarak adlandırılırlar. Son yıllarda geliştirilen bu sistemlerde, hidrojen doğrudan ya da hidrojen salan herhangi bir kaynak yardımıyla sisteme verilmekte ve istenilen enerji elde edilmektedir.

Hidrojen üretiminde en çok kullanılan yöntem, doğal gazın buhar reformasyonudur. Ancak hidrojenin üretiminde en basit yöntem suyun elektrolizi olup, bu yöntemle yüksek saflıkta hidrojen gazı elde edilebilmektedir. Elektrokimyasal sisteme uygulanan elektrik akımı sayesinde su, hidrojene ve oksijene ayrılmakta ve atık ürün olarak sadece su/su buharı açığa çıkmaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda, suyun elektroliz yönteminde, yüksek elektrik enerjisinin harcanması ve düşük elektrot verimliliğinden dolayı ekonomik bir yöntem olmadığı anlaşılmaktadır.

Bahsedilen avantajlarının yanında, hidrojenin kapalı ortamlarda uzun süre tutulamaması ve kolay sızabilirliğinden dolayı korunması zorluğu dezavantaj olarak sayılabilir. Bunlara ek olarak hidrojenin oksijen ile kontrolsüz ortamlarda birleşmesi, oldukça tehlikeli patlama oluşturabilmektedir. Ayrıca maliyeti biraz yüksek olabilmektedir. Ancak maliyeti düşürecek teknolojileri geliştirmeye yönelik çok sayıda araştırmalar yapılmaktadır (Ataman, 2007; Koç vd., 2015; Balcı, 2023).

2.1.3 Elektrokataliz

Elektrokataliz, elektrik akımının bir elektrot yüzeyinde belirli bir reaksiyonu hızlandırdığı kimyasal bir işlemdir. Bu süreç, enerji dönüşümü, suyun ayrışması, yakıt hücreleri ve elektrokimyasal sensörler dâhil olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Elektrokataliz, fosil yakıtlara umut verici bir alternatif olarak kabul edilen hidrojen üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Elektrokatalizde, elektrokimyasal reaksiyonların verimliliğini ve hızını arttırmak için katalizör adı

verilen belirli malzemeler kullanılmaktadır. Metal bazlı malzemeler gibi heterojen katalizörler, yüksek aktiviteleri ve stabiliteleri nedeniyle elektrokatalizde dikkat çekmektedirler. Elektrokatalizdeki başlıca zorluklardan biri, kabul edilebilir stabiliteye, yüksek katalitik aktiviteye, aktif yüzey alanına ve düşük maliyete sahip elektrot materyallerinin geliştirilebilmesidir (Javan vd., 2020). Bu yüzden, katalitik aktivitelerini ve seçiciliklerini optimize etmek için katalizör malzemelerinin yüzey yapılarını ve bileşimlerini tasarlamak gerekmektedir. Aynı zamanda, elektrokimyasal performanslarını arttırmak için nanopartiküller, nanoteller veya nanolevhalar gibi belirli nanoyapılara sahip elektrokatalizörler geliştirmek gerekmektedir.

Elektrokataliz, geleneksel katalitik proseslere göre çeşitli avantajlara sahiptir. İlk olarak elektriğin itici güç olarak kullanılması, yüksek sıcaklık ve basınçlara olan ihtiyacı ortadan kaldırarak elektrokatalizi daha çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntem haline getirmektedir. Ek olarak elektrokataliz, elektrot potansiyeli ve akım yoğunluğu gibi reaksiyon koşulları üzerinde hassas kontrol sağlayarak, seçiciliğin ve verimliliğin artmasına neden olmaktadır.

2.1.4 Katı elektrotlar

Elektrokimyasal proseslerde kullanılan katı elektrotlar; altın, platin, rutenyum gibi inert metaller, pirolitik karbon, camsı karbon, grafit ve çinko oksit gibi yarı iletken elektrotlardır. Bunlara ek olarak, levha, tel ve disk şeklinde katı elektrotların sabit, döner ve titreşim tipleri de hazırlanabilmektedir. Elektrokimyasal deneylerde çalışma elektrotları olarak yaygın olarak kullanılmaktadır.

Katı elektrotlar elektrokimyada çeşitli avantajlara sahiptirler. Bunlar, elektrokimyasal reaksiyonlar için kararlı, sürdürülebilir ve tekrarlanabilir bir yüzey sağlamalarıdır. Ayrıca elektrokimyasal davranışlarda doğru ve güvenilir ölçümler sağlamak ve geniş bir potansiyel aralığına sahiptirler. Bunlara ek olarak, elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için kolayca modifiye edilebilmekte veya işlevselleştirilebilmektedirler. Ayrıca katı elektrotların hem sulu hem de sulu olmayan çözeltilerde kullanılabilir olması, önemli bir avantajdır (Navratil vd., 2009).

2.1.4.1 Karbon elektrotlar

Katı elektrot olarak karbon elektrotlar, voltametrik yöntemlerde hem indirgenme hem de yükseltgenme bölgesinde geniş bir potansiyel çalışma aralığına sahiptirler. Ayrıca, kolayca modifiye edilebilir özellikte olup, kimyasal olarak inerttirler. Maliyetleri düşük, kolay ulaşılabilir ve kolay hazırlanabilir özelliktedirler. Elektrokatalizde oldukça önemli bir parametre olan yüzey alanları geniş olmaları ve dedektör olarak uygulanabilir olmaları gibi avantajlara sahip olması nedeniyle elektroanalizlerde önemli bir rol oynamaktadır (McCreery, 2008).

2.1.4.2 Camsı karbon elektrot

Camsı karbon elektrotların, diğer karbon elektrotlardan farkı, farklı fiziksel özelliklere sahip olmaları ve yüzeyinde küçük gözenekler bulundurmasıdır. Camsı karbon elektrotlarda aktivasyonu sağlamak ve tekrar edilebilir sonuçları alabilmek için çeşitli işlemler geliştirilmiştir. Bu işlemler, parlama, düşük basınç altında sıcaklık uygulaması, lazer ışını ile uyarılma ve metal oksit filmlerinin elektrot yüzeyinde kaplanması şeklinde sınıflandırılmaktadır. Aktivasyon işleminin amacı, yüzey kirliliklerinin uzaklaştırılması, yüzeydeki fonksiyonel grupların oluşturulması ve mikropartikül oluşumunun sağlanmasıdır (Kozub vd., 2010).

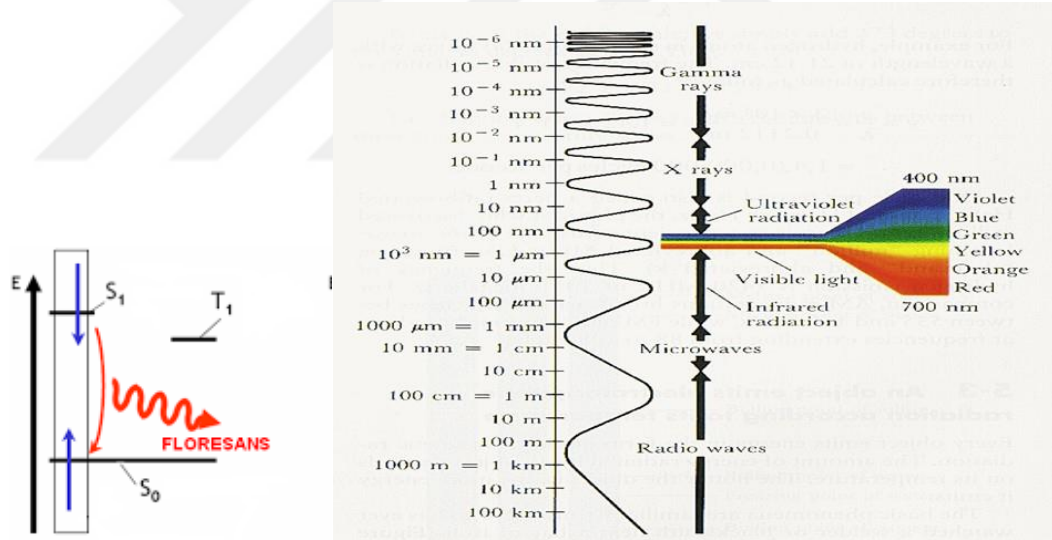
2.1.5 Modifiye elektrotlar

Modifikasyon, yenileme anlamına gelmektedir. Elektrot yüzeyini farklı yapılarla kaplayarak, daha iyi özelliklere sahip yeni bir elektrot yüzeyi elde etme yöntemidir. Elektrokimyada kullanılan elektrotların sınırlı olmasından dolayı, elektrotların kimyasal veya elektrokimyasal özellikleri değiştirilerek hazırlanmaktadırlar. Kimyasal olarak modifiye edilen elektrotların sadece yüzeyi işlem görmekte yani elektrodun ana maddesi etkilenmemektedir. Örneğin, bir elektrodun yüzeyine belirli kimyasal grubun bağlanmasıyla kimyasal modifikasyon gerçekleşmektedir. Pt, Au ve karbon tabanlı elektrotlar, kimyasal ve mekaniksel olarak kararlı olduklarından elektrokimyasal modifikasyonda çok kullanılmaktadırlar.

Modifiye ePdilen elektrotların en önemli özellikleri, kolay değişebilen indirgenme ve yükseltgenme yüküne sahip olmaları, ayarlanabilirlik, iyi elektrokatalitik aktivite, kimyasal ve elektrokimyasal stabilite göstermeleri, seçici ve hassas olmaları ayrıca elektrot zehirlenmelerine karşı daha dirençli olmalarıdır (Kozub vd., 2010 ;Yılmaz, 2016).

2.1.6 Karbon kuantum noktalar

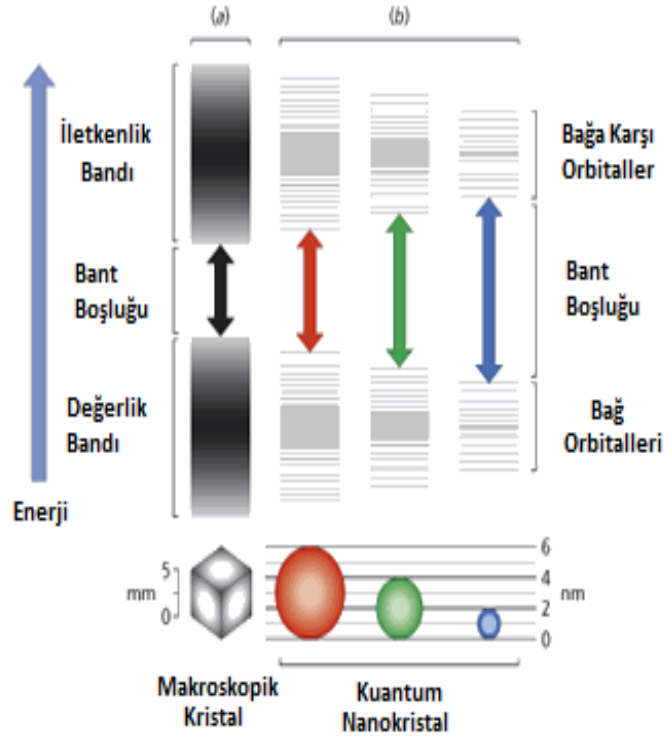
Kuantum noktalar, kuantum mekaniğinin bir sonucu olarak, daha büyük parçacıklardan farklı elektronik ve optik özelliklere sahip, nanometre boyutlarında yarı iletken parçacıklardır. Kuantum noktalar, yapay atomlar olarak da bilinirler. UV ışığı altında pi bağlarındaki geçişlerinden dolayı floresans özellik göstermektedirler. Pi bağlarındaki geçiş olayında, uyarılmış elektronlar yüksek enerjili düzeyine geçerler ($\pi \rightarrow \pi^*$), burada kararsız olduklarından dolayı, kararlı oldukları temel enerji düzeyine tekrar geçiş yaparlar ve bu esnada renk verirler (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Pi bağlarındaki geçiş ve gösterilen floresans özelliği (Suo vd., 2022).

Karbon kuantum noktaların boyutu değiştikçe farklı renk vermektedirler. Bunun nedeni; 2-3 nm gibi küçük çaplı parçacıklar daha kısa dalga boylarına yani daha yüksek enerjiye kayarlar, bu da nanopartikülün renginde maviye doğru kayma meydana getirir. Küçük nanoparçacıklar daha yüksek serbest elektron yoğunluğuna ve yüksek yüzey/hacim oranına sahiptirler. Bunun tersine, parçacık boyutu arttıkça, daha uzun dalga boylarına yani daha düşük enerjiye kayarlar. 5-6 nm'den daha büyük parçacıklar daha uzun dalga boylarına yani kırmızıya doğru kayma gösterirler. Bunun

nedeni daha büyük nanopartiküllerin düşük serbest elektron yoğunluğuna ve daha düşük yüzey/hacim oranına sahip olmalarıdır (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3) (Başkaya, 2022; Suo vd., 2022; Zhao vd., 2023).



