**T.C.**

**AKSARAY ÜNİVERSİTERSİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

# İLETKEN POLİMER/METAL NANOKOMPOZİT YAPILARLA MODİFİYE EDİLMİŞ KALEM GRAFİT ELEKTROT ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Derya KOÇAK**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN**

**AKSARAY, 2017**

**T.C.**

**AKSARAY ÜNİVERSİTERSİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

# İLETKEN POLİMER/METAL NANOKOMPOZİT YAPILARLA MODİFİYE EDİLMİŞ KALEM GRAFİT ELEKTROT ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Derya KOÇAK**

**DANIŞMAN**

**Yrd. Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN**

**AKSARAY, 2017**

**AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ONAY BELGESİ**

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 142305405 numaralı Tezli Yüksek Lisans öğrencisi, "Derya KOÇAK", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "İletken Polimer/Metal Nanokompozit Yapılarla Modifiye Edilmiş Kalem Grafit Elektrot Üzarinde Elektrokatalitik Hidrojen Üretimi''başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

| | | |
|---|---|---|
| **Tez Danışmanı :** | **Yrd. Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN**<br>**Aksaray Üniversitesi** | **.....……** |
| **Jüri Üyeleri :** | **Doç. Dr. Rezzan AYDIN**<br>**Mersin Üniversitesi** | **.....** |
| **Jüri Üyeleri :** | **Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ**<br>**Aksaray Üniversitesi** | **.....** |

**Teslim Tarihi: 30.05.2017**
**Savunma Tarihi: 04.07.2017**

## DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ve bu eserleri her kullanışımda alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

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

**Derya KOÇAK**

# ÖNSÖZ

Enerji, canlı yaşamının devamı için gerekli unsurların başında gelmektedir. Yeterli miktarda enerji kaynaklarına sahip olabilmek ve üretebilmek, 21. yüzyılın en önemli konusudur. Günümüzde enerjinin büyük bir çoğunluğu birincil kaynaklardan elde edilmektedir. Dünyanın büyüyen enerji ihtiyacını karşılamak için en az 10 TeraWatlık (TW) karbon içermeyen güvenli enerji üretimine gerek duyulmaktadır. Güvenli ve sürekliliği olan enerji ihtiyacı ancak alternatif enerji kaynakları ile karşılanabilmektedir. Temiz bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, bu ihtiyacı karşılayabilecek ve fosil yakıtlar gibi birincil enerji kaynakların aşırı ve zararlı kullanımına bağımlılığı azaltacak alternatif bir yakıt haline gelmektedir. Hidrojenin sera gazı emisyonlarını ve küresel ısınmayı azaltacak, enerji çeşitliliği ve arz güvenliğini arttıracak bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir. Hidrojen üretiminde en yaygın yöntem olarak kullanılan suyun elektrolizi ile yüksek saflıkta hidrojen üretilebilmektedir. Ancak düşük elektrot verimliliği, sistemde oluşan aşırı gerilimler ve yüksek enerji tüketimi bu yöntemin kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle günümüzde yoğun bir şekilde, düşük aşırı gerilimli, kararlı ve yüksek katalitik aktiviteye sahip elektrot materyallerinin geliştirilmesi amacıyla çok çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada, bu amaçla ucuz, kimyasal olarak inert, poröz yapılı, iyi mekanik, elektriksel ve termal özelliklere sahip karbon bazlı bir elektrot materyali olarak kalem grafit elektrodun yüzeyi kitosan katkılı iletken kompozitler ile modifiye edilmiş, bu kompozit yapılar üzerine katalitik aktivitesi yüksek platin (Pt) ve altın (Au) metalleri nano boyutta ayrıştırılarak yeni elektrokatalizörler geliştirilmiş, bu elektrokatalizörler üzerinde suyun elektroliziyle hidrojen oluşumu tepkimesi incelenmiştir. Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından TBAG–114Z315 nolu ve Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (ASÜ–BAP) tarafından 2015–036 nolu projeler ile desteklenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi her konuda destek olan, sabrı ve hoşgörüsüyle fikirlerini, teknik bilgilerini ve deneyimlerini esirgemeyen, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Yrd. Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN'a,

Çalışmalarım boyunca benden bir an olsun tecrübesini, bilgisini ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Merve İLHAN'a,

Tez yazım çalışmalarımda, sahip olduğu tecrübeleri ile bana destek olan değerli arkadaşım Sema AKAY'a,

Sonsuz saygı ve teşekkürlerimle.

Uzaklık olsa da arada, yürekleri hep benim yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen canım Aileme sevgileri için,

Sonsuz sevgi ve şükranlarımla.

**İÇİNDEKİLER**

**Sayfa**

**ÖNSÖZ……i**
**TEŞEKKÜR……... ii**
**ÖZET……... v**
**ABSTRACT……..…vi**
**ŞEKİLLER DİZİNİ……. vii**
**ÇİZELGELER DİZİNİ…… x**
**SİMGELER DİZİNİ……. xi**
**KISALTMALAR DİZİNİ……... xii**
**1. GİRİŞ……...1**
**2. KAYNAK ARAŞTIRMASI……... 4**
2.1 Genel Bilgiler ..... 4
2.1.1 Enerji kaynakları ..... 4
2.1.1.1 Fosil yakıtlar ..... 4
2.1.1.2 Alternatif enerji kaynakları ..... 5
2.1.1.3 Hidrojen ..... 5
2.1.1.4 Hidrojen üretimi ..... 7
2.1.2 Elektrokataliz ..... 9
2.1.3 Katı elektrotlar ..... 10
2.1.3.1 Karbon elektrotlar ..... 11
2.1.4 Modifiye elektrotlar ..... 12
2.1.5 İletken polimerler ..... 13
2.1.6 Kompozit materyaller ..... 16
2.1.7 Kitosan ..... 17
2.1.8 Nanoyapılı materyaller ..... 19
2.2 Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler ..... 20
2.2.1 Dönüşümlü voltametri ..... 20
2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri ..... 20
2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ..... 23
2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu ..... 23
2.2.5 Enerji dağılım spektroskopisi ..... 24
2.2.6 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ..... 24
2.3 Önceki Çalışmalar ..... 24
**3. MALZEME VE YÖNTEM……..33**
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ..... 33
3.1.2 Kullanılan malzemeler ..... 33
3.1.2.1 Elektrokimyasal hücreler ..... 33
3.1.2.2 Elektrotlar ..... 33
3.1.3 Kullanılan cihazlar ..... 33
3.1.3.1 Elektrokimyasal çalışma ünitesi ..... 33
3.1.3.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi cihazı ..... 33

