

T.C.

AKSARAY ÜNİVERSİTERSİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

GRAFEN/KİTOSAN/PALADYUM NANOKOMPOZİT ELEKTROT ÜZERİNDE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMEL BİLİR

DANIŞMAN

Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans dönemi boyunca verdiği emek, destek, yardımlar, gösterdiği her türlü incelik, anlayış, sabır ve bana kattığı her şey için saygıdeğer hocam Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN'a,

Sonsuz saygı, şükran ve teşekkürlerimle.

Hayatta her zaman yanımda olup bana varlığı ile en büyük destek olan biricik şansım, sevgili eşim Hüsnü BİLİR'e, sevgisi, anlayışı, desteği ve hayatı bu kadar kolay ve eğlenceli hale getirdiği için,

Doğumu ile yaşamımı aydınlatan, ruhumun ışığı, canımın içi oğlum Kayra BİLİR'e var olduğu için,

Beni bu dünyaya getirerek bu günlere gelmemde ellerinden gelenin fazlasını seve sevse yapan biricik anneme ve babama bu hayatı bana armağan ettikleri için,

Sonsuz sevgi, şükran ve teşekkürlerimle.

Emel BİLİR

Aksaray, 2019

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....i
İÇİNDEKİLER.....ii
ÖZET.....iii
ABSTRACT.....iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....vii
1. GİRİŞ.....1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....4
2.1 Genel Bilgiler.....4
2.1.1 Enerji kaynakları.....5
2.1.2 Elektrokataliz.....11
2.1.3 Katı elektrotlar.....15
2.1.4 Modifiye elektrotlar.....16
2.1.5 Grafen.....17
2.1.6 Kompozit materyaller.....19
2.1.7 Kitosan.....20
2.1.8 Nanoyapılı materyaller.....23
2.2 Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler.....24
2.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV).....24
2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri.....25
2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS).....28
2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....29
2.2.5 Enerji dağılım spektroskopisi (EDS).....29
2.3 Önceki Çalışmalar.....30
3. MALZEME VE YÖNTEM.....34
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....34
3.1.2 Kullanılan malzemeler.....34
3.1.3 Kullanılan cihazlar.....35
3.2 Yöntem.....36
3.2.1 Camsı karbon elektrodun hazırlanması.....36
3.2.2 Grafen oksit çözeltisinin hazırlanması.....36
3.2.3 Grafen oksit/kitosan çözeltisinin hazırlanması.....36
3.2.4 Grafen oksit/kitosan kompozit yapılarının hazırlanması.....37
3.2.5 Grafen oksit/kitosan/Pd nanopartikül kompozit yapıların hazırlanması.....37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....39
4.1 Kompozit Yapıların Yüzey ve Yapısal Analizleri.....39
4.2 Camsı Karbon Elektrot Üzerinde Hidrojen Oluşumunun İncelenmesi.....42
4.2.1 rGO/Chi kompozit elektrodunda GO miktarının hidrojen oluşumu reaksiyonuna katalitik etkisi.....42
4.2.2 rGO/Chi kompozit elektrodunda kitosan miktarının hidrojen oluşumu reaksiyonuna katalitik etkisi.....45
4.2.3 rGO-Chi/Pd kompozit elektrodun hidrojen oluşumu reaksiyonuna katalitik etkisi.....48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....54
KAYNAKLAR.....56
ÖZGEÇMİŞ.....66

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFEN/KİTOSAN/PALADYUM NANOKOMPOZİT ELEKTROT ÜZERİNDE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ

Emel BİLİR

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN

ÖZET

Bu çalışmada, camsı karbon elektrot yüzeyi, farklı oranlarda kitosan (Chi) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) içerecek şekilde rGO/Chi kompozit yapısı ile modifiye edilmiştir. Elde edilen bu kompozit yapıların elektrokimyasal hidrojen oluşumunda gösterdikleri katalitik aktiviteleri, dönüşümlü voltametri (CV), Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) gibi elektrokimyasal teknikler kullanılarak incelenmiştir. En yüksek akım yoğunluğunun elde edildiği kompozit yüzeyi, hidrojen oluşumunda katalitik aktifliği yüksek olduğu bilinen Pd metali ile nano düzeyde iki farklı yöntemle modifiye edilmiş, elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit yapıların hidrojen oluşumundaki performansları, aynı elektrokimyasal yöntemler kullanılarak karşılaştırılmıştır. Camsı karbon elektrot yüzeyinde elde edilen rGO, rGO/Chi ve rGO/Chi/Pd nanokompozit yapıların yüzey özellikleri ve kimyasal kompozisyonları, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) teknikleri ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen enerjisi, İndirgenmiş grafen oksit, Kitosan, Pd nanokompozit.

Aralık, 2019; 66 sayfa

M.Sc THESIS

HYDROGEN GAS PRODUCTION ON THE GRAPHENE/CHITOSAN/PALADIUM NANOCOMPOSITE ELECTRODE

Emel BİLİR

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN

ABSTRACT

In this study, the surface of the glassy carbon electrode has been modified by chitosan (Chi) and reduced graphene oxide (rGO) at different ratios. The catalytic activities of the prepared electrodes for the electrochemical hydrogen evolution were investigated by the electrochemical methods such as cyclic voltammetry, Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The composite surface which has the highest current density was modified by Pd metal at the nanoscale with two different methods and the hydrogen evolution performances of the prepared rGO/Chi/Pd nanocomposite structures were compared with the same electrochemical methods. The surface properties and the chemical compositions of the obtained rGO, rGO/Chi ve rGO/Chi/Pd nanocomposites on the glassy carbon electrode were investigated by the scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS) techniques.

Keywords: Hydrogen energy, Reduced graphene oxide, Chitosan, Pd nanocomposite.

December, 2019; 66 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 2000-2018 yılları arasında dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarının kurulu kapasitesi (MW) 6
Şekil 2.2. Asidik çözeltilerdeki hidrojen çıkış reaksiyonları için önerilen Volkan Eğrisi..... 13
Şekil 2.3. Karbon elementinin allotropları..... 17
Şekil 2.4. Hidrojen depolama sistemlerinde grafenin kullanımı..... 18
Şekil 2.5. Grafenin grafen oksit ve indirgenmiş grafen okside dönüştürülmesi 19
Şekil 2.6. Hammaddelerden kitosan elde edilme süreci 21
Şekil 2.7. Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları 21
Şekil 3.1. Elektrokimyasal hücre standı..... 34
Şekil 4.1. Deneysel tasarım..... 39
Şekil 4.2. rGO/Chi kompozit yapıların farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri 40
Şekil 4.3. rGO/Chi kompozit yapıların EDS sonucu… 41
Şekil 4.4. Farklı miktarda GO içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H2SO4 çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (ν=10mV.s^{-1})..... 43
Şekil 4.5. Farklı miktarda GO içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri (ν=1mV.s^{-1})..... 44
Şekil 4.6. Farklı miktarda GO içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları..... 45
Şekil 4.7. Farklı miktarda kitosan içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (ν=10mV.s^{-1}) 46
Şekil 4.8. Farklı miktarda kitosan içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri (ν=1mV.s^{-1}) 47
Şekil 4.9. Farklı miktarda kitosan içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları (-0.5V)..... 48
Şekil 4.10. rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (ν=10mV.s^{-1}) 49
Şekil 4.11. rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri (ν=1mV.s^{-1}) 50
Şekil 4.12. rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde kaydedilen Nyquist diyagramları (-0,5V)..... 53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Hidrojen üretim süreçleri 10
Çizelge 2.2. Nanoyapılı materyallerin sınıflandırılması 23
Çizelge 4.1. rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 kompozit yapıları için Tafel polimerizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler 51

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Elektrodun aktif yüzey alanı
a	Tafel sabiti
b	Tafel eğimi
BP	British Petrol
cm	Santimetre
CA	Kronoamperometri
CCS	Karbon Yakalama ve Depolama
Chi	Kitosan
CKE	Camsı Karbon Elektrot
CNs	Gözenekli karbon nanotabaka
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
CV	Dönüşümlü Voltametri
Dk	Dakika
E	Elektrot potansiyeli
E_{eq}	Denge potansiyeli
E_{MH}	Hibrit oluşumu enerjisi
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
F	Faraday sabiti
G	Gram
GO	Grafen Oksit
GW	GigaWatt
Hz	Hertz
İTO	İndiyum Kalay Oksit
i_0	Akım yoğunluğu
j_{00}	Değişim akım yoğunluğu
K	Kelvin
KWh	KiloWatt saat
Lt	Litre
M	Molar
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mV	Milivolt
MW	MegaWatt
n	Elektrot reaksiyonundaki transfer edilen elektronların sayısı
NHE	Normal Hidrojen Elektrot
nm	Nanometre
PAni	Polianilin
PEM	Proton değişimli membran
R	Evrensel gaz sabiti
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
S	Siemens
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
T	Mutlak sıcaklık
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
V	Volt
WDS	Dalga boyu dağılım spektroskopisi
^oC	Derece santigrat
Ω	Ohm

η	Aşırı gerilim
α	Simetri faktörü (transfer katsayısı)
ΔGad	Adsorpsiyon prosesi sırasında oluşan Gibbs serbest enerjisi

1. GİRİŞ

Nüfus artışının giderek hızlanması, küresel ölçekte üretim ve tüketimin yanı sıra enerjiye olan ihtiyacın da hızla artması, enerjinin önemini her geçen gün arttırmaktadır. Birincil enerji kaynağı olarak fosil yakıtların kullanımının çevresel yıkıcı etkileri ve rezervlerinin hızla azalması, alternatif enerji kaynaklarının kullanılmasını zorunlu hale getirmektedir. Bu nedenle kömür, petrol ve doğal gaz gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarının yerini, yavaş yavaş güneş, rüzgâr, hidrolik, biyokütle, jeotermal ve hidrojen enerjisi gibi yenilenebilen enerji kaynakları almaya başlamıştır.

Doğada mevcut hidrojenin yaklaşık % 70'inin suda ve organik maddelerde bulunması ve yerkürenin % 80'inin suyla kaplı olması, bir su bileşeni olarak hidrojenin önemini ve hidrojen enerji sistemlerine olan ilgiyi arttırmakta aynı zamanda hidrojenin, suyun yanı sıra güneş, rüzgar, dalga ve biyokütle enerjisinden de üretilebilmekte oluşu ve bu şekilde yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edildiğindeki sürdürülebilirliği yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidrojen enerjisini ön plana çıkarmaktadır (Khalid vd., 2016).

Hidrojen enerjisinin çok yönlü olması, bütün klasik yakıtlar içerisinde ağırlık başına enerji içeriği açısından en yüksek enerji kapasitesine sahip olması, hidrojenin evrende en çok bulunan element olması, yakıt olarak kullanıldığında atmosfere atılan ürünün sadece su veya su buharı olması ve karbondioksit (CO_2) salınımı yapmaması avantajlı yönleri arasında sayılmaktadır (Özdemir ve Mutlubaş, 2019).

Hidrojen üretiminde bilinen en eski yöntem, sudan hidrojenin ayrılması yani suyun elektroliz işlemidir. Bu yöntem hidrojenin elde edilme yöntemleri arasında önemli bir yere sahip olup, hidrojenin elde edildiği diğer yöntemlere kıyasla daha basit bir şekilde ve daha saf hidrojen üretilmektedir. Düşük elektrot verimliliği, elektrokimyasal sistemde meydana gelen aşırı gerilim ve bunlara bağlı olarak yöntemin maliyeti de dezavantajlı yanlarıdır. Ayrıca hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktivite gösteren elektrot materyali olarak platin (Pt) ve platin grubu metallerin kullanımı yöntemin uygulanabilirliğini oldukça kısıtlamaktadır. Bu tür dezavantajların önüne geçebilmek amacıyla, hidrojen oluşumunda düşük maliyetli ve

daha etkin yeni elektrot materyallerinin geliştirilmesi oldukça önem kazanmıştır (Ogden, 2018).

Bu doğrultuda geliştirilen elektrokatalizörler arasında paladyum (Pd), Pt ve rutenyum (Ru) gibi soy metaller hidrojen oluşumu reaksiyonu açısından ideal katalizörler olarak kabul edilmektedirler (Eftekhari, 2017). Yapılan çalışmalar hidrojen çıkış reaksiyonu açısından platinin en etkin ve kararlı elektrokatalizör olduğunu göstermektedir ancak, platinin doğada sınırlı miktarda bulunması ve yüksek maliyete sahip olması hidrojen üretiminde büyük ölçekte kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, platin gibi soy metallerin kullanımını azaltacak alternatif yöntemler üzerinde çalışılmaktadır (Tahira vd., 2019).

Soy metallerin kullanımını azaltmanın bir yolu, bu metalleri grafen, karbon nanotüp ve karbon siyahı gibi karbon bazlı substratlar üzerine nano-ölçekte yüklemektir. Bu substratlar arasında grafen önemli bir yere sahiptir. Grafen, karbon atomlarının bal peteği şeklinde sp^2 hibritleşmesiyle oluşan tek katmanlı ve iki boyutlu bir yapıdır, büyük yüzey alanına ve muazzam mekanik güce sahiptir. Son derece ince oluşu (evrendeki en ince materyaldir), yüksek elektriksel iletkenliğe ve geniş yüzey alanına (teorik olarak yüzey alanı 2630 $m^2.g^{-1}$'dir) sahip oluşu ve iki boyutlu yapısından dolayı grafen, son yıllarda oldukça ön plana çıkmaktadır (Cataldi vd., 2018).

Diğer taraftan son yıllarda yine oldukça yoğun bir şekilde çalışılan doğal bir biyopolimer olan kitosan, mükemmel film oluşturma yeteneğine, yüksek mekanik dayanıklılığa, biyo-uyumluluğa, biyo-çözünürlüğe, anti-bakteriyel özelliğe ve yüksek metal bağlama kapasitesine sahip olması, ucuz olması ve kimyasal modifikasyonlara yatkın olması gibi nedenlerle hem bilimsel açıdan hem de gündelik açıdan oldukça ilgi çekmektedir (Balun Kayan vd., 2017).

Elektrokimyasal özellikler açısından, grafit, camsı karbon ve karbon siyahı gibi karbon elektrotlar soy metallerden daha üstündürler. Bu nedenle, hidrojen üretim reaksiyon katalizörleri olarak son dönemde karbon elektrotların kullanımı yaygınlaşmıştır. Yüksek ısıl dayanıklılığa, yüksek elektriksel iletkenliğe, düşük yoğunluğa sahip olması, gaz ve sıvı geçirgenliğinin düşük olması, düşük maliyetli olması, yüksek kimyasal kararlılığa ve yüksek yüzey alanına sahip olması camsı karbonun en yaygın kullanılan elektrot materyali olmasının sebebidir (Dekanski vd.,

2001; Yi vd., 2017). Bu özelliklerinden dolayı da bu çalışmada tercih edilen bir elektrot materyali olmuştur.

Tez çalışmasında, literatürde ilk defa grafen/kitosan kompozit yüzeyine, hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktivite gösteren Pd metalinin nano düzeyde biriktirilmesiyle yeni bir hibrit elektrot geliştirilerek, nispeten daha ekonomik ve bu proseste etkin bir elektrot materyali geliştirilmiştir. Yapılan tezin amacı, yaygın bir elektrot olarak kullanılan camsı karbon elektrodun yüzeyini, elektriksel iletkenliği oldukça iyi olan grafen tabakasıyla, kitosan varlığında kapladıktan sonra, elde edilen bu geniş yüzey üzerine Pd nanopartikülleri biriktirilerek geliştirilen kompozit yüzey üzerinde suyun elektrolizi ile hidrojen gazı oluşumunu incelemektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Genel Bilgiler

Günümüz dünyasının en önemli gereksinimlerinden birisi olan enerji, sağlık, ısınma, aydınlatma, iletişim ve haberleşme gibi birçok alanda, temel insan ihtiyaçlarının karşılanmasında kullanılmaktadır. İnsan nüfusunda ve ihtiyaçlarında yaşanan hızlı artış nedeniyle enerji tüketimi dünya genelinde gün geçtikçe artmaktadır.

British Petrol'ün (BP) Dünya Enerjisinin İstatistiksel Görünümü (Statistical Review of World Energy) (2019) başlıklı raporuna göre, dünya birincil enerji tüketimi 2006 yılında 11,276 milyon ton eş-değer petrol iken, 2018 yılında 13,864 milyon ton eş-değer petrole yükselmiştir.

Diğer yandan, dünya birincil enerji talebinde meydana gelen bu artış, enerji ihtiyacının karşılanması konusundaki tartışmaları da beraberinde getirmiştir. Fosil yakıt rezervlerinin azalması ve bu enerji kaynaklarının gerek insan hayatı, gerekse çevre üzerindeki zararlı etkilerinin keşfedilmesiyle, küresel ölçekte yenilenebilir enerji ya da alternatif enerji kaynaklarına yönelik ilgiyi ve yatırımları arttırmıştır. Bu sebeplerden kömür, petrol ve doğal gaz gibi yenilenemeyen enerji kaynakları ekonomik üstünlüğünü yitirmeye başlamıştır (REN21 [Renewable Energy Policy Network for the 21st Century], 2017). Küresel ölçekte yenilenebilir enerji kaynakları son yıllarda önemli oranda artış göstermiştir. Örneğin Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı (International Renewable Energy Agency [IRENA]) veri tabanına göre, dünya genelinde yenilenebilir enerji kurulu kapasitesi 2000 yılında 753,9 GW iken, 2018 yılında 2,356 GW'a yükselmiştir. Bazı çalışmalar, 2050 yılında bölgesel bazda enerji ihtiyacının % 75-95'inin yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanacağını ileri sürmektedir (European Climate Foundation [ECF], 2010; Greenpeace ve EREC [European Renewable Energy Council], 2007, 2010; Krewitt vd., 2009; WWF [World Wildlife Fund], 2011).

Bu doğrultuda çalışmanın bu bölümünde, öncelikle yenilenemeyen enerji kaynakları ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere enerji kaynakları hakkında kısaca bilgi verilecek, daha sonra hidrojen enerjisi üzerinde durulacaktır.

2.1.1 Enerji kaynakları

Enerji kaynakları yenilenemeyen (birincil) enerji kaynakları ve yenilenebilir (ikincil) enerji kaynakları olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Çıtak ve Kılınç Pala, 2016).[1] Yenilenemeyen enerji kaynakları doğrudan doğadan çıkarılmakta veya elde edilmekte, ancak oluşumu milyonlarca yıl sürmekte, dolayısıyla tüketildikten sonra uzun zaman boyunca yeniden üretilememektedirler. Yenilenebilir enerji kaynakları, tüketildikten kısa süre sonra yeniden üretilebilmektedirler.

2.1.1.1 Yenilenemeyen enerji kaynakları

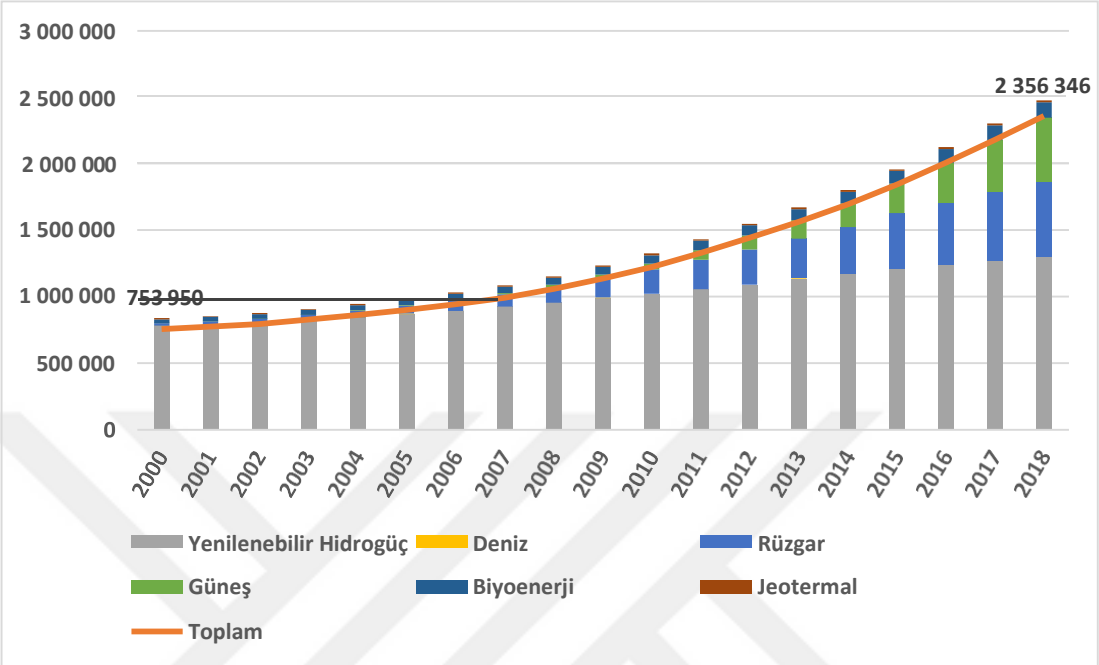
Yenilenemeyen enerji kaynakları arasında kömür, petrol ve doğal gaz sayılabilir. Elektrik üretiminde, ev ısıtma sistemlerinde, ulaştırma hizmetlerinde ve her türlü ürünün üretim sürecinde kullanılan bu enerji kaynaklarının tüketimi, hayat standartlarının yükselmesi, gelişmekte olan ülkelerde yaşanan hızlı sanayileşme süreci ve dünya nüfusunun artması gibi sebeplerle hızla yükselmektedir (Panwar vd., 2011). Bu artan talep söz konusu enerji kaynaklarının tükenmesine yol açmaktadır. Bu kaynakların yenilenemeyen enerji kaynakları olarak nitelendirilmesinin sebebi, bunların arzının kısıtlı olması ve kısa zaman içerisinde yenilenememesidir. Bu enerji kaynakları, bitki ve hayvanların organik kalıntılarının milyonlarca yıl içerisinde ısı ve basınca maruz kalmasıyla oluşmaktadır (NEED [National Energy Education Development Project], 2017). Bununla birlikte yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanımı, başta çevresel ve ekonomik olmak üzere dünyanın geleceği açısından bir takım zararlı sorunlar doğurmaktadır. Bu sorunlar, fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi, sera gazı emisyonunun artması; bunun sonucunda ortaya çıkan hava kirliliği, küresel ısınma sorunları, jeopolitik-askeri çatışmalar ve yakıt fiyatlarında sürekli yaşanan dalgalanmalar olarak sayılabilir (Farhad vd., 2008; Owusu ve Asumadu-Sarkodie, 2016).

2.1.1.2 Yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, biokütle enerjisi, jeotermal enerji ve hidrojen enerjisi sayılabilir. Yenilenebilir enerji kaynakları dünya enerji ihtiyacının karşılanmasında gittikçe daha önemli bir

[1] Literatürde enerji kaynaklarının yenilenemeyen enerji kaynakları, yenilenebilir enerji kaynakları ve nükleer enerji olmak üzere üçe ayrıldığı çalışmalar da bulunmaktadır (Balat, 2005; Panwar vd., 2011).

hale gelmektedir. Şekil 2.1'de görüldüğü üzere, son yıllarda yenilenebilir enerji kurulu kapasitesi 2000 yılından günümüze dek artış eğilimindedir ve 2018 yılında 2,356 GW'a erişmiştir.



Şekil 2.1. 2000-2018 yılları arasında dünyada yenilenebilir enerji kaynaklarının kurulu kapasitesi (MW) (URL-1).