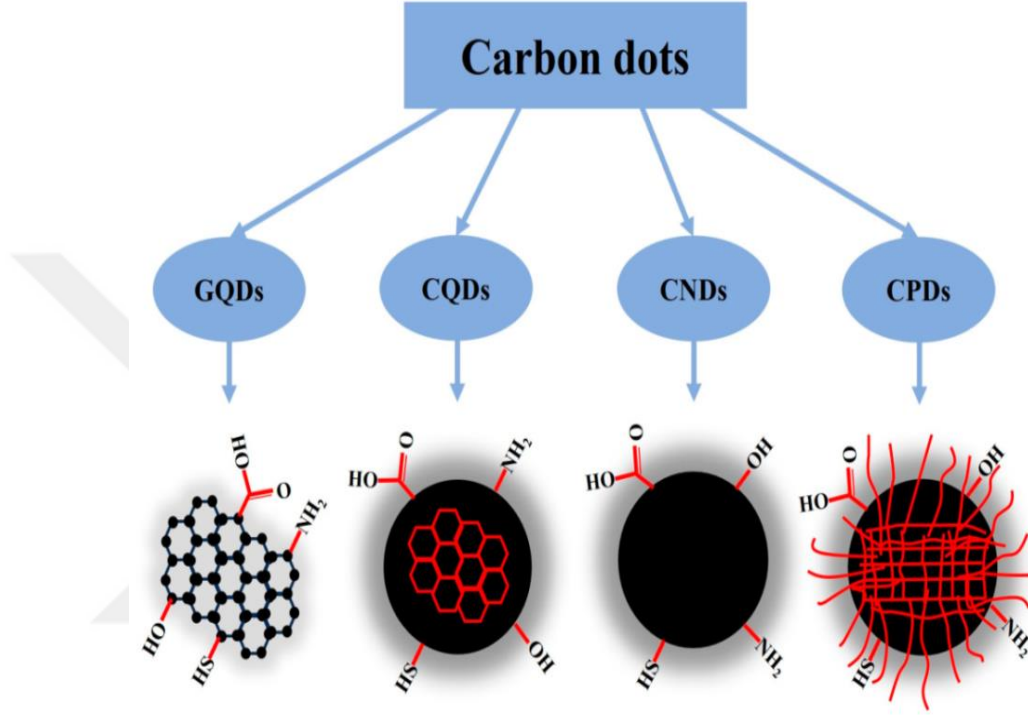
Şekil 2.2. KKN'ların boyut değişimi ve farklı renk vermesi (URL-1).



Şekil 2.3. KKN'ların emsiyon değişimi (URL-2).

Karbon noktalar, özelliklerine ve yapılarına göre sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.4). Bunlar;

- Grafen kuantum noktalar (GKN),
- Polimer noktalar ve
- Karbon kuantum noktalarıdır.



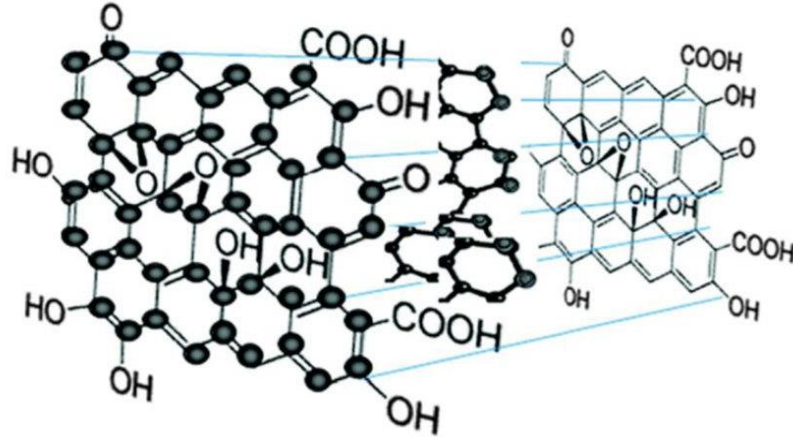
Şekil 2.4. KKN'ların yapısı (Li vd., 2023).

Karbon noktalar, genellikle UV bölgesinde (230-320 nm) ışık absorpsiyonu yaparlar ancak fotolüminesans mekanizmaları hala araştırılmaktadır. Bunlara ek olarak, KN'ların emisyon pikleri UV ışığı altında genellikle mavi ve yeşil bölgede görülmektedir. Konsantrasyonları yüksek olduğunda, gönderilen ışının tamamı absorlandığından, beklenen ışıltı görülmeyebilmektedir (Onat, 2022).

Karbon kuantum noktalar 2004 yılında Xu vd. tarafından keşfedilmiştir. Xu vd. tek duvarlı karbon nanotüpleri elektroforez yoluyla saflaştırarak floresans karbon nanoparçacıklar elde etmişlerdir. Sun vd. (2006) ark deşarj yöntemi kullanarak grafit tozu ve çimentodan karbon nokta sentezlemişlerdir (John vd., 2022).

Karbon kuantum noktaların en önemli özellikleri, fotostabiliteleri, iyi iletkenliğe sahip olmaları, çevre dostu olmaları, kuantum verimlerinin yüksek olması, suda iyi çözünabilmeleri, toksisitelerinin düşük olması, doğal kaynaklardan üretilebilme olanaklarının olması ve lüminesans özelliğe sahip olmalarıdır. Lüminesans özelliklerinden dolayı, UV, TEM, XRD, XPS ve FT-IR gibi spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmektedirler.

Şekil 2.5'te farklı karbon kaynaklarından türetilen KKN'ların kimyasal yapıları sp^2/sp^3 hibrit konjuge karbonlardan ve genellikle (C-O, C=O, C-N, -COOH, -OH) gruplarından oluşmaktadır. Ayrıca yüzeylerinde -COOH, -OH ve -NH₂ gruplarının varlığı onlara çeşitli organik, polimerik, inorganik veya biyolojik materyallere bağlanma yeteneği kazandırır ve bu da onları farklı alanlardaki çeşitli uygulamalarda kullanılmasına yol açmaktadır. Karbon kuantum noktaların yapıları ayrıca çekirdekteki sp^2 hibritlerinin varlığının derecesine bağlı olarak amorf veya grafit kristalli çekirdekler de içerebilmektedir. 300°C'in altındaki reaksiyon sıcaklıkları, öncül sp^2/sp hibrit karbon içermediği sürece genellikle amorf bir çekirdekle sonuçlanırken, 300°C'in üzerindeki reaksiyon sıcaklıkları genellikle önemli miktarda grafitleşmeyle sonuçlanmaktadır (Yadav vd., 2023).

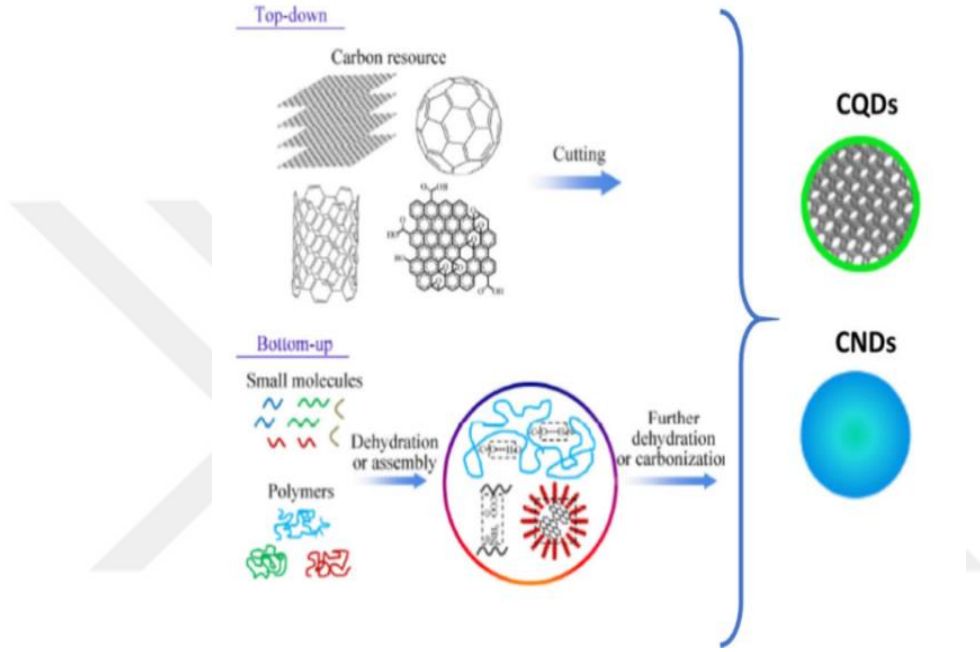


Şekil 2.5. Karbon kuantum noktaların kimyasal yapısı (URL-3).

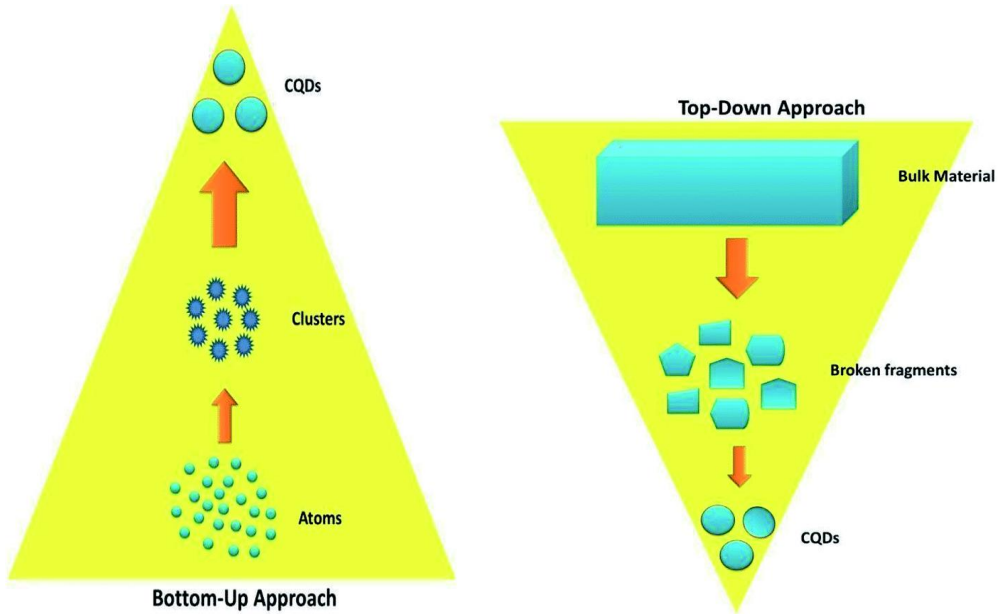
Karbon kuantum noktalar, doğal ve sentetik kaynaklardan sentezlenebilmektedirler. Doğal kaynaklardan sentezlenen KKN daha düşük maliyetli, yenilenebilir, verimleri daha yüksek ve sentez yöntemlerinin kolay olması gibi avantajlara sahiptirler (Onat, 2022; Zhao vd., 2023).

Sentetik olarak sentezlenen KKN'lar iki farklı şekilde sentezlenmektedirler (Şekil 2.6 ve Şekil 2.7). Bunlar, yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) sentez yöntemleridir. Bu sentez metotlarında temel amaç;

- Boyut kontrolü
- Şekil kontrolü
- Etkin karbon kuantum noktalar elde edilmesidir.



Şekil 2.6. Karbon kuantum noktaların sentez yöntemleri (Zhu vd., 2017).



Şekil 2.7. Aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya sentez şeması (Kumar vd., 2022).

2.1.6.1 Yukarıdan aşağıya sentez yöntemleri (Top-down)

Bu yöntemde, karbon içerikli maddeler fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal işlemlerle parçalanarak kuantum noktalar sentezlenmektedirler (Şekil 2.7). Örneğin; grafit, grafen, grafen oksit, karbon nanotüpler, karbon nanofiberler gibi çeşitli karbon materyallerden elektrokimyasal ve hidrotermal yöntemlerle KKN'lar sentezlenebilmektedir (Khan vd., 2022).

2.1.6.2 Aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri (Bottom-up)

Atom ve moleküllerden yola çıkılarak nanoyapılı malzemelerin üretilmesinde kullanılan yöntemdir (Şekil 2.7). Örneğin; polietilen, sitrik asit, glikoz ve benzen gibi moleküllerin nano boyutlara çıkarılmasıyla karbon kuantum noktalar sentezlenmektedir. Bu yöntemde, karbon kuantum noktaların boyutları ve optik özellikleri, sentezlenme esnasında uygulanan sıcaklık gibi deneysel koşullarla ayarlanabilmektedir. Aşağıdan yukarıya yöntemler, basit olmaları ve yüzey pasivasyonu için kimyasal işlemler gerektirmemeleri gibi avantajlara sahiptirler (Başkaya, 2022; Makta, 2023).

Karbon kuantum noktaların aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya sentezlenmelerinde farklı teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Karbon kuantum noktaların sentez yöntemleri

Aşağıdan yukarıya	Yukarıdan aşağıya
Şablon yöntemi	Elektrokimyasal yöntemi
Termal yöntem	Ark Deşarj yöntemi
Mikrodalga yöntemi	Lazer Ablasyon yöntemi

2.2 Çalışmada Kullanılan Yöntemler

2.2.1 Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, redoks olaylarını anlamak/ölçmek için kullanılan, elektrokatalizde çok değerli bir elektrokimyasal tekniktir. Dönüşümlü voltametride

kullanılan ekipmanlar, üç elektrottan oluşmaktadır. Bunlar, bir elektrolit çözeltisine daldırılmış çalışma elektrodu, referans ve karşı elektrotlardır. Elektrokimyasal hücrede, değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulanarak, elektrotlar arasında oluşan elektriksel akım ölçülmektedir. Ayrıca dönüşümlü voltametri, difüzyon kontrolünü sağlayabilmek için sabit ve hareketsiz bir çözelti içinde gerçekleştirilmektedir. Elektrot potansiyeli, E_1 (başlangıç) ve E_2 (bitiş) potansiyel limitlerinden oluşmaktadır. E_2 sınırına geldiğinde E_1 potansiyel değerine geri döndürülür ve böylece döngüsel tarama elde edilir. Belirli tarama hızlarında potansiyel değiştirilerek akımın şiddeti ölçülür ve meydana gelen diyagrama voltamogram denir (Barzegar, 2015; Yılmaz, 2016). Dönüşümlü voltametri tekniği, kimyasal reaksiyonların izlenmesi, maddelerin yüzey adsorpsiyonu ve kinetiğinin belirlenmesi, elektrokimyasal reaksiyonların tersinirliğinin belirlenmesi ve indirgenme ve yükseltgenme mekanizmasının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu tekniğin avantajı, ileri taramalarda elektron transferi tepkimeleriyle oluşan ürünün ters tarama ile tekrar oluşmasıdır.