3.1.3.3 Taramalı elektron mikroskobu ..... 33
3.1.3.4 Ultrasonik temizleyici ..... 34
3.2 Yöntem ..... 34
3.2.1 Kalem grafit elektrodun hazırlanması ..... 34
3.2.2 Anilin–kitosan çözeltisinin hazırlanması ..... 34
3.2.3 Polianilin–kitosan kompozit yapılarının hazırlanması ..... 34
3.2.4 Polianilin–kitosan/metal nanopartikül kompozit yapıların hazırlanması .. 37
3.2.4.1 Polianilin–kitosan/altın nanopartikül kompozit yapının hazırlanması ..... 37
3.2.4.2 Polianilin–kitosan/platin nanopartikül kompozit yapının hazırlanması ..... 38
3.2.5 Pirol–kitosan çözeltisinin hazırlanması ..... 40
3.2.5.1 Polipirol–kitosan kompozit yapılarının hazırlanması ..... 40
Kalem grafit elektrot yüzeyine kaplanan polipirol–kitosan kompozit yapısının şematik görünümü Şekil 3.11'de verilmiştir. ..... 42
3.2.5.2 Polipirol–kitosan/metal nanopartikül kompozit yapıların hazırlanması ..... 42
4.1 Kompozit Yapıların Yüzey ve Yapısal Analizleri ..... 37
4.2.1.1 Voltametrik çalışmalar ..... 57
4.2.1.2 Tafel polarizasyon eğrileri ..... 60
4.2.1.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ..... 64
4.2.1.4 Stabilite çalışmaları ..... 67
4.2.2 PPy–kitosan ile modifiye kalem grafit elektrotta hidrojen oluşumu tepkimesi ..... 69
4.2.2.1 Voltametrik çalışmalar ..... 70
4.2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri ..... 71
4.2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ..... 75
4.2.2.4 Stabilite çalışmaları ..... 78
**5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER……...75**
**KAYNAKLAR…….. 83**

# ÖZET

## İLETKEN POLİMER/METAL NANOKOMPOZİT YAPILARLA MODİFİYE EDİLMİŞ KALEM GRAFİT ELEKTROT ÜZERİNDE ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

Bu çalışmada kalem grafit elektrot yüzeyi, kitosan varlığında polianilin (PAni) ve polipirol (PPy) iletken polimerleriyle modifiye edilmiştir. Elde edilen bu kompozit yapıların suyun elektrolizindeki katalitik aktiviteleri dönüşümlü voltametri (CV), Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) gibi elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Daha sonra kompozit yapılar, katalitik aktiviteleri yüksek Pt ve Au nanoyapılı metaller ile modifiye edilerek sudan hidrojen üretimindeki katalitik performansları aynı elektrokimyasal yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen PAni–kitosan, PAni–kitosan/Au, PAni–kitosan/Pt, PPy–kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozitlerin yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ve fourier dönüşümlü–kızıl ötesi spektroskopi (FT–ATR) teknikleriyle incelenmiştir. Ayrıca elde edilen elektrokatalizörlerin kararlılık testleri CV ve kronoamperometri (CA) yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen enerjisi, grafit elektrot, iletken kompozit, kitosan, katalitik aktivite

## ABSTRACT

### PRODUCTION OF ELECTROCATALYTIC HYDROGEN ON PENCIL GRAPHITE ELECTRODE MODIFIED WITH CONDUCTIVE POLYMER/METAL NANOCOMPOSITE STRUCTURES

In this study, the surface of the pencil graphite electrode has been modified with polyaniline (PAni) and polypyrrole (PPy) conducting polymers in the presence of the chitosan. The catalytic activities of the prepared electrodes for the electrolysis of the water were investigated by the electrochemical methods such as cyclic voltammetry, Tafel polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Then the composite structures modified by the Pt and Au nanostructured metals which have high catalytical activity and the catalytic performances compared by the same electrochemical methods. The structural properties of the obtained PAni–chitosan, PAni–chitosan/Au, PAni–chitosan/Pt, PPy–chitosan, PPy–chitosan/Au ve PPy–chitosan/Pt composites were investigated by the scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS) and infrared spectroscopy (IR) techniques. Furthermore, the stability tests of the as-prepared electrocatalysts were realized by the cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA).



**Keywords:** Hydrogen energy, graphite electrode, conducting composite, chitosan, catalytic activity

## ŞEKİLLER DİZİNİ

**Sayfa**

**Şekil 2.1:** Volkan eğrisi. ..... 10
**Şekil 2.2:** Grafitin yapısal formu. ..... 12
**Şekil 2.3:** Polianilinin kimyasal yapısı. ..... 14
**Şekil 2.4:** Polianilinin kararlı rezonans sınır formülleri ..... 15
**Şekil 2.5:** Polipirolün kimyasal yapısı. ..... 15
**Şekil 2.6:** Polipirolün kararlı rezonans formülleri. ..... 16
**Şekil 2.7:** Kitosanın kimyasal yapısı. ..... 18
**Şekil 2.8:** Nano ölçekli materyaller. ..... 19
**Şekil 2.9:** Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri. ..... 22
**Şekil 3.1:** Elektrokimyasal hücre standı……33
**Şekil 3.2:** PAni–kitosan kompozit yapısının kalem grafit elektrot üzerine 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde elektropolimerizasyonu ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ……..35
**Şekil 3.3:** PAni ve PAni–kitosan filmlerinin 0,5 M HCl içerisinde kaydedilen temel diyagramları ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 36
**Şekil 3.4:** PAni–kitosan kompozit yapısı. ..... 36
**Şekil 3.5:** Altın nanopartiküllerinin PAni–kitosan filmi üzerine 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde elektrodepozisyonu ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 37
**Şekil 3.6:** PAni–kitosan/Au kompozit filmin 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde kaydedilen temel diyagramı ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 38
**Şekil 3.7:** PAni–kitosan filmi üzerine Pt nanopartiküllerinin 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde elektrodepozisyonu ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 39
**Şekil 3.8:** PAni–kitosan /Pt kompozit filminin 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde kaydedilen temel diyagramı ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 39
**Şekil 3.9:** PPy–kitosan kompozit yapısının kalem grafit elektrot üzerine elektropolimerizasyonu ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 40
**Şekil 3.10:** PPy ve PPy–kitosan filmlerinin 0,3 M $H_2C_2O_4$ içerisinde kaydedilen temel diyagramları ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 41
**Şekil 3.11:** PPy–kitosan kompozit yapısı. ..... 42
**Şekil 3.12:** Altın nanopartiküllerinin PPy–kitosan filmi üzerine 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde elektrodepozisyonu ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 43
**Şekil 3.13:** PPy–kitosan/Au kompozit filmin 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde kaydedilen temel diyagramı ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 44
**Şekil 3.14:** PPy–kitosan filmi üzerine Pt nanopartiküllerinin 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde elektrodepozisyonu ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 45
**Şekil 3.15:** PPy–kitosan/Pt kompozit yapısına ait 0,5 M H2SO4 içerisinde kaydedilen temel diyagram ($\nu$=50mV.$s^{-1}$). ..... 46
**Şekil 4.1: a)** Çıplak grafit **b)** Grafit/PAni **c)** Grafit/Pani–kitosan **d)** Grafit/PAni–kitosan/Pt yapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. 37
**Şekil 4.2:** Grafit/PAni–kitosan/Pt kompozit yapısının enerji dağılım spektrumu (EDS). ..... 48