Yenilenebilir enerjinin en önemli özelliği kısa zaman içerisinde kendini doğal olarak yenileyebilmesidir (NEED, 2017). Bu bakımdan yenilenebilir enerji kaynakları birincil, temiz, yerel ve tükenmez enerji kaynaklarıdır (Bilgen vd., 2004; Dincer, 2001). Aslında yenilenebilir enerji, doğrudan veya dolaylı olarak güneş enerjisinden elde edilen enerji olarak tanımlanabilir. Bu bağlamda Sathaye ve Meyers (1995) yenilenebilir enerjiyi "insan ömründen daha uzun olmayan zaman ölçeklerinde erişilebilir olan ve yeniden üretilebilen güneş enerjisi biçimleri" olarak tanımlamaktadır.

Bunlardan yola çıkarak diyebiliriz ki yenilenebilir enerji kaynakları, neredeyse hiç sera gazı emisyonu ve hava kirliliği yaratmadan enerji üretebilmekte, enerji arzı güvenliğini arttırmakta, yerel enerji ve su arzı sorunlarına çözüm olmakta, yerel nüfusun istihdam oranlarını arttırmakta, yaşam standartlarını yükseltmekte, dolayısıyla sürdürülebilir bir dünya yaratılmasına katkıda bulunmaktadır (Panwar vd., 2011).

2.1.1.3 Hidrojen enerjisi

Hidrojen 1766 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilmiştir ancak Yunancada "su şekli" anlamına gelen "hidrojen" ismi 1783 yılında Antonie-Laurent de Lavoisier tarafından önerilmiştir. Oldukça reaktif olan periyodik tablonun ilk elementi olan hidrojen döteryum ve trityum olmak üzere iki izotopa sahiptir ve evrendeki en bol elementtir. Doğada mevcut hidrojenin yaklaşık % 70'i suda ve organik maddelerde bulunmaktadır (Valverde, 2002).

Yerkürenin % 80'inin suyla kaplı olması, bir su bileşeni olarak hidrojen enerjisini önemli kılmaktadır. Hidrojen çok yönlü olması, temiz bir yanıcı gaz olması ve yüksek bir enerji içeriğine (hidrokarbon yakıtların enerji içeriğinden yaklaşık üç kat daha fazla) sahip olması, biyo-hidrojenin lignoselülozik biyokütle, atık su ve hayvan atıkları gibi çok farklı yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilebilmesi ve sera gazı emisyonuna yol açmayan temiz bir enerji olması nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları arasında ön plana çıkmaktadır (Zhang vd., 2016). Hidrojen enerjisinin en önemli özelliği temiz bir enerji kaynağı olmasıdır, çünkü yakıldığında geriye sadece su kalmaktadır, çevreyi ve insanlığı etkileyecek bir atık bırakmamaktadır (Apak vd., 2017; Chakik vd., 2017).

Hidrojen sudan, güneş enerjisinden, rüzgardan, dalgalardan ve biyokütleden üretilebilmektedir. Hidrojen enerjisi bu yönüyle herkesin üretimine ve kullanımına açık bir enerji kaynağıdır ve bu şekilde yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edildiğinde de sürdürülebilir bir enerji kaynağı durumundadır (Khalid vd., 2016). Ayrıca hidrojen enerjisi deniz suyunda neredeyse sınırsız miktarda depolanabilen, bol bulunan, çevre dostu ve yenilenemeyen enerji kaynaklarına kıyasla daha ucuz bir enerji kaynağıdır (Stern, 2018). Bu açıdan hidrojen karbonsuz, etkin ve sürdürülebilir bir enerji taşıyıcısı olarak nitelendirilmektedir (Sorgulu ve Dincer, 2018).

Hidrojen enerjisinin avantajları yüksek enerji dönüşüm etkinliğine sahip olması, sudan emisyon yaratmadan üretilebilmesi, bol olması, farklı biçimlerde (gaz şeklinde, sıvı olarak veya metal hibritlerle) depolanabilmesi, tankerlerle veya boru hatlarıyla uzun mesafe taşımacılığında kullanılabilmesi, diğer enerji türlerine kolayca dönüştürülebilmesi, geleneksel fosil yakıtların pek çoğundan daha yüksek üst ve alt ısıl değere sahip olması ve nihai kullanımının sera gazı dâhil hiçbir kirli atık

yaratmaması nedeniyle çevre dostu olmasıdır; dezavantajı ise hidrojen üretim yöntemlerinin çoğunun henüz gelişmemiş olması ve dolayısıyla yüksek üretim maliyetlerine sahip olmasıdır (Dincer ve Acar, 2015; Sherif vd., 2003).

Kısacası temiz ve kolay elde edilebilen bir enerji olması, çevreye ve insanlığa zarar vermemesi, sera gazı emisyonu oluşturmaması, karbonsuz olması, depolanabilmesi, etkin bir taşıyıcı olması gibi özelliklerinden dolayı hidrojen, yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir.

2.1.1.4 Hidrojen üretimi

Hidrojen gazı, iki hidrojen atomumun birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşmakta, doğada serbest halde bulunmamaktadır. Hidrojen, su molekülleri veya hidrokarbonlar gibi diğer atomlarla birlikte yer almakta, bu nedenle yeniden elde edilmesi gerekmektedir (Chakik vd., 2017).

Hidrojen hem güneş, rüzgar, dalga enerjisi ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklardan, hem de kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan elde edilebilmektedir (Dincer, 2012; Dincer ve Acar, 2015; Edwards vd., 2007; F. Zhang vd., 2016). Kömür ve doğal gaz rezervlerinin kısıtlı olması, yenilenebilir kaynaklardan hidrojen elde edilmesini ön plana çıkarmaktadır. Hidrojen üretiminde en yaygın kullanılan yöntemler, fosil yakıtlardan hidrojen üretimi, yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi ve suyun elektrolizi yöntemiyle hidrojen üretimidir.

Yenilenemeyen enerji kaynaklarından hidrojen üretimi

Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi, doğal gazın buhar reformasyonu, kısmi oksidasyon ve gazlaştırma yöntemleriyle gerçekleştirilmekte olup, bu yöntemler eskiden beri bilinmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Conte vd., 2009). Hidrojen üretiminin yaklaşık % 96'sı fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Ancak bu yöntem ucuz olmasına karşın, karbon emisyonundan dolayı ciddi çevresel etkilere sahiptir (Cho ve Hoffman, 2017), dolayısıyla bu yöntemin orta ve uzun vadede sürdürülebilir olabilmesi için açığa çıkan CO_2'in yakalanması ve depolanması gerekmektedir.

Günümüzde en yaygın ve ucuz yöntem, doğal gazın buhar reformasyonu yöntemidir. Bu süreçte metan (CH_4) veya diğer hidrokarbonlar, bir katalizör üzerinde ısıtılmakta ve hidrojen ve karbon monoksite ayrıştırılmaktadır. Eğer daha fazla buhar ilave edilirse daha fazla hidrojen üretilmekte ve yan ürün olarak da karbondioksit elde edilmektedir.

Gazlaştırma yönteminde, kömür, ağır artık yağlar ve diğer düşük değerli rafine ürünler gibi hidrokarbon yakıtlardan hidrojen elde edilmektedir (Valverde, 2002).

Endotermik bir süreç olan buhar reformasyonunun aksine ekzotermik bir süreç olan kısmi oksidasyon yönteminde ise, doğal gazın içerisinde yer alan metan ve diğer hidrokarbonlar, sınırlı miktarda (hidrokarbonları tamamen karbondioksite ve suya okside etmeyecek miktarda) oksijen ile reaksiyona sokulmaktadır. Böylece reaksiyon sonucunda başlıca hidrojen ve karbon monoksit ortaya çıkmaktadır. Buhar reformasyonuna kıyasla daha az hidrojen üreten bu yöntem sonucunda ortaya çıkan ürün "sentez gaz" olarak adlandırılmakta ve hidrojen bu üründen ayrılabilmektedir (USDE [U. S. Department of Energy], 2005).

Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi

Biyokütle, güneş, rüzgâr ve dalga enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından da hidrojen elde edilebilmektedir.

Biokütleden hidrojen enerjisi üretiminde termokimyasal (gazlaştırma, proliz) ve biyolojik süreçler gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Termokimyasal süreçler arasında, merkezileşmiş üretim açısından en uygun yöntem gazlaştırmadır; bu yöntem kömürden (fosil yakıtlardan) hidrojen üretiminde kullanılan yöntem ile aynı olup, sadece proses daha küçük bir tesiste gerçekleştirilmektedir (Conte vd., 2009).

Bu yöntemin yanı sıra, termokimyasal çevrimlerle sudan hidrojen üretilmesi, foto-elektrokimyasal yöntemle güneş enerjisinden (suya batırılmış güneş pillerinden) hidrojen üretilmesi ve foto-biyolojik yöntemle yeşil yosunlardan hidrojen üretilmesi gibi yöntemlerle de hidrojen elde edilebilmektedir (Conte vd., 2009; Demircan ve İşcan, 2009). Çizelge 2.1'de çeşitli hidrojen üretim süreçleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Hidrojen üretim süreçleri (Conte vd., 2009).

Teknoloji		Gelişme Aşaması	CO_2 Emisyonları	Üretim Tipi	
				Dağınık	Merkezi
Doğal Gaz Buhar Reformasyonu	CCS* yok	Ticari Tesisler	Orta/Yüksek	✓	✓
	CCS var	Geliştirilme Aşamasındaki Prototipler	Düşük		✓
Kömürün Gazlaştırılması	CCS yok	Ticari Tesis	Yüksek		✓
	CCS var	Geliştirilme Aşamasındaki Prototipler	Düşük		✓
Biokütlenin Gazlaştırılması		Pilot Tesisler	Düşük	✓	✓
Biyolojik Süreçler		Laboratuvar Aşaması	Düşük		✓

* Karbon Yakalama ve Depolama

Elektroliz yöntemi ile hidrojen üretimi

Hidrojen üretiminde bilinen en basit ve uygulanabilir yöntem, sudan hidrojenin ayrılması yani suyun elektrolizi işlemidir (Cho ve Hoffman, 2017). Suyun elektrolizinin temel amacı sudan (H_2O) oksijen ve hidrojen gazı elde etmektir; dolayısıyla bu yöntem suyu oksijen (O_2) ve hidrojen (H_2) gazına ayrıştıran basit bir elektrokimyasal yöntemdir (Chakik vd., 2017).

Bu işlem sırasında elektrolizin meydana geldiği bir elektroliz hücresi kullanılır. Elektroliz hücresi, genellikle, metal levha veya karbon plakalar olan iki elektrot ile bunların içine daldırıldığı iletken bir çözelti olan elektroliti içermektedir. Bu iletken çözelti içerisinde pozitif iyonlar katotta elektron kazanırken, negatif iyonlar anotta elektron yitirmektedir. Diğer bir ifadeyle, elektroliz işleminde elektrolit içerisinde yer alan bu elektrotlara doğru akım kaynağı bağlandığında elektronlar pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akmakta ve bunun sonucunda elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojene ve anottan çıkan oksijene ayrışmaktadır. Bu işlem sırasında elektroliz hücresindeki elektrotlarda şu tepkimeler meydana gelmektedir (Rashid vd., 2015):

Katotta su hidrojen oluşturmak üzere indirgenmektedir:

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_{2\,(g)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad (2.1)$$

Anotta su oksijen oluşturmak üzere yükseltgenmektedir:

$$2H_2O_{(s)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \quad (2.2)$$

Tüm hücre tepkimesi ise şu şekildedir:

$$H_2O_{(s)} + Elektrik\ Enerjisi \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad (2.3)$$

İdeal olarak, 25°C'de ve 1 atmosfer basınçta 1 kg hidrojen üretmek için 39kWh elektrik ve 8,9 lt su gerekmektedir (Kroposki vd., 2006). Termodinamik açıdan standart koşullar altında suyun elektrolizi için en az 1,23 V potansiyel akım uygulanması gerekmektedir, ancak her yarı tepkimede kimyasal bağların oluşturulması ve kırılmasıyla alakalı kinetik engeller, tepkimenin yavaş gerçekleşmesi her elektrotta aşırı potansiyel uygulanmasını gerekli kılmakta, bu nedenle daha yüksek akım yoğunluğuna ulaşılması gerekmektedir (Xiang vd., 2016).

Suyun elektroliziyle hidrojen elde edilmesi, diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlıdır. Bu avantajlar; yöntemin basit olması ve daha saf hidrojenin (bu yöntemle elde edilen hidrojen % 99.999 saflığa sahiptir) elde edilmesi olarak sıralanabilir. Bu yöntemin dezavantajı ise yüksek enerji tüketimi, elektrokimyasal sistemde aşırı gerilimin ortaya çıkması ve buna bağlı olarak maliyetinin yüksek olmasıdır (Balun Kayan vd., 2017). Suyun elektrolizi yöntemiyle hidrojen üretiminde platin ve altın (Au) gibi soy metallerin pahalı olmasından dolayı, geçiş metalleri bu metallerin yerini almaya başlamıştır (Chonglun vd., 1994; Eftekhari, 2017; Mazloomi ve Sulaiman, 2012).

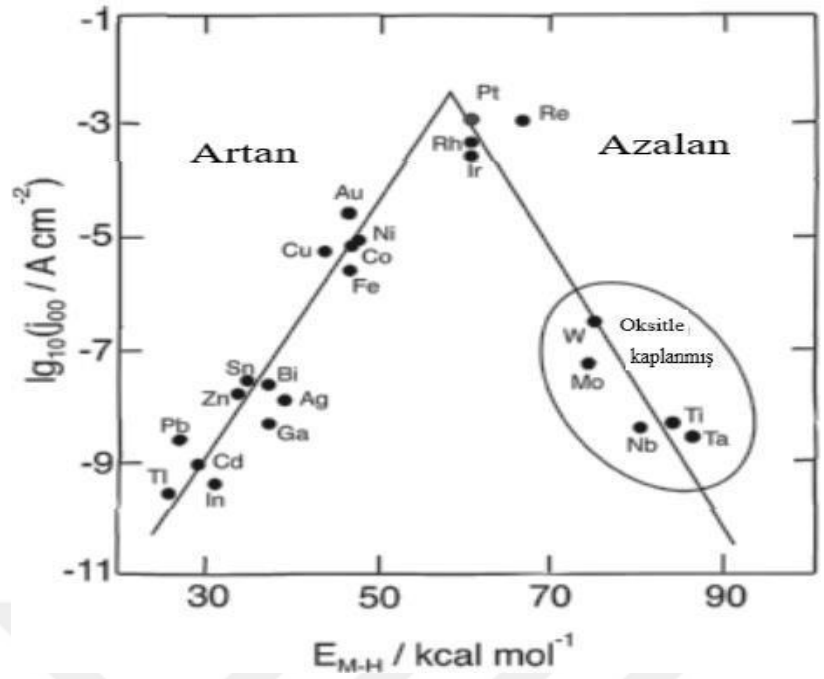
2.1.2 Elektrokataliz

Termodinamik açıdan mümkün olmasına rağmen yavaş ilerleyen kimyasal reaksiyonların hızını arttıran maddelere "katalizör" denilmektedir. Katalizörün özelliği, girdiği reaksiyondan, fiziksel yapısında değişiklik olsa da, kimyasal yapısında hiçbir değişiklik olmadan çıkmasıdır. Elektrokataliz terimi ise, genellikle yükseltgenme veya indirgenme olaylarının elektrot yüzeyi ile bağ oluşturarak yürüdüğü veya en azından reaksiyona giren madde, ara ürünlerin/ürünlerin elektrotla kuvvetle etkileşime girdiği sistemler için kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu tip olaylarda elektrot, reaksiyonun oluşabileceği bir ortamdır ve elektrot, çözünme ve madde iletimi olayları dışında değişmeden kalmaktadır. Bu nedenle bir elektrot, yük

aktarımı reaksiyonu için bir katalizördür; diğer bir ifadeyle elektrot bir "yük aktarımı" katalizörü veya elektrokatalizördür (Biryol ve Uslu, 1997).

Elektrokatalizörler hidrojen üretiminde performansı arttırmak ve elektrokimyasal sistemin maliyetini düşürmek için de oldukça önemlidir. Bu sebeple düşük maliyetli ve yüksek etkinliğe sahip katalizörler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Balun Kayan vd., 2017; Ghasemi vd., 2015; Zhang vd., 2016). Hidrojen oluşumu reaksiyonunda kullanılacak katalitik açıdan aktif materyallerin seçiminde üç özellik önemli bir rol oynamaktadır (Damian ve Omanovic, 2006). Birincisi; materyalin kendine özgü elektrokatalitik etkisi, ikincisi; birim hacim oranı başına geniş bir aktif yüzey alanına sahip olması (bu iki değişken de belirli akım yoğunluklarında elektrolizörleri çalıştırmak için kullanılan aşırı gerilimle doğrudan bağlantılıdır), üçüncüsü; katalitik kararlılıktır.

Bu çerçevede farklı katalizörlerin veya aktif bölgelerin katalitik aktivitelerinin anlaşılabilmesi amacıyla, Volkan eğrisi (Volcano Curve) kullanılmaktadır (Mao vd., 2015). İlk kez Trasatti (1972) tarafından önerilen bu eğri metallerin katalitik özelliğine bağlı olarak elektrot materyalinin belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Bu eğrinin ardındaki temel mantık Sebatier İlkesi'dir. Sebatier İlkesi'ne göre, hidrojen reaksiyonu gibi adsorbe edilmiş aracılar vasıtasıyla gerçekleşen iki adımlı bir reaksiyon için adsorpsiyon çok yüksek veya çok düşük olmamalıdır. Hidrojen elektrokatalizi açısından bunun anlamı, denge potansiyelinde hidrojenin çözeltiden adsorbe olma enerjisi sıfıra yakın olmalıdır. Bu durumda, reaksiyon hızı ile aracının adsorpsiyon enerjisi arasındaki ilişki Volkan Eğrisi şeklini almaktadır. Volkan Eğrisinde reaksiyon hızı, değişim akım yoğunluğu ile ifade edilmektedir; değişim akım yoğunluğu da denge potansiyelinde reaksiyon hızıyla orantılıdır. Şekil 2.2'den görüldüğü üzere, bu eğriye göre, sıfırdan büyük bir enerji adsorpsiyonundan ΔG_{ad} başlandığında, ΔG_{ad}'nın azalmasıyla birlikte reaksiyon hızı önce artmaktadır; bu da volkanın yükselen kısmıdır. $\Delta G_{ad} \approx 0$ dolaylarında reaksiyon hızı maksimuma ulaşmakta, daha sonra ΔG_{ad} daha ekzergonik hale geldikçe azalmaya başlamaktadır ve bu kısım volkanın azalan kısmıdır (Quaino vd., 2014).



Şekil 2.2. Asidik çözeltilerdeki hidrojen çıkış reaksiyonları için önerilen Volkan Eğrisi (Quaino vd., 2014).

Yukarıdaki grafikte j_{00} değişim akım yoğunluğunu, E_{MH} ise hibrit oluşumu enerjisini göstermektedir. Grafiğe göre hidrojen çıkış reaksiyonu için en iyi metal katalizörler volkanın zirvesi yakınlarında yer almaktadır. Bu bağlamda Pt, Au, nikel (Ni), rodyum (Rh), renyum (Re) ve iridyum (Ir) gibi metallerin elektrokatalitik özelliklerinin yüksek olduğu söylenebilir.

Paladyum, platin ve rutenyum gibi soy metaller hidrojen oluşumu reaksiyonu açısından ideal katalizörler olarak kabul edilmektedir (Eftekhari, 2017). Hidrojen üretiminde kullanılacak elektrot materyalinin etkinliği, elektrodun aktif yüzey alanı genişletilerek arttırılabilmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar, yüksek akım yoğunluğuna sahip olan platinin bu proseste en iyi katalizör olduğunu göstermektedir. Platin, hidrojen oluşumu açısından düşük enerji girdisi sağlamakta ancak diğer yandan da nispeten yüksek maliyete sahip olması, onun büyük ölçeklerde kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle saf platin metali yerine, nanopartiküller olarak küçük miktarlarda platinin kullanılması, hidrojen çıkışı için yüzey alanını arttırmakta ve H^+ iyonlarıyla temas edebilen platin atomlarının yüzdesini arttırarak gerekli katalizör maliyetini düşürmektedir. Ayrıca iletken polimerler gibi gözenekli yüzeylerin nanopartiküllerle kaplanması, nanopartiküllerin homojen dağılmasını sağlamakta, bu da hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon

süreçleri için gerekli olan çoklu aktif bölgeleri arttırmaktadır (Balun Kayan vd., 2016).

Literatürde Pt kullanımını azaltmak için kullanılan etkin yollardan birisi, platini, karbon siyahı, karbon nanotüp ve grafen gibi farklı karbon materyalleri üzerine kaplamaktır. Bu yöntemin en önemli avantajı, daha düşük maliyetli katalizörle daha yüksek katalitik aktivite elde edilmesidir (Ghasemi vd., 2015).

Platin dışında pek çok metal de elektrokatalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin Kye vd. (2013) Pt-Au elektrokatalizörünün, platin nanopartiküllerine kıyasla daha yüksek alan aktivitesini sergilediğini göstermişlerdir. Eşsiz katalitik özelliği ve bol bulunması nedeniyle, platine en çok benzeyen paladyum da oldukça önemlidir (Ghasemi vd., 2015). Örneğin Huang vd. (2011) Pd nanopartiküllerinin, katot katalizör olarak platine kıyasla yaklaşık 50 kat daha fazla karbonla kaplandığını belirtmişlerdir.

Son dönemde, soy metallerin maliyetli olması ve az bulunmaları nedeniyle, bakır (Cu) içerikli geçiş metalleri üzerinde durulmaktadır. Bakır içerikli metaller üzerine yapılan çalışmalar, hidrojen çıkış reaksiyonunu güçlendirmek için elektokatalitik açıdan aktif bölgelerin sayısını arttırmayı amaçlamaktadır. Geçiş metallerin büyük çoğunluğunun yarı-iletken olması ve düşük elektriksel iletkenliğe sahip olması nedeniyle, elektriksel iletkenliklerinin arttırılması oldukça önemlidir ve bu amaçla iletken karbon materyallerle kaplanmaktadırlar (Eftekhari, 2017).

Bunların dışında diğer geçiş metalleri, alifatik alkolleri yükseltgemek için gerekli düşük potansiyeli sağladıklarından elektrokimyasal tayinlerde elektrot materyali olarak kullanılabilmektedirler. Nikel, kobalt (Co) ve bakır, oksi hidroksitlerinin oluşumundan dolayı elektrottaki yükseltgenme işlemlerini katalizlemektedirler (Biryol ve Uslu, 1997).

Ayrıca akım yoğunluğu yüzeyin gerçek katalitik aktivitesine ve pürüzlülüğüne bağlıdır, dolayısıyla katalitik elektrot yapımında yüzey, en yüksek akım yoğunluğunu sağlayabilmek için mümkün olduğunca pürüzlü olmalıdır. İyi bir katalizör aynı zamanda ekonomik olmalıdır (Biryol ve Uslu, 1997).

2.1.3 Katı elektrotlar

Genellikle katı elektrot olarak bakır, çelik, alüminyum (Al), Au, Pt, Pd ve indiyum kalay oksit (ITO) gibi metal ve metal alaşımı elektrotların yanı sıra karbon, karbon keçe, karbon pasta, grafit gibi karbon tabanlı elektrotların kullanımı tercih edilmektedir.