2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri

Tafel polarizasyon eğrilerinde, bir elektrokimyasal reaksiyonun hızı ile sisteme uygulanan aşırı gerilim arasındaki ilişki tanımlanır. 1905 yılında Julius Tafel, hidrojen oluşumu reaksiyonlarını araştırırken keşfetmiştir. Çeşitli elektrokimyasal analizleri anlamak için ve elektrokatalitik aktivitelerin değerlendirilmesinde Tafel polarizasyon eğrileri en çok kullanılan yöntemdir. Hidrojen oluşumu reaksiyonlarının incelemesinde ve elektrokatalitik aktivitelerin değerlendirilmesinde Tafel eşitliği kullanılarak çok önemli kinetik veriler elde edilmektedir. Tafel eşitliği, bir elektrokimyasal reaksiyonun akım yoğunluğunu, elektrot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak tanımlayan Buttlar-Volmer denkleminde türetilmiştir. Tafel denklemi, değişim akımı yoğunluğu ve yük transfer katsayısı gibi elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Sıcaklık, basınç veya pH değişiklikleri gibi farklı koşullar altında elektrokimyasal sistemin davranışını tahmin etmede de kullanılan yararlı bir tekniktir.

Buttlar-Volmer eşitliği aşağıda gösterildiği şekildedir.

$$I = I_0 \{ \exp[(1-\alpha)nF/RT (E-E_{eq})] - \exp[-\alpha nF/RT (E-E_{eq})] \} \quad (2.1)$$

Eşitlikte, i akım yoğunluğu (A/m^2), i_0 değişim akım yoğunluğu (A/m^2), E elektrot potansiyelini (V), E_{eq} denge potansiyelini (V), A elektrodun aktif yüzey alanı (m^2), T mutlak sıcaklığı (K), n elektrot reaksiyonundaki transfer edilen elektrotların sayısı, F faraday sabiti, R evrensel gaz sabiti, α simetri faktörünü.

Bu eşitlik anodik ve katodik olmak üzere iki bölgeyi tarif etmekte ve yüksek aşırı gerilimlerde Buttlar-Volmer eşitliği, Tafel eşitliğine sadeleştirilmiştir:

Katodik bir reaksiyon için,

$$E - E_{eq} = a - b \log(i_c) \quad (2.2)$$

Anodik bir reaksiyon için,

$$E - E_{eq} = a - b \log(i_a) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Tafel eşitliği şu şekilde de gösterilebilmektedir:

$$\eta = a + b \log|i| \quad (2.4)$$

$$a = -[RT/(1-\alpha)nF] \ln i_0 \quad (2.5)$$

$$b = [RT/(1-\alpha)nF] \quad (2.6)$$

Bu denklemde; η aşırı gerilimi, a Tafel sabitini ve b Tafel eğimini göstermektedir. Burada $b = 2,303RT/\alpha nF$ aşırı gerilim (η) ile akım (i) arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Eşitlikten görüldüğü gibi, elektrokimyasal reaksiyon oranı, aşırı gerilim ile ilişkilendirmekte, diğer bir ifadeyle akım ile aşırı gerilim arasındaki logaritmik ilişki tanımlanmaktadır (Gerengi, 2008; Yılmaz, 2016).

Hidrojen oluşumu reaksiyonu, asidik ve bazik sulu ortamda gerçekleşebilen birkaç basamaklı bir reaksiyondur. Asidik ortamda gerçekleşen ilk basamak, Volmer basamağı olarak bilinmektedir. Volmer basamağı, hidrojen oluşumu için hidronyum iyonuna ilk elektronun aktarıldığı basamaktır. Bu şekilde elektrot yüzeyine adsorbe hidrojen atomu oluşmaktadır (H_{ads}).



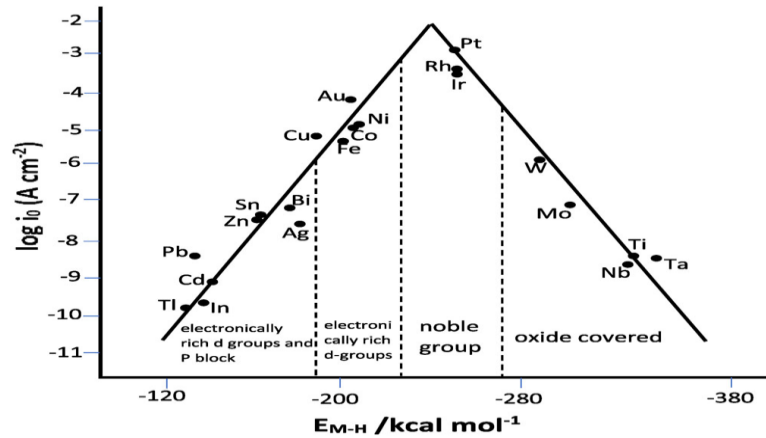
Bu basamağı ya, Heyrovsky basamağı ya da Tafel basamağı takip eder. Heyrovsky basamağı, adsorplanmış hidrojen atomuna (H_{ads}) bir elektronun transferiyle H_2 gazının oluşumudur.



Eğer reaksiyon Volmer basamağını Tafel basamağı takip ederse, bu durumda, iki adsorbe hidrojen atomunun kimyasal bir tepkimeyle birleşmesi gerçekleşir.



Yukarıda bahsedilen basamaklar arasındaki temel fark, hangi tepkimenin hız belirleyen basamak olduğudur. Tafel eğimi b , 120 mV/dec^{-1} olarak hesaplandığında, tek elektron transferinin gerçekleştiği Volmer basamağı en yavaş basamak olup, hız belirleyen basamak olarak kabul edilmektedir. Adsorbe hidrojen atomuna bir elektron transferi en yavaş basamak ise bu durumda Tafel eğimi $b=40 \text{ mV/dec}^{-1}$ olarak hesaplanmaktadır ve hız belirleyen basamak Heyrovsky basamağı olarak kabul edilir ve tepkime Volmer-Heyrovsky mekanizması olarak devam etmektedir. Tafel eğimi $b=30 \text{ mV.dec}^{-1}$ olduğunda, hız belirleyen basamak, iki hidrojen atomunun birleşerek hidrojen gazını oluşturduğu Tafel basamağı olur ve tepkime, Volmer-Tafel mekanizmasını izleyerek devam etmektedir (Younga Chung vd., 2014). Hidrojen oluşumu reaksiyonunda en yüksek katalitik aktivite gösteren metaller özellikle Pt-grubu metallerdir. Metal-hidrojen bağlanma etkinliği bu prosesteki aktifliğin sebebidir. Şekil 2.8’de metal–hidrojen bağlanma etkinlik değerleri verilmektedir.



Şekil 2.8. Metal-hidrojen bağlanma etkinliği için Volkan eğrisi (Trasatti, 1975).

Hidrojen ile metal arasındaki bağ ne çok kuvvetli ne de çok zayıf olmalıdır. Çok zayıf olduğunda hidrojen iyonları metale adsorbe olamaz, çok kuvvetli olduğunda da hidrojen gazı şeklinde oluşup uzaklaşamaz. Hidrojen oluşumu reaksiyonunda katot materyali olarak kullanılacak katalizör seçiminde, verilen eğrinin sol tarafında yer alan metallerin hidrojeni adsorplama kabiliyetleri yüksektir ve nispeten ucuz olmalarından dolayı oldukça fazla tercih edilmektedirler (Gong vd., 2014).

2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), elektrokimyasal sistemlerin dirençlerini ve elektrotların yüzey hassasiyetlerinin analizinde kullanılan önemli bir tekniktir. Diğer elektrokimyasal tekniklerden farkı, hacim ve zamana bağlı olarak arayüzey araştırmalarında kullanılmasıdır (Ciucci, 2019).

Genel olarak impedans spektroskopisi, yüksek frekanslar uygulandığında indüktif ve kapasitif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel bir devrede, devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirence direnç denir. İmpedans da dirençte olduğu gibi elektriksel akıma karşı devrenin gösterdiği direnci ölçmektedir. İmpedansın elektriksel dirençten farkı, özelliklerinin ideal direncin sahip olduğu basit özellikler gibi sınırlı olmamasıdır. Çünkü impedansla, elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşan çift faz tabakası ve diğer devre elemanlarının değerleri, uygulanan alternatif akıma bağlı olarak belirlenebilmektedir (Tekin, 2008).

Bu özelliklerinden dolayı elektrokimyasal impedans spektroskopisi; korozyon çalışmalarında, bataryalarda, ince organik film özelliklerinin tespitinde, metal kaplama çalışmalarında, yarı iletken elektrotlarda ve iletken polimerlerin özelliklerinin incelenmesinde, modifiye elektrotların yüzey özelliklerinin incelemesinde, hidrojen oluşumu ve oksijen oluşumu reaksiyonu gibi birçok spesifik reaksiyonun kinetik incelemelerinde de yaygın kullanılan bir yöntemdir.

2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey morfolojisinin karakterizasyoununda ve çok çeşitli malzemelerin bileşiminin ayrıntılı olarak incelenmesini ve analiz edilmesini sağlayan ileri görüntüleme tekniğidir. Bu teknikte, bir elektron demeti kullanılarak, incelenen numunenin boyutu, şekli ve topografyası hakkında bilgi sağlayan yüksek

özünürlüklü görüntüler üretebilmektedir. Elektrotlar katı cisme çarptığında, elektronlar yansıyarak veya soğurularak çeşitli sinyaller üretebilirler. Elektron demeti, bir tarama tekniğı ile yüzeyi tarar ve demetin konumu, algılanan sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur. Ayrıntılı görüntüler yakalama ve kompozisyonel analiz sağlama yeteneğı ile taramalı elektron mikroskobu, malzeme bilimi, biyoloji, jeoloji ve mühendislik dahil olmak üzere çeşitli bilim ve teknoloji alanlarında morfolojik karakterizasyon için değıerli bir araçtır. Ayrıca SEM tekniğı, kristalleşme, manyetik alanlar, morfoloji ve stres gibi dış bileşimin incelenmesine izin vermektedir (Odularu vd., 2019).

2.2.5 Enerji dağılım spektroskopisi

Enerji dağılım spektroskopisi (EDS), bir maddenin fiziksel özelliğı ve kimyasal bileşiminin incelemesinde, karakteristik X-ışınlarının üretilmesiyle malzemenin temel bileşimini belirlemek için kullanılan bir tekniktir. EDS, taramalı elektron mikroskobu (SEM) veya geçirimli elektron mikroskobuna (TEM) eklenmek suretiyle elementlerin enerjilerinden faydalanılarak gerçekleştirilen kantitatif kimyasal analiz metodudur. Numune üzerindeki elektron bombardımanı sonucunda numuneden çıkan X-ışınlarıyla analiz gerçekleştirilir. Numunedeki element, elektron bombardıman sonucu, o elemente özgü karakteristik ışın çizgi spektrumu açığa çıkmaktadır (Seddio vd., 2016).

2.2.6 X-ışını kırınım yöntemi (XRD)

XRD yöntemi, malzemelerin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılan bir tekniktir. Her bir kristalin kafes içindeki atomların düzeni ve yönünün yanı sıra içindeki kristallerin boyutunu belirlenmesine dayanmaktadır. Farklı olan her kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Analiz esnasında numuneyi hasar etmez ve analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. Numuneler sıvı, toz, kristal ve ince film halinde olabilir. XRD cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmelerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılmaktadır (Widjonarko, 2016).

2.3 Önceki Araştırmalar

Günümüzde enerji talebi her geçen gün artmaktadır. Hammadde ve enerji kaynaklarının sınırlı olması ve çevreye verdikleri olumsuz etkilerin ve enerji ihtiyaçlarının sürekli artış göstermesi sonucunda yenilenebilir enerji kaynaklarından olan hidrojen enerjisi her geçen daha büyük ilgi çekmektedir. Diğer hidrojen elde etme yöntemlerine göre daha basit bir yöntem olan suyun elektroliziyle hidrojen üretiminde yapılan araştırmalar genel olarak, materyallerin geliştirilmesine, yüksek katalitik etkinliğe sahip, kararlı ve ekonomik elektrotların geliştirilmesine yöneliktir.

Xiao vd. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada, eş zamanlı olarak aynı elektrokimyasal işlemde propilen karbonat çözeltisinden karbon kuantum noktalar ve Pt iyonlarının indirgenmesiyle Pt nanopartiküller elde edilmiştir. Daha sonra Pt nanopartiküller ve karbon kuantum noktalar solvothermal işlemle grafen üzerinde homojen bir şekilde dispersiye edilmiştir. Elde edilen Pt-KKN/grafen kompoziti üzerinde hidrojen oluşumu reaksiyonu incelenmiştir. Hazırladıkları kompozitin karakterizasyonları, TEM, SEM, XPS, ICP-OES analizleri ile yapılmıştır. Pt-KKN/grafen kompozit yapısının hidrojen oluşumu reaksiyonunda yüksek katalitik aktivite gösterdiği, 10 mA.cm^{-2} 'lik akım yoğunluğuna 38 mV 'ta ulaşıldığı ve Tafel eğiminin 64 mV.dec^{-1} olarak hesaplandığı belirtilmiştir. Bu çalışmanın, platinin KKN ile eş zamanlı elektrosenteziyle, diğer KKN bazlı kompozitlere göre oldukça kolay sentezi için yol gösterici öneme sahip olduğunu vurgulamışlardır.