**Şekil 4.3: a)** Çıplak grafit **b)** Grafit/PAni **c)** Grafit/PAni–kitosan **d)** Grafit/PAni–kitosan/Au yapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. ..... 49
**Şekil 4.4:** Grafit/PAni–kitosan/Au yapısının enerji dağılım spektrumu (EDS). ..... 50
**Şekil 4.5:** PAni, PAni–kitosan, PAni–kitosan/Au ve PAni–kitosan/Pt yapılarının FT–ATR spektrumları..... 51
**Şekil 4.6: a)** Çıplak grafit **b)** Grafit/PPy **c)** Grafit/PPy–kitosan **d)** Grafit/PPy–kitosan/Pt yapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. ..... 52
**Şekil 4.7:** Grafit/PPy–kitosan/Pt yapısının enerji dağılım spektrumu (EDS)..... 53
**Şekil 4.8: a)** Çıplak grafit **b)** Grafit/PPy **c)** Grafit/PPy–kitosan **d)** Grafit/PPy–kitosan/Au yapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri. ..... 54
**Şekil 4.9:** Grafit/PPy–kitosan/Au yapısının enerji dağılım spektrumu (EDS). ..... 55
**Şekil 4.10:** Grafit elektrot yüzeyinde PPy, PPy–kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt yapılarının FT–ATR spektrumları..... 56
**Şekil 4.11:** film kalınlıklarında elde edilen PAni–kitosan kompozit yapısının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($\nu$=20mV.$s^{-1}$). ..... 58
**Şekil 4.12:** PAni–kitosan/Pt kompozit yapısının 0,5M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($\nu$=20mV.$s^{-1}$). ..... 59
**Şekil 4.13:** Farklı döngü sayılarında PAni–kitosan kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde Tafel polarizasyon eğrileri ($\nu$=1mV.$s^{-1}$)..... 61
**Şekil 4.14:** Farklı döngü sayılarında PAni–kitosan, 30 döngü PAni–kitosan /Pt ve PAni–kitosan/Au kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde Tafel polarizasyon eğrileri ($\nu$=1mV.$s^{-1}$). ..... 62
**Şekil 4.15:** Farklı film kalınlıklarında elde edilen PAni–kitosan kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları. ..... 65
**Şekil 4.16:** Farklı film kalınlıklarında elde edilen PAni–kitosan kompozit yapıların ve 30 döngülük PAni–kitosan kompozit yapı üzerine Au nano parçacıklarının elektrodepozisyonuyla elde edilen kompozit yapının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları (inset diyagram)..... 66
**Şekil 4.17:** Farklı film kalınlıklarında elde edilen PAni–kitosan kompozit yapıların ve 30 döngülük PAni–kitosan kompozit yapı üzerine Pt nanopartiküllerinin elektrodepozisyonuyla elde edilen kompozit yapının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları (inset diyagram)..... 67
**Şekil 4.18:** Grafit elektrot üzerine kaplanmış PAni–kitosan/Au kompozit filminin 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen a) İlk ve 1000 döngü sonucundaki dönüşümlü voltamogramları b) -1,0V sabit potansiyelde elde edilen kronoamperomogram. ..... 68
**Şekil 4.19:** Grafit elektrot üzerine kaplanmış PAni–kitosan/Pt kompozit filminin 0,5M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen a) İlk ve 1000 döngü sonucundaki dönüşümlü voltamogramları b) -1,0V sabit potansiyelde elde edilen kronoamperomogramı. ..... 69
**Şekil 4.20:** Farklı döngü sayılarında hazırlanan PPy–kitosan kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($\nu$=20mV.$s^{-1}$). ..... 70
**Şekil 4.21:** Beş döngü sonucunda hazırlanan PPy–kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($\nu$=20 mV.$s^{-1}$). ..... 71
**Şekil 4.22:** Farklı döngü sayılarında PPy–kitosan kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde Tafel polarizasyon eğrileri ($\nu$=1mV.$s^{-1}$). ..... 72

**Şekil 4.23:** Farklı döngü sayılarında PPy–kitosan, 5 döngü PPy–kitosan/Pt ve PPy–kitosan/Au kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde Tafel polarizasyon eğrileri ($\nu$=1mV.$s^{-1}$). ..... 73
**Şekil 4.24:** Farklı döngü sayılarında hazırlanan kompozit yapıların 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında 0,1-100000 Hz frekans aralığında -1,0V'ta kaydedilen elektrokimyasal impedans spektrumları. ..... 75
**Şekil 4.25:** Farklı döngü sayılarında hazırlanan kompozit yapıların ve 5 döngülük PPy–kitosan kompozit yapı üzerine Au nanopartiküllerinin elektrodepozisyonuyla elde edilen kompozit yapının 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında 0,1–100000 Hz frekans aralığında -1,0V'ta kaydedilen Nyquist diyagramları. ..... 76
**Şekil 4.26:** Farklı döngü sayılarında hazırlanan kompozit yapıların ve 5 döngülük PPy–kitosan kompozit yapı üzerine Pt nanopartiküllerinin elektrodepozisyonuyla elde edilen kompozit yapının 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında 0,1 – 100000 Hz frekans aralığında -1,0V'ta kaydedilen Nyquist diyagramları. ..... 77
**Şekil 4.27:** Grafit elektrot üzerine kaplanmış PPy–kitosan/Au kompozit filminin 0,5M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen a) İlk ve 1000 döngü sonucundaki dönüşümlü voltamogramları b) -1,0V sabit potansiyelde elde edilen kronoamperomogramı. ..... 78
**Şekil 4.28:** Grafit elektrot üzerine kaplanmış PPy–kitosan/Pt kompozit filminin 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen a) İlk ve 1000 döngü sonucundaki dönüşümlü voltamogramları b) -1,0V sabit potansiyelde elde edilen kronoamperomogramı. ..... 79