2.1.3.1 Karbon elektrotlar

Sir Humphrey Davy'nin alkali metallerin elektrokimyasal üretiminde grafit elektrotları kullanmasının ardından, karbon materyaller hem analitik, hem de endüstriyel elektrokimyada yaygın şekilde kullanılmaya başlanmışlardır. Karbon elektrotların en önemli avantajları, düşük maliyete, geniş potansiyel penceresine (potential window), nispeten durgun (inert) elektrokimyaya ve çeşitli redoks tepkimeleri için elektrokatalitik aktiviteye sahip olmalarıdır. Elektrokimyasal özellikler açısından, karbon elektrotlar soy metallerden daha üstündür. Enerji depolamada, adsorpsiyonda, katalizlerde ve tıpta yaygın şekilde kullanılan karbon elektrotlar arasında grafit, camsı karbon ve karbon siyahı bulunmaktadır ve bunlar "klasik" karbon materyaller olarak nitelendirilmektedirler (McCreery, 2008; Radovic, 2008).

Karbon elektrotlar hidrojen çıkış reaksiyonları açısından da önemli bir avantaja sahiptir. Çünkü yüzey oksidasyonunun kinetiği ve hidrojen çıkışı, karbon elektrotlarda, yaygın olarak kullanılan metal elektrotlara kıyasla daha yavaştır, bu durum da, elektrot olarak karbon elektrotların kullanımına büyük bir olanak sağlamaktadır (McCreery, 2008).

Camsı karbon elektrot (CKE)

Camsı metaller, üstün mekanik özelliklere, düşük üretim maliyetlerine ve iyi korozyon direncine sahiptir ve hem aşındırıcı ortamlardaki yüksek kararlılığı, hem de yarı-kararlı özelliklerinden kaynaklanan yüksek katalitik aktiviteleri nedeniyle potansiyel katalizörler olarak değerlendirilmektedirler. Son zamanlarda $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ ve $Fe_{40}Ni_{40}P_{20}$ camsı metallerinin hidrojen üretim reaksiyon katalizörleri olarak üstün etkinlik sergiledikleri bulunmuştur ve Fe-bazlı nano materyallerin de düşük maliyete ve korozyon önleyici özelliklere sahip oldukları

gösterilmiştir. Camsı metaller genel olarak eriyik-savurma süreciyle sentezlenmekte ve bu sentezleme yöntemiyle devasa ve tek tip camsı metal şeritleri elde edilmektedir (Zhang vd., 2017).

Karbon-bazlı materyaller elektrokimyada yaygın şekilde kullanılmaktadır ve camsı karbon da en yaygın kullanılan elektrot materyalidir (Hadiyan vd., 2015). Camsı karbonun en yaygın kullanılan elektrot materyali olmasının sebebi, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması, gaz ve sıvı geçirgenliğinin düşük olması, düşük maliyetli olması, yüksek kimyasal kararlılığa ve küçük gözeneklere sahip olmasıdır (Dekanski vd., 2001; Terzic vd., 2007).

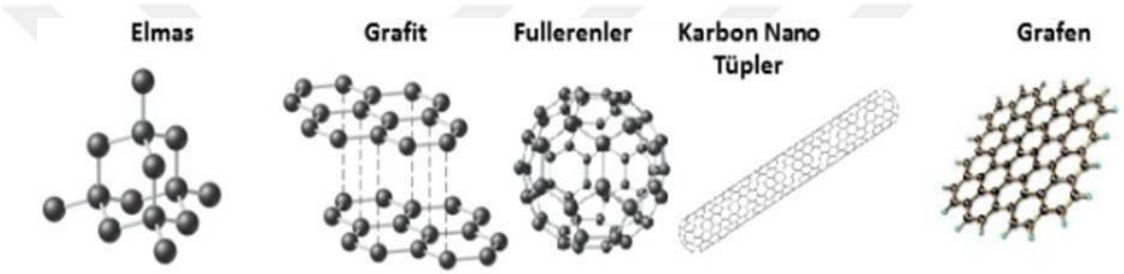
2.1.4 Modifiye elektrotlar

Voltametrik çalışmalarda kullanılan elektrotların sınırlı olmasından dolayı, kullanılan elektrotların kimyasal veya elektrokimyasal özellikleri değiştirilerek çalışma şartlarının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu doğrultuda elektrot yüzeyinin kaplanıp farklı niteliklere sahip yeni bir elektrot elde etme işlemine modifikasyon, modifikasyon sonucunda elde edilen elektroda ise modifiye elektrot denilmektedir. Modifiye edilmemiş katı elektrotların yüzeyleri kararsız olduğundan ve zamanla değişikliğe uğrama gibi dezavantajları olduğundan, modifikasyon ile elektroda yeni ve istenilen özellikler kazandırılmakta, yüzey ile temas kesilmekte ve modifiye elektrot iyi bir seçicilik sağlamaktadır. Camsı karbon elektrot yüzeyinde meydana gelmesi istenen reaksiyon, bir süre sonra yüzeyde gerçekleşen oksitlenme ve kirlenmeler nedeniyle engellenebilir veya daha farklı mekanizmaya göre gerçekleşebilir. Bunu önlemek amacıyla katı elektrotların yüzeyleri modifiye edilmektedir. Modifikasyon sonucunda elde edilen elektrodun iyi bir elektrokatalitik özelliğe sahip olması bu modifikasyonun en önemli amacıdır (Duran, 2009; Mengü, 2017).

Bu nedenle, modifiye edilmiş elektrotların hidrojen çıkış reaksiyonlarında kullanılmalarının sebebi, bu elektrotların modifiye edilmemiş elektrotlara kıyasla daha yüksek katalitik aktiviteye, kararlılığa ve indirgenme akım yoğunluklarına sahip olmalarıdır (El-Deeb vd., 2017; Salimi vd., 2008).

2.1.5 Grafen

Soy metallerin kullanımını azaltmanın bir yolu, bu metallere nano-ölçekte grafen, karbon nanotüp ve karbon siyahı gibi karbon bazlı substratlar yüklemektir. Bu substratlar arasında grafen önemli bir yere sahiptir. Grafen, karbon atomlarının bal peteği şeklinde sp^2 hibritleşmesiyle oluşan tek katmanlı ve iki boyutlu bir yapıdır, büyük yüzey alanına ve muazzam mekanik güce sahiptir (Nagpal ve Kakkar, 2018). Bu özelliğiyle grafen, grafitin yani bir kurşun kalem ucunun tek atom kalınlığına indirgenmiş biçimidir ve eğer bir kitabın tamamını grafit olarak düşünecek olursak; grafen, o kitabın tek bir sayfasına verilen isimdir (URL-2). Şekil 2.3'te grafen ve karbonun diğer allotropları gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Karbon elementinin allotropları.

Grafen yapısında tüm komşu karbon atomları arasındaki mesafe 0,142 nm'dir. Bu değer C-C tek bağından (0,154 nm) kısa, C=C çift (0,133nm) bağından uzundur. Bu nedenle grafen, yapısında tüm karbon formlarını içermektedir (Er, 2013). Grafende yer alan üç sp^2 hibrit orbitali aralarında 120° açı bulunan bir düzlem oluşturmaktadır.

Grafen atomik açıdan muazzam derecede ince olduğu (evrendeki en ince materyaldir), yüksek elektriksel iletkenliğe ve geniş yüzey alanına (teorik olarak yüzey alanı 2630 m^2g^{-1}'dir) sahip olduğu ve iki-boyutlu yapısından dolayı eşsiz elektronik, termal, optik, mekanik ve fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu için ön plana çıkmaktadır:

- 1 gramı 2630 m^2 kadar geniş bir yüzey alanına sahip olan grafen, kimyasal ve termal olarak çok kararlı bir malzeme olup, bilinen en iletken materyaldir.
- Isıyı elmastan bile daha iyi iletmekte olup, oda sıcaklığındaki ısıl iletkenliği 5000 W/mK'dır (Galavdin, 2011).

- Grafen içinde elektronlar fotonlar gibi davranabilmektedir yani, saniyede 800 km gibi bir hızla hareket etmektedirler (Çiftçi vd., 2016).
- Elektriksel iletkenliği 200000 cm^2/Vs'dir (Geim ve Novoselov, 2007).
- Bakırdan 1.000.000 kat daha iletkendir (Moser vd., 2007).
- Esnektir ve ilk elastik 2D kristaldir; kolayca esneyebilerek farklı formlardaki malzemelerin yüzeylerine rahatlıkla kaplanabilmektedir (Lee vd., 2008).
- Şeffaftır (~% 98) (Nair vd., 2008).
- Amerikan Kimya Topluluğu tarafından yapılan araştırmaya göre, bir ons (23,8 gram) grafen, tam 28 futbol sahasını kaplayacak kadar ince bir maddedir yani bilinen en ince (~0,345 nm) ve şimdiye dek keşfedilen en güçlü materyaldir (Geim ve Novoselov, 2007).
- Çelikten 200 kat daha güçlüdür (~1,100TPa/125 Gpa) (Lee vd., 2008).
- Elmastan daha serttir (Geim ve Novoselov, 2007).

Grafenin bu özellikleri, yüzeyine aktif materyallerin dağılımını ve elektrokatalizörün yumuşaklığını artırmaktadır (Balun Kayan vd., 2018b; Ghasemi vd., 2015).

Grafen elektronikten uçak sanayisine, robot yapımından güneş hücrelerine, biyokimyadan tıp bilimine, bataryalardan savunma sanayisine, bilişim teknolojilerden hidrojen depolamaya kadar geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Ayrıca grafenin, şarjlı pille çalışan cihazların yanı sıra, rüzgarsız veya güneşsiz günler için büyük miktarda enerji depolama yöntemleri sağlayan yenilenebilir enerji endüstrisi için de çok faydalı olacağı düşünülmektedir (Çiftçi vd., 2016; Lu vd., 2013). Şekil 2.4'te grafenin hidrojen depolama sistemlerindeki kullanımı gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Hidrojen depolama sistemlerinde grafenin kullanımı (Zhu ve Li, 2014).

Benzer şekilde, önemli ölçüde oksijen atomu içeren grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit de son dönemde oldukça fazla çalışmaya konu olmaktadır (Balun Kayan vd., 2018b). Şekil 2.5'te grafenin grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen okside (rGO) dönüştürülmesi gösterilmektedir:



Şekil 2.5. Grafenin grafen oksit ve indirgenmiş grafen okside dönüştürülmesi (Priyadarsini vd., 2018).

2.1.6 Kompozit materyaller

Bir kompozit materyal, iki veya daha fazla materyalin bileşimi olarak tanımlanabilir ve bu bileşim sonucunda ortaya çıkan kompozit materyal, tek başına kullanılan bileşenlere göre daha iyi, daha üstün özelliklere sahiptir. Metal alaşımların aksine, kompozit materyallerde, her materyal kendi kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerini korumaktadır. Kompozit materyaller takviye ve matriks olmak üzere iki ana yapıdan oluşmaktadırlar. Takviye materyaller genellikle fiberdirler ve cam, karbon, aramid, bor, seramik veya metal olabilirler. Matriks materyal olarak ise polimer, metal veya seramikler kullanılabilirler. Polimerler düşük sertliğe ve dayanıklılığa sahipken, metaller orta derecede sertliğe ve dayanıklılığa ancak yüksek esnekliğe sahiptirler, seramikler ise yüksek sertliğe ve dayanıklılığa sahiptirler, ancak kırılgandırlar. Takviye materyalleri genellikle matrikse kıyasla daha sert, daha güçlü ve daha dayanıklıdırlar (Campbell, 2010).

Bu özelliklerinden dolayı, kompozit materyaller otomotiv, uzay, deniz araçları, inşaat, elektrik gibi birçok endüstri alanında yaygın biçimde kullanılmaktadır (Bingöl ve Çavdar, 2016).

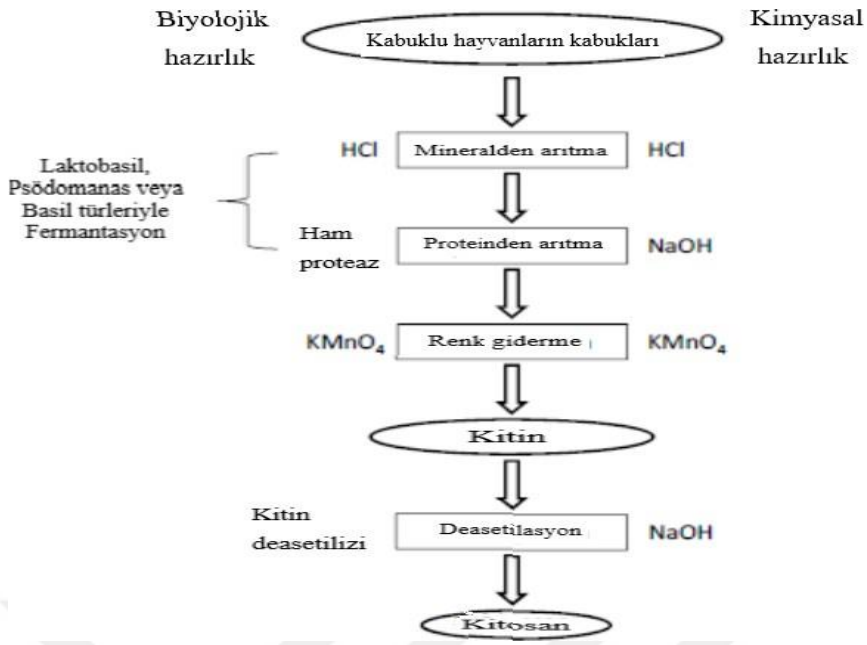
Son yıllarda matriks materyal olarak polimerlerin kullanımı, düşük üretim maliyetleri, kolay şekil almaları ve amaca uygun üretilebilmeleri nedeniyle artış göstermiştir. Hatta kompozitlerin yaklaşık % 90'ı polimer esaslı matrikslerden üretildiklerinden, kompozit materyallere "takviye edilmiş polimerler" de denmektedir (Zor, 2018). Diğer yandan son yıllarda, kitosan, kitin ve selüloz gibi biyopolimerler de kompozit materyallerde ham madde olarak kullanılmaya başlanmıştır (Govindasamay vd., 2015; Tran vd., 2013; Yang vd., 2018).

2.1.7 Kitosan

Doğal ve sürdürülebilir kaynaklardan elde edilen biyopolimerler, canlı organizmalar tarafından üretilen polimerlerdir ve pek çok molekülden oluşmaktadırlar (Pokhrel vd., 2015). Doğal polimerlerin en önemlilerinden birisi, son yıllarda oldukça fazla çalışmaya konu olan kitosandır (Chi). İlk kez 1859 yılında Rouget tarafından doğal fiber kitinin kimyasal ve termal işlemden geçirilmesi esnasında keşfedilmiştir (Novak vd., 2003) ve -kitin ile birlikte- dünyada selülozdan sonra en çok bulunan biyopolimerdir.

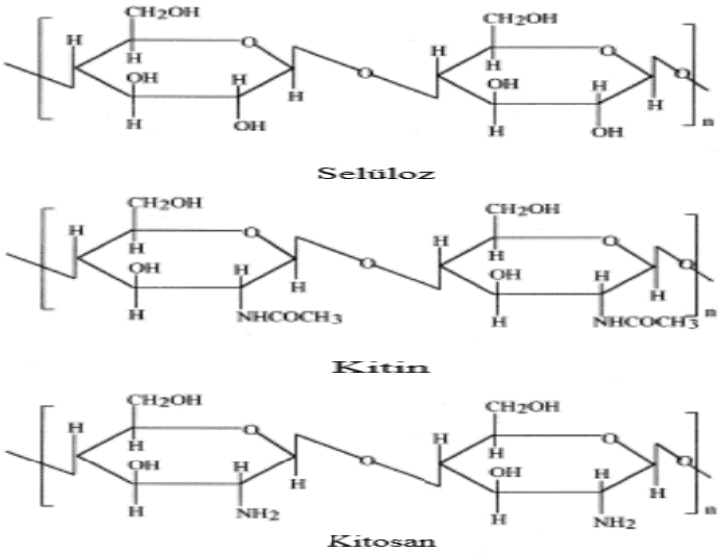
Kitosan, kitinin deasetilasyonu ile elde edilen bir polisakkarittir (Fang, 2010). Kitin, esas olarak poli-[β-(1,4)-2-asetamid-2-deoksi-β-D-glukopiranoz] yapısında iken kitosan poli-[β-(1,4)-2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranoz] yapısındadır (Dutta vd., 2004).

Kitosanın hammaddesi olan kitinin ana kaynakları ise yengeç ve karides gibi kabuklu deniz hayvanlarıdır. Elde edilen kitinin kitosana dönüştürülmesi ise, enzimatik ya da kimyasal deasetilasyon aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Kimyasal deasetilasyon, kitle üretimi açısından daha ucuz ve uygun olduğu için daha yaygındır (Cheung vd., 2015). Şekil 2.6, hammaddelerden kitosan elde edilmesi sürecini göstermektedir.



Şekil 2.6. Hammaddelerden kitosan elde edilme süreci (Cheung vd., 2015).

Kitosanın kitine göre ilgi çekici materyal olmasının sebebi, ticari olarak elde edilebilirliği ve birçok formda kullanılabilir olmasıdır. Kitini çözmek için lityum klorür ve dimetilasetamid gibi toksik özellikte olabilen çözgenler kullanılmasına karşın kitosan seyreltik organik asitler içinde kolayca çözünebilmektedir. Azot içeriği selüloza göre yüksek olan kitosan, özellikle metal bağlayıcı olarak büyük avantaj sağlamaktadır (Taştan ve Baysal, 2013). Şekil 2.7, selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapılarını göstermektedir.



Şekil 2.7. Selüloz, kitin ve kitosanın kimyasal yapıları (Ravi Kumar, 2000).

Kitosan ile selüloz arasındaki tek fark ise, C-2 pozisyonunda selülozda bulunan hidroksil (-OH) grubu yerine kitosanda amin ($-NH_2$) grubunun yer almasıdır. Selülozun aksine, kitosan pozitif yüke sahiptir ve bu durum kitosana negatif yüklü yağlar, lipitler, kolesterol, metal iyonları, protein ve makro moleküllerle kimyasal olarak bağlanma özelliği katmaktadır. Bundan dolayı da kitosan ve kitosan türevleri ticari olarak gittikçe önem kazanan polimerler haline gelmektedirler (Tokatlı ve Demirdöven, 2015).

Kitosan ayrıca yüksek katyonik yük yoğunluğu nedeniyle, güçlü elektrostatik etkileşimlere girebilmekte ve yüksek deasetilasyon derecesine erişebilmektedir. Üretim yöntemine ve kullanılan türlere bağlı olarak deasetilasyon derecesi % 56 ile % 99 arasında değişebilmektedir, ancak kitosanın iyi bir şekilde çözünebilmesi için deasetilasyon derecesi en az % 85 olmalıdır. Diğer yandan, yüksek deasetilasyon derecesine (% 97,5) sahip kitosanların, yüksek pozitif yük yoğunluğuna yol açabildiği gözlemlenmiştir (Islam vd., 2017).

Kitosanın çözünürlüğü asetilasyon derecesinin yanı sıra, pH'a, protonasyon için kullanılan asidin doğasına, asetil grupların ana zincir boyunca dağılımına, molekül ağırlığına, iyonik yoğunluğa, çözelti koşullarına ve polisakkaritin kurumasına bağlıdır. Kitosan asidik çözeltilerde kolaylıkla çözünebildiği için, çözeltiler, jeller, filmler ve lifler gibi farklı alanlarda yaygın şekilde kullanılmaktadır (Balau vd., 2004; Rinaudo, 2006), ancak yüksek pH'lı ortamlarda ve suda çözünememesi kullanım alanını kısıtlamaktadır (Akakuru vd., 2018; Kahya, 2018).

Kısacası kitosan, mükemmel film oluşturma yeteneğine, yüksek mekanik dayanıklılığa, biyo-uyumluluğa, biyo-çözünürlüğe, antibakteriyel özelliğe ve metal bağlama kapasitesine sahip olması, ucuz olması ve kimyasal modifikasyonlara yatkın olması gibi nedenlerle hem bilimsel açıdan hem de gündelik açıdan oldukça ilgi çekmektedir (Balun Kayan vd., 2017). Kitosan örneğin su arıtmasında, yaraların iyileşmeleri için kullanılan materyallerde, farmasötik yardımcı maddelerde veya ilaç taşıyıcılarda, saç bakımında, gıda endüstrisinde, obezite tedavisinde ve yapay doku mühendisliğinde kullanılmaktadır (Cheung vd., 2015; Pokhrel vd., 2015).

2.1.8 Nanoyapılı materyaller

Nanoyapılara doğada sıkça rastlanmaktadır. Evrenin her yerine dağılmış durumda olan ve gezegenlerin oluşum sürecinin temel yapı taşları oldukları düşünülen nanoparçacıklar, daha büyük parçacıklarla karşılaştırıldığında, özgül yüzey alanı, manyetik, optik, elektriksel, termal, mekanik ve kimyasal özellikleri bakımından daha üstün özelliklere sahiptirler. Nanoparçacıklar ve nanoyapılı malzemeler, elde edildikleri materyallere göre dört gruba ayrılmaktadır (Jeevanandam vd., 2018): 1) karbon-bazlı nanomateryaller (bunlar arasında fullerenler, karbon nanotüpler, karbon nanofiberler, karbon siyahı ve grafen yer almaktadır); 2) inorganik-bazlı nanomateryaller (bu nanomateryaller, metal ve metal-oksit nanoparçacıkları ve nanoyapılı materyalleri kapsamaktadır); 3) organik-bazlı nanomateryaller (çoğunlukla organik maddeden elde edilen nanomateryaller bu gruba dâhildir); 4) kompozit-bazlı nanomateryaller (bu kompozitler karbon-bazlı, metal-bazlı ya da organik-bazlı nanomateryallerle metal, seramik veya polimer türündeki herhangi bir materyalle kombinasyonundan oluşabilir).

Ayrıca, Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi, nanoyapıların boyutlandırılmasına göre, nanoparçacıklar (3 boyutta nanoölçekte), nanoteller/tüpler (2 boyutta nanoölçekte) ve nanokatmanlar (tek boyutta nanoölçekte) ya da nanoporlu (nanogözenekli) olarak sınıflandırılabilmekte ve bu materyaller elektronik, kozmetik, tekstil, sağlık, tarım, savunma, enerji ve gıda endüstrisi gibi farklı alanlarda kullanılmaktadırlar (Kulisch vd., 2009; Baranwal vd., 2018).

Çizelge 2.2. Nanoyapılı materyallerin sınıflandırılması (Suryanarayana ve Koch, 2000).