Javan vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, camısı karbon elektrot ilk olarak indirgenmiş karbon kuantum noktalar (r-KKN) ile modifiye edilmiş ardından Pd nanopartiküller ile dekore edilerek elde edilen kompozit yüzey, hem hidrojen oluşumu reaksiyonu hem de metanol oksidasyonu için test edilmiştir. Kompozit yapı FT-IR, TEM, SEM, UV-vis, XRD, Raman spektroskopisi ve Fotoluminesans emisyon spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Hidrojen oluşum reaksiyonu için elektrotların elektrokatalitik performansları, alkali ve asidik ortamlarda farklı elektrokimyasal ölçüm teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Pd/r-KKN/CKE elektrokatalizörünün hidrojen oluşumunda düşük aktivasyon enerjisiyle, -0.2 V 'ta -66 mA.cm^{-2} akım yoğunluğu ve 69 mV/dec^{-1} katodik Tafel eğimi ile yüksek katalitik aktivite ve lineer voltametri sonuçlarında 800 döngüyle yüksek kararlılık gösterdiği belirlenmiştir.

Bao vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, karbon kuantum noktaları/bimetal fosfit (KKN@NiCoP) katalizörlerini, kolay bir tavlama yöntemi yoluyla sentezleyerek elde ettikleri kompozit yapı üzerinde elektrokatalitik hidrojen oluşumu reaksiyonunu incelemişlerdir. Kompozit yapıyı X-ışını kırınım desenleri, TEM ve XPS ile karakterize etmişlerdir. Hazırlanan kompozit yapı üzerinde hidrojen oluşumu reaksiyonun katalitik aktivitesi incelenmiştir. 30 mg/L'lik KKN/NiCoP katalizörü üzerinde 10 mA.cm⁻²lik akım yoğunluğuna 182 mV'ta ulaşılmış ve Tafel eğimi 80 mV/dec olarak tespit edilmiştir.

2023 yılında Mübharak vd. sulu bazik ortamda hidrojen üretimi için karbon kuantum noktalarla dekore edilmiş Cu₂O katalizörü hazırlamışlardır KKN/Cu₂O yapısının fiziksel karakterizasyonu için XRD, FT-IR ve UV-Dağılmış yansıma spektroskopisi analizi kullanmışlardır. Elektrokimyasal karakterizasyonda, çıplak elektrotlar ve KKN'lar ile karşılaştırıldığında KKN/Cu₂O yapısının hidrojen üretimi için -0.24 V'luk daha düşük bir başlangıç potansiyeliyle – 0,4842 V'luk bir aşırı potansiyelle dolayısıyla daha az enerjinin uygulanmasıyla hidrojen oluşumunun gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

2021 yılında Liu vd. hidrojen üretiminde kullanmak amacıyla farklı zamanlar altında polimerizasyon tekniğiyle N-metil pirolidon (NMP)'dan N-KKN'lar elde etmişlerdir. Elde edilen yapıları TEM, UV spektroskopisi ve XPS ile karakterize etmişlerdir. Elektrokimyasal karakterizasyon, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde incelenmiş, N-KKN'ların 10 mA.cm⁻² lik akım yoğunluğuna 341 mV'ta ulaştığı ve Tafel eğiminin 126 mV/dec olarak hesaplandığı tespit edilmiştir. Görülen yüksek katalitik aktivitenin pirolid-N'tan kaynaklandığı vurgulanmıştır.

2020 yılında Chandrasekaran vd. çalışmalarında, nitrojen katkılı karbon noktalar (N-KKN) ve nitrojen katkılı karbon noktalar destekli paladyum nanopartikülleri kompozitini (n-Pd@N-KKN), Morinda citrifolia (M. citrifolia) meyvesi kullanarak hidrotermal karbonizasyon ve termolitik indirgeme yoluyla sentezlemişlerdir. Elde edilen yapıları TEM, XRD, XPS, FT-IR, UV-Vis ve floresans spektroskopisi ile incelemişlerdir. Hazırlanan N-KKN'lar ve n-Pd/N-KKN'lar hidrojen oluşumundaki elektrokatalitik aktiviteleri karşılaştırılmış; 10 mA.cm⁻²'lik akım yoğunluğuna sırasıyla -0,478 V, -0,291 V'ta ulaşılmış ve Tafel eğimleri 175 mV/dec ve iken 175

mV/dec olarak hesaplanmıştır. Hidrojen oluşumu reaksiyonunda n-Pd@N-KKN kompozit yapısının etkin bir elektrokatalizör olduğu belirtilmiştir.

2019 yılında Tian vd. hidrojen oluşum reaksiyonu için hidrotermal yöntem kullanarak NiMoP/N-KKN'lar ile içi boş nano-yaprak benzeri bir yapı oluşturmuşlardır. Hazırlanan NiMoP/N-KKN'lar kompozit yapısının hidrojen oluşumunda iyi elektrokatalitik aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir. 10 mA.cm⁻²'lik akım yoğunluğuna 183 mV'ta ulaştıklarını ve reaksiyonun Tafel eğiminin 41 mV/dec olarak hesapladıklarını belirtmişlerdir.



3. MALZEME VE YÖNTEM

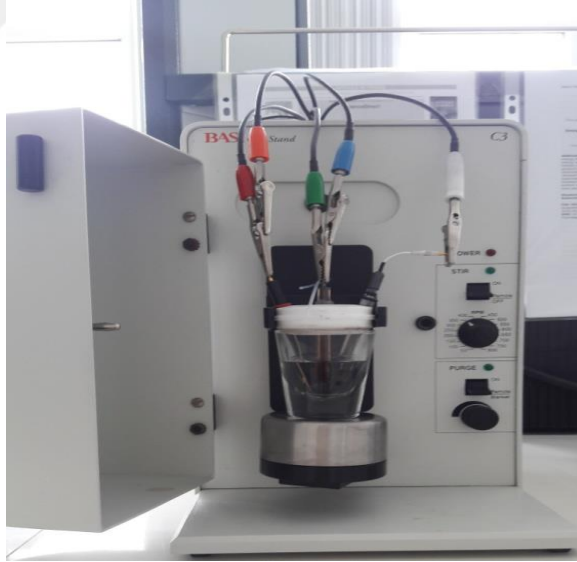
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada karbon kuantum noktaların sentezi için 2B serili Srikss marka 2 mm çaplı grafit çubuklar kullanılmıştır. Etanol (EtOH) içerisinde 0,1 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi hazırlamak için %99,9 saflıkta etanol tercih edilmiştir. Destek elektrolit olarak 0,5 M sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır. Elektrot yüzeyini molibden oksit ve platin nanoparçacıklarla modifiye etmek için 0,2 M Na_2MoO_4 , 2,2 M H_2SO_4 , 2,2 mM H_2PtCl_6 çözeltileri kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Malzemeler

3.2.1 Elektrokimyasal hücreler

Tüm voltametrik çalışmalar, Tafel polarizasyon eğrileri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal ölçümler, standart cam hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre standı.

3.2.2 Elektrotlar

Elektrokimyasal ölçümlerde 0.07065 cm^2 yüzey alanına sahip camsı karbon elektrodu, çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır (Şekil 3.2). 0,5 cm çapında ve 7,5 cm uzunluğunda Pt tel karşı elektrot olarak ve referans olarak BASİ marka MF-2022

model Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmıştır. Ancak bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar normal hidrojen elektroda (NHE) göre hesaplanarak verilmiştir.



Şekil 3.2. Camsı karbon elektrodu.

3.3 Kullanılan Cihazlar

3.3.1 Doğru akım güç kaynağı

Karbon kuantum noktaların hazırlanmasında, anot ve katot olarak grafit çubukların kullanıldığı elektrokimyasal proseste MCH-303D marka doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Doğru akım güç kaynağı.

3.3.2 Ultrasonik temizleyici

Deneysel aşamalarda, çözeltileri homojenize etmek amacıyla VWR marka ultrasonik temizleyici kullanılmıştır.

3.3.3 Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri, EIS ve kronoamperometri ölçümlerinde, Gamry Instruments marka ve Interface 1000 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılmıştır.

3.3.4 UV-VIS spektrofotometresi

Karbon kuantum noktaların karakteristik varlığını ispatlamak amacıyla UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır.

3.3.5 Taramalı elektron mikroskobu

Hazırlanan elektrot yüzeylerinin morfolojik özellikleri, ZEISS marka taramalı elektron mikroskobuyla ve yapıların kimyasal kompozisyonları bu cihaza entegre edilmiş EDS ile incelenmiştir.

3.3.6 X-ışını kırınım yöntemi

X-ışını kırınımı (XRD), toz, katı ve sıvı numunelerin faz bileşimi, kristal yapısı gibi fiziksel özellikleri analiz etmek için kullanılan çok yönlü, hasarsız bir analitik tekniktir.

3.4 Yöntem

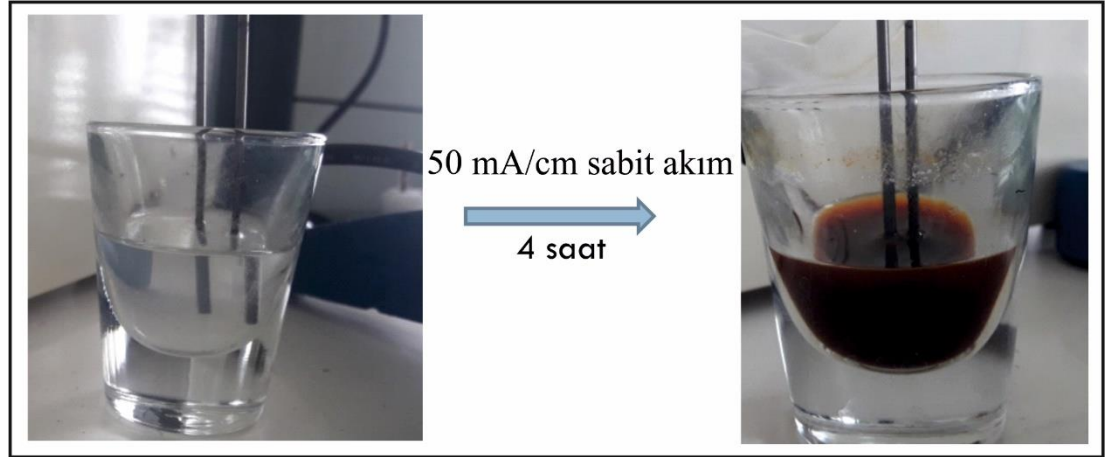
3.4.1 Camı karbon elektrodun hazırlanması

Camı karbon elektrodun yüzeyini temizlemek için 0.05 µm boyutundaki alümina çözeltisi kullanılmıştır. Elektrot, temizleme keçesi üzerine alümina çözeltisi damlatılarak belirli sayıda sonsuz işareti yaptırılarak temizlenmiştir. Daha sonra 5 dk saf su ile yıkanıp kurutulmuştur. Bu işlem her deney öncesi tekrarlanmıştır.

3.4.2 Karbon kuantum noktaların hazırlanması

Bu çalışmada ilk önce 0,1 M NaOH/EtOH çözeltisi hazırlandı. Bunun için 0.04 g NaOH üzerine 10 ml etanol eklendi. Bu çözeltiye 1cm dalacak şekilde 2 mm çaplı iki adet grafit çubuk katot ve anot olacak şekilde daldırıldı. Daha sonra doğru akım güç kaynağı ile 50 mA sabit akım 4 saat süreyle uygulandı. Önce saydam olan çözelti 4 saat sonunda koyu kahverengine dönüştü (Şekil 3.4). Bu şekilde elektrooksidasyon tekniğiyle elde edilen karbon kuantum noktalar, çözeltinin ultrasonik banyoda 5 dk karıştırılmasıyla dispersiye edildi ve kullanıma hazır hale getirildi. Kullanılmadığı zamanlarda ışık almayan bir yerde muhafaza edildi.

Karbon kuantum noktaların sentezinde kullanılan bu yöntemde, grafit yüzeyinin anotta elektrokimyasal olarak pul pul dökülmesiyle farklı boyutlarda KKN'lar üretilmiştir. KKN'ların sentez mekanizması, 0,1 M NaOH/EtOH elektrolit ortamında serbest OH⁻ iyonlarının anot tarafından çekilerek elektrooksidasyonu ile gerçekleşmektedir (Devi vd., 2018).



Şekil 3.4. KKN'ların sentezi.

3.4.3 Hazırlanan karbon kuantum noktaların süspansiyonun camsı karbon elektroda uygulanması

Hazırlanan KKN'ların çözeltisi, her kullanımdan önce tekrar ultrasonik banyoda 5 dk karıştırılarak mikro pipet yardımıyla 7 µl alınarak yüzeyi temizlenmiş camsı karbon elektrot yüzeyine enjekte edildi ve oda sıcaklığında 10 dk bekletilerek kurutuldu. Daha sonra saf su ile yıkanarak 40°C'ta etüvde kurutuldu. Kuruduktan sonra oda

sıcaklığında 5 dk bekletip 0,5 M H_2SO_4 çözeltinin içine daldırılarak 1 saat bekletildikten sonra elektrokimyasal ölçümleri almak için hazır hale getirilmiş oldu.