## ÇİZELGELER DİZİNİ

**Sayfa**

**Çizelge 2.1**: Hidrojenin özellikleri. ..... 6
**Çizelge 2.2:** Kitosanın bazı fiziksel özellikleri. ..... 18
**Çizelge 4.1:** Farklı döngü sayılarında PAni–kitosan, PAni–kitosan/Au ve PAni–kitosan/Pt kompozit yapıları için Tafel polimerizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler**.** ..... 63
**Çizelge 4.2:** PPy–kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozit yapıları için Tafel polimerizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler. ..... 74

## SİMGELER DİZİNİ

| | |
|---|---|
| **cm** | Santimetre |
| **ºC** | Derece santigrat |
| **dk** | Dakika |
| **g** | Gram |
| **Hz** | Hertz |
| $\boldsymbol{i_0}$ | Akım yoğunluğu |
| $\mathbf{k^0}$ | Heterojen hız sabiti |
| **K** | Kelvin |
| **kDa** | KiloDalton |
| **M** | Molar |
| **mL** | Mililitre |
| **mm** | Milimetre |
| **mV** | Milivolt |
| **nm** | Nanometre |
| **V** | Volt |
| **Ω** | Ohm |
| **η** | Aşırı gerilim |

## KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|---|---|
| **CA** | Kronoamperometri |
| **C/Ni-Pt** | Nikel ve Platin ile Modifiye Edilmiş Karbon |
| **C/Pt** | Platin ile Modifiye Edilmiş Karbon |
| **C / Ni** | Nikel ile Modifiye Edilmiş Karbon |
| **CNHs** | Karbon Nanohormlar |
| **CNT** | Karbon Nanotüpler |
| **CuNPGF** | Bakır Nanoparçacıklı Altın Film |
| **CV** | Dönüşümlü Voltametri |
| **DD** | Deasetilasyon Derecesi |
| **(Den)** | Dendrimer |
| **Dec** | Decade |
| **EDS** | Enerji Dağılım Spektroskopisi |
| **EIS** | Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi |
| **FT-ATR** | Fourier Dönüşümlü-Kızıl Ötesi Spektroskopi |
| **GF** | Altın Film |
| **G/Ni** | Nikel ile Modifiye Edilmiş Grafit Disk |
| **G/NiMn** | Nikel ve Mangan ile Modifiye Edilmiş Grafit Disk |
| **GO** | Grafen Oksit |
| **GCE** | Camsı Karbon Elektrot |
| **HER** | Hidrojen Oluşum Tepkimesi |
| **ITO** | İndiyum Kalay Oksit |
| **M–H** | Metal-Hidrojen |
| **Ni–P** | Nikel Parçacıkları |
| **NPGF** | Nanoparçacıklı Altın Film |

| | |
|---|---|
| **(P(8–HQ))** | Poli(8–Hidroksikinolin) |
| **PAni** | Polianilin |
| **Ppy** | Polipirol |
| **PGE** | Kalem Grafit Elektrot |
| **PtNPGF** | Platin Nanoparçacıklı Altın Film |
| **PtNPs** | Platin Nanoparçacıkları |
| **S** | Siemens |
| **SEM** | Taramlı Elektron Mikroskobu |
| **TW** | TeraWatt |

# 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışı ile birlikte enerjiye olan talep aynı oranda artış göstermekte, toplumların gelişmesi, sanayileşme ve üretim için vazgeçilmez olan enerji ihtiyacı sürekli olarak artmaktadır. Enerjiye yönelik ihtiyacın belirlenmesi, karşılanması, iletimi, kısacası üretimden tüketime doğru enerjide planlama yapılması önemli bir zorunluluktur. Bu zorunluluk doğrultusunda tüm ülkeler, özellikle gelişmiş ülkeler hayat standartlarını yükseltmek için gerekli olan enerji üretimlerini arttırmaya çalışmaktadırlar (Çetinkaya vd., 2012; Solmaz, 2009).

Mevcut küresel enerji sistemi ağırlıklı olarak fosil yakıtlar, kömür, petrol ve doğalgaz kullanımına dayanmaktadır. Bu yakıtlar dünya birincil enerji üretiminde %85'ten fazlasını karşılamaktadır (Barbir, 2009). Ancak fosil kaynakların sera gazı etkisi yaratması, maliyetli olması, insan ve çevre için zararlı etkilerinin olması nedeniyle yoğun bir şekilde alternatif enerji kaynakları araştırılmaktadır (Çetinkaya vd., 2012). Dünyanın %80'inin su ile kaplı olması nedeniyle, son yıllarda enerjiye olan ihtiyacı karşılama konusunda bir su bileşeni olarak hidrojen üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Hidrojen yenilenebilir enerji sistemlerinde gelecek vaat eden bir enerji taşıyıcısı olup, her türlü birincil enerji kaynaklarından üretilebilmektedir. Hidrojen üretiminde bilinen en eski yöntem, sudan hidrojenin ayrılması yani suyun elektroliz işlemidir. Bu yöntemle yüksek saflıkta hidrojen üretilebilmektedir. Fakat bu esnada sistemdeki yüksek aşırı gerilim, düşük elektrot verimliliği buna bağlı olarak maliyetin yüksek oluşu bu yöntemin geniş çapta kullanılmasını sınırlandırmaktadır. Bu dezavantajların önüne geçebilmek için çok çeşitli elektrokatalizörler geliştirilmektedir. Bu işlemde kullanılacak elektrokatalizörler, farklı elektrot yüzeylerinin iletken polimerler veya farklı kompozit yapılarla modifikasyonu ile hazırlanmaktadır. Bu amaçla en yaygın kullanılan iletken polimerler, polianilin, polipirol ve bunların türevleridir. Son yıllarda bu iletken polimerlerin farklı materyallerle kompozit yapıları kullanılmaktadır.

Diğer taraftan kitosan, mekaniksel, elektriksel ve iyi bir film oluşturabilme özelliğinden dolayı kompozit yapımında sıkça kullanılan doğal bir biyopolimerdir.
İletken polimer/kompozit materyallerin elektrot yüzeyinde poröz bir yapı oluşturmaları, aktif yüzey alanını arttırarak yüksek elektrokatalitik aktivite sağlamaktadır. Aynı zamanda bu poröz yapı sayesinde, polimerik yapı üzerine katalitik aktivitesi yüksek Pt, Au, Pd gibi metallerin homojen bir şekilde dağılımı gerçekleşmektedir. Böylelikle çıplak elektrot yüzeyine oranla çok daha yüksek katalitik aktiviteye sahip elektrot yüzeyleri elde edilmektedir (Yuvaraj ve Santhanaraj, 2014; Niu vd., 2003).