Boyutluluk	Tanımlama	Tipik Sentez Yöntemleri
Tek-boyutlu (1D)	Katmanlı (Yapraksı)	Buhar Biriktirme
İki-boyutlu (2D)	İpliksi	Elektrokaplama Kimyasal Buhar Biriktirme Gaz Yoğunlaşımı
Üç-boyutlu (3D)	Kristalit (Eş eksenli)	Mekanik Alaşımlama/Öğütme

Nanoyapılı materyaller, nanoölçekli ya da kısmen nanoölçekli mikroyapılardan oluşan katı materyaller olarak tanımlanabilirler. Nanoyapılı materyallerin kökeni yüzyıllar öncesine dayanmasına karşın, son dönemde bazı nanoyapılı materyallerin

özgün optik, mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte bu konuda yapılan çalışmalar büyük artış göstermiştir. Nanoyapılı materyallerin öne çıkan özellikleri arasında, geleneksel tane boyutlu materyallere kıyasla daha az elastik modüle sahip olması, daha sert ve sağlam olması, ara-yüzeyinin yüksek yoğunluğa sahip olması, düşük salt sıcaklıkta esnek olması -muhtemelen süperplastik davranışı- sayılabilir (Hahn, 2004; Koch, 1999). Bunun yanı sıra, gözenek büyüklüğü, 100 nm'den daha düşük olan nanoyapılı materyaller; nanoparçacıkların uygun elementlerle kontrollü şekilde katkılanabilmeleri ve böylelikle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kolayca değiştirilebilmeleri, tabaka kalınlığı veya biçimi, yüzey/hacim alanının yüksek olması gibi özellikleri nedeniyle pek çok çalışmaya konu olmaktadır (Akgül ve Akgül, 2019; Khalaf vd., 2012).

Nanoyapılı materyaller hidrojen depolama materyalleri olarak da kullanılmaktadır. Mikroyapılar nanoölçeğe düşürülebildiğinde, absorpsiyon/desorpsiyon kinetiği hızlandırılabilmektedir. Nanoölçekli yapıların diğer bir avantajı, alaşım tozunun, tekrarlı bir şekilde hidrojen yüklendiğinde ve boşaltıldığında deforme olmamasıdır (Koch, 1999).

Nanoyapılı materyallerin sentezlenebilmesi, söz konusu materyallerin son derece geniş bir kullanım alanına sahip olmasına olanak tanımaktadır. Nanomateryaller günümüzde tıp, biyomedikal, ilaç taşıyıcı sistemleri, tanı ve teşhis sistemleri, su arıtma sistemleri, balıkçılık ve tarım, elektrik trafoları, elektronik endüstrisi, otomotiv, tekstil, kozmetik, spor, gıda güvenliği, enerji dönüşümü ve havacılık gibi pek çok farklı alanda kullanılmaktadırlar (Ashraf vd., 2011; Chadha, 2013; Contreras vd., 2017; Hasham, 2018; Nielsen, 2008; Nikalje, 2015).

2.2 Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler

2.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV)

İletken bir madde içeren bir çözeltiye, çalışma elektrodu daldırıldığında ve bu elektroda zamanla doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulandığında, potansiyel taraması E_1 başlangıç potansiyelinden E_2 potansiyeline kadar gerçekleştirilip tekrar aynı hızda, doğrusal olarak azalacak şekilde ters yönde başlangıç potansiyeline döndürülmesine, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği denilmektedir. Dönüşümlü

voltametri tekniğinde ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları istenildiğinde farklı kullanılabildiği gibi aynı da kullanılabilmektedir ve bir veya birden fazla döngü uygulanabilmektedir (Tekin, 2008).

Dönüşümlü voltametride hücreden bir miktar akım geçirilmekte ve elektroda uygulanan potansiyel kontrol edilmektedir. Potansiyelin zamanla doğrusal olarak değiştirildiği bu teknikte uygulanan elektrokimyasal potansiyelin zaman ile değişimine tarama hızı denmektedir. İleri taramada bir indirgenme gerçekleşmişse ters taramada yükseltgenme meydana gelerek elektron transfer reaksiyonunun ürününü yeniden meydana getirecektir. Bu da özellikle reaksiyonun tersinirliği hakkında bilgiler sunan dönüşümlü voltametri tekniğinin bir diğer avantajıdır (Çekirdek, 2005; Göver, 2011).

Klasik elektrokimyasal yöntemler arasında dönüşümlü voltametri tekniği, deneysel şartların hem ucuz oluşu hem de her yerde gerçekleştirilebilir olması nedeniyle oldukça yaygın kullanıma sahiptir. Siklik voltametri ve elektrokimyasal spektroskopi olarak da adlandırılan dönüşümlü voltametri; yüzey modifikasyonu, kompleks yapıların belirlenmesi, difüzyon katsayısı, akım yoğunluğu, transfer edilen elektron sayısı gibi çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması, elektrot reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi ve tayini, yüzeyde adsorpsiyon olup olmadığının belirlenmesinde kullanılan ve elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında niteleyici ve kantitatif bilgi veren elektroanalitik bir yöntemdir. Ayrıca elektron transfer reaksiyonunun tersinir olup olmadığının ve reaksiyon mekanizmasının tayininde de kullanılmaktadır. Art arda yapılan taramalar sonucunda elektrot yüzeyinde çok katmanlı iletken polimerler de bu teknikle sentezlenebilmektedir (Öztekin, 2008).

2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri

Kinetik hidrojen çıkış reaksiyonları genellikle değişim akım yoğunluğuyla (i_o) değerlendirilmektedir ve 1905 yılında İsviçreli kimyager Julius Tafel tarafından geliştirilen Tafel ekstrapolasyon yönteminin, değişim akım yoğunluğunun belirlenmesinde kullanılan en önemli analitik araçlardan olduğu kabul edilmektedir. Bu yöntem Tafel eşitliği ile ifade edilmektedir ve Tafel eşitliği aslında, bir elektrot üzerindeki elektrik akımının, elektrot potansiyeline nasıl bağlı olduğunu gösteren Butler-Volmer eşitliğinin özel bir versiyonudur. Butler-Volmer eşitliği şu şekildedir:

$$I = Ai_0 \{exp[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_{eq})] - exp[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_{eq})]\} \quad (2.4)$$

Burada i_0 akım yoğunluğunu, E elektrot potansiyelini, E_{eq} dengepotansiyelini, A elektrodun aktif yüzey alanını, T mutlak sıcaklığı, n elektrot reaksiyonundaki transfer edilen elektronların sayısını, F Faraday sabitini, R evrensel gaz sabitini ve α simetri faktörünü ya da transfer katsayısını göstermektedir. Bu eşitlik anodik ve katodik olmak üzere iki bölgeyi tarif etmekte ve yüksek aşırı gerilimlerde Butler- Volmer eşitliği, Tafel eşitliğine sadeleştirilmektedir:

$E - E_{eq} = a - b\log(i_c)$ katodik bir reaksiyon için,

$E - E_{eq} = a - b\log(i_a)$ anodik bir reaksiyon için, Tafel

eşitliği şu şekilde de gösterilebilmektedir:

$$\eta = a + b\log|i| \quad (2.5)$$

$$a = -[RT/(1-\alpha)nF]\ln i_0 \quad (2.6)$$

$$b = [RT/(1-\alpha)nF] \quad (2.7)$$

Bu denklemde η aşırı gerilimi, a Tafel sabitini ve b Tafel eğimini göstermektedir. Burada $b = 2{,}303RT/\alpha nF$ aşırı gerilim ile akım arasındaki ilişkiyi göstermektedir

(Gabe, 2005). Eşitlikten görüldüğü gibi, elektrokimyasal reaksiyon oranı, aşırı gerilim ile ilişkilendirmekte veya diğer bir ifadeyle akım ile aşırı gerilim arasındaki logaritmik ilişki tanımlamaktadır (Seri ve Siree, 2017). Tafel eşitliğinde genellikle η = 1 olduğu için, simetri faktörü ya da transfer katsayısı 0 ile 1 arasında değişse de, normalde α = 0,5 olarak kabul edilmektedir. Bu da, Tafel eğrisinin η = 1 olduğunda
120 mV'a, η = 2 olduğunda ise 60 mV'a yakın olması gerektiği anlamına gelmektedir.

Suyun elektrolizi ile hidrojen oluşumu (çıkışı) reaksiyonunun genel olarak iki basamakta gerçekleştiği kabul edilmektedir ve Tafel mekanizması da bu basamaklardan birisidir (Fletcher, 2009). İlk basamakta, su molekülleri bir elektron

alarak indirgenmekte ve adsorbe edilmiş hidrojen atomunu *(H_{ads})* oluşturmaktadır, bu süreç Volmer Basamağı olarak adlandırılmaktadır:

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{ads} + H_2O \tag{2.8}$$

Bu basamağın ardından ya Heyrovsky reaksiyonu veya Tafel reaksiyonu gerçekleşmektedir. Tafel eğimi yaklaşık 40 mV/decade olduğunda, elektron transferiyle birlikte eşzamanlı olarak gerçekleşen hidrojen desorpsiyonuyla Heyrovsky reaksiyonu gerçekleşmekte,

$$H_{ads} + H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2 + H_2O \tag{2.9}$$

veya Tafel eğimi yaklaşık 30 mV/decade olarak, adsorbe edilmiş iki hidrojen atomunun elektron transferi olmadan yeniden birleşimi (rekombinasyon) basamağı gerçekleşmektedir (Tafel reaksiyonu)

$$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2 \tag{2.10}$$

İkinci basamağa bağlı olarak, hidrojen çıkış reaksiyonu mekanizması ya Volmer-Heyrovsky ya da Volmer-Tafel olmaktadır (Cao vd., 2014; Smiljanic vd., 2014).

Burada hız belirleyici basamağın hangisi olacağı önem kazanmaktadır. Hız belirleyici basamak olarak hangi mekanizmanın seçileceğine, yukarıda bahsedildiği gibi Tafel eğimi (b) ya da kararlı-hal (steady-state) kaplamaları (θ_H) üzerinden karar verilmektedir. Buna göre genellikle, Volmer basamağı hız belirleyici basamak olduğunda (Tafel eğimi 120mV/decade), θ_H değeri küçük ya da çok küçük olma eğilimindedir. Heyrovsky ya da Tafel basamakları hız belirleyici basamaklar olduğunda ise, θ_H değeri fark edilebilir bir miktara ulaşabilmektedir (Conway ve Tilak, 2002).

Pratikte Tafel eğiminin düşük olması tercih edilmektedir, çünkü aşırı gerilimi artırmasıyla birlikte, hidrojen çıkış oranının daha hızlı artmasına yardımcı olmaktadır (Cao vd., 2014). Diğer bir ifadeyle, Tafel eğimi ne kadar düşükse, ilgili proses o kadar hızlı gerçekleşmektedir. Aynı zamanda Tafel eğiminin düşüklüğü metalin aktifliğini göstermektedir, dolayısıyla daha az enerji kullanıldığı anlamına gelmektedir.

2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal impedans spektroskopi (EIS) elektrot kinetiğini anlayabilmek için kullanılan güçlü bir yöntemdir. Sağlam bir teorik geçmişe ve yerleşik deneysel süreçlere sahip olduğu için, elektrolit direnci, yük aktarım direnci, çift katman kapasitansı ve faradik kapasitansı gibi önemli elektrokimyasal bilgilerin elde edilmesi açısından kolaylıkla uygulanabilmektedir (Sarac vd., 2007). Bu bakımdan, bir elektrokimyasal sistemin ara yüzeyiyle alakalı özelliklerini tanımlamak ve reaksiyon mekanizmasına açıklık kazandırmak üzere kullanılmaktadır (Balun Kayan ve Köleli, 2015).

Elektrokimyasal tepkimenin kinetikleri ile ilgili bilgi sağlamak üzere, bir elektrokimyasal hücreye uygulanan sinüzoidal potansiyel sinyaline frekansın fonksiyonu olarak karşılık veren bir alternatif akım yöntemi olan EIS, elektrokimyasal sistemler hakkında kinetik ve mekanik olarak doğru sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, ince tabakalı organik film özelliklerinin belirlenmesi, biyosensörler, bataryalar, korozyon çalışmaları, yarı iletken elektrotlar ve yarı iletken polimer yapılarının özelliklerinin incelenmesi gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır (Koçak, 2017; Tokgöz, 2008). Bununla birlikte, metal/çözelti arayüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların aydınlatılmasında oldukça sık kullanılan EIS ile metal yüzeyine uygulanan düşük genlikli alternatif akım ile yüzey yapısını çok değiştirmeden, metalin yüzeyinde meydana gelen direnç ve yapı hakkında da bilgi sahibi olunabilmektedir (Ateş vd., 2017). Ayrıca hidrojen çıkış reaksiyonlarının mekaniği ve kinetiği konusunda yapılan çalışmalarda da uzun zamandır kullanılmaktadır (Castro vd., 1997; Delgado vd., 2015; Lasia, 2002).

Deneyler sonucunda elde edilen veriler, önerilen eşdeğer devre modeline uyuyorsa EIS, reaksiyon mekanizmasını ve yüzey özelliklerini bulmada oldukça etkili olan bir yöntemdir. Film yoğunluğunu ve elektron transfer kinetiğini dönüşümlü voltametriye göre daha iyi değerlendirdiğinden dolayı, modifiye elektrotların yüzey özellikleri için dönüşümlü voltametri tekniğine göre daha etkili bir yöntemdir (İnce, 2008).

2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çok küçük ayrıntıların incelenebilmesi için geliştirilen Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy "SEM"), Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy "TEM") ile birlikte, elektron mikroskoplarının en yaygın kullanılan iki türünden biridir. İkinci Dünya Savaşı yıllarında geliştirilen ve ilk olarak 1965 yılında ticari üretimine başlanan SEM, ayrım gücünün yüksek olması, görüntü ile numune analizini birleştirebilme özelliğinde olması nedeniyle günümüzde araştırmalarda geniş ölçüde kullanılan bir aygıt haline gelmiştir (Erdin, 1986; Egerton, 2005).

Biyolojik botanik, hücre biyolojisi, adli tıp, anatomi, mikrobiyoloji, biyokimya, fizyoloji, toksikoloji, patoloji gibi farklı alanlarda kullanılan SEM, ışık mikroskobundan 300 defa daha odak derinliğine ve 20 ile 100.000 arasında net görme oranına sahiptir. Yüzey topografisi, kimyasal bileşim ve elektriksel özellikler hakkında daha fazla bilgi sunan SEM'lerde efektif çözünürlük 1 nm civarındadır (Kaech, 2013; Terim Kapakin, 2006).

Taramalı Elektron Mikroskobunun temel çalışma ilkesi, numune yüzeyinden yansıyan elektronların bir toplayıcıda birikmesi ve bu biriken elektronların bir takım yansıtıcı aletler yardımı ile görüntü haline getirilmesidir. Burada en büyük sorun alınan organik veya inorganik materyal üzerinde elektronların birikerek görüntü kayıplarına neden olması ya da elektron geçirgen örnekten yansımanın yeterince olmamasıdır, ancak bu durum numune hazırlanma esnasında kullanılan kaplama malzemeleri ile engellenmektedir. Kaplayıcı ajan olarak ise altın, paladyum, gümüş, karbon ve alüminyum kullanılmaktadır (Büken vd., 2001).

2.2.5 Enerji dağılım spektroskopisi (EDS)

X-ışınları, dalga boyunu ölçmek amacıyla bir kırınım kristaliyle donatılan kristal spektrometre kullanılarak tespit edilebilir, ya da bu ışınları farklı enerji seviyelerine ayırabilen bir enerji dağılım spektrometresiyle tespit edilebilir. İlk yöntem dalga boyu dağılım spektroskopisi (wavelength-dispersive spectroscopy "WDS"), ikinci yöntem ise enerji dağılım spektroskopisi (energy-dispersive spectroscopy "EDS") ya da enerji dağılım X-ışını (energy dispersive X-ray "EDX") olarak adlandırılmaktadır.

Teknolojik ilerlemeler sayesinde sistem maliyetlerinin düşmesi nedeniyle, EDS'ler son yıllarda malzeme biliminden nanoteknolojiye, fizik, kimya ve biyolojiden mikroelektroniğe kadar pek çok alanda sıklıkla tercih edilmektedir (Piburn ve Barron, 2012; Taylor, 2015).

Enerji dağılım spektroskopisi, belli bir numunede hangi elementlerin dolayısıyla kimyasal bileşenlerin bulunduğunu tespit etmek için kullanılan güçlü ve kolay tekniktir. Temel olarak, bir numuneye, elektron mikroskobunda yüksek enerjili elektronlar yollayarak her bir elementin ürettiği X-ışınlarının karakteristikleri tespit edilmektedir (Scimeca vd., 2018). X-ışınları haritalaması olarak bilinen bu yöntemde, numunenin büyütülmüş görüntüsünün üstüne kaplanarak numunenin elementel bileşimi hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Numunede bulunan her bir elementin yaydığı X-ışınlarının miktarı ile o elementin derişimi arasında doğrudan bir ilişki söz konusudur, dolayısıyla X-ışınları ölçümlerini nihai bir X-ışını spektrumuna aktarmak ve numunedeki farklı kimyasalların derişimini hesaplamak mümkündür (Taylor, 2015).

2.3 Önceki Çalışmalar

Küresel olarak artmakta olan enerji sorunu nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının daha da önem kazandığı günümüzde, hidrojen önemli bir enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Hidrojen üretimi için en çözüm odaklı yöntem, suyun elektrolizi yöntemidir. Bu yöntemde elektroliz verimini arttırmak önemli olup; düşük maliyetli, yüksek etkinliğe sahip, kararlı elektrokatalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar oldukça yoğun bir şekilde yapılmaktadır. Bu nedenle hidrojen oluşumu reaksiyonunda, farklı elektrot yüzeylerinde hazırlanan kompozit materyallerin elektrokatalizör olarak kullanıldığı çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır.

Örneğin, Grigoriev vd. (2008) proton değişimli membran (proton exchange membrane "PEM") kullandıkları elektrokimyasal hücrede, karbon destekli Pt ve Pd nanoparçacıklarını sentezlemiş, daha sonra elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Vulcan XC-72 karbon taşıyıcısı yüzeyine adsorbe edilmiş tuzların kimyasal olarak indirgenmesiyle elektroaktif metalik nanoparçacıklar elde etmişler ve florlanmış polimerlerden oluşan alkol çözeltisi kullanarak, elektrotların yüzeyi

karbon-destekli nanoparçacıklarla kaplamışlardır. Elde edilen sonuçlar, PEM su elektrolizörlerinde hidrojen oluşumu reaksiyonu açısından değerlendirildiğinde, paladyumun platine kıyasla daha avantajlı bir elektrokatalizör olabileceğini göstermiştir.

Camsı karbon elektrot yüzeyine kaplanan titanil fitalosiyaninin, hidrojen çıkışı reaksiyonundaki elektrokatalitik aktivitesini dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleriyle inceleyen Koca (2009), özellikle camsı karbon üzerine elektokaplama yapılan kateholato oktakis titanyum ve oktakis titanyumun daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca elektrokatalitik aktivitenin, çözeltinin pH'ı ile birlikte düzensiz bir şekilde değiştiği ve karışımlar Nafyon polimerik matriksine ilave edildiğinde, karışımların katalitik aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Nafyon polimerik matriksine ilave edilen oktakis titanyum, hidrojen çıkışına ait kaydedilen akım artarken, camsı karbon elektrot üzerinde hidrojen çıkış reaksiyonunun aşırı-gerilimi 0,32 V'a kadar azaltmıştır.

Chorbadzhiyska vd. (2014), 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde % 2'lik $PdCl_2$ ve % 2'lik $HAuCl_4$ içerecek şekilde hazırlanan çözeltileri 90/10, 70/30 ve 50/50 oranlarında karıştırarak farklı oranlarda Pd ve Au içeren ($Pd_{90}Au_{10}$, $Pd_{70}Au_{30}$ ve $Pd_{50}Au_{50}$) elektrotlar hazırlamışlar, Au içeriğinin arttırılmasıyla hidrojen oluşumu reaksiyonundaki elektrokatalitik aktivitenin arttığını gözlemlemişlerdir. En yüksek katalitik aktiviteye, $Pd_{50}Au_{50}$ kaplı elektrotta ulaşmışlar ve bu sonuçlar ışığında, Pd/Au karışımının hidrojen çıkışı reaksiyonu için umut verici elektrokatalizörler olduklarını ifade etmişlerdir.

Raoof, Hosseini ve Mosavi-Sani (2015), katyonik yüzey aktif madde olarak setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanarak Pt parçacıkları ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun hidrojen çıkışı reaksiyonlarındaki elektrokatalitik aktivitesini araştırmışlardır. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, SEM ve EDS gibi yöntemlerle, modifiye elektrodun özelliklerini incelemişler ve asidik çözeltide hidrojen çıkışı reaksiyonunda CTAB yüzey aktif maddesinin, Pt parçacıklarının elektrokatalitik aktivitesini arttırdığı sonucuna ulaşmışlardır.

Ghasemi vd. (2015) daldırmalı kaplama yöntemiyle Pd/grafen nanokompoziti hazırlamışlardır. Grafen yüzeyine ortalama 40-80 nm partikül büyüklüğünde dağılan

Pd nanopartiküllerinin grafene kıyasla daha yüksek katalitik aktivite gösterdiklerini belirtmişlerdir. Pd/grafen katalizörünün gelişmiş katalitik aktivitesi, kompozit elektriksel iletkenliği yükselten ve Pd nanopartiküllerinin dağılımı için yüksek yüzey alanı sağlayan grafen nanotabakaları ile ilişkilendirilmiştir.

Xu vd. (2015), hidrojen oluşumu reaksiyonu için etkin bir katalizör elde etmek amacıyla rGO ve Pt nanoküboidleri sentezlemişler ve Pt/rGO hibritlerinin platine kıyasla yüksek katalitik aktivite ve kararlılık sergiledikleri sonucuna ulaşmışlardır. Bu durumun sebebini, rGO'in mükemmel iletkenliği ve platinin rGO üzerindeki yüksek dağılabilirliğiyle ilişkilendirmişlerdir.

Balun Kayan vd. (2016) ise, hidrojen üretimi için düşük maliyetli, yüksek etkinliğe sahip ve kararlı bir elektrokatalizör elde edebilmek amacıyla kalem grafit elektrodu, polianilin (PAni)/Chi kompozit filmi ve platin nanoparçacıkları ile modifiye etmişlerdir. Volmer-Heyrovsky mekanizmasını takip ederek ilerleyen hidrojen oluşumu reaksiyonunun katalitik aktivitesinin, geliştirilen elektrodun gözenekli yapısı ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir. Oluşan H_{ad} atomlarının hidrojen çıkışı için yüksek akım yoğunluğu sağladığı sonucuna ulaşmışlardır. Dolayısıyla PAni/Chi/Pt nanoyapılı kompozit materyaliyle kaplanan kalem grafitin, uygun kinetik özellikleri ve uzun-süreli elektrokatalizden sonra da performansını koruması nedeniyle, hidrojen oluşumu reaksiyonları için umut verici bir elektrokatalizör olduğunu ifade etmişlerdir.

Suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde elektrokatalizör olarak kullanmak üzere, kalem grafiti, PAni/Chi ve PAni/Chi/Au iletken kompozit filmleri ile kaplayan Balun Kayan vd. (2017), hidrojen çıkış reaksiyonunda Volmer-Heyrovsky mekanizmasının hız belirleyici basamak olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca PAni'nin gözenekli yapısının, kitosanın polimer matriksine ilave edilmesine imkân tanıdığını ve bunun da, hidrojen çıkış reaksiyonu için elektron transfer oranını artıran daha kompakt polimerik filmler ortaya çıkardığı sonucuna ulaşmışlardır. PAni/Chi tabakası Au nanoparçacıkları ile kaplandığında elde edilen kompozit filmin ise daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini ve bu kompozit filmle modifiye edilen kalem grafit elektrotta daha yüksek akım yoğunluğuna, daha düşük Tafel eğimine ve daha düşük başlangıç aşırı-gerilimine ulaşıldığını gözlemlemişlerdir. Bu özelliklerin de,

modifiye kalem grafit elektrodunun hidrojen çıkış reaksiyonları açısından umut verici bir elektrokatalizör haline getirdiğini ifade etmişlerdir.