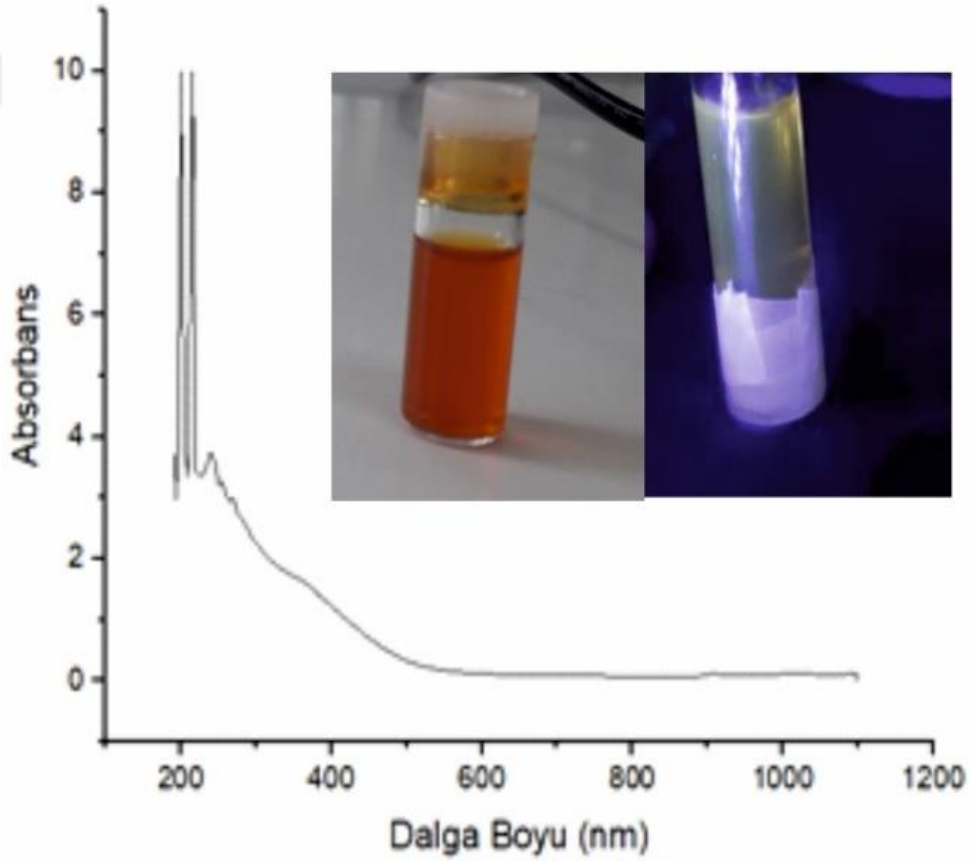
3.4.4 CKE üzerinde KKN/Pt-MoOx kompozit yapısının hazırlanması

İlk olarak 25 ml'lik balon jode 0,2 M Na_2MoO_4 ve 2,2 mM H_2PtCl_6 , 2,2 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde hazırlandı. Karbon kuantum noktaların uygulandığı yüzeye Pt-MoOx yapısının dekorasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Bunun için yukarıda bahsedilen çözeltiden 15 mL standart cam hücreye eklenerek, +1.05 ve -0.25 V potansiyel aralığında 20 mV.s^{-1} tarama hızıyla 5 döngü sonucunda KKN üzerine Pt-MoOx nanopartiküllerin elektrodpozisyonu gerçekleştirildi (Çakar vd., 2013). Elde edilen CKE/KKN/Pt-MoOx kompozit yapısı, 5 dk 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde ve saf suda bekletilerek yıkandı. Böylelikle karakterizasyon ve elektrokimyasal işlemler için hazır hale getirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Elektrot Yüzeyini ve Sentezlenen KKN'ların Karakterizasyonu

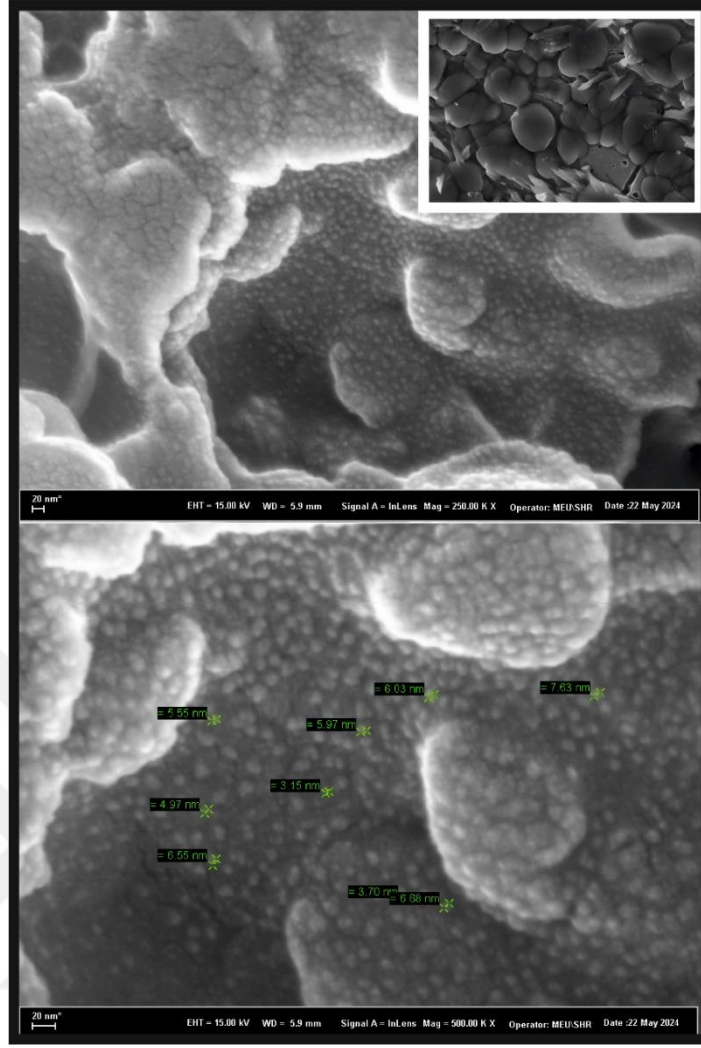
Bu çalışmada elektrokimyasal yolla sentezlenen karbon kuantum noktalarının karakteristik optik özelliklerinin karakterizasyonu, ilk olarak UV-Vis spektrofotometre ile yapılmıştır. Kaydedilen spektrumda, 280 nm civarında aromatik sistemin $\pi-\pi^*$ konjugasyonuna karşılık gelen bir absorpsiyon zirvesi ve 365 nm civarında $n-\pi^*$ konjugasyonuna karşılık gelen yayvan bir pik gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Elde edilen spektrum literatürdeki UV-Vis analizleri ile uyumludur. UV ışığında yeşil emisyon gösterdiğini görülmüştür (Şekil 4.1).



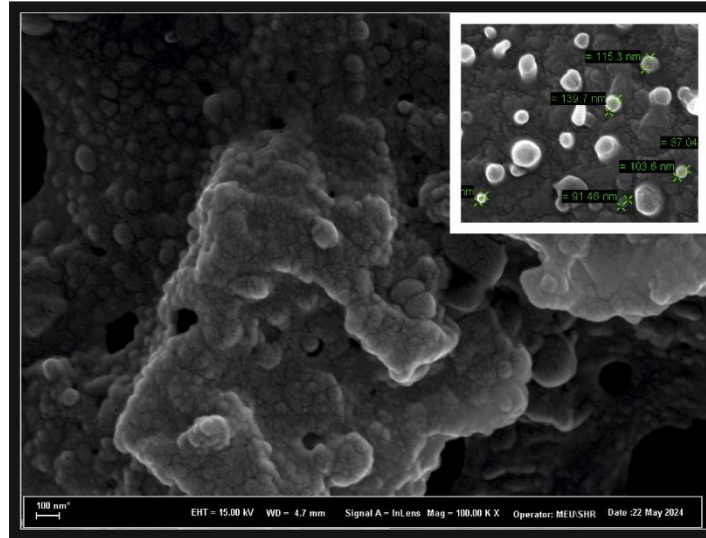
Şekil 4.1. Sentezlenen KKN'ların UV-Vis spektrumu.

4.2 Sentezlenen KKN ve KKN/Pt-MoO_x Kompozit Yapısının SEM Analizleri

Camsı karbon elektrot yüzeyine uygulanan KKN ve KKN/Pt-MoO_x kompozit yapısının morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskopuyla gerçekleştirilmiş, elde edilen görüntüler sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.2. KKN'ların SEM görüntüleri.



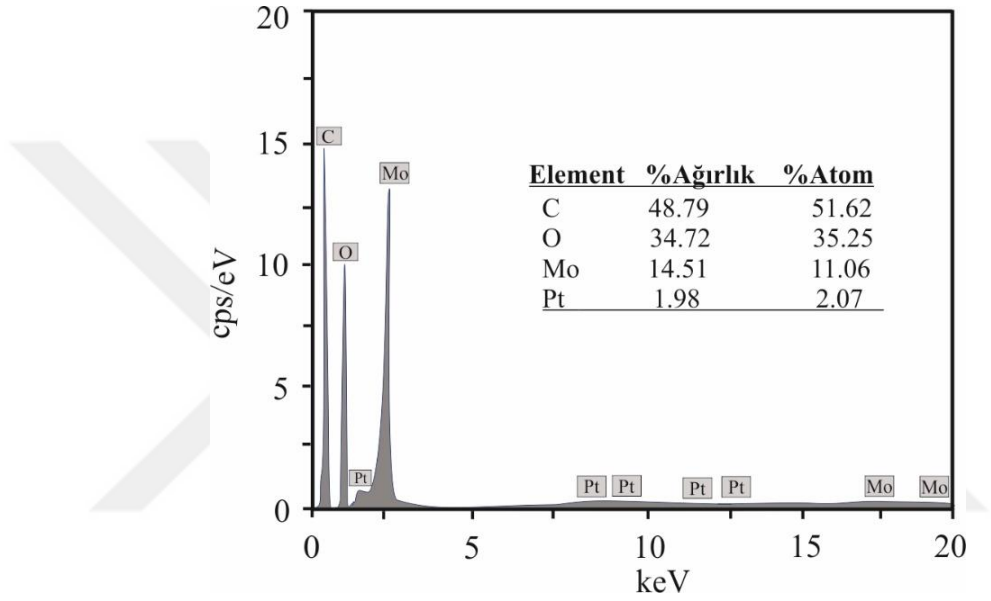
Şekil 4.3. KKN/Pt-MoOx yapısının SEM görüntüleri.

Şekil 4.2’de farklı büyütme oranlarında verilen görüntüler incelendiğinde, genel olarak 5 nm’nin altında partikül çapıyla yüzeyde KKN’ların varlığı görülmektedir. Bu şekilde

çok küçük partikül boyutundan dolayı literatürde de belirtildiği gibi bir araya kümelenme ve yığın benzeri yapılar ortaya çıkmıştır (Sabet vd., 2019). Şekil 4.3'te ise KKN'lar üzerinde Pt-MoOx yapısı literatürdeki sonuçlarla uyumlu olarak tipik hibrit mimari özellik göstermektedir (Ozdokur vd., 2016).

4.3 Sentezlenen KKN/Pt-MoOx Kompozit Yapısının EDS Analizleri

Camsı karbon elektrot yüzeyine uygulanan KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısının kimyasal kompozisyonu yapılan EDS analizleriyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4).

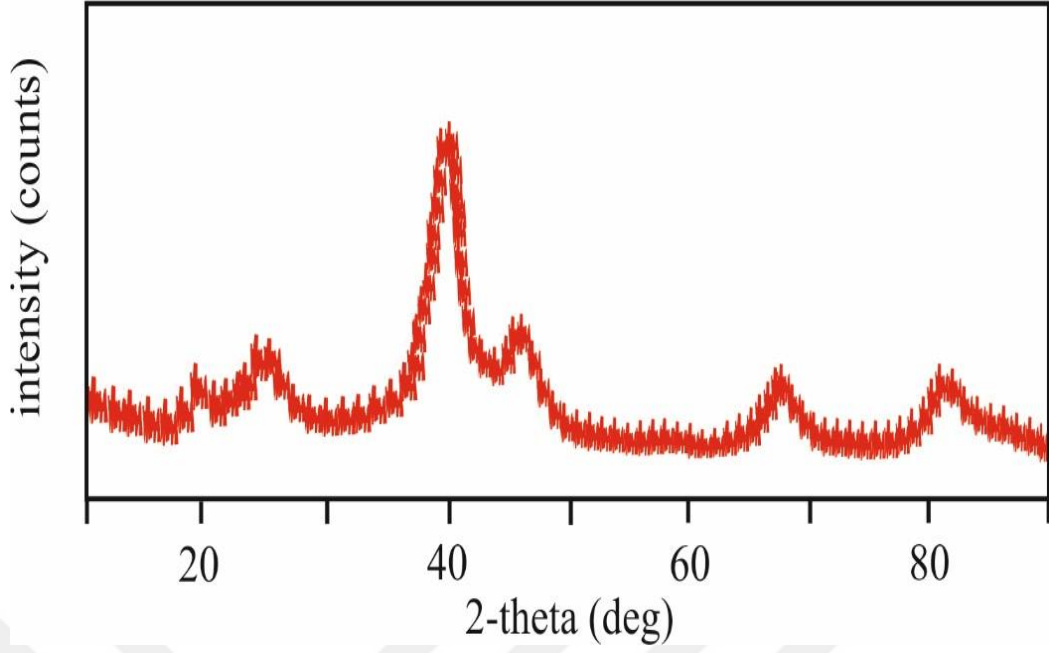


Şekil 4.4. KKN/Pt-MoOx yapısının EDS spektrumu.

Şekil 4.4 incelendiğinde KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısının kimyasal bileşimi incelendiğinde, karbon, oksijen, molibden ve platin atomlarının belirli oranlarda yapıya katılmış olduğu görülmektedir.