Karbon bazlı elektrotlar, ucuz olmaları, poröz yapılı olmaları, mekanik olarak dayanıklı olmaları, kolay modifiye edilebilmeleri ve nispeten ısı ve elektriksel iletkenliklerinin yüksek olmalarından dolayı metal elektrotlara kıyasla daha çok tercih edilmektedirler (McCreery, 2008). Bu çalışmada hem iletken hem de mekanik olarak dayanıklı olması açısından 2B seri üretimli kurşun kalem, elektrot materyali olarak tercih edilmiştir.

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadırlar. Nanopartüllerin katalitik aktiviteyi arttırmasındaki temel sebebi, yüksek yüzey/hacim oranlarına sahip olmalarıdır. Bu haliyle kullanıldıkları alanlarda oldukça yüksek işlevsellik göstermektedirler.

Bu tez kapsamında hidrojen üretimine yönelik yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak katalitik aktivesi yüksek yeni elektrokatalizörler geliştirilmesi ve bu elektrokatalizörlerin sudan hidrojen üretimindeki katalitik aktivitelerinin araştırılması amaçlanmıştır. Kullanılan bu yeni elektrotlar, karbon bazlı bir materyal olan kalem grafitin, kitosan varlığında polianilin ve polipirol kompozit yapıları ile modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit yapıların, sudan hidrojen üretimindeki katalitik aktiviteleri dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Daha sonra Pt ve Au gibi yüksek elektrokatalitik aktivite gösteren metallerin bu kompozit yapılar üzerine nano boyutta ayrıştırılması sağlanmış, böylece saf Pt ve Au metal elektrotların kullanıldıkları proseslere göre çok daha ekonomik elektrokatalizörler geliştirilmiştir. Tüm kompozit yapıların yüzey

morfolojileri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş, yüzey kompozisyonları enerji dispersiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir. Elde edilen PAni–kitosan/Au, PAni–kitosan/Pt, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozit yapılarının sudan hidrojen üretimdeki elektrokatalitik performansları karşılaştırılmış, ayrıca bu prosesteki kararlılıkları dönüşümlü voltametri ve kronoamperometrik yöntemle test edilmiştir.

# 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

## 2.1 Genel Bilgiler

### 2.1.1 Enerji kaynakları

Enerji kaynakları fosil yakıtlar (birincil) ve yenilenebilir (ikincil) kaynaklar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Birincil enerji, insanlar tarafından sürekli tüketilen, tüketildikçe de çevreye zarar veren ve zaman içerisinde azalan fosil enerji kaynaklarıdır. İkincil enerji, doğanın kendi evrimi içinde, bir sonraki gün mevcut olabilen enerji kaynağı olarak tanımlanmaktadır (Oskay, 2014). Yenilenebilir enerji kaynaklarını, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi, hidrojen enerjisi ve su gücü enerjileri olarak bilinen hidrolik enerji, jeotermal enerji ve dalga enerjisi ile füzyon enerjisi olmak üzere sınıflandırabiliriz. Yenilenebilir enerji kaynakları, güneşten gelen enerji miktarlarının sınırlı olmaması, çevreye daha az zarar vermeleri ve güvenli olmaları nedeniyle fosil yakıtlardan daha avantajlıdırlar.

#### 2.1.1.1 Fosil yakıtlar

Fosil enerji kaynakları genelde, petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardır. Bu tür enerjiler, bitki ve hayvan gibi organik kalıntıların yerkürenin içinden gelen ısı ve bu kalıntıların üzerinde bulunan kayaçlardan kaynaklanan basınç altında oluşmuş fosillerinden kaynaklanmaktadır. Fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması ve enerji maliyeti, enerji üretim ve tüketiminde çok ciddi önlemlerin alınmasını gerektirmektedir. Hızla artan nüfus, sanayileşme, kentleşme ve yaşam kalitesinin yükselmesi ile enerji tüketimi artmış, bu durum fosil kaynaklarının hızla tükenmesine ve çevre kirliliğine neden olmuştur. Enerji faaliyetlerindeki en önemli çevre sorunları genellikle sanayide, ısınmada, ulaşımda ve elektrik üretiminde fosil yakıtların kullanımından kaynaklanmaktadır. Fosil kaynakların üretimi, taşınması, dağıtımı ve tüketimine kadar yapılan tüm işlemler esnasında birçok olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır. Bunları, hava, çevre, deniz kirliliği, iklim değişiklikleri, küresel ısınma, nükleer atık sorunları, endüstriyel atıklar, enerji sıkıntısı ve ekonomik durgunluk

elektrik enerjisi ve yakıt fiyatlarının sürekli artması, işsizlik ve dışa bağımlılık olarak sıralamak mümkündür. Bu nedenle, enerji tasarrufu, mevcut kaynakların verimli kullanımı, enerjinin geri kazanılması ve ikincil (alternatif) enerji kaynaklarına öncelik verilmesi zorunlu hale gelmektedir (Oskay, 2014; Zhang vd., 2016 ).

### 2.1.1.2 Alternatif enerji kaynakları

Alternatif enerji kaynakları, yenilenebilir oluşları, en az düzeyde çevresel etki yaratmaları, işletme ve bakım masraflarının az olması ve ulusal nitelikleri ile güvenilir enerji sağlama özelliklerinden dolayı dünya ve ülkemiz geleceği için önemlidir. Alternatif kaynaklardan yararlanmak için gerekli olan enerjilerin işletilmesi kolaydır ve uzman kişilere gerek yoktur. Kurulan enerji panelleri vasıtasıyla, direkt olarak tüketiciye ulaşmaktadır. Genel olarak güneş, rüzgar, biyokütle, jeotermal, hidrolik ve hidrojen enerjisi olarak sayılabilen alternatif enerji kaynakları, yerli olmaları nedeniyle, enerji ithalatına olan bağımlılığın azaltılmasına ve istihdamın gelişmesine önemli oranda katkı sağlamaktadır. Alternatif enerjilerin doğal ve teknik potansiyelleri dünya enerji ihtiyacının tümünü karşılamaya yetecek düzeydedir. Hidrojen, sınırsız üretimi, yüksek enerji içeriği ve verimli enerji taşıyıcısı olması nedeniyle, son yıllarda alternatif enerji kaynakları arasında ön plana çıkmaktadır (Zhang vd., 2016).