Hidrojen çıkış reaksiyonu için bir katalizör elde etmek amacıyla demir (Fe) ve Co gibi geçiş metalleri bazlı yeni bir camsı metal tasarlayan Zhang vd. (2017), bu camsı metalin $Fe_{40}Co_{40}P_{13}C_7$ nominal bileşimine sahip olduğunu ve geleneksel eriyik savurma yöntemiyle bir şeritte sentezlendiğini belirtmişlerdir. Elde edilen sonuçlar camsı metalin, tipik bir asit çözeltisinde yüksek elektrokatalitik aktiviteye ve uzun-dönem kararlılığa sahip mükemmel bir katalizör olduğunu göstermiştir.

Asidik bir çözeltide camsı karbon elektrot üzerine polinialin kaplayarak elde edilen modifiye elektrodun elektrokimyasal davranışını $[BU_4N][BF_4] - CH_3CN$ çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğiyle araştıran El-Deeb vd. (2017), söz konusu çözeltinin durağan bir elektriksel tabaka sergilediğini gözlemlemiş; $Et_3NHCl/[Bu_4N][CH_3CN]$ çözeltisindeki hidrojen çıkış reaksiyonunda ise, modifiye edilmiş elektrodun, modifiye edilmemiş elektroda kıyasla daha yüksek katalitik indirgeme akım yoğunluğu sergilediği sonucuna ulaşmışlardır.

Tian vd. (2018) ise hidrojen çıkış reaksiyonlarında, gözenekli karbon nanotabakalarla (CNs) kapsüllenmiş Pd/Ru alaşımlı nanoparçacıklar kullanmışlardır. Yaptıkları TEM ölçümleriyle, yaklaşık 1-5 nm boyutundaki Pd/Ru nanoparçacıklarının karbon nanotabakalar üzerinde düzgün bir şekilde dağıldığını gösterdiklerini gözlemlemişlerdir. Hazırlanan örnekler, hidrojen çıkış reaksiyonu açısından hem bazik, hem de asidik çözeltilerde mükemmel aktivite göstermişlerdir. Örneğin $Pd_{50}Ru_{50}$~~CNs~~ numunesi en iyi aktivite ve kararlılığı sergilemiştir (0,1 M KOH ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 10 mA.cm^{-2}'de sırasıyla 37,3 mV ve 45,1 mV aşırı- gerilim). Bu nedenle, elektrokataliz yöntemiyle hidrojen üretiminde gözenekli karbon materyallerin, iki-metalli alaşımlarla kaplanmasının umut verici olduğunu belirtmişlerdir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde öncelikle kullanılan kimyasal maddeler belirtilecek, ardından kullanılan malzemeler ve cihazlar açıklanacak, son olarak da kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilecektir.

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada paladyum klorür ($PdCl_2$), grafen oksit (%99 saflıkta, Sigma-Aldrich), kitosan (orta molekül ağırlıklı, deasetilasyon derecesi %75–85, Sigma-Aldrich), destek elektrolit olarak (Merck), hidroklorik asit (HCl) (Merck), asetik asit (CH_3COOH) (Merck), sülfürik asit (H_2SO_4) (Merck) kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan malzemeler

3.1.2.1 Elektrokimyasal hücreler

Standart cam hücre içinde çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrot kullanılarak, voltametrik çalışmalar, Tafel polarizasyon eğrileri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi olmak üzere tüm elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaların tümü elektrokimyasal hücre standında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Elektrokimyasal hücre standı.

3.1.2.2 Elektrotlar

Tez çalışmasında, çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrodu olmak üzere üç elektrot kullanılmıştır.

Çalışma elektrodu

İstenilen reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur. Yapılan tüm elektrokimyasal ölçümlerde 0,07065 cm^2 yüzey alanına sahip camsı karbon elektrot, çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

Karşı elektrot

Hücre direncinden kaynaklı hataları azaltmasını ve gönderilen elektrik sinyalinin çözelti içinden geçip çalışma elektroduna aktarılmasını sağlayan elektrottur. Deneysel çalışmalarda standart cam hücrede 0,5 cm çapında ve 7,5 cm uzunluğunda Pt tel karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Referans elektrot

Potansiyeli, yapılan deney boyunca sabit kalan, polarize olmayan bir elektrottur. İstenilen potansiyelin çalışma elektroduna uygulanmasını sağlamaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda referans elektrot olarak Ag/AgCl/Cl^- elektrot kullanılmıştır (BASİ marka MF-2052 model). Deneysel veriler, normal hidrojen elektroda (NHE) göre verilmiştir.

3.1.3 Kullanılan cihazlar

3.1.3.1 Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Gamry Instruments Reference 600 Potansiostat/Galvanostat/ZRA Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi; dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve kronoamperometri (CA) ölçümlerinde, Gamry Interface 1000 Potansiostat/Galvanostat/ZRA elektrokimyasal Çalışma Ünitesi ise Tafel polarizasyon eğrilerinin ölçümlerinde kullanılmıştır.

3.1.3.2 Taramalı elektron mikroskobu

Elektrot yüzeyinde sentezlenen kompozit yapıların yüzey özellikleri Quanta 650 Field Emission SEM cihazıyla, bu yapıların kimyasal kompozisyonları bu cihaza entegre edilmiş Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi (EDAX) aparatı ile incelenmiştir.

3.1.3.3 Ultrasonik temizleyici

Yapılan deneylerde çözeltileri karıştırıp homojen hale getirebilmek için VWR marka ultrasonik temizleyici kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Camsı karbon elektrodun hazırlanması

Camsı karbon elektrodun yüzeyini temizlemek için önce keçe üzerine bir damla alümina çözeltisinden (0,3µm) damlatılmış ve elektrot, keçe üzerinde 100 defa sonsuz işareti yaptırılarak mekanik olarak temizlenmiştir. Daha sonra ultrasonik banyoda 5 dk etil alkol içinde, 5 dk saf su içinde bekletilerek yıkandıktan sonra kendiliğinden kurumaya bırakılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2.2 Grafen oksit çözeltisinin hazırlanması

1 M asetik asit çözeltisinin pH'ı 4,5 olacak şekilde 1 M NaOH çözeltisiyle ayarlanarak 0,1 M asetat tamponu hazırlanmıştır. Elde edilen bu asetat tamponundan 4,75 mL alınarak üzerine 2mg/mL derişimli stok grafen oksit süspansiyon çözeltisinden 0,25 mL ilave edilmiş, 0,5 mg'lık GO çözeltisi elde edilmiştir. Ayrıca bundan farklı olarak, hidrojen oluşumuna GO miktarının etkisini incelemek amacıyla, asetat tamponundan 4,5 mL alınarak üzerine 2mg/mL derişimli stok grafen oksit süspansiyon çözeltisinden 0,5 mL ilave edilmiş, 1 mg'lık GO çözeltisi elde edilmiştir.

3.2.3 Grafen oksit/kitosan çözeltisinin hazırlanması

0,5 M HCl çözeltisinden 5 mL alınarak üzerine kitosan ilavesi olmadan ve farklı miktarlarda (2,5 mg ve 5 mg) kitosan ilavesi yapılarak kitosan çözeltileri

hazırlanmıştır. Elde edilen bu çözeltilere yukarıda belirtilen GO çözeltisinden 5 mL ilave edilerek toplam 10 mL grafen oksit-kitosan çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözelti yapılan her deneyden önce taze olarak hazırlanmıştır.

3.2.4 Grafen oksit/kitosan kompozit yapılarının hazırlanması

Önceden yüzeyi temizlenerek hazırlanan camsı karbon elektrot, 10 mL grafen oksit-kitosan çözeltisi içerisine daldırılarak grafen oksit, elektrokimyasal olarak indirgenmiştir. İndirgeme işlemi dönüşümlü voltametri yöntemiyle, $50mVs^{-1}$ tarama hızında, -1,6V ile +0,6V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiş, 10 döngü sonucunda elektrot yüzeyinde indirgenmiş grafen oksit (rGO)/kitosan (Chi) tabakası oluşturulmuştur. Yapılan ölçümlerin tümünde Pt tel karşı elektrot olarak, $Ag/AgCl/Cl^-$ referans elektrot olarak kullanılmıştır. Ölçümler standart cam hücrede yapılmıştır. Elde edilen kompozit yapıdan safsızlıkların uzaklaştırılması için elektrot 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 5 dakika bekletilerek yıkanmış daha sonra elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneylerde hem kitosan miktarının hem de GO miktarının etkisi incelenmiştir. Bunun için ilk olarak GO miktarının hidrojen oluşumuna etkisini incelemek amacıyla, 5 mg kitosan ihtiva eden 10 mL'lik çözelti içerisinde, 0,5 mg ve 1 mg GO içeren 2 farklı çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiler kullanılarak camsı karbon elektrot yüzeyinde GO elektrokimyasal olarak indirgenerek rGO/Chi kompozit yapıları elde edilmiştir. Elde edilen yapılar üzerinde hidrojen oluşumu tepkimesi elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

Daha sonra hidrojen oluşumuna kitosan miktarının etkisini incelemek amacıyla 1 mg GO ihtiva eden 10 mL'lik çözelti içerisinde, 0 mg kitosan, 2,5 mg kitosan ve 5 mg kitosan içeren 3 farklı çözelti içerisinde GO elektrokimyasal olarak indirgenerek camsı karbon elektrot yüzeyinde rGO/Chi kompozit yapıları elde edilmiştir. Elde edilen yapılar üzerinde hidrojen oluşumu tepkimesi elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

3.2.5 Grafen oksit/kitosan/Pd nanopartikül kompozit yapıların hazırlanması

İndirgenmiş grafen oksit/kitosan yüzeyine Pd metali iki farklı yöntemle ayrıştırılmıştır. Kullanılan birinci yöntemde elektrot, 5 mM $PdCl_2$/0,1 M H_2SO_4

çözeltisi içerisinde 20 dk boyunca bekletilmiş, daha sonra elektrokimyasal indirgeme işlemi yapılmıştır. Elde edilen yapı, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 olarak adlandırılmıştır. İkinci yöntemde ise elektrokimyasal indirgeme, 5 mM $PdCl_2$/0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeyken gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yapı, rGO/Chi/Pd nanokompozit2 olarak adlandırılmıştır. Böylelikle rGO/Chi kompozit yapısı üzerinde farklı yöntemlerle, farklı miktarlarda Pd metali biriktirilmiştir.

Yöntem I

Camsı karbon elektrodun yüzeyinin rGO/Chi tabakası ile kaplanmasının ardından yüzeydeki safsızlıkların ayrıştırılması için elektrot saf su içerisinde 5 dakika bekletilmiştir. 5 mM $PdCl_2$/0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde rGO/Chi kaplı camsı karbon elektrot 20 dk boyunca bekletilerek rGO/Chi kompozit yüzeyine Pd^{+2} iyonlarının difüzlenmesi sağlanmıştır. Safsızlıkların uzaklaştırılması için elektrot saf su içerisinde 5 dk boyunca bekletildikten sonra, 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisine daldırılarak 600 saniye boyunca -0,3V potansiyel uygulanarak kronoamperometri (CA) yöntemiyle Pd^{+2} iyonlarının Pd metaline indirgenmesi sağlanmıştır. Elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit1 yapı üzerindeki safsızlıkların uzaklaştırılarak elektrokimyasal ölçümlere hazır hale gelmesi için elektrot, 5 dk boyunca saf su içerisinde bekletilerek yıkanmıştır.

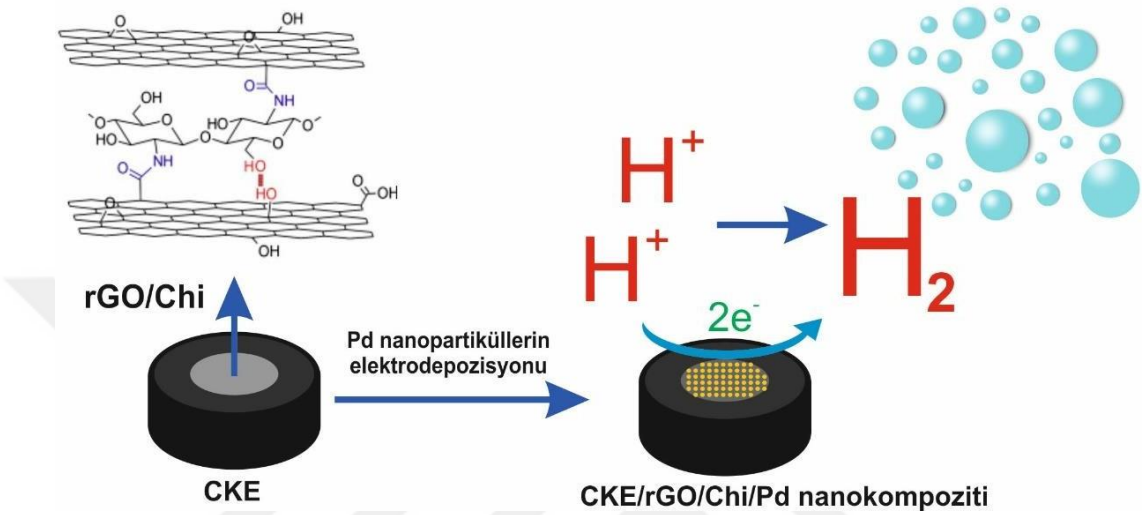
Yöntem II

Bu yöntemde, elektrot yüzeyi rGO/Chi tabakası ile kaplandıktan sonra, yüzeydeki safsızlıkların ayrıştırılması için elektrot saf su içerisinde 5 dakika bekletilmiş, daha sonra 5 mM $PdCl_2$/0,1 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde elektroda 300 saniye boyunca -0,3V potansiyel uygulanarak CA yöntemiyle, Pd^{+2} iyonlarının Pd metaline indirgenmesi sağlanmıştır. Elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapısı üzerindeki safsızlıkların uzaklaştırılarak elektrokimyasal ölçümlere hazır hale gelmesi için elektrot, 5 dk boyunca saf su içerisinde bekletilerek yıkanmıştır.

Daha sonra, birinci ve ikinci yöntemle hazırlanan kompozit yüzeyler üzerinde, suyun elektrolizi ile hidrojen oluşumu tepkimesi farklı elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında ekonomik, iletken ve yüksek yüzey alanına sahip bir elektrot materyali olarak seçilen camsı karbon elektrodun yüzeyi rGO/Chi/Pd nanokompozit yapılarıyla modifiye edilerek, üzerinde suyun elektrolizi ile hidrojen gazı oluşumu incelenmiştir. Deneysel tasarım şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

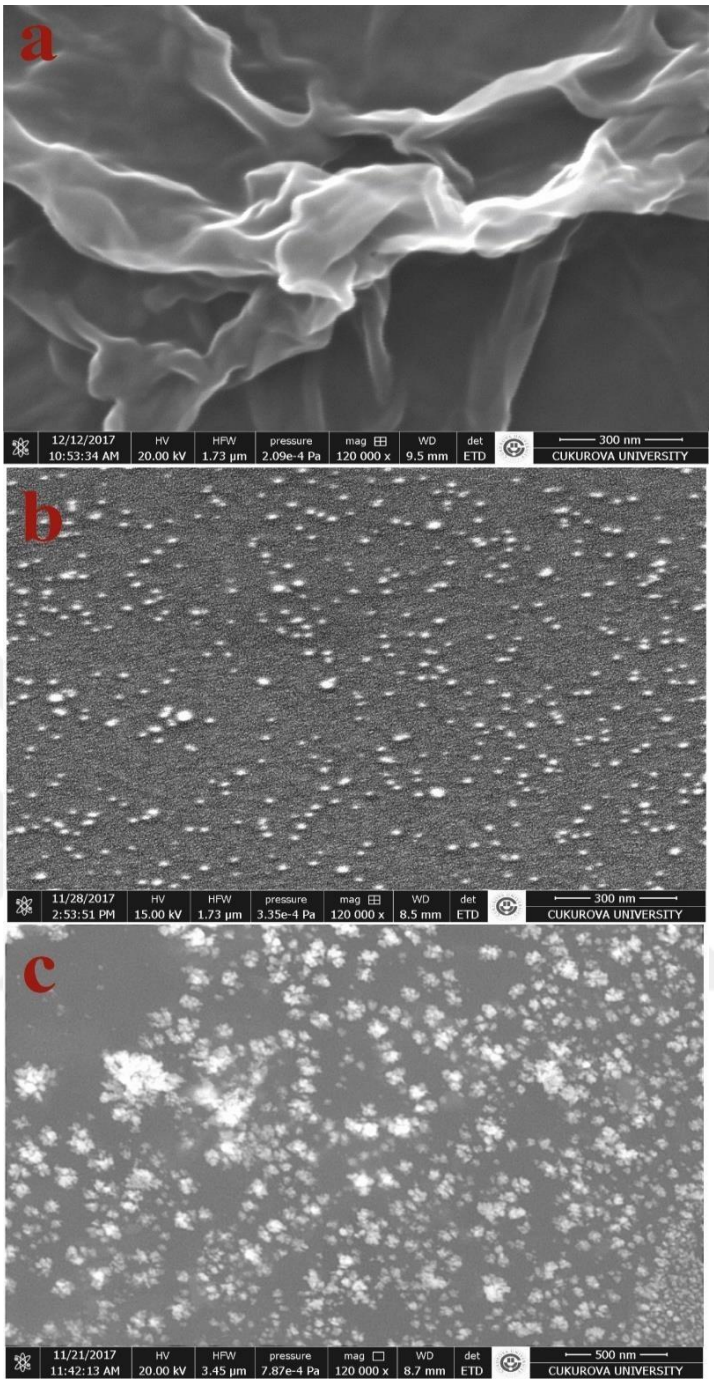


Şekil 4.1. Deneysel tasarım.

Suyun elektrolizi ile etkin bir şekilde hidrojen gazı elde edebilmek amacıyla geliştirilen elektrot yüzeylerinin öncelikle karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

4.1 Kompozit Yapıların Yüzey ve Yapısal Analizleri

Camsı karbon elektrot, elektrokimyasal ölçümler öncesinde kullanıma hazırlanıp, yüzeyi, rGO/Chi ve rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarıyla kaplandıktan sonra yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) incelenmiştir (Şekil 4.2).

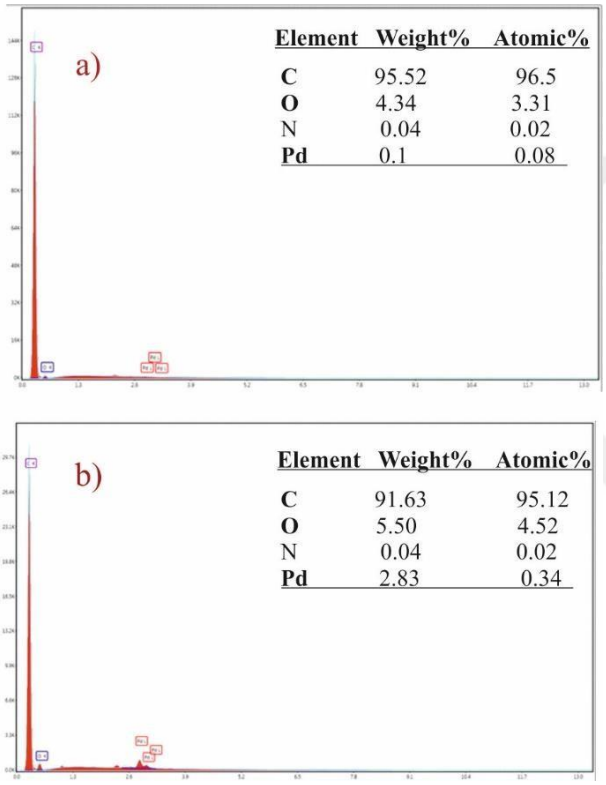


Şekil 4.2. rGO/Chi ve rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının SEM görüntüleri.

Şekil 4.2a'da, camsı karbon elektrot yüzeyine kaplanan indirgenmiş grafen oksit yapısının, tipik buruşuk çarşaf modeli olarak bilinen görüntüsü elde edilmiştir. Şekil 4.2b'de, rGO/Chi kompozit yüzeyine birinci yöntem ile Pd nanopartiküllerin biriktirilmesi ile elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit1 yapısının SEM görüntüsü görülmektedir. Yüzeye, paladyum nanopartiküllerin homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Şekil 4.2c'de ise rGO/Chi kompozit yapı yüzeyine ikinci yöntem ile

Pd nanopartiküllerin biriktirilmesi ile elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapısının SEM görüntüsü görülmektedir. Bu görüntüde de Pd nanopartiküllerinin daha yoğun bir şekilde ayrıştığı gözlenmektedir.

Yüzey analizleri yapılırken, kompozit yapıların kimyasal kompozisyonları da elektron dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılarak belirlenmiştir. Camsı karbon elektrot yüzeyinde elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının kimyasal kompozisyonları Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3. rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının EDS analizleri.

Yapılan EDS ölçümü sonucunda, birinci yöntem ile elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit1 yapısında, indirgenmiş grafen oksit ve kitosan yapısından gelen karbon, oksijen ve çok az miktarda azot elementlerine ek olarak yüzeye elektrodepozisyonu gerçekleştirilen Pd metali görülmektedir. İndirgenmiş GO/Chi/Pd nanokompozit1 kompozit yapısında var olan elementlerin yüzde oranları EDS spektrumundan izlenebilmektedir.

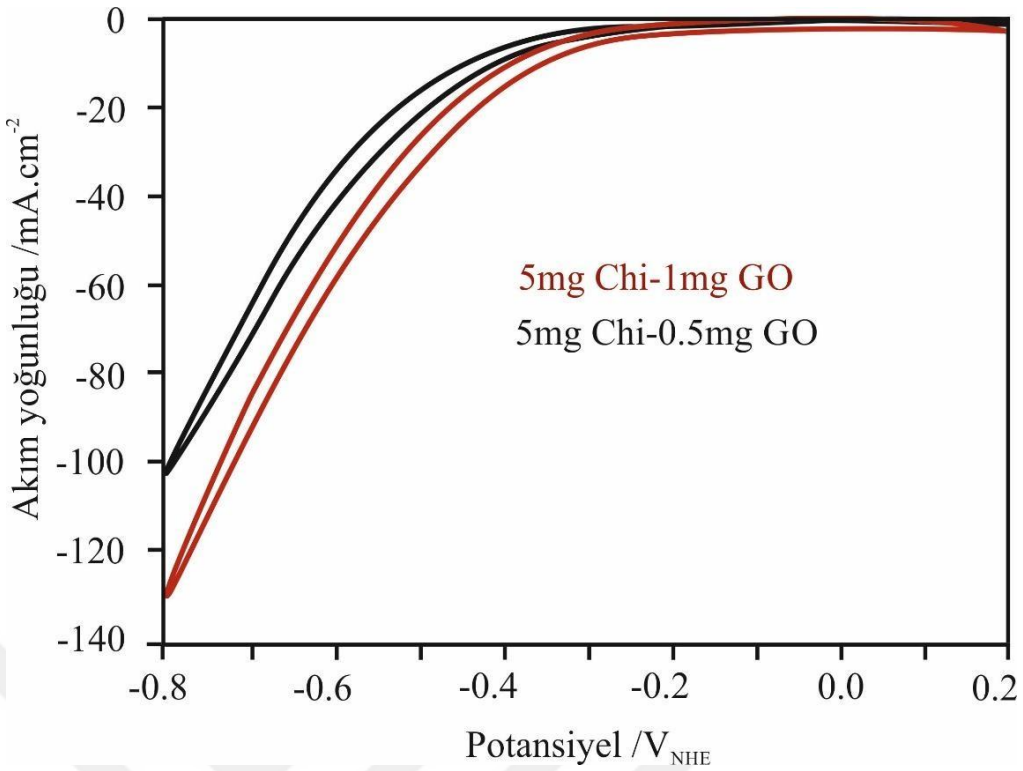
İkinci yöntemle elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapısında ise, $PdCl_2$ çözeltisi içerisinde elektrodepozisyon gerçekleştirildiğinden, EDS sonucunda Pd metalinin daha yüksek bileşimi tespit edilmiştir.