4.4 Sentezlenen KKN/Pt-MoOx Kompozit Yapısının XRD Analizleri

Hazırlanan KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısı XRD yöntemiyle de incelendi. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, XRD spektrumunda 40° derecede (30°-50° aralığında) Pt-MoOx ve 23° derecede (20°-30° aralığında) KKN'lar belirgin bir kırınım pik verdikleri görülmüştür (Şekil 4.5). Nanokompozite ait XRD spektrumu literatürdeki XRD spektrumları ile uyumludur (Lalande vd., 2000; Başkaya, 2022).



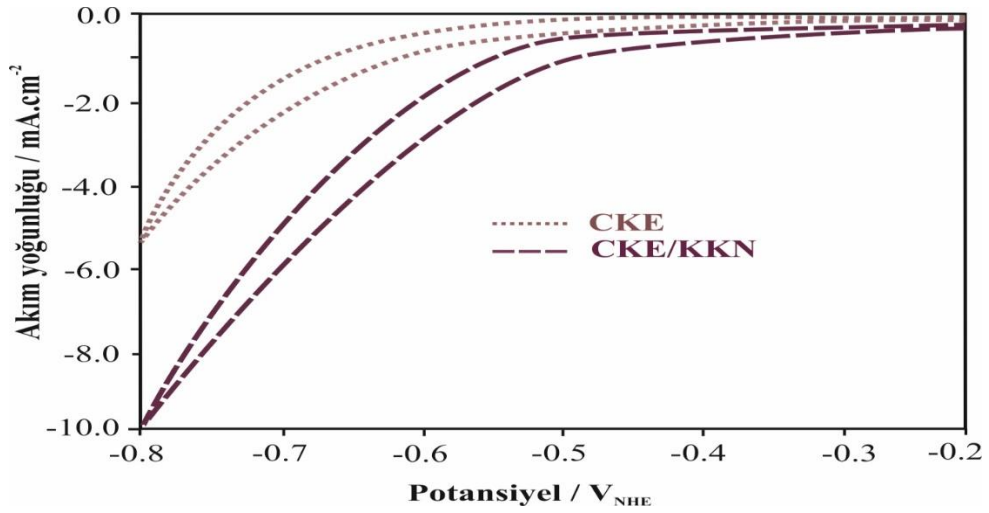
Şekil 4.5. CKE/KKN/Pt-MoOx nanokompozitin XRD spektrumu.

4.5 Suyun Elektrolizi ile Hidrojen Oluşumunun İncelemesi

Suyun elektrolizi ile hidrojen oluşumu tepkimesi, KKN ve KKN/Pt-MoOx nanopartiküller ile modifiye edilmiş CKE üzerinde incelenmiştir. Kompozit yapının katalitik aktivitesi dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiş, kararlılığı ise dönüşümlü voltametri tekniğiyle test edilmiştir.

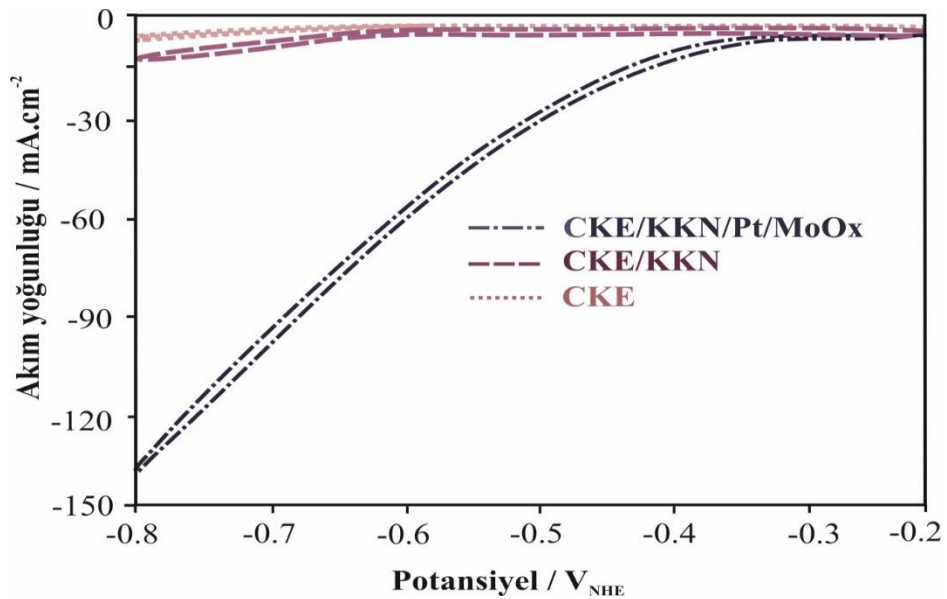
4.5.1 Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Hazırlanan elektrot yüzeylerinin elektrokatalitik hidrojen üretimindeki aktiviteleri ilk olarak dönüşümlü voltametri çalışmalarıyla incelenmiştir. Bunun için karşılaştırmak amacıyla öncelikle çıplak camı karbon elektrot üzerinde hidrojen oluşumu reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Kaplanmamış elektrodun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde -0,2 V ile -0,8 V[NHE] potansiyel aralığında 10 mV.s⁻¹ tarama hızıyla dönüşümlü voltamogramı kaydedilmiştir. Daha sonra camı karbon elektrodun yüzeyi karbon kuantum noktalar, Kesim 3.4.3'te belirtildiği gibi uygulanmış (CKE/KKN), bu şekilde kaplanmış elektrodun aynı şartlarda dönüşümlü voltamogramı kaydedilmiş, elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. CKE ve CKE/KKN elektrotların 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında 10 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

Şekil 4.6’da görüldüğü gibi, camı karbon elektrot yüzeyine karbon kuantum noktaların uygulanmasıyla hidrojen oluşumuna ait akım yoğunluğunun arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, kuantum noktalar üzerinde bulunan fonksiyonel grupların hidrojen adsorpsiyonunu arttırdığı, dolayısıyla hidrojen oluşumu reaksiyonunun da arttığı şeklinde yorumlanmıştır. Daha sonra KKN’lar üzerine Pt-MoO_x yapısının elektrodpozisyonu gerçekleştirilmiş ve aynı şartlar altında hidrojen oluşumu reaksiyonu incelenmiştir. Elde edilen voltamogram, karşılaştırmalı olarak Şekil 4.7’de verilmiştir.



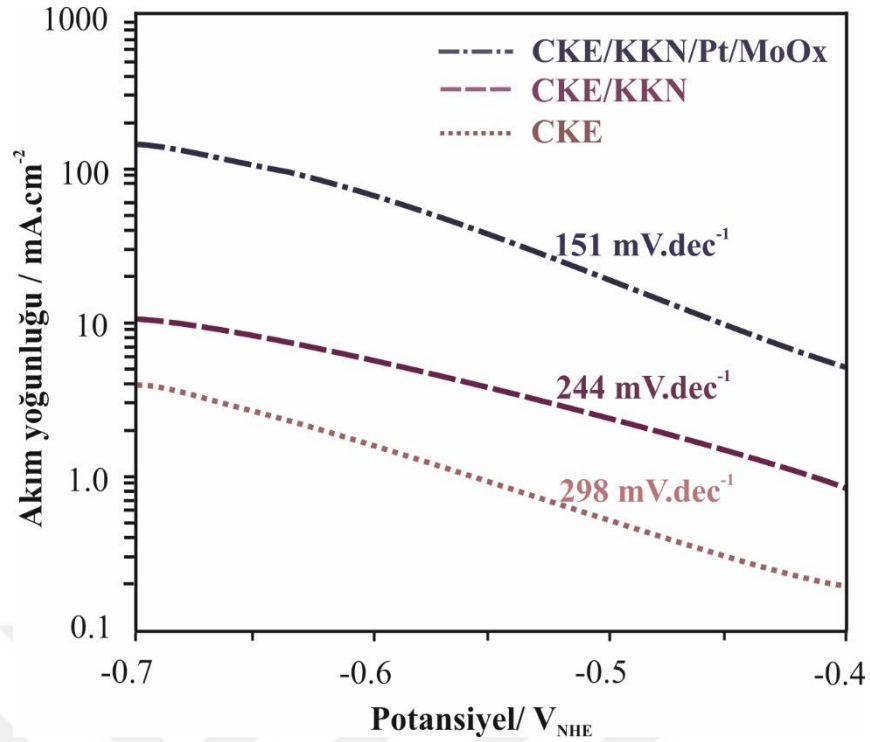
Şekil 4.7. CKE, CKE/KKN ve CKE/KKN/Pt-MoO_x nanokompozit yapısının 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında 10 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

Karbon kuantum noktalar üzerine Pt-MoOx yapısının elektrodpozisyonu sonucunda elde edilen naokompozit yapının aynı şartlar altında alınan voltamogramı incelendiğinde, hidrojen oluşumuna ait akım yoğunluğunun oldukça belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.7). KKN uygulanmış camı karbon üzerinde akım yoğunluğu -0,8 V'ta yaklaşık 10 mA.cm⁻² iken bu değerin CKE/KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısı üzerinde yaklaşık 140 mA.cm⁻²'e ulaştığı tespit edilmiştir.

Hidrojen oluşumu reaksiyonunda Pt metalinin aktifliği bilinmektedir. Ancak platinin maliyetinin yanında diğer bir dezavantajı da hidrojen atomunu sıkı adsorpladığı için yüzeyinin çok çabuk pasivize olmasıdır. Bunun önüne geçmek için bu çalışmada, katot materyali olarak KKN'lar üzerine platinin yanında molibden oksit de yapıya katılanmıştır. Çünkü hidrojen gazı oluşumunda, suyun elektrolizinde hidrojenin yüzeye adsorplanması kadar, katalizör yüzeyinden desorplanması da gerekmektedir. Hazırlanan katot katalizörün desorpsiyon özelliğinin arttırılması için hidrojen-metal etkinlik eğrisinin sağ kısmında bulunan Mo bu amaçla tercih edilmiştir (Şekil 2.8). Böylelikle dönüşümlü voltametri sonucundan da görüldüğü gibi, akım yoğunluğu belirgin bir şekilde artmıştır. Diğer taraftan bir başka önemli parametre, hidrojen gazının oluşmaya başladığı potansiyel değeridir (onset potansiyel). Şekil 4.6'da görüldüğü gibi hidrojen çıkışının başladığı bu değer KKN'lar üzerinde yaklaşık -0,5V civarında iken, KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısı üzerinde yaklaşık -0,3V'a düşmüş yani çok daha pozitif potansiyelde hidrojen gazı oluşumu başlamıştır (Şekil 4.7). Bu da çok daha düşük enerji girdisiyle hidrojen gazı oluşumunun başladığını göstermektedir.

4.5.2 Tafel polarizasyon eğrileri

Elektrokatalitik aktivitelerin değerlendirilmesinde Tafel polarizasyon eğrileri en çok kullanılan tekniklerden bir tanesidir. Reaksiyon kinetiğine dair birçok parametre Tafel polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesiyle elde edilmektedir. Bu amaçla 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında suyun elektrolizi, çıplak CKE, CKE/KKN ve CKE/KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısı üzerinde gerçekleştirilirken Tafel eğrileri değerlendirilmiş, hidrojen oluşumunun hızlanmaya başladığı potansiyel aralığı olarak -0,4 V ile -0,7 V potansiyel aralığında 1 mV.s⁻¹ tarama hızıyla (v) kaydedilen eğriler Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



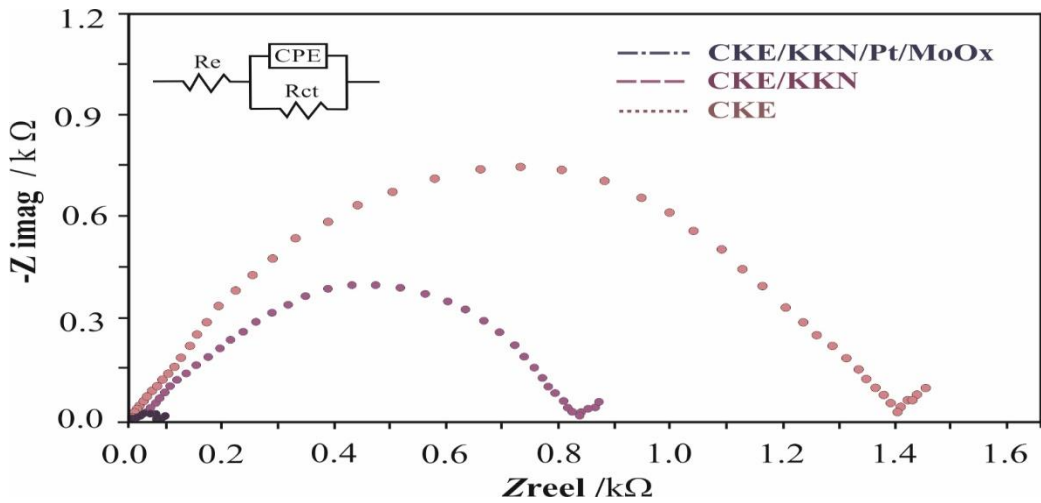
Şekil 4.8. CKE, CKE/KKN ve CKE/KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısının 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri ($v=1$ mV.s⁻¹).