Tüm bunlar göz önünde bulundurularak ideal bir yakıt olan hidrojenin; kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilir olması, taşınırken enerji kaybı hiç veya çok az olması, her yerde (sanayide, evde, taşıtlarda, evlerde) kullanılabilmesi, depolanabilir olması, temiz, güvenli, hafif olması, toksik olmaması, karbon içermemesi, ısı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmesi, ekonomik olması gibi özellikleriyle hidrojen, temiz yakıt temininde enerji sanayinde önemli bir rol oynamaktadır (Midilli vd., 2004; Solmaz vd., 2009).

Hidrojen, yakıt olarak yukarıda belirtilen bütün özellikleri içeren, alternatif bir enerji kaynağıdır.

### 2.1.1.3 Hidrojen

Hidrojen, evrenin kütlesinin %80'ni oluşturan ve doğada en çok bulunan kimyasal elementtir. Hidrojen bir element olarak, ilk kez 1766 yılında Cavendish tarafından

bulunmuş ve Lavoisier tarafından adlandırılmıştır. Hidrojenin, temel, fiziksel ve atom özellikleri aşağıdaki çizelgede belirtilmiştir (Çizelge 2.1).

**Çizelge 2.1**: Hidrojenin özellikleri.

| | |
|---|---|
| Sembol | H |
| Atom Numarası | 1 |
| Proton ve Elektron Sayısı | 1 |
| Nötron Sayısı | 0 |
| Elektron Dizilişi | $1s^1$ |
| Erime Noktası | -259,14 $^oC$ |
| Kaynama Noktası (1 atm) | -252,87$^oC$ |
| Yoğunluk (sıvı) | 0,071 $kg.L^{-1}$ |
| Yoğunluk (gaz) | 0,0852 $kg.m^{-3}$ |
| Isıl Kapasite | 14,32 J/kg K |
| Spesifik Isı | 3,41 J/g$^oC$ |
| Kritik Sıcaklık | -239,9$^oC$ |
| Kritik Basınç | 12,8 atm |

Hidrojen, kömürden, biyokütleden, doğal gazdan ve sudan elde edilebilmektedir. Hidrojenin bir enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için, ilk olarak hidrojen gazının açığa çıkarılması gerekmektedir. Hidrojen gazı, hem birincil enerji kaynaklarından hem de ikincil enerji kaynaklarından elde edilebilmektedir. Dolayısıyla hidrojeni elde etmek amacıyla kullanılan yöntem, açığa çıkan enerjinin çevre dostu olup olmayacağını belirlemektedir. Hidrojen yakıt olarak, yüksek derecede enerji güvenliği, çevre kirliliği seviyelerinde azalma ve sera gazı emisyonlarında düşüş olmak üzere, toplumsal düzeyde önemli faydalar sunmaktadır (Southall ve Khare, 2016).

### 2.1.1.4 Hidrojen üretimi

Hidrojen sentetik bir yakıt olup, üretim kaynakları son derece bol ve çeşitlidir. Bunlar arasında su, hava, kömür ve doğal gaz sayılabilir. Ancak, sayılan bu kaynaklardan kömür ve doğal gaz fosil yakıt olup, sınırlı rezerve sahiptir. Ayrıca fosil yakıtların giderek tükenmekte olması, hidrojen üretiminde geniş kaynaklara sahip olan suyun kullanımını daha avantajlı hale getirmektedir. Son on yılda, literatürde çeşitli çalışmalarla suyun elektrolizi ile verimli bir şekilde elde edilen hidrojen üretimine odaklanılmaktadır. Hidrojen üretimi için çok eskiden beri bilinen bu yöntem, bileşiği $H_2O$ olan suyun içindeki hidrojenin elektroliz yoluyla ayrılmasıyla gerçekleşmektedir. Hidrojen fosil yakıtlar yardımıyla olabildiği gibi güneş, rüzgar, dalga enerjileri jeotermal ve biyokütle gibi birincil enerji kaynaklarından aşağıda tanımlanan yöntemlerin herhangi biri ile üretilebilmektedir (Kahraman vd., 2007; Frattini vd., 2016).

Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi

Günümüzde, sanayide kullanılan hidrojen büyük miktarlarda, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. En çok kullanılan yöntemler, doğal gazın katalitik buhar reformasyonu, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömürün gazlaştırılması şeklindedir. Bunlardan başka, temel amacı hidrojen üretimi olmakla birlikte başka sanayi maddelerinin üretimi sırasında, yan ürün olarak hidrojenin elde edildiği yöntemler arasında, klor-alkaliden karşıt klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayiinde kimyasal hidrojenerasyon işlemleri sayılabilir (Kahraman vd., 2007).

Isıl kimyasal yöntem ile hidrojen üretimi

Suyun hidrojen ve oksijene ayrılması için ısının kullanıldığı bir süreçtir. Suyun çok yüksek sıcaklığa (3400 K) ısıtılması ile doğrudan gerçekleşen ısıl dönüşümde yüksek sıcaklık gerektiğinden, doğrudan ısıl dönüşüm pratik bir süreç değildir. Karmaşık ve çok basamaklı süreçler ile gerçekleşmektedir (Anonim, 2007).

Doğal gazın buhar reformasyonu ile hidrojen üretimi

Hidrojen üretimi için verimli ve ekonomik bir yöntemdir. Doğalgazın buhar reformasyonu, gaz üretim sentezi, su-gaz dönüşümü ve gaz arıtması olmak üzere üç adımda oluşmaktadır. İlk adım çok güçlü bir endotermik tepkimedir. Öncelikle metan ($CH_4$) gazının 750˚C–800˚C'ta buharla tepkimeye girerek birincil derecede hidrojen ($H_2$) ve karbon monoksit (CO) içerikli sentetik gaz üretilmesini içerir. Su gaz değişim tepkimesi olarak bilinen ikinci adım ekzotermik, heterojen katalitik bir tepkimedir. İlk tepkimede üretilenlerinkatalizör eşliğinde buharla tepkimeye girmesi sonucu karbondioksit ($CO_2$) ve $H_2$ oluşturmasıdır. Aynı zamanda su-değişim tepkimesi, CO emilimini azaltmada önemli rol oynamaktadır. Hidrojen gazındaki $CO_2$ miktarını azaltmak için, absorbsiyon kolonundan su buharı yardımıyla karbondioksit uzaklaştırılarak hidrojen saflaştırılmaktadır (Öztürk vd., 2010; URL-1).