4.2 Camsı Karbon Elektrot Üzerinde Hidrojen Oluşumunun İncelenmesi

Camsı karbon elektrot üzerinde suyun elektrolizi ile hidrojen oluşumu tepkimesi, elektrot yüzeyinin rGO, rGO/Chi ve rGO/Chi/Pd kompozit yapılarıyla modifiye edilmesi sonucunda dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak, elektrokimyasal olarak incelenmiştir. Ayrıca, hidrojen oluşumuna grafen oksit ve kitosan miktarlarının etkisini incelemek amacıyla kompozitler farklı çözelti derişimlerinde hazırlanmışlardır. Daha sonra belirlenen optimum kompozit yapı üzerine, paladyum metalinin farklı iki yöntemle elektrodepozisyonu sonucunda elde edilen rGO/Chi/Pd kompozit yapılarının hidrojen oluşumuna etkisi aynı elektrokimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiştir.

4.2.1 rGO/Chi kompozit elektrodunda GO miktarının hidrojen oluşumu reaksiyonuna katalitik etkisi

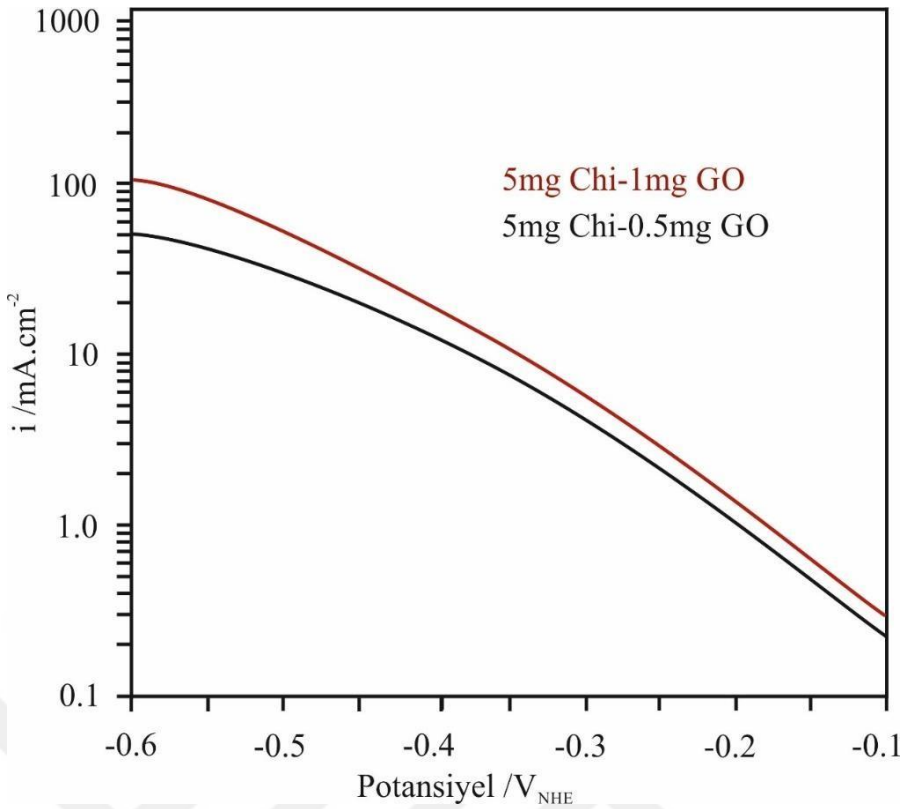
Camsı karbon elektrot yüzeyi rGO/Chi kompozit yapısı ile kaplandıktan sonra, suyun elektroliziyle hidrojen oluşumu tepkimesi, öncelikle değişen GO miktarına bağlı olarak incelenmiştir. Kompozit yapı içerisindeki grafen oksit miktarının hidrojen oluşumuna etkisini gözlemleyebilmek amacıyla, elektrolit ortamında iki farklı miktarda (0,5 mg ve 1 mg) GO içeren çözeltiler kullanılarak sentezlenen rGO/Chi kompozit yapılar üzerinde hidrojen oluşumu ilk olarak dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Farklı miktarda GO içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (ν=10mV.s^{-1}).

0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 0,2V ile -0,8V[NHE] potansiyel aralığında 10mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde; kompozit yapının sentezinde, elektrolit ortamında kitosan miktarının sabit tutulup (5 mg), GO miktarının değiştirildiği (0,5 mg GO ve 1 mg GO) durumda, en yüksek akım yoğunluğu, 1mg GO ihtiva eden elektrolit ortamında hazırlanan kompozit yapı üzerinde elde edilmiştir.

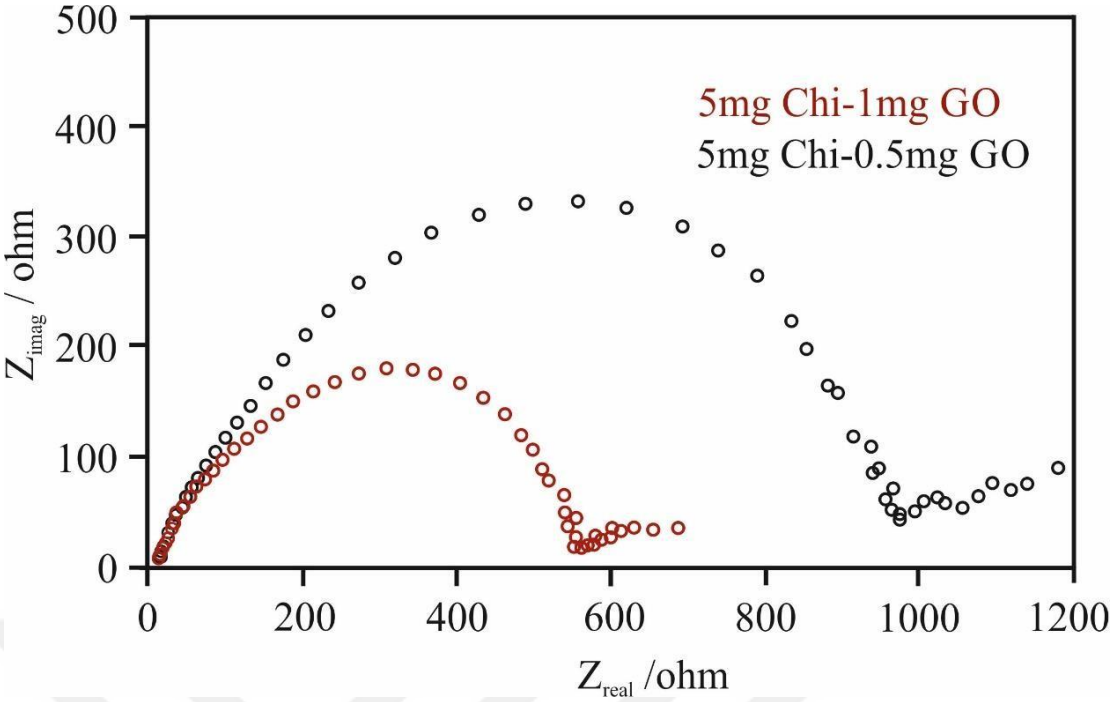
Elektrokatalitik aktivitelerin değerlendirilmesinde kullanılan Tafel polarizasyon eğrileri, akım yoğunluğu ve diğer elektrokinetik parametreler hakkında en çok bilgi veren yöntemlerden bir tanesidir. Bunun için, rGO/Chi kompozit yapısıyla kaplanan camsı karbon elektrotta hidrojen gazı çıkışı, akım-potansiyel eğrileriyle incelenmiştir. (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Farklı miktarda GO içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri (ν=1mV.s^{-1}).

Şekil 4.5 incelendiğinde, GO miktarı daha yüksek olan kompozit elektrot üzerinde, uygulanan her potansiyelde, hidrojen oluşumuna ait elde edilen akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmektedir. Buradan, camsı karbon elektrot yüzeyine kaplanan rGO/Chi kompozit yapısındaki indirgenmiş grafen oksit miktarının artmasıyla, hidrojen oluşumu için katalitik aktivitenin arttığı sonucuna varılmıştır.

Bir başka analitik yöntem olan elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemiyle de elde edilen kompozit yapıların elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi verileri, Nyquist diyagramları şeklinde değerlendirilerek, elektrot yüzeyine kaplanan farklı miktarlarda GO içeren kompozit yapıların, elektron aktarımındaki performansları karşılaştırılmıştır. Bu nedenle rGO/Chi kompozit yapısının sabit potansiyelde (-0,5V) 0,1 ile 100000 Hz frekans aralığında Nyquist diyagramları kaydedilmiş, kompozit yapı içerisindeki rGO miktarının hidrojen çıkışına etkisi incelenmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Farklı miktarda GO içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları.

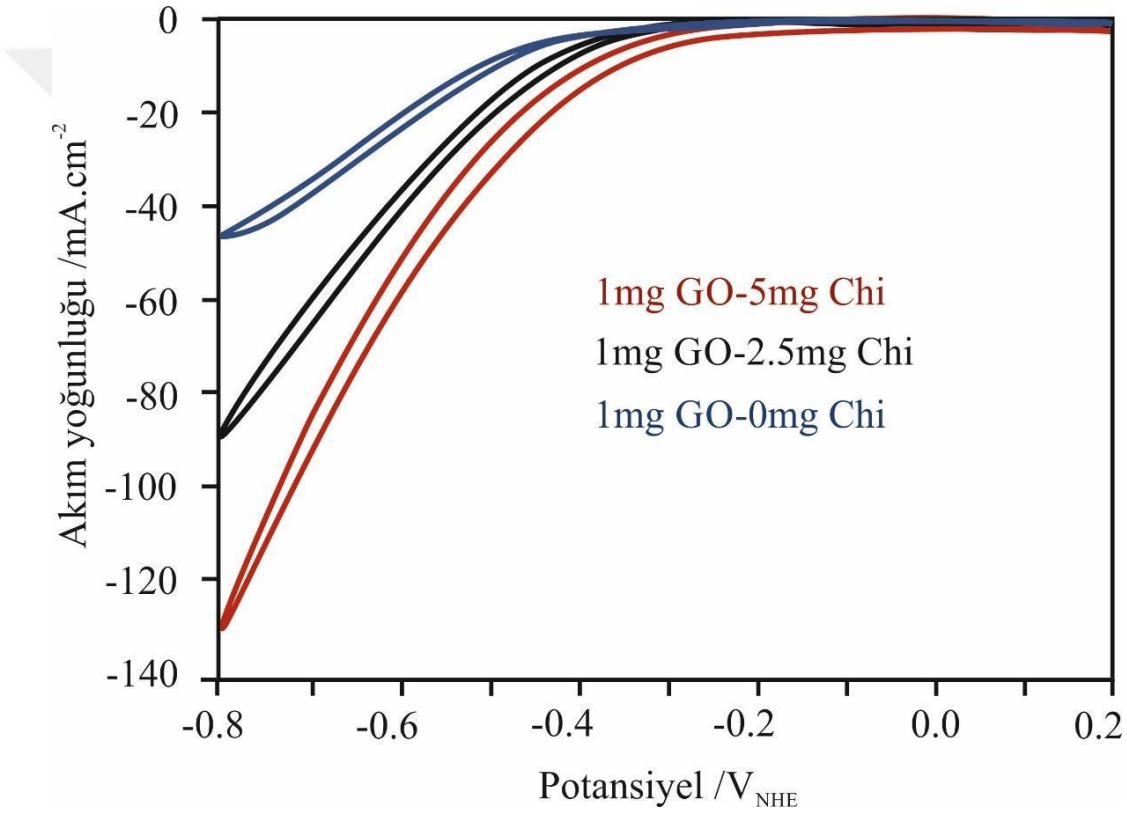
Şekil 4.6'da Nyquist diyagramlarında gözlenen yarım dairelerin çapları, hidrojen oluşumu tepkimesinde elektron aktarımına gösterilen direnç olarak yorumlanmıştır. Elde edilen yarım dairelerin çaplarının, kompozit yapı içerisindeki rGO miktarına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Nyquist diyagramları incelendiğinde, 0,5 mg GO içeren çözeltiden elde edilen kompozit yapı üzerinde hidrojen oluşumuna ait kaydedilen reel direnç 1000 Ω civarında iken, 1 mg GO içeren çözeltiden elde edilen kompozit yapı üzerinde kaydedilen reel direnç yaklaşık 580 Ω olarak ölçülmüştür. Grafen oksit miktarındaki artışın, hidrojen oluşumu için kaydedilen direnci düşürdüğü gözlemlenmiş, dolayısıyla hidrojen gazı çıkışını hızlandırdığı sonucuna varılmıştır.

4.2.2 rGO/Chi kompozit elektrodunda kitosan miktarının hidrojen oluşumu reaksiyonuna katalitik etkisi

Geliştirilen kompozit elektrot üzerindeki suyun elektrolizi ile hidrojen oluşumuna GO miktarının etkisinin incelenmesinden sonra, yapıya katılan kitosan miktarının da etkisi aynı elektrokimyasal teknikler kullanılarak incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak, hidrojen oluşumunda daha yüksek akım yoğunluklarının elde edildiği 1 mg GO ihtiva eden elektrolit çözeltisine, farklı miktarlarda kitosan ilave

edilerek rGO/Chi kompozit yapıları elde edilmiştir. Önce kitosan yokken, sonra 2,5 mg ve 5 mg olmak üzere değişen miktarlarda kitosan içerecek şekilde hazırlanan elektrolit çözeltileri kullanılarak rGO/Chi kompozit yapısıyla kaplanan camsı karbon elektrot üzerinde suyun elektroliziyle hidrojen oluşumu incelenmiştir.

Farklı miktarda kitosan içeren rGO/Chi kompozit yapısıyla modifiye edilen camsı karbon elektrodun hidrojen gazı çıkışındaki aktifliği, öncelikle dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir. 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 0,2V ile -0,8V[NHE] potansiyel aralığında 10mV.s^{-1} tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.7'de görülmektedir.

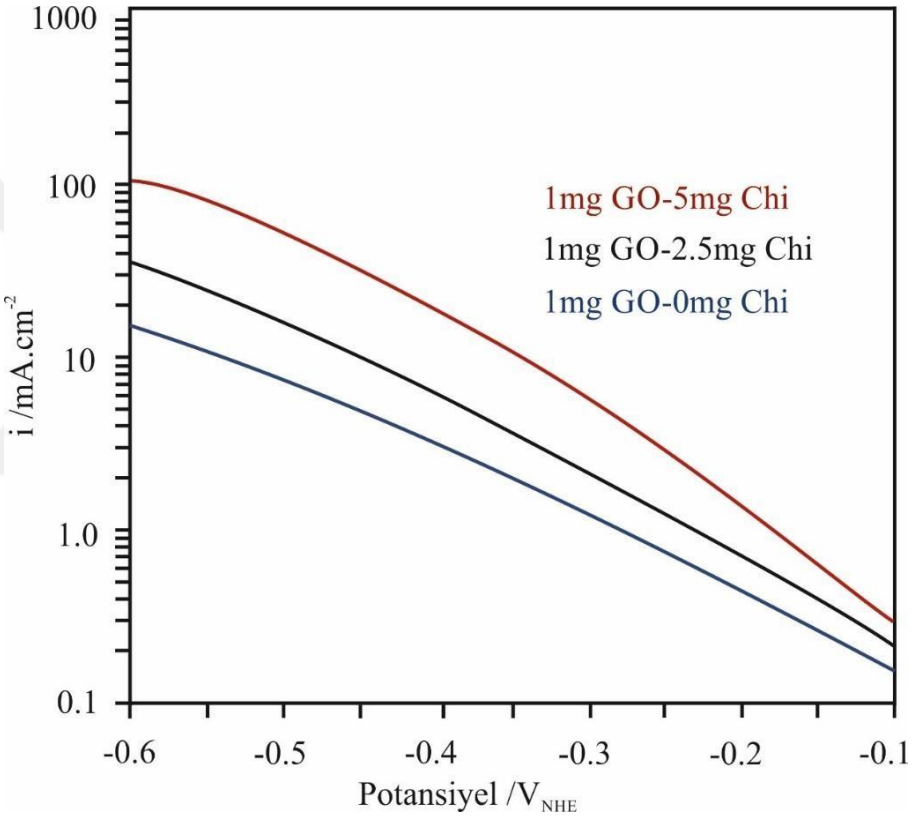


Şekil 4.7. Farklı miktarda kitosan içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (ν=10mV.s^{-1}).

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi 1 mg GO ve değişen miktarlarda kitosan içeren elektrolit ortamında hazırlanan rGO/Chi kompozit yapılar üzerinde hidrojen oluşumuna ait akım yoğunlukları karşılaştırıldığında, kitosan miktarı arttıkça, akım yoğunluklarının da arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek akım yoğunluğu, 5 mg kitosan içeren çözeltide elde edilen kompozit yapı üzerinde elde edilmiştir. Bu durum, kitosan miktarındaki artışın elektron transfer hızını yükselterek elektrik iletkenliğini arttırdığı şeklinde

yorumlanmıştır. İndirgenmiş grafen oksit yapısına hidrojen bağlarıyla katılan kitosanın, filmin gözeneklerine girmesiyle daha iyi bir film oluşturduğu dolayısıyla oluşan daha az pürüzlü (kompakt) filmin, daha hızlı elektron transferi sağlayarak elektrik iletkenliğini de arttırdığı bilinmektedir (Silva vd., 2014; Gök vd., 2007; Nair vd., 2010).

İndirgenmiş GO/Chi kompozit yapısıyla modifiye edilen camsı karbon elektrotta değişen kitosan miktarına bağlı olarak hidrojen gazı oluşumu, akım-potansiyel (Tafel polarizasyon) eğrileriyle de incelenmiştir (Şekil 4.8).

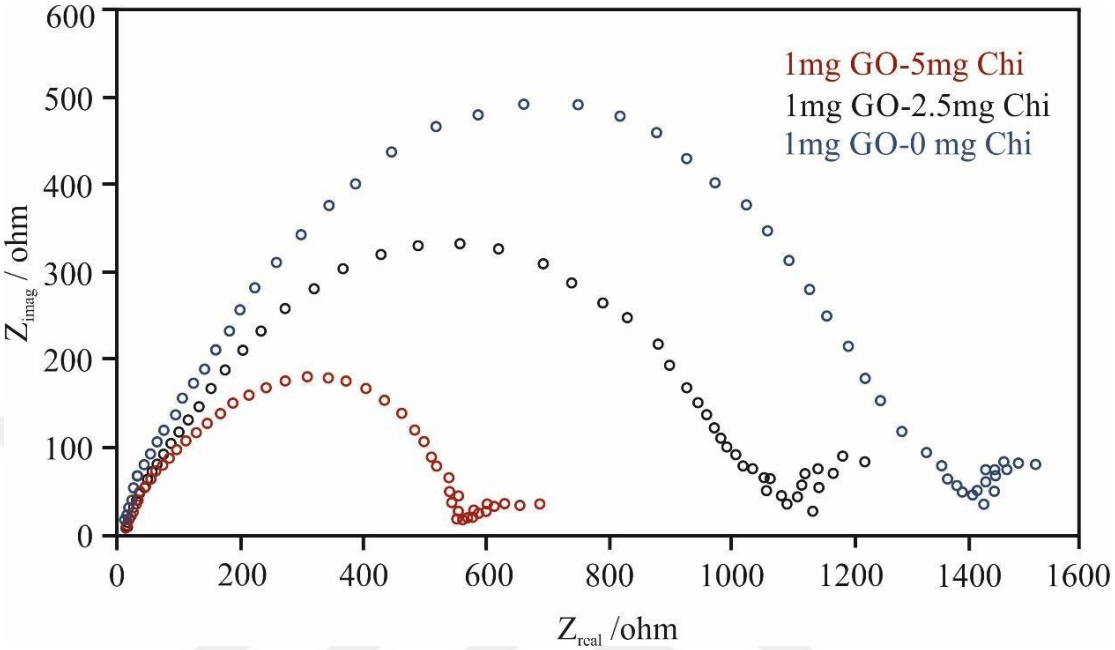


Şekil 4.8. Farklı miktarda kitosan içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri (ν=1mV.s^{-1}).

Kompozit yapıda hiç kitosan yokken elde edilen akım yoğunlukları daha düşük iken, yapıya kitosanın katılmasıyla akım yoğunluğu artmış, kitosan miktarının arttırılmasıyla da akım yoğunluğu daha belirgin bir şekilde yükselmiştir (Şekil 4.8).

Camsı karbon elektrodun, sabit miktarda GO içeren elektrolit ortamına farklı kitosan miktarları ilave edilerek hazırlandığı rGO/Chi kompozit yüzeyinde hidrojen oluşumundaki performansları elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğiyle de

incelenmiştir. Bunun için, rGO/Chi kompozit yapılarının sabit potansiyelde (-0,5V), 0,1 ile 100000 Hz frekans aralığında, Nyquist diyagramları kaydedilmiş, kompozit yapıdaki kitosan miktarının hidrojen oluşumuna etkisi incelenmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Farklı miktarda kitosan içeren CKE/rGO/Chi kompozit yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları (-0.5V).