Şekil 4.8’de elde edilen eğriler değerlendirildiğinde, dönüşümlü voltamogramlarda elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak KKN/Pt-MoOx nanokompozit üzerinde en yüksek akım yoğunluğu elde edildiği görülmüştür. Tafel polarizasyon eğrilerinden en çok değerlendirilen kinetik parametre, Tafel eğimidir. Tafel eğimi, bir elektrot üzerindeki kinetik tepkimenin hızını belirleyen önemli bir parametredir. Bu eğim, elektrokimyasal hücredeki yüzey reaksiyonlarının hızını ve elektrotların katalitik aktivitesi hakkında bilgi vermektedir. Uygulanan elektrot potansiyelindeki küçük bir değişikliğin, akımda oluşturduğu değişiklik miktarını ifade etmektedir. Daha dik bir Tafel eğimi, bir elektrodun daha hızlı bir şekilde tepki verdiği ve daha etkili bir katalizör olduğu anlamına gelmektedir. Camı karbon elektrotta hesaplanan Tafel eğimi 298 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanırken, elektrot yüzeyine KKN uygulandığında elde edilen Tafel eğimi 244 mV.dec⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yüzeye KKN/Pt-MoOx uygulandığında ise 151 mV.dec⁻¹ olarak en düşük Tafel eğimi hesaplanmıştır. Tafel eğiminin düşük olması, elektrokatalizörün bu proseste etkin bir materyal olduğunu göstermektedir. Ayrıca Tafel eğiminin 151 mV/dec⁻¹ olarak hesaplanması, hidrojen oluşumu tepkimesinin Volmer-Heyrovsky yolunu izleyerek, hız belirleme basamağının Volmer basamağı olduğunu göstermektedir.

Tafel polarizasyon eğrilerinden yararlanılarak değerlendirilen bir başka parametre ise, belirli akım yoğunluğuna ulaşabilmek için uygulanması gereken potansiyel değeridir. Uygulanan bu potansiyel değeri ne kadar düşük olursa o kadar yüksek katalitik aktiviteye sahip bir elektrokatalizör geliştirildiği sonucuna varılır. KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısı üzerinde 100 mA.cm^{-2} değerindeki akım yoğunluğuna ulaşmak için uygulanması gereken potansiyel değerinin (η_{100}) yaklaşık 615 mV olduğu tespit edilmiştir. Bu değer, literatürdeki değerlerle karşılaştırılabilir seviyededir.

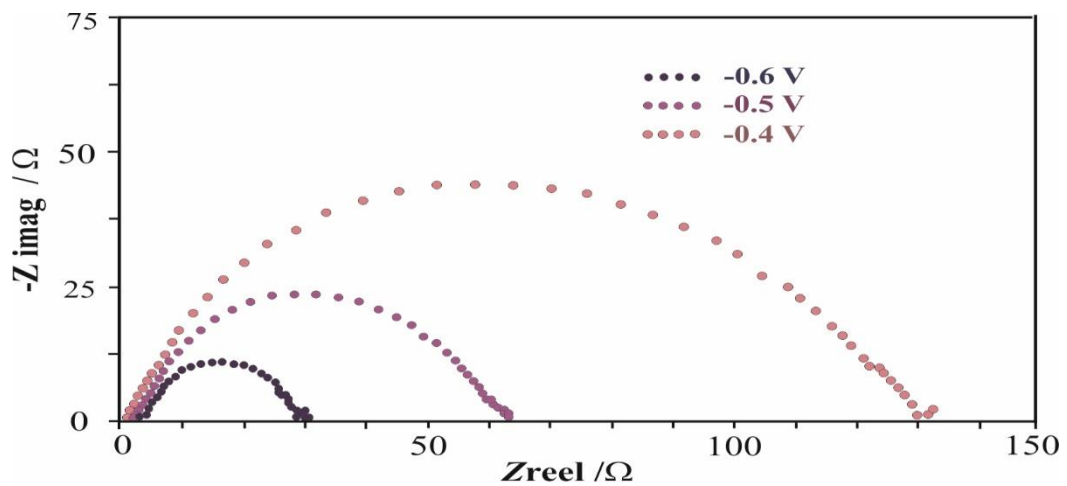
4.5.3 Elektrokimyasal impedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, elektrokimyasal yöntemlerin incelenmesi ve sistemlerin yüzey hassasiyetlerinin analiz edilmesi için yaygın kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, sistemlerin dirençlerinin, kapasitanslarının ve diğer elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bir elektrot/yüzey üzerindeki elektrokimyasal arayüzlerin ve elektrot/elektrolit arasındaki etkileşimlerin anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Hazırlanan elektrot yüzeylerinde suyun elektroliziyle hidrojen oluşumu reaksiyonun kinetik incelemelerinde EIS tekniği de kullanılmış, elde edilen veriler Nyquist diyagramları olarak değerlendirilmiştir. Kaplanmamış camı karbon elektrodun, KKN kaplanmış elektrodun ve KKN/Pt-MoOx nanokompozit kaplanmış yüzeyin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 0,1 ile 100000 Hz frekans arasında -0,5 V sabit potansiyelde kaydedilen Nyquist diyagramları Şekil 4.9'da görülmektedir.



Şekil 4.9. CKE, CKE/KKN ve CKE/KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapılarının 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında kaydedilen Nyquist diyagramları (-0,5 V).

Şekil 4.9’da Nyquist diyagramlarında elde edilen yarım daireler, sistemde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun gösterdiği impedansın gerçek ve sanal bileşenlerini göstermektedir. Yarım dairelerin çaplarının büyüklüğü elektron aktarımına gösterilen direncin büyüklüğü olarak kabul edilmektedir (Balun Kayan vd., 2015). Kaplanmamış camsı karbon elektrodun ve KKN kaplanmış elektrodun Nyquist diyagramlarından elde edilen yarım dairelerin çapları sırasıyla yaklaşık olarak 1,4 k Ω , ve 0,82 k Ω olarak hesaplanmıştır. Yüzeye KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısı kaplandıktan sonra elektrodun hidrojen oluşumuna gösterdiği direnç yaklaşık 70 Ω ’a kadar düşmüştür. Elde edilen bu dirençler, hidrojen gazı oluşturmak için H⁺ iyonuna aktarılan elektron direnci olup, yük transfer direnci (R_{ct}) olarak tanımlanmıştır. Böylelikle KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısı üzerinde hidrojen oluşumu reaksiyonunun, düşük yük transfer direnciyle hızlı bir şekilde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Şekil 4.9’da diyagramların üstünde gösterilen devre modeli, elektrokimyasal sistemi tanımlamak için öngörülen eşdeğer devre modeli olup, tek yarım daireyi ifade eden Randles hücresi olarak tanımlanmaktadır. En basit devre modeli olarak nitelendirilen Randles devresi, yüksek frekans bölgesindeki kesme değeri olan elektrolitik direnci (R_e) ve orta frekans bölgesinde yarım daire olarak görülen sabit faz elemanı (CPE) ile buna paralel yük transfer direncinden (R_t) oluşmaktadır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmalarında ayrıca KKN/Pt/MoOx nanokompozit yapısıyla modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun potansiyele bağlı olarak Nyquist diyagramları da değerlendirilmiş, elde edilen veriler Şekil 4.10’da verilmiştir.

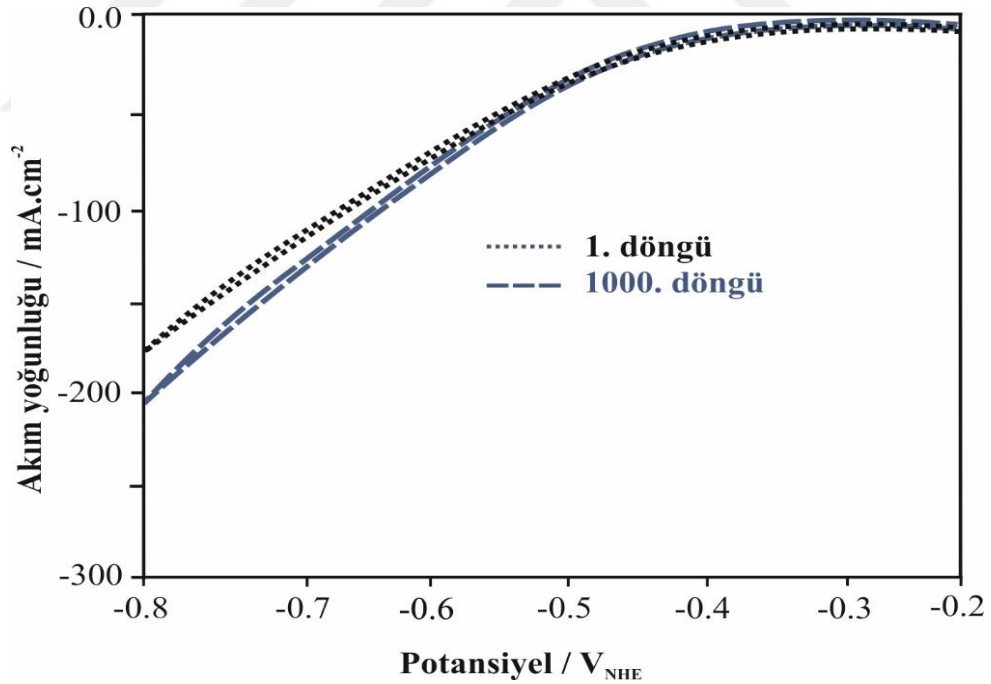


Şekil 4.10. CKE/KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısının 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında farklı potansiyellerde kaydedilen Nyquist diyagramları.

Hidrojen oluşumunun başladığı potansiyellerde (-0,4 V, -0,5 V ve -0,6 V) potansiyele bağlı olarak elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, uygulanan potansiyelin artmasına bağlı olarak artan hidrojen oluşumuyla birlikte sistemin gösterdiği yük transfer direncinin azaldığı görülmektedir.

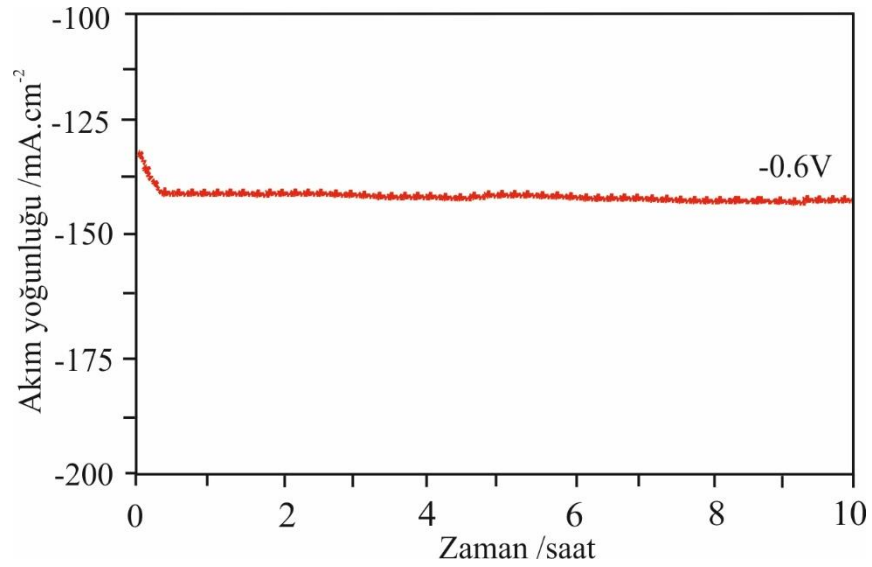
4.5.4 Stabilite çalışmaları

Elektrokimyasal proseslerde, geliştirilen elektrokatalizörün etkin bir elektrokatalizör olduğunu söylemek için elektrokatalizörün verimliliğinin yanı sıra uzun süre kararlı kalması da oldukça önemli parametredir. Hazırlanan CKE/KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısı ile modifiye edilmiş elektrodun kararlılığı 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri ölçümleriyle test edilmiştir. Dönüşümlü voltametri ile -0,2 V -0,8 V potansiyel aralığında 100 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen ilk döngü ve 1000 döngü sonucunda oluşan voltamogramlar karşılaştırıldığında elektrodun bu döngüler boyunca verimliliğini koruduğu ve akım yoğunluğunun bir miktar arttığı da görülmüştür (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. CKE/KKN/Pt-MoOx nanokompozit yapısının 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında 100 mV.s⁻¹ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları.

CKE/KKN/Pt-MoOx nanopartikül elektrodun stabilitesi, kronoamperometri tekniğiyle test edilmiş, elde edilen kronoamperomogram Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. CKE/KKN/Pt-MoO_x nanokompozit yapısının 0,5 M H₂SO₄ elektrolit ortamında -0,6V'ta kaydedilen kronoamperomogramı.