Elektroliz yöntemi ile hidrojen üretimi

Hidrojen üretimi için suyun elektrolizi en basit yöntem olarak bilinmektedir. Su elektroliz edildiğinde elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışmaktadır. Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0,037 g $H_2$ ve 0,298 g $O_2$ gazı açığa çıkmaktadır.

Suyun doğru akım kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine elektroliz denmektedir. Suyun elektrolizi, basit olarak hidrojen üretimi için kolay yöntemlerden birisidir (Yuvaraj ve Santhanaraj, 2013). Temel olarak, bir elektroliz hücresi içinde, genel olarak metal levha veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı, elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akmaktadır. Bunun sonucu olarak, elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışmaktadır. Burada sadece su hidrojen ve oksijene ayrışsada, su saf halde iyi bir iletken olmadığı için elektrolitin içine iletkenliği artırıcı olarak çeşitli tuzlar eklenmektedir.

Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1,23V potansiyel farkı gereklidir (teorik olarak). Ancak pratikte, tepkimenin yavaş gerçekleşmesi ve elektrokimyasal sistemde meydana gelen aşırı gerilimden dolayı daha büyük bir

potansiyel enerji uygulanmalıdır. Hidrojen üretim hızı, geçen akım şiddeti ile orantılı olduğundan, ekonomik nedenlerden dolayı yüksek akım yoğunluklarına ulaşılması hedeflenmektedir. Pratikte suyun ayrıştırılması için hücre başına uygulanan potansiyel farkı, genel olarak 2V civarındadır.

Suyun elektrolizi işleminde, asidik veya alkali bir çözeltinin elektrolizi ile hidrojen üretilmektedir. Elektriksel potansiyel uygulandığında, uygun bir elektrolit içeren elektroliz hücresinin elektrotlarında aşağıdaki tepkimeler oluşmaktadır.

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

Anot tepkimesi: $2OH^-_{(aq)} \rightarrow ½\ O_{2\,(g)} + H_2O_{(s)} + 2e$ (2.2)

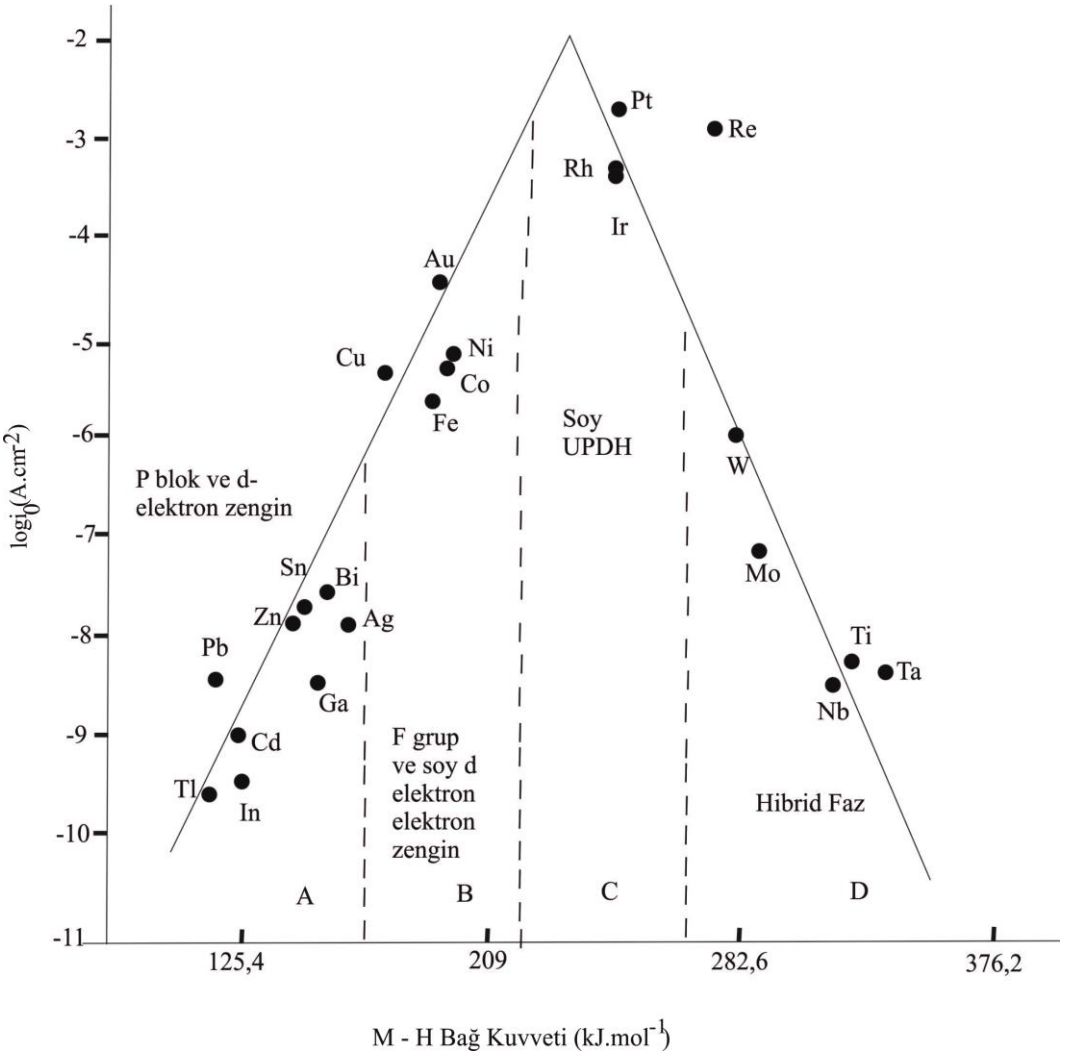
Tüm hücre tepkimesi: $H_20_{(s)}$ + elektrik enerjisi $\rightarrow H_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)}$ (2.3)

Suyun elektrolizi ile yüksek saflıkta hidrojen enerjisi üretimi esnasında karşılaşılan yüksek enerji tüketimi, düşük elektrot verimliliği ve sistemde oluşan aşırı gerilimler gibi olumsuz etkiler bu yöntemin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu olumsuzlukları ortadan kaldırmak veya daha avantajlı/ekonomik olarak hidrojen üretimi için modifiye elektrotlar tercih edilmektedir.