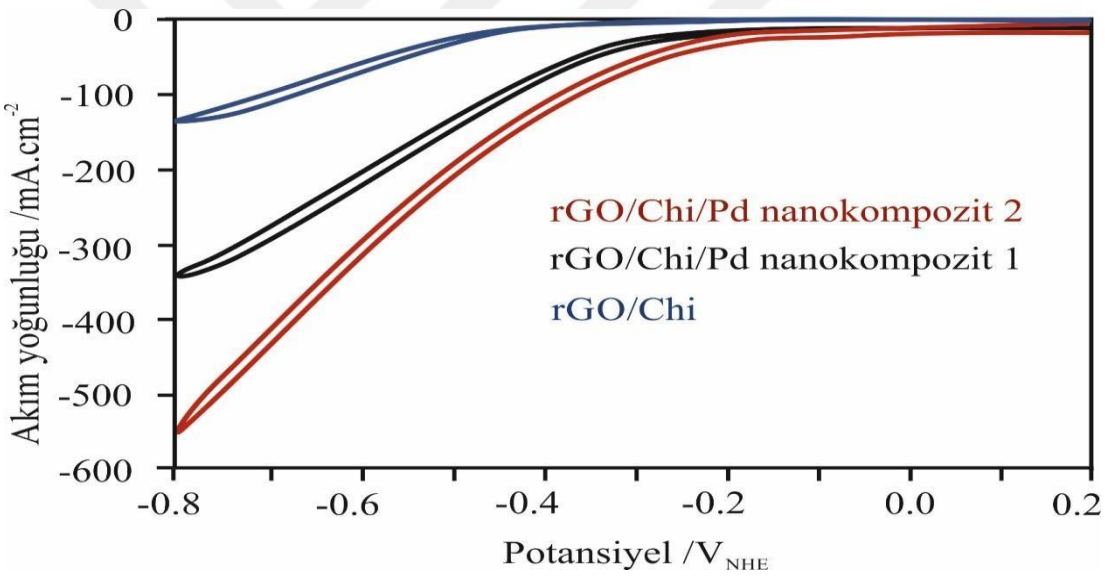
Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, yapıda kitosan yokken, hidrojen oluşumu için yaklaşık 1400 Ω olarak kaydedilen direnç, 2,5 mg kitosan ihtiva eden çözeltiden sentezlenen kompozit yapı üzerinde yaklaşık 1100 Ω'a düşerken, kitosan miktarı 5 mg'a çıkarıldığında, elde edilen direnç yaklaşık 580 Ω'a kadar düşmektedir. Böylelikle kompozit yapıya kitosanın katılmasıyla elde edilen kaplamanın, hidrojen çıkışını aktive ettiği, dolayısıyla elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonuçlarının, dönüşümlü voltametri ve Tafel eğrileriyle elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2.3 rGO-Chi/Pd kompozit elektrodun hidrojen oluşumu reaksiyonuna katalitik etkisi

Suyun elektrolizi ile hidrojen eldesinde, Pt, Au, Ru, Pd gibi Pt-grubu metallerin yüksek katalitik aktivite gösterdikleri literatürden bilinmektedir. Bu çalışmada camsı karbon elektrot yüzeyinde geliştirilen ve yapılan elektrokimyasal değerlendirmeler sonucunda, en yüksek akım yoğunluklarının elde edildiği rGO/Chi kompozit yapısının üzerine Pd metalinin iki farklı yöntemle elektrodepozisyonu

gerçekleştirilmiş, rGO/Chi/Pd nanokompozit yapıları sentezlenmiştir. Hazırlanan nanokompozit yapılar üzerinde hidrojen çıkışı, aynı elektrokimyasal yöntemler (dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi) kullanılarak değerlendirilmiş, böylelikle hem Pd metalinin hidrojen oluşumu tepkimesine etkisi, hem de iki farklı şekilde biriktirilen Pd miktarının tepkimeye katkısı değerlendirilmiştir.

Camsı karbon elektrot üzerine kaplanan ve daha önceki çalışmalarda optimum kompozit yapı olarak değerlendirilen rGO/Chi (1 mg GO-5 mg Chi) yapısı üzerine paladyum metalinin iki farklı yöntemle kaplanması sonucunda elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 kompozit yapılarının hidrojen oluşumundaki aktiflikleri öncelikle dönüşümlü voltametri yöntemiyle incelenmiştir (Şekil 4.10).



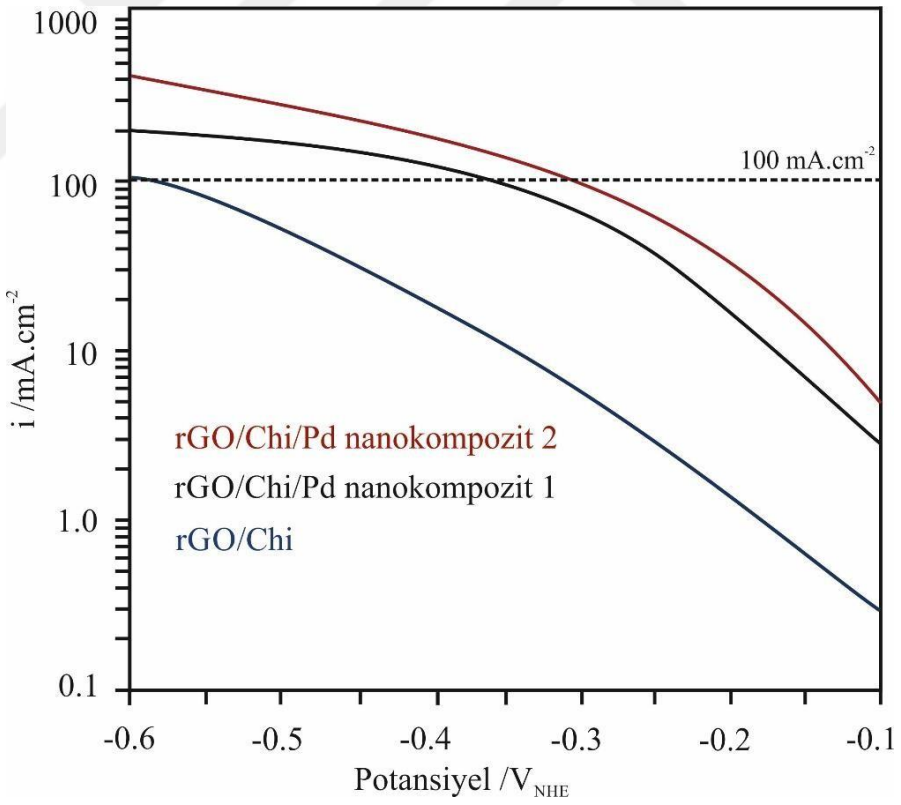
Şekil 4.10. rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (ν=10mV.s^{-1}).

Şekil 4.10'da, rGO/Chi kompozit yapısının $PdCl_2$ çözeltisinde 20 dk bekletilerek Pd iyonunun indirgendiği yöntemle (Yöntem I) elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit1 yapısı üzerinde elde edilen akım yoğunluğunun, rGO/Chi kompozit yapısı üzerinde elde edilen akım yoğunluğuna göre daha yüksek olduğu görülmektedir. rGO/Chi kompozit yapısının $PdCl_2$ çözeltisi içerisindeyken Pd iyonunun indirgendiği yöntemle (Yöntem II) elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit2 üzerinde ise elde

edilen akım yoğunluğunun çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç, SEM ve EDS sonuçlarından da görüldüğü gibi, rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapısında Pd miktarının daha fazla olması ile ilişkilendirilmiştir. Kompozit yapıda Pd miktarı arttıkça, hidrojen oluşumu için elde edilen akım yoğunluğu da artmaktadır.

Kompozit ince filmlerin poröz yüzeyleri, metal nanopartiküllerin yüzeye adsorpsiyonu için uygun destek materyalleri olarak kullanılmakta ve bu şekilde hazırlanan kompozit yapılar, çıplak metal elektrotlara göre çok daha yüksek aktif yüzey alanı sağlamaktadırlar. Nano yapıdaki metal partiküllerin yüksek aktif yüzey alanına sahip olmalarından dolayı suyun elektrolizinde çok yüksek katalitik aktivite gösterdikleri bilinmektedir (Raoof vd., 2010; Yuvaraj ve Santhanaraj, 2014).

Aynı şekilde rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının hidrojen oluşumundaki elektrokatalitik aktiflikleri Tafel polarizasyon eğrileri değerlendirilerek de karışılaştırılmıştır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde kaydedilen Tafel polarizasyon eğrileri (ν=1mV.s^{-1}).

-0,1V ile -0,6V potansiyel aralığında 1 mVs^{-1} tarama hızında gerçekleştirilen Tafel polarizasyon eğrilerinde; rGO/Chi kompozit yapısında elde edilen eğri ile kıyaslandığında, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ile modifiye edilen elektrot üzerinde daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiş, rGO/Chi/Pd nanokompozit2 kompozit yapı üzerinde ise akım yoğunluğunun çok daha belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür.

Tafel eşitliğinde (η =a + blogi), Tafel eğimi olarak adlandırılan b'nin aldığı değere göre hidrojen çıkışının, tepkime mekanizması değerlendirilmektedir. Düşük Tafel eğimi ve yüksek değişim akım yoğunluğuna sahip olan materyallerin, hidrojen oluşumunda daha yüksek katalitik aktivite gösterdikleri bilinmektedir (Balun Kayan vd., 2018a).

Tafel polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesinde, değişim akım yoğunluğuna ek olarak, belirli bir potansiyelde ulaşılan akım yoğunluğu ve belirli bir akım yoğunluğuna ulaşmak için uygulanması gereken potansiyel değerlerinin karşılaştırılması da, elektrokatalizörün aktifliği ile ilgili önemli bilgiler vermektedir. Belirli bir potansiyelde ne kadar yüksek akım yoğunluğu elde edilirse ve belirli bir akım yoğunluğuna ne kadar düşük bir potansiyel değeriyle ulaşılırsa kullanılan elektrokatalizörün o kadar aktif olduğu kabul edilmektedir.

Şekil 4.11'de elde edilen polarizasyon eğrilerinden hesaplanan kinetik veriler, Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 kompozit yapıları için Tafel polarizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler**.**

Kompozit Yapı	-b/mV.dec^{-1}	i_o/mA.cm^{-2}	i/ mA.cm^{-2} (η= -0,5V)	η/V (100 mA.cm^{-2})
rGO/Chi	231	1,16	34	0,58
rGO/Chi/Pd nanokompozit1	164	8,32	156	0,35
rGO/Chi/Pd nanokompozit2	157	9,17	221	0,29

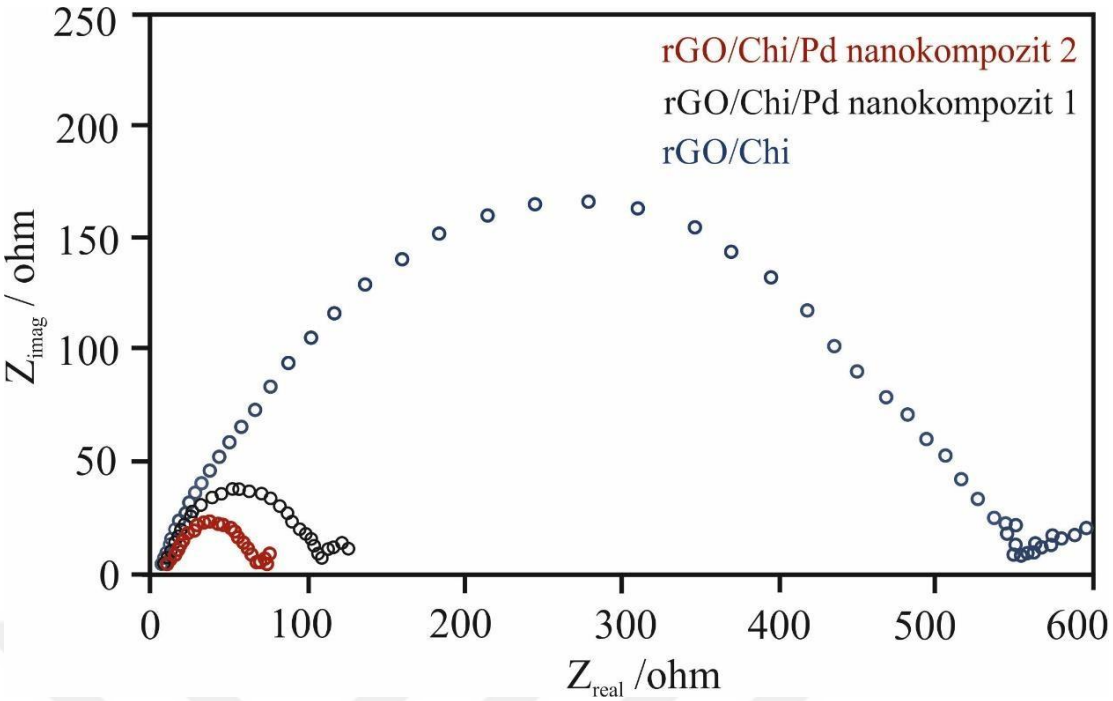
Çizelge 4.1 incelendiğinde, rGO/Chi kompozit yapısı üzerinde hesaplanan Tafel eğiminin 231 mV/dec, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 yapısı için 164 mV/dec'a, rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapısı için ise 157 mV/dec'a azaldığı görülmüştür.

Teorik olarak 120 mV/dec olarak hesaplanan değere yakın olarak kabul edilebilen bu sonuçlar değerlendirildiğinde; geliştirilen kompozit filmler üzerinde gerçekleşen hidrojen çıkışı tepkimesinin, Volmer-Heyrovsky basamaklarını izleyerek ilerlediği ve hız belirleyen basamağın H_{ad} oluşumu yani Volmer tepkimesi (Bölüm 2.2.2) olduğu söylenebilir (Safavi vd., 2014).

Ayrıca, hidrojen çıkışının artmaya başladığı belirli bir potansiyelde (-0,5V) kaydedilen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında, rGO/Chi kompozit yapısında kaydedilen akım yoğunluğu 34 $mA.cm^{-2}$ iken, Pd nanopartiküller ile modifiye edilen rGO/Chi/Pd nanokmpozit1 üzerinde aynı potansiyelde elde edilen akım yoğunluğu 156 $mA.cm^{-2}$, rGO/Chi/Pd nanokompozit2 üzerinde 221 $mA.cm^{-2}$'ye kadar yükselmiştir. Dolayısıyla Pd nanopartiküllerinin varlığında akım yoğunluğunda yaklaşık 6 katlık artış kaydedilmiştir.

Elektrokimyasal proseslerin değerlendirilmesinde en önemli parametrelerden biri de, birim yüzey alanına düşen akım yoğunluğudur. Hazırlanan elektrot yüzeylerinde, 100 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğuna rGO/Chi kompozit yapı üzerinde 0,58V'ta ulaşılırken, kompozit yapının Pd metal nanopartiküller ile modifiye edilmesiyle rGO/Chi/Pd nanokompozit1 yapısında bu değer, 0,35V'a ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapısı üzerinde 0,29V'a düşmüştür. Dolayısıyla Pd nanopartiküllerin varlığında daha düşük potansiyeller uygulanarak 100 $mA.cm^{-2}$'ye ulaşılmıştır.

Son olarak Nyquist diagramlarının değerlendirildiği elektrokimyasal impedans spektroskopisi verilerinden camsı karbon elektrot yüzeyine kaplanan rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının, hidrojen oluşumu için elektron aktarımındaki performansları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde kaydedilen Nyquist diyagramları (-0,5V).

Bunun için -0,5V sabit potansiyelde, 0,1 ile 100000 Hz frekans aralığında kaydedilen Nyquist diyagramlarında, hidrojen çıkışına Pd nanopartiküllerinin etkisi karşılaştırılmıştır. rGO/Chi kompozit yapısı üzerinde hidrojen oluşumu için gözlenen direncin (580 Ω), rGO/Chi/Pd nanokompozit1 yapısı üzerinde yaklaşık 105 Ω'a düştüğü, rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapısı üzerinde 80 Ω'a düştüğü görülmüştür.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya nüfusunun hızla artması, fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi ve bu tür yenilenemeyen yakıtların çevreye olan zararlarının belirgin boyuta ulaşması enerji üretimini küresel ölçekte büyük bir sorun haline getirmiştir. Bu bakımdan son yıllarda alternatif enerji kaynaklarının önemi ve enerji üretimindeki payı artmaktadır.

Alternatif enerji kaynakları arasında hidrojen enerjisi temiz, güvenli ve sürdürülebilir oluşu yönüyle ön plana çıkmaktadır. Güneş, rüzgâr, dalga enerjisi ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynakların yanı sıra, kömür, petrol ve doğal gaz gibi yenilenmesi milyonlarca yılı bulan fosil yakıtlardan da elde edilebilen hidrojen enerjisinin en basit elde edilme yöntemi suyun elektrolizidir. Bu yöntemin avantajı basit olması ve daha saf hidrojen elde edilebilmesi iken, dezavantajı yüksek enerji tüketimine bağlı olarak sistemde meydana gelen aşırı gerilimin maliyeti arttırmasıdır. Ayrıca hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktivite gösteren elektrot metaryali olarak kullanılan platin ve platin grubu metallerinin doğada az bulunması ve pahalı olması yöntemin uygulanabilirliğini oldukça kısıtlamaktadır. Bu tür dezavantajların önüne geçebilmek amacıyla, hidrojen oluşumunda düşük maliyetli, düşük aşırı gerilimli, yüksek katalitik aktiviteye sahip ve daha etkin yeni elektrot materyallerinin geliştirilmesi oldukça önem kazanmıştır.

Bu nedenle, platin gibi soy metallerin kullanımını azaltacak alternatif yöntemler üzerinde çalışılmakta ve bir soy metal olan paladyum hidrojen oluşumu reaksiyonu açısından ideal katalizör olarak ön plana çıkmaktadır. Diğer yandan, soy metallerin kullanımını azaltmanın bir yolu, bu metalleri grafen, karbon nanotüp ve karbon siyahı gibi karbon bazlı substratlar ve kitosan gibi doğal biyopolimerler üzerine nano-ölçekte kaplamaktır.

Bu çalışmada da bu noktadan hareketle, yüksek ısıl dayanıklılığa, elektriksel iletkenliğe, kararlılığa, geniş yüzey alanına sahip ve düşük maliyetli bir elektrot olarak, camsı karbon elektrodun yüzeyi öncelikle elektriksel iletkenliği oldukça iyi olan grafen tabakasıyla, ucuz ve doğal bir biopolimer olan kitosan varlığında kaplanmıştır. Daha sonra elde edilen bu geniş yüzey üzerine hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktivite gösteren Pd nanopartikülleri iki farklı yöntemle biriktirilerek geliştirilen kompozit yüzey üzerinde suyun elektrolizi ile hidrojen gazı oluşumu

incelenmiştir. Böylelikle nispeten daha ekonomik ve etkin bir elektrot materyali geliştirilmiştir. Elde edilen rGO/Chi/Pd nanokompozit yapılarının oldukça iyi bir elektrot malzemesi olarak davrandıkları, yapılan elektrokimyasal ölçümlerle tespit edilmiştir.

Bunun yanı sıra, camsı karbon elektrot yüzeyinin kaplandığı rGO/Chi, rGO/Chi/Pd nanokompozit1 ve rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapılarının suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde gösterdikleri performansları karşılaştırılmıştır. İndirgenmiş GO/Chi yapısı üzerine kaplanan Pd nanopartiküllerinin katalitik aktiviteyi arttırdıkları tespit edilmiştir. Bu bakımdam rGO/Chi/Pd nanokompozit2 yapısının rGO/Chi/Pd nanokompozit1'e göre, içeriğindeki fazla Pd nanopartikülleri dolayısıyla, katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, camsı karbon elektrodun yüzeyinin grafen, kitosan gibi materyallerle kaplanmasıyla oluşan kompozit yapıların nispeten daha ekonomik, etkin, verimli ve kararlı elektrokatalizörler olduklarını göstermektedir. Ayrıca elektroliz işleminde platin ve platin grubu metallerinin yerine, Pd metalinin nano boyutta kullanımı yüksek katalitik aktivite sağlarken, prosesin maliyetini de azaltmıştır. Bu ve benzeri sistemlerle geliştirilen kompozit yapıların elektroliz yöntemiyle hidrojen enerjisi üretiminde kullanılmasının üretim maliyetlerini aşağı çekeceği ve verimliliği arttıracağı söylenebilir.

KAYNAKLAR

Akakuru, O., Louis, H., Amos, P., Akukuru, O. C., Nosike, E. ve Ogulewe, E. F., 2018. The chemistry of chitin and chitosan justifying their nanomedical utilities, Biochemistry & Pharmacology, 7, 1, 1000241.

Akgül, G. ve Akgül, F. A., 2019. Kobalt katkılı çinko oksit nanoparçacıkların yapısal özelliklerinin incelenmesi, S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg., 7, 1, 105-114.

Apak, S., Atay, E. ve Tuncer, G., 2017. Renewable hydrogen energy and energy efficiency in Turkey in the 21st century, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 4, 2446-2452.

Ashraf, M., Aklakur, M., Sharma, R., Ahmad, S. ve Khan, M., 2011. Nanotechnology as a novel tool in fisheries and aquaculture development: A review, Iranica Journal of Energy & Environment, 2, 3, 258-261.

Ateş, S., Mutlu, R. N., Mert, B. D. ve Yazıcı, B., 2017. Etilen glikol+sülfürik asit içerisinde 7075 aluminyum alaşımı üzerinde aluminyum oksit tabakasının geliştirilmesi, Engineering Sciences, 12, 2, 123-132.

Balat, M., 2005. Usage of energy sources and enviromantal problems, Energy Exploration & Exploitation, 23, 2, 141-168.

Balau, L., Lisa, G., Popa, M. I., Tura, V. ve Melnig, V., 2004. Physico-chemical properties of chitosan films, Central European Journal of Chemistry, 2, 4, 638-647.

Balun Kayan, D. ve Köleli, F., 2015. Dinitrogen reduction on a polypyrrole coated Pt electrode under high-pressure conditions: Electrochemical impedance spectroscopy studies, Turkish Journal of Chemistry, 39, 648-659.

Balun Kayan, D., Koçak, D. ve İlhan, M., 2016. The activity of PAni-Chitosan composite film decorated with Pt nanoparticles for electrocatalytic hydrogen generation, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 25, 10522-10529.

Balun Kayan, D., Koçak, D. ve İlhan, M., 2018a. Chitosan-based hybrid nanocomposite on aluminium for hydrogen production from water, Ionics, 24, 563-569.

Balun Kayan, D., Koçak, D. ve İlhan, M., 2018b. Electrocatalytic hydrogen production on GCE/RGO/Au hybrid electrode, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 23, 10562-10568.

Balun Kayan, D., Kocak, 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.

Bilgen, S., Kaygusuz, K., ve Sarı, A., 2004. Renewable energy for a clean and sustainable future, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 26, 12, 1119-1129.

Bingöl, M. ve Çavdar, K., 2016. Farklı takviye malzemelerinin kompozit malzeme mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine etkisi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 21, 2, 123-132.

Biryol, İ. ve Uslu, B., 1997. Elektrokataliz, FABAD Journal of Pharmacautical Sciences, 22, 1, 13-20.

BP (British Petrol) 2017. BP statistical review of world energy: June 2019 (68th Edition). URL Adres: https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf, Erişim tarihi: 21.09.2019.

Büken, B., Üner, H. B., Çetinkaya, Ü., Çağdır, A. S. ve Kırangil, Ş. B., 2001. Adli tıp'da taramalı elektron mikroskobu (sem) uygulamaları, Adli Tıp Bülteni, 6, 1, 23-31.

Campbell, F. C., 2010. Structural composite materials, ASM International, Ohio, USA.

Cao, X., Han, Y., Gao, C., Xu, Y., Huang, X., Willander, M., Wang, N., 2014. Highly catalytic active PtNiCu nanochains for hydrogen evolution reaction, Nano Energy, 9, 301-308.

Castro, E. B., 1997. An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes, Electrochimica Acta, 42, 6, 951-959.

Cataldi, P., Athanassiou, A. ve Bayer, İ. S. 2018. Graphene nanoplatelets-based advanced materials and recent progress in sustainable applications, Appl. Sci., 8, 1438, 1-35.

Chadha, S., 2013. Nanotechnology and its applications, International Journal of Agriculture and Food Science Technology, 4, 10, 1011-1018.

Chakik, F. E., Kaddami, M. ve Mikou, M., 2017. Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 40, 25550-25557.

Cheung, C. F., Bun, T., Wong, J. W. ve Chan, W. Y., 2015. Chitosan: An update on potential biomedical and pharmaceutical applications, Marine Drugs, 13, 5156-5186.

Chorbadzhiyska, E., Mitov, M., Hristov, G., Dimcheva, N., Nalbandian, L., Evdou, A. ve Hubenova, Y., 2014. Pd-Au electrocatalysts for hydrogen evolution reaction at neutral pH, International Journal of Electrochemistry, 239270, 1-6.