Sabit potansiyel olarak -0,6V uygulanarak kaydedilen kronoamperomogram incelediğinde, yaklaşık 130 mA.cm⁻² ile başlayan akım yoğunluğunun artarak yaklaşık 150 mA.cm⁻² civarına ulaştığı ve bu değerde 10 saat sabit kaldığı tespit edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hidrojen üretiminde en basit teknoloji, suyun elektrolizidir. Bu teknik ile yüksek saflıkta katotta hidrojen, anotta oksijen gazı oluşmaktadır. En basit, çevreci ve yüksek saflıkta hidrojen üretildiği bir yöntem olmasına rağmen, hala araştırma ve geliştirme aşamasında bir tekniktir. Çünkü bu avantajlarının yanında, elektrokimyasal sistemde oluşan aşırı gerilimden dolayı, endüstriyel uygulamalar için enerji girdisi yüksek, hali hazırda maliyetli bir yöntemdir. Bu sebeple yüksek elektrot verimliliğine sahip, düşük aşırı gerilimli dolayısıyla düşük enerji girdisi sağlayabilecek, ekonomik elektrokatalizörlerin geliştirilmesi, bu yöntemin geleneksel yöntemlerin yerini alabilmesi açısından önemlidir. Temel araştırma konuları arasında son yıllarda yenilikçi, etkin, ekonomik, elektrokatalizörlerin geliştirilmesi için oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Bu amaçla bu çalışmada, ucuz, geniş yüzey alanına sahip, iletkenliği yüksek ve kolay modifiye edilebilir camsı karbon elektrot alt tabaka olarak tercih edilmiştir. Camsı karbon elektrodun aktif yüzey alanını arttırmak ve modifikasyona daha uygun hale getirmek amacıyla bir karbon destek materyali olarak ilk olarak karbon kuantum noktalarla modifiye edilmiştir. Karbon kuantum noktalar da oldukça basit bir şekilde grafit çubukların elektrooksidasyonu yöntemiyle elde edilmiştir. Daha sonra yüzey, Pt-MoOx nanopartiküllerle dekore edilmiştir. Böylelikle suyun elektroliziyle hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktiviteye sahip Pt metalinin nano yapıda kullanılmasıyla nispeten ekonomik bir katalizör hazırlanmıştır. Diğer taraftan MoOx yapısının kullanılmasıyla hem elektrot yüzeyinin çabuk pasivize olmasının önüne geçilmiş hem de bu Pt-MoOx yapısıyla etkin ve kararlı bir karbon-destekli elektrokatalizör geliştirilmiştir. Geliştirilen CKE/KKN/Pt-MoOx nanokompozitin yapısı SEM, EDS ve XRD teknikleriyle karakterize edilmiş, suyun elektrolizi ile hidrojen oluşumu reaksiyonundaki aktifliği, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, Tafel polarizasyon eğrileri ile değerlendirilmiş ve kararlılık çalışmaları dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleriyle test edilmiştir. Ayrıca bu tez çalışmasından elde edilen bilgi ve deneyimler, suyun elektroliziyle hidrojen oluşumunda, bu çalışmada hazırlanan elektrokatalizörlere benzer daha etkin verimli ve ekonomik elektrokatalizörlerin tasarımında yenilikçi yaklaşımların geliştirilmesine olanak sağlayabilecektir.

KAYNAKLAR

- Ataman, A. R., 2007. Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Balcı, A., 2023. Enerji güvenliğinde Türkiye’nin rolü ve yenilenebilir enerji kaynakları, Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Adıyaman.
- Balun Kayan, D., Koçak, D., İlhan, M. ve Koca, A., 2017. Electrocatalytic hydrogen production on a modified pencil graphite electrode, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 4, 2457-2463.
- Bao, T., Song, L. ve Zhang, S. 2018. Synthesis of carbon quantum dot-doped NiCoP and enhanced electrocatalytic hydrogen evolution ability and mechanism, Chemical Engineering Journal, 351, 189-194.
- Barbir, F., 2009. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier, Energy, 34, 3, 308-312.
- Barzegar, F., Momodu, D. Y., Fashedemi, O. O., Bello, A., Dangbegnon, J. K. ve Manyala, N., 2015. Investigation of different aqueous electrolytes on the electrochemical performance of activated carbon-based supercapacitors, RSC Advances, 5, 130, 107482-107487.
- Başkaya, S. K., 2022. Doğal karbon kaynaklardan karbon kuantum nokta sentezi biyolojik uygulamaları ve DNA duyarlı elektrokimyasal biyosensör geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Chandrasekaran, P., Edison, T. N. J. I. ve Sethuraman, M. G., 2020. Electrocatalytic performance of carbon dots/palladium nanoparticles composite towards hydrogen evolution reaction in acid medium, International Journal of Hydrogen Energy, 45, 53, 28800-28811.
- Ciucci, F., 2019. Modeling electrochemical impedance spectroscopy, Current Opinion in Electrochemistry, 13, 132-139.
- Çakar, İ., Özdokur, K. V., Demir, B., Yavuz, E., Demirkol, D. O., Koçak, S. ve Ertaş, F. N., 2013. Molybdenum oxide/platinum modified glassy carbon electrode: A novel electrocatalytic platform for the monitoring of electrochemical reduction of oxygen and its biosensing applications, Sensors and Actuators B: Chemical, 185, 331-336.
- Devi, N. R., Kumar, T. V. ve Sundramoorthy, A. K., 2018. Electrochemically exfoliated carbon quantum dots modified electrodes for detection of dopamine neurotransmitter, Journal of The Electrochemical Society, 165, 12, G3112.

- Gerengi, H., 2008. Tafel polarizasyon (TP), lineer polarizasyon (LP), harmonik analiz (HA) ve dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026) pirinç-MM55 ve nikelium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına benzotriazol'ün inhibitör etkisinin araştırılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Gong, M., Zhou, W., Tsai, M. C., Zhou, J., Guan, M., Lin, M. C. ve Dai, H., 2014. Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis, *Nature Communications*, 5, 1, 4695.
- Ioroi, T., Fujiwara, N., Siroma, Z., Yasuda, K. ve Miyazaki, Y., 2002. Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalyst for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide, *Electrochemistry Communications*, 4, 5, 442-446.
- Javan, H., Asghari, E. ve Ashassi-Sorkhabi, H., 2019. Fabrication and electrochemical kinetics studies of reduced carbon quantum dots-supported palladium nanoparticles as bifunctional catalysts in methanol oxidation and hydrogen evolution reactions, *Synthetic Metals*, 254, 153-163.
- Javan, H., Asghari, E., Ashassi-Sorkhabi, H. ve Haghighi, M. M., 2020. A low-cost platinum-free electrocatalyst based on carbon quantum dots decorated Ni-Cu hierarchical nanocomposites for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 19324-19334.
- John, B. K., Abraham, T. ve Mathew, B., 2022. A review on characterization techniques for carbon quantum dots and their applications in agrochemical residue detection, *Journal of Fluorescence*, 32, 2, 449-471.
- Kakihana, Y., Jullok, N., Shibuya, M., Ikebe, Y. ve Higa, M., 2021. Comparison of pressure-retarded osmosis performance between pilot-scale cellulose triacetate hollow-fiber and polyamide spiral-wound membrane modules, *Membranes*, 11, 3, 177.
- Khan, M. E., Mohammad, A. ve Yoon, T., 2022. State-of-the-art developments in carbon quantum dots (CQDs), Photo-catalysis, bio-imaging, and bio-sensing applications, *Chemosphere*, 302, 134815.
- Koç, E. ve Kaya, K., 2015. Enerji kaynakları-yenilenebilir enerji durumu, *Mühendis ve Makina*, 56, 668, 36-47.
- Kozub, B. R., Rees, N. V. ve Compton, R. G., 2010. Electrochemical determination of nitrite at a bare glassy carbon electrode; why chemically modify electrodes, *Sensors and Actuators B, Chemical*, 143, 2, 539-546.
- Kumar, P., Dua, S., Kaur, R., Kumar, M. ve Bhatt, G., 2022. A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics, *RSC Advances*, 12, 8, 4714-4759.

- Lalande, G., Denis, M. C., Gouerec, P., Guay, D., Dodelet, J. P. ve Schulz, R., 2000. Pt-based nanocomposites produced by high energy ball milling as electrocatalysts in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 3, 3, 185-192.
- Li, G., Xu, J. ve Xu, K., 2023. Physiological Functions of Carbon Dots and Their Applications in Agriculture a Review, *Nanomaterials*, 13, 19, 2684.
- Liu, J., Li, R. ve Yang, B., 2020. Carbon dots: A new type of carbon-based nanomaterial with wide applications, *ACS Central Science*, 6, 12, 2179-2195.
- Liu, Y., Ye, N., Li, X., Li, X., Liu, H., Wang, E. ve Peng, X., 2021. Nitrogen-doped carbon quantum dots via a facile reflux assisted polymerization of N-Methyl-Pyrrolidone for hydrogen evolution reaction, *Journal of Solid State Chemistry*, 293, 121781.
- Makta, S., 2023. Yeşil sentezle kuşburnundan karbon kuantum noktaların (KCQDS) eldesi, K-CQDS katkılı polikaprolakton filmlerin (PCL/KCQDS) hazırlanması, mekanik ve biyobozunurluk özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- Manikandan, V. ve Lee, N. Y., 2022. Green synthesis of carbon quantum dots and their environmental applications, *Environmental Research*, 212, 113283.
- Mubharak, A., Agamendran, N., Yesupatham, M. S., Honnappa, B., Sekar, K. ve Maruthapillai, A., 2023. Carbon quantum dots decorated Cu₂O composite for electrochemical hydrogen evolution, *Materials Today: Proceedings*, 93, 40-45.
- McCreery, R. L., 2008. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry, *Chemical Reviews*, 108, 7, 2646-2687.
- Navratil, T. ve Barek, J., 2009. Analytical applications of composite solid electrodes, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 39, 3, 131-147.
- Nguyen, T. D., Nguyen, M. T. N. ve Lee, J. S., 2023. Carbon-Based Materials and Their Applications in Sensing by Electrochemical Voltammetry, *Inorganics*, 11, 2, 81.
- Odularu, A. T. ve Ajibade, P. A., 2019. Dithiocarbamates: challenges, control, and approaches to excellent yield characterization and their biological applications, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2019,1, 8260496.
- Onat, E., 2022. Karbon kuantum noktacıklar ile desteklenmiş nanopartiküllerin sentezi yapısal tanımlamaları ve farklı hidrojen kaynaklarından hidrojen üretimi için hidroliz tepkimelerindeki katalitik performanslarının ölçülmesi, Doktora Tezi, Siirt Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt.
- Ozdokur, K. V., Demir, B., Atman, E., Tatli, A. Y., Yilmaz, B., Demirkol, D. O. ve

- Ertas, F. N., 2016. A novel ethanol biosensor on pulsed deposited MnO_x-MoO_x electrode decorated with Pt nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237, 291-297.
- Özsin, G., 2021. Na-iyon pillerin anotlarında karbon nanoyapılarının kullanımı üzerine bir derleme, *Politeknik Dergisi*, 24, 3, 1151-1170.
- Sabet, M. ve Mahdavi, K., 2019. Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions, *Applied Surface Science*, 463, 283-291.
- Seddio, S. M. ve Donovan, J. J., 2016. Comparing the Intensities and Spectral Resolution Achieved by Wavelength-Dispersive Spectrometers on Microprobes and SEMs, *Microscopy and Microanalysis*, 22, S3, 444-445.
- Sousa, H. B., Martins, C. S. ve Prior, J. A., 2021. You don't learn that in school: An updated practical guide to carbon quantum dots, *Nanomaterials*, 11, 3, 611.
- Sun, K., Xie, Y., Fang, X., Li, H., Lai, Q. ve Tan, J., 2023. An experimental study of spectral radiative properties of multi-walled carbon nanotube coating for heat dissipation, *Case Studies in Thermal Engineering*, 41, 102660.
- Suo, G., Zhou, C., Su, W. ve Hu, X., 2022. Effects of ultrasonic treatment on color, carotenoid content, enzyme activity, rheological properties, and microstructure of pumpkin juice during storage, *Ultrasonics Sonochemistry*, 84, 105974.
- Tekin, S., 2008. Platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pK_a değerlerinin tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tian, L., Qiu, G., Shen, Y., Wang, X., Wang, J., Wang, P. ve Du, X., 2019. Carbon quantum dots modulated NiMoP hollow nanopetals as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution. *Industrial, Engineering Chemistry Research*, 58, 31, 14098-14105.
- Trasatti, S., 1975. Development of the work function approach to the underpotential deposition of metals and application to the hydrogen evolution reaction, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 98, 1, 75-94.
- Widjonarko, N. E., 2016. Introduction to advanced X-ray diffraction techniques for polymeric thin films, *Coatings*, 6, 4, 54.
- Yılmaz, S., 2016. Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Youngá Chung, D., ChuláHam, H. ve JongáYoo, S., 2014. Edge-exposed MoS₂ nano-assembled structures as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Nanoscale*, 6, 4, 2131-2136.

Xiao, H., Zhang, J., Zhao, M., Ma, J., Li, Y., Hu, T. ve Wu, H., 2020. Electric field-assisted synthesis of Pt, carbon quantum dots-co-loaded graphene hybrid for hydrogen evolution reaction, Journal of Power Sources, 451, 227770.

Zhao, F., Li, X., Zuo, M., Liang, Y., Qin, P., Wang, H. ve Leng, L., 2023. Preparation of photocatalysts decorated by carbon quantum dots (CQDs) and their applications a review, Journal of Environmental Chemical Engineering, 11, 2, 109487.

Zhu, S., Song, Y., Wang, J., Wan, H., Zhang, Y., Ning, Y. ve Yang, B., 2017. Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots, Quantum confinement effect and surface/edge state, Nano Today, 13, 10-14.

URL-1 <<https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/biosensors-and-imaging/quantum-dots>>, Eriřim tarihi: 30.07.2023.

URL-2 <<https://www.azoquantum.com/Article.aspx?ArticleID=53>>, Eriřim tarihi: 30.07.2023.

URL-3 <https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-carbon-quantum-dots_fig2_353179017>, Eriřim tarihi: 30.07.2023.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Vicdan YUSUFOĞLU

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Biyoteknoloji Bölümü, 2018- 2022

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 2022-

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. İbni Sina laboratuvarlarında lab teknisyen, Yaz Stajı, 2020
2. Animal Resource Department Veterinary Laboratuvarlarında Biotechnician, 2023-

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Makaleler

1. V. Yusufoglu, D. Balun Kayan, “Metal Nanopartiküllerle Modifiye Karbon Kuantum Noktalar Üzerinde Elektrokatalitik Hidrojen Gazı Oluşumu”, II. Bilisel Uluslararası Korykos Bilimsel Araştırmalar ve İnovasyon Kongresi, Mayıs 2024, Mersin, Türkiye.