Cho, K. ve Hoffman, M. R., 2017. Molecular hydrogen production from wastewater electrolysis cellwith multi-junction BiOx/TiO2anode and stainless steel cathode:Current and energy efficiency, Applied Catalysis B: Enviromental, 202, 671-682.

Chonglun, F., Piron, D. L. ve Rojas, M., 1994. Polarization of cobalt-molybdenum and nickel-molybdenum hydrogen electrodes for alkaline fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 19, 1, 29-33.

Conte, M., Di Mario, F., Agostino, I., Antonio, M., Moreno, A. ve Marina, R., 2009. Hydrogen as future energy carrier: The ENEA point of view on technology and application prospects, Energies, 2, 150-179.

Contreras, J. E., Rodriguez, E. A. ve Taha-Tijerina, J., 2017. Nanotechnology applications for electrical transformers: A review, Electric Power Systems Research, 143, 573-584.

Conway, B. E. ve Tilak, B. V., 2002. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H2, and the role of chemisorbed H, Electrochimica Acta, 47, 3571-3594.

Çekirdek, P., 2005. Voltametrik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Çıtak, E. ve Kılınç Pala, P. B., 2016. Yenilenebilir enerjinin enerji güvenliğine etkisi, Süleyman Demirel Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 25, 3, 79-102.

Çiftçi, C., Eymirli, E. B. ve Çakal, M. A., 2016. TRA1 bölgesi linyit ve oltu taşı madenlerinin grafen hammaddesi olarak kullanımına yönelik analiz çalışması, Kuzeydoğu Anadolu Kalkınma Ajansı Raporu.

Da Silva, M. N., Cardoso, A., Ferreira, D., Brito, M., Pintado, M ve Vasconcelos, M. W., 2014. Chitosan as a biocontrol agent against the pinewood nematode (Bursaphelenchus xylophilus), Forest Pathology, 44, 5, 420-423.

Dekanski, A., 2001. Glassy carbon electrodes I. Characterization and electrochemical activation, Carbon, 39, 1195-1205.

Delgado, D., Minakshi, M. ve Kim, D. J., 2015. Electrochemical impedance spectroscopy studies on hydrogen evolution from porous raney cobalt in alkaline solution, Int. J. Electrochem. Sci., 10, 9379-9394.

Demircan, N. ve İşcan, N., 2009. Güneş enerjisini kullanarak sudan hidrojen elde edilmesi ve hidrojen enerjisi kullanımı, Kimya Mühendisliği Dergisi, 173, 27-30.

Dincer, I., 2001. Environmental issues: II. Potential solutions, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 23, 1, 83-92.

Dincer, I., 2012. Green methods for hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 2, 1954-1971.

Dincer, I. ve Acar, C., 2015. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, International Journal of Hydrogen Energy, 40, 34, 11094-11111.

Dutta, P. K., Dutta, J. ve Tripathi, V. S., 2004. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications, Journal of Scientific & Industrial Research, 63, 20-31.

ECF (European Climate Foundation), 2010. Roadmap 2050: A practical guide to a prosperous, low carbon Europe. URL Adres: http://elpc.org/wp-content/uploads/2010/04/European-Climate-Foundation_Roadmap-2050.pdf,Erişim tarihi: 26.07.2018.

Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., ve David, W. I. F., 2007. Hydrogen energy, Philosophical Transactions of the Royal Society, 365, 1043-1056.

Eftekhari, A., 2017. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 16, 11053-11077.

Egerton, R. F., 2005. Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer Science+Business Media, Inc., New York, USA.

El-Deeb, M. M., Alenezi, K., El Moll, H., El-Masry, M. ve Matarneh, Z., 2017. Preparation and characterization of polyaniline/glassy carbon modified electrode as an electrocatalyst for the production of hydrogen from $Et_3NHCl/[Bu_4N][BF_4]$-CH_3CN solution, International Journal of Electrochemical Sciences, 12, 10140-10151.

Er, E., 2013. Grafen oksidin sülfürik ve fosforik asit varlığında indirgenmesi ve elektroanalitik uygulamalarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Erdin, N., 1987. Tarama elektron mikroskobunun temel prensipleri ve numune hazırlama, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 36, 2, 102-124.

Fang, M., Long, J., Zhao, W., Wang, L. ve Chen, G., 2010. pH-responsive chitosan-mediated graphene dispersions, Langmuir, 26, 22, 16771-16774.

Farhad, S., Saffar-Avval, M. ve Younessi-Sinaki, M., 2008. Efficient design of feedwater heaters network in steam power plants using pinch technology and exergy analysis, International Journal of Energy Research, 32, 1, 1-11.

Fletcher, S., 2009. Tafel slopes from first principles, Journal of Solid State Electrochemistry, 13, 4, 537-549.

Gabe, D. R., 2005. The centenary of Tafel's equation, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 83, 3, 121-124.

Galavdin, A., 2011. Thermal Properties of Graphene and Monostructured Carbon Materials, Nature Matter, 10, 569-581.

Geim, A. K. ve Novoselov, K. S., 2007. The Rise of Graphene, Nature Materials, 6, 183-191.

Ghasemi, S., Reza, S., ve Nabipour, S., 2015. Palladium nanoparticles supported on graphene as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, ScienceDirect, 40, 2-9.

Govindasamy, K. vd., 2015. Chitosan/cellulose/halloysite membranes produced using solvent casting method,Polymers & Polymer Composites, 23, 5, 325- 332.

Gök, A., Omastova, M. ve Prokes, J., 2007. Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability, European Polymer Journal, 43, 6, 2471-2480.

Göver, T., 2011. 6-(ferrosenil)hegzantiyol'ün altın elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal etkisinin ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Greenpeace ve EREC (European Renewable Energy Council), 2007. Energy [R]evolution: A sustainable world energy Outlook. URL Adres: https://www.greenpeace.org/archive-new-zealand/Global/new-zealand/report/2007/1/global-energy-report.pdf, Erişim tarihi: 22.07.2018.

Greenpeace ve EREC, 2010. Energy [R]evolution: Towards a fully renewable rnergy supply in the EU-27. URL Adres: http://www.greenpeace.org/eu-unit/Global/eu-unit/reports-briefings/2010/7/EU-Energy-(R)-evolution-scenario.pdf, Erişim tarihi: 22.07.2018.

Grigoriev, S. A, Millet, P. ve Fateev, V. N., 2008. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyers, Journal of Power Sources, 177, 281-285.

Hadiyan, P., Rouhollahi, A., Adibi, M. ve Mortazavi, S., 2015. Covalent modification of glassy carbon electrode with an imidazolium based methoxysilyl ionic liquid nanoparticles: Application in determination of redox system, Int. J. Nanosci. Nanotechnol., 11, 1, 53-57.

Hahn, H., 2004. Unique features and properties of nanostructured materials, pp. 2-17, in: Zehetbauer M J. ve Valiev R. Z. (Editör), Nanomaterials by severe plastic deformation, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

Hasham, A., 2018. Selected nanotechnology applications in industrial waste water treatment: A review, Int. J. of Environmental Pollution & Environmental Modelling, 1, 3, 71-76.

Huang, Y. X., Liu, X., Sun, X., Sheng, G. Zhang, Y., Yan, G., Wang, Y., Xu, A. ve Yu, H., 2011. A new cathodic electrode deposit with palladium nanoparticles for cost-effective hydrogen production in a microbial electrolysis cell, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 4, 2773-2776.

Islam, S, Rahman Bhuiyan, M. A. ve Islam, M. N., 2017. Chitin and chitosan: Structure, properties and applications in biomedical engineering, Journal of Polymers and the Environment, 25, 3, 854-866.

İnce, A., 2008. Ferrosen bulunduran bazı tiyofasfanat türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının ve yüzey adsorbsiyonlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Kaech, A., 2013. An introduction to electron microscopy: Instrumentation, imaging and preparation, Center for Microscopy and Image Analysis, University of Zurich. URL Adres: http://www.zmb.uzh.ch/static/bio407/assets/Script_AK_2014.pdf, Erişim tarihi: 04.02.2019.

Kahya, N., 2018. Water soluble chitosan derivatives and their biological activities: A review, Polymer Sciences, 4, 2, 16.

Khalaf, M. M., Ibrahimov, H. G. ve Ismailov, E. H., 2012. Nanostructured materials: Importance, synthesis and characterization-A review, Chemistry Journal, 2, 3, 118-125.

Khalid, F., Dincer, I. ve Rosen, M. A., 2016. Analysis and assessment of an integrated hydrogen energy system, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 19, 7960-7967.

Koca, A., 2009. Hydrogen evolution reaction on glassy carbon electrode modified with titanyl phthalocyanines, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 5, 2107-2112.

Koch, C., 1999. Bulk behavior of nanostructured materials, pp.93-112, in: Siegel R. W., Hu, E. ve Roco M. C. (Editör.), Nanostructure science and technology, Springer Science+Business Media, Dordrecht, Netherland.

Koçak, D., 2017. İletken polimer/metal nanokompozit yapılarla modifiye edilmiş kalem grafit elektrotüzerinde elektrokatalitik hidrojen üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.

Krewitt, W., Teske, S., Simon, S., Pregger, T., Graus, W., Blomen, E., Schmid, S. ve Schafer, O., 2009. Energy [r]evolution 2008: A sustainable world energy perspective, Energy Policy, 37, 12, 5764-75.

Kroposki, B., Levene, J., Harrison, K., Sen, P. K., Novachek, F., 2006. Electrolysis: Information and opportunities for electric power utilities. *NREL Technical Report*, No: 581-40605. URL Adres: https://www.nrel.gov/docs/fy06osti/40605.pdf, Erişim tarihi: 20.06.2018.

Kye, J., Shin, M., Lim, B., Jang, J., Oh, I. ve Hwang, S., 2013. Platinum monolayer electrocatalyst on gold nanostructures on silicon for photoelectrochemical hydrogen evolution, ACS Nano, 7, 7, 6017-6023.

Lasia, A., 2002. Applications of the electrochemical impedance spectroscopy to hydrogenadsorption, evolution and absorption into metals, pp. 1-49, in: Conway, B.E. ve White, R.E. (Editör), Modern Aspects of Electrochemistry, Kluwer/Plenum, New York, USA.

Li, X., Min, M., Du, N., Gu, Y., Hode, T., Naylor, M., Chen, D., Nordquist, R. E. ve Chen, W. R., 2013. Chitin, chitosan, and glycated chitosan regulate ımmune responses: The novel adjuvants for cancer vaccine, Clinical and Developmental Immunology, 2013, 387023, 1-8.

Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. ve Hone, J., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, Science, 321, 385- 388.

Lu, Z., Yang, S., Yang, Q., Luo, S., Liu, C. ve Tang, Y., 2013. A glassy carbon electrode modified with graphene, gold nanoparticles and chitosan for ultrasensitive determination of lead(II), Microchim Data, 180, 555-562.

Mazloomi, S. K. ve Sulaiman, N., 2012. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency,International Journal of Hydrogen Energy, 16, 6, 4257-4263.

Mao, Y., Chen, J., Wang, H. ve Hu, P., 2015.Catalyst screening: Refinement of the origin of the volcano curve and its implication in heterogeneous catalysis,Chinese Journal of Catalysis, 36, 1596-1605.

McCreery, R. L., 2008. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry, Chemical Reviews, 108, 2646–2687.

Mengü, D., 2017. Camsı karbon ve modifiye edilmiş camsı karbon elektrotlar kullanılarak sülfametoksazolün elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Moser, J., Barrieiro, A. ve Bachtold, A., 2007. Current-Induced Cleaning of Graphene, Appl. Phys. Lett., 91, 163513, 1-3.

Nagpal, M. ve Kakkar, R., 2018. An evolving energy solution: Intermediate hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 27, 12168- 12188.

Nair, R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R. ve Geim, A. K., 2008. Fine structure constant defines visual tansparency of graphene, Science, 320, 1308.

Nair, R., Varghese, S. H., Nair, B. G., Maekawa, T., Yoshida, Y. ve Kumar, D. S., 2010. Nanoparticulate material delivery to plants, Plant Science, 179, 3, 154-163.

NEED (National Energy Education Development Project), 2017. Introduction to energy. URL Adres: http://www.need.org/files/curriculum/infobook/intros.pdf,Erişim tarihi: 01.08.2018.

Nielsen, E., 2008. Nanotechnology and its impact on consumers, Report to the Consumer Council of Canada, URL Adres: https://www.consumerscouncil.com/site/consumers_council_of_canada/assets/pdf/Nanotech_report.pdf, (Erişim tarihi: 02.02.2019).

Nikalje, A. P., 2015. Nanotechnology and its applications in medicine, Medicinal Chemistry, 5, 2, 81-89.

Novak, K., Cupp, M. J. ve Tracy, T. S., 2003. Chitosan, pp. 33-39, in: Cupp, M J. ve Tracy, T. S. (Editör), Dietary supplements: Toxicology and clinical pharmacology,Humana Press Inc., New Jersey, USA.

Ogden, J. M. 2018. Prospects for hydrogen in the future energy system. University of California Institute of Transportation Studies Research Report, UCD-ITS-RR-18-07.

Owusu, P. A. ve Asumadu-Sarkodie, S., 2016. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation, Cogent Engineering, 3, 1, 1167990.

Özdemir, Z. Ö. ve Mutlubaş, H. 2019. Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen ve hidrojen üretim yöntemleri, Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences, 2, 1, 16-34.

Öztekin, Y., 2008. Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli fenantrolin türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Piburn, G. ve Barron, A. G., 2012. Introduction to energy dispersive X-ray spectroscopy. URL Adresi: https://www.scribd.com/document/339702525/3-an-Introduction-to-Energy-Dispersive-x-Ray-Spectroscopy-1-1, Erişim Tarihi: 09.03.2019.

Pokhrel, S., Yadav, P. N. ve Adhikari, R., 2015. Applications of chitin and chitosan in industry and medical science: A review, Nepal Journal of Science and Technology, 16, 1, 99-104.

Quaino, P. Juarez, F., Santos, E. ve Schmickler, W., 2014. Volcano plots in hydrogen electrocatalysis: Uses and abuses, Beilstein Journal of Nanotechnology, 5, 846-854.

Radovic, L. R. 2008. Chemistry and physics of carbon, Volume 30, CRC Press, New York, USA.

Rashid, M., Al Mesfer, M. K., Naseem, H. ve Danish, M., 2015. Hydrogen production by water electrolysis: A review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis, International Journal of Engineering and Advanced Technology, 4, 3, 80-93.

Raoof, J. B., Hosseini, S. R. ve Mosavi-Sani, S. Z., 2015. Improved hydrogen evolution on glassy carbon electrode modified with novel Pt/cetyltrimethylammonium bromide nanoscale aggregates, Chinese Journal of Catalysis, 36, 2, 216-220.

Raoof, J. B., Osani, R., Esfeden, S. A. ve Nadimi, S. R., 2010. Fabrication of bimetallic Cu/Pt nanoparticles modified glassy carbon electrode and its catalytic activity toward hydrogen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 9, 3937-3944.

Ravi Kumar, M. N. V., 2000. A review of chitin and chitosan applications, Reactive & Functional Polymers, 46, 1-27.

REN21 (Renewable Energy Policy Network for the 21st Century), 2017. Renewables 2017: Global status report. Paris: REN21 Secretariat. URL Adres: http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2017/06/17-8399_GSR_2017_Full_Report_0621_Opt.pdf,Erişim tarihi: 20.07.2018.

Rinaudo, M., 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications, Progress in Polymer Science, 31, 603-632.

Safavi, A., Kazemi, S. H. ve Kazemi, H., 2014. Electrocatalytic behaviors of silverepalladium nanoalloys modified carbon ionic liquid electrode towards hydrogen evolution reaction, Fuel, 118, 156-162.

Salimi, A., Mamkhezri, H., Hallaj, R. ve Soltanian, S., 2008. Electrochemical detection of trace amount of arsenic(III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles, Sensors and Actuators B, 129, 246-254.

Sarac, A. S., Gilsing, H. D., Gencturk, A. ve Schulz, B., 2007. Electrochemically polymerized 2,2-dimethyl-3,4-propylenedioxythiophene on carbon fiber for microsupercapacitor, Progress in Organic Coating, 60, 281-286.

Sathaye, J. ve Meyers, S., 1995. Greenhouse gas mitigation assessment: A guidebook, Springer Science+Business Media, Dordrecht, Netherland.

Scimeca, M., Bischetti, S., Lamsira, H. K., Bonfiglio, R. ve Bonanno, E., 2018. Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis, European Journal of Histochemistry, 62, 1, 2841.

Seri, O. ve Siree, B., 2017. The differentiating polarization curve technique for the Tafel parameter estimation, Catalysts, 7, 239.

Sherif, S. A., Barbir, F., ve Veziroglu, T. N., 2003. Principles of hydrogen energy production, storage and utilization, Journal of Scientific & Industrial Research, 62, 46-63.

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.

Sorgulu, F. ve Dincer, I., 2018. A renewable source based hydrogen energy system for residential applications, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 11, 5842-5851.

Stern, A. G., 2018. A new sustainable hydrogen clean energy paradigm, International Journal of Hydrogen Energy, 43, 9, 4244-4255.

Suryanarayana, C. ve Koch, C. C., 2000. Nanocrystalline materials: Current research and future directions,Hyperfine Interactions, 130, 5-44.

Tahira, A., Ibupoto, Z. H., Mazzaro, R., You, S., Morandi, V., Natile, M., Vagin, M. ve Vomiero, A., 2019. Advanced electrocatalysts for hydrogen evolution reaction based on core-shell MoS2/TiO2 nanostructures in acidic and alkaline media, ACS Appl. Energy Mater., 2, 2053-2062.

Taştan, Ö. ve Baysal, T., 2013. Meyve-sebze işleme endüstrisinde kitosan kullanımı, Gıda, 38, 3, 175-182.

Taylor, N., 2015. Energy dispersive spectroscopy, Second Edition, John Wiley & Sons Ltd,, Chichester, England.

Tekin, S., 2008. Platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pK_a değerlerinin tayini,Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Terim Kapakin, T. A.. 2006. Scanning-elektron mikroskobu, YYÜ Vet Fak Derg., 17, 1-2, 55-58.

Terzic, S., Dusan, T., Jovanovic, V., Amalija, T. ve Kowal, A., 2007. Effect of glassy carbon properties on the electrochemicaldeposition of platinum nano-catalyst and its activity formethanol oxidation, J. Serb. Chem. Soc., 72, 2, 165-181.

Tian, J., Wu, W., Tang, Z., Wu, Y., Burns, R., Tichnell, B., Liu, Z. ve Chen, S., 2018. Oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction catalyzed by Pd–Ru nanoparticles encapsulated in porous carbon nanosheets, Catalysts, 8, 8, 329.

Tokatlı, K. ve Demirdöven, A., 2015. Kitosan ve kitosan bazlı yenilebilir film uygulamaları, Akademik Gıda, 13, 4, 348-353.

Tokgöz, S. K., 2008. Enerji depolamada polimer modifiye karbon fiber mikro elektrot geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Tran, C. D., Duri, S., Delneri, A. ve Franko, M., 2013. Chitosan-cellulose composite materials: Preparation, characterization and application for removal of microcystin, Journal of Hazardous Materials, 252-253, 355-366.

TÜSİAD (Türk Sanayicileri ve İş İnsanları Derneği), 2008. Uluslararası rekabet stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD Rekabet Stratejileri, Yayın No: 2008-11-474.URL Adres: https://tusiad.org/tr/yayinlar/raporlar/item/9000-uluslararasi-rekabet-stratejileri-nanoteknoloji-ve-turkiye, Erişim tarihi: 02.03.2019.

USDE (U. S. Department of Energy), 2005. Hydrogen & our energy future.URL Adres: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f10/hydrogenenergyfuture_web.pdf,Erişim tarihi: 28.07.2018.

Valverde, S. M. F., 2002. Hydrogen as energy source to avoid environmental pollution, Geofisica Internacional, 41, 3, 223-228.

Vernon-Parry, K. D., 2000. Scanning electron microscopy: An introduction, III-Vs Review, 13, 4, 40-44.

WWF (World Wildlife Fund), 2011. The energy report: 100% renewables by 2050. URL Adres: https://www.ecofys.com/files/files/ecofys-wwf-2011-the-energy-report.pdf,Erişim tarihi: 23.07.2018.

Xiang, C., Papadantonakis, K. M. ve Lewis, N. S., 2016. Principles and implementations of electrolysis systems for water splitting, Material Horizons, 3, 169-173.

Xu, G., Hui, J., Huang, T., Chen, Y. ve Lee, J., 2015. Platinum nanocuboids supported on reduced graphene oxide as efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, J Power Sources, 285, 393-399.

Yang, J., Kwon, G., Hwang, K. ve Kim, D., 2018. Cellulose-chitosan antibacterial composite films prepared from LiBr solution,Polymers, 10, 10, 1058.

Yi, Y., Weinberg, G., Prenzel, M., Grenier, M., Heumann, S., Becker, S. ve Schlogl, R., 2017. Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, Catalysis Today, 295, 32-40.

Yuvaraj, A. L. ve Santhanaraj, D., 2014. A systematic study on electrolytic production of hydrogen gas by using graphite as electrode, Materials Research, 17, 1, 83-87.

Zhang, Z., He, C., Sun, T., Zhang, Z., Song, K., Wu, Q. ve Zhang, Q., 2016. Thermo-physical properties of pretreated agricultural residues for bio-hydrogen production using thermo-gravimetric analysis, ScienceDirect, 41, 5234-5242.

Zhang, F., Zhao, P., Niu, M. ve Maddy, J., 2016. The survey of key technologies in hydrogen energy, International Journal of Hydrogen Energy, 41, 33, 14535-14552.

Zhang, F., Wu, J., Jiang, W., Hu, Q. ve Zhang, B., 2017. New and efficient electrocatalyst for hydrogen production from water splitting: Inexpensive, robust metallic glassy ribbons based on iron and cobalt, ACS Applied Materials % Interfaces, 9, 37, 31340-31344.

Zhu, S. ve Li, T., 2014. Hydrogenation-assisted graphene origami and its application in programmable molecular mass uptake, storage, and release, ACS Nano, 8, 3, 2864-2872.

Zor, M., 2018. Kompozit malzemelerle ilgili genel bilgiler.URL Adres: http://kisi.deu.edu.tr/mehmet.zor/composite%20materials/2-Genel_bilgiler.pdf, Erişim tarihi: 11.01.2019.

İnternet adresleri

URL-1 <https://public.tableau.com/views/IRENARETimeSeries/Charts?:embed=y&:showVizHome=no&publish=yes&:toolbar=no>, Erişim tarihi, 19.11.2019.

URL-2 <https://www.muhendisbeyinler.net/grafen-nedir-grafen-uretimi/>, Erişim tarihi, 01.02.2019.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı **:** Emel BİLİR

Adres **:** Paşacık Mah. 1616. Sok. 8/9 Merkez/Aksaray

E-posta adresi **:** emelsarikaya@yahoo.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans **:** Ankara Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2000-2006

Yüksek Lisans **:** Aksaray Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 2017-2019

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. Didim Devlet Hastanesi / Yaz Stajı

TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Bildiriler

1. Bilir, E. ve Balun Kayan, D., 2019. Graphene and chitosan based Pd hybrid electrocatalyst for electrochemical hydrogen evolution, The International Conference on Materials Science Mechanical and Automation Engineerings and Technology in Cappodocia, Turkey, June 21-23 2019.