### 2.1.2 Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizörün fiziksel hali değişse de kimyasal yapısında hiç bir değişiklik olmamakta, elektrokimyasal tepkimelerde bu rolü elektrot üstlenmektedir. Elektrot, yük transfer tepkimelerinde katalizördür, buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir. Bir elektrokatalizör, zamanla gösterdiği kararlılığa bağlı olarak tercih edilmektedir ve elektrokatalitik süreçlerde kullanılan elektrot materyalinin seçimi de oldukça önemlidir. Genel olarak metallerin elektrokatalitik özellikleri fermi dinamiği ile ilişkilendirilmektedir. Bu yöntemle Volkan eğrisi adı verilen eğriden, metallerin katalitik özelliğine bağlı olarak elektrot materyali belirlenebilmektedir. Elektrot materyallerinin elektrokatalitik özelliklerinin belirlenirken yük değişimi akım yoğunluklarından ($i_o$) yararlanılmaktadır. Değişim akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir.

Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H + 2e \rightarrow H_2$ tepkimesine göre değişim akım yoğunlukları, metal ile hidrojen arasındaki bağ enerjisine (M–H) karşı grafiğe geçirilerek Volkan eğrisi elde edilmiştir (Şekil 2.1).




**Şekil 2.1:** Volkan eğrisi.

Grafik incelendiğinde M–H bağ enerjisi değişim akım yoğunluğunun önce arttığı daha sonra azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda grafikte Pt, Au, Ni, Rh, Re ve Ir gibi metallerde en yüksek değişim akım yoğunluğu elde edildiği, dolayısıyla elektrokatalitik özelliklerinin de yüksek olduğu açıkça görülmektedir (Duan vd., 2016; Lu vd., 2016).

### 2.1.3 Katı elektrotlar

Katı elektrot olarak genellikle platin, altın, alüminyum, bakır, çelik, paslanmaz çelik, yumuşak çelik ve indiyum kalay oksit (ITO) gibi metal ve metal alaşımı çeşitli elektrotlar kullanılmaktadır. Ayrıca bor karbür, grafit, karbon, pirolitik grafit, karbon

pasta ve karbon keçe gibi karbon kökenli elektrotlar da katı elektrot olarak bilinmektedirler.

#### 2.1.3.1 Karbon elektrotlar

Bir elektrot materyali seçilirken, heterojen elektron transferi, yüzey kaplama ve yükseltgenme potansiyeli gibi elektrokimyasal parametreler değerlendirilmektedir. Karbon elektrotların genel olarak avantajları, çeşitli redoks tepkimelerini katalizleyebilmeleri, düşük maliyetli olmaları, geniş yüzey alanına ve geniş bir potansiyel penceresine sahip olmaları şeklinde sayılabilir. Bunun yanı sıra elektrokatalitik aktivitelerinin yüksek olması da avantajlarının içinde yer almaktadır (McCreery, 2008).

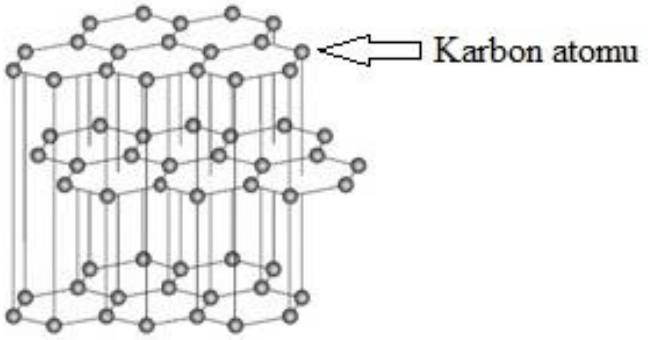
Karbon bazlı elektrotlar, düşük elekriksel direnci, düşük arka plan akımı (gürültü), tekrarlanabilir yüzey yapısı, yüzeyin yüksek poröziteye sahip olması, düşük maliyetli olması, modifiye edilebilir özelikte olması ve hazırlanmalarının kolay olması gibi özelliklerinden dolayı çeşitli elektrokimyasal analizler için büyük avantajlara sahiptirler (Canales vd., 2015). Karbon elektrotların aktivasyonu mekanik yüzey temizleme, lazer aktivasyon ve elektrokimyasal ön işlemlerden geçirilerek gerçekleştirilebilmektedir (McCreery, 2008).

Karbon elektrotlar; grafit, camsı karbon, karbon pasta, karbon keçe ve bor katkılı elmas olmak üzere sınıflandırılmaktadır.

Grafit elektrot

Kurşun kalem insanlar tarafından yazım, çizim, boyama, tasarım gibi teknik alanlarda kullanılan hetero yapılandırılmış grafit bazlı bir malzeme olup, metalik kurşun içermemektedir. Büyük oranda iletken özellikli grafit ve çok küçük oranda kil (özellikle $SiO_2$) içeren bir bileşiktir. Kurşun kalem, sertlik (hardness; H serisi) ve koyuluğuna (blackness: B serisi) göre iki farklı seri halinde üretilir. Bu farklılık 9H ile 9B arasında, içeriğindeki saf grafit ve katkı malzemesi olarak kullanılan safsızlıklara bağlı olarak değişmektedir (Bhowmik, 2012).

Grafit türü materyaller, karbon levhaların arasına çeşitli türlerin yerleştirilmesine imkan vermektedir (Şekil 2.2).




**Şekil 2.2:** Grafitin yapısal formu.

Karbon atomlarının hekzagonal halkalar oluşturarak grafen tabakalarını meydana getirmektedir. Bu tabakaların üst üste yığılmış, yassı levhalar oluşturacak biçimde iki boyutlu düzlemde birbirine bağlanarak grafiti oluşturmaktadır. Elektrokimyasal modifikasyonda kullanılan grafit elektrodun tabakalı yapısı sayesinde, yerleştirilmesi istenilen kompozit yapıların yüzeye tutunmaları kolaylaşmaktadır (Yuvaraj ve Santhanaraj, 2008; Bhowmik, 2012).

### 2.1.4 Modifiye elektrotlar

Elektrot yüzeyini kaplayarak farklı özelliklere sahip yeni bir elektrot elde etme yöntemine elektrot modifikasyonu denir. Modifikasyon işlemi hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak yapılabilmektedir. Voltametrik çalışmalarda kullanılan elektrotların yapı veya yüzeylerinin çeşitli kimyasal veya biyolojik ajanlarla muamele edilerek elektroda yeni ve istenen özellikler kazandırılmasıyla elektrokimyasal modifikasyon gerçekleştirilmektedir. Modifikasyon farklı amaçlarla yapılmaktadır. Bu amaçlardan en önemlisi elektrokatalizdir. Modifiye edilen elektrotların kullanılacak proseste iyi bir elektrokatalitik özelliğe sahip olabilmesi, elektrot modifikasyonunun en önemli amacıdır (Güney, 2010; Karabilgin, 2012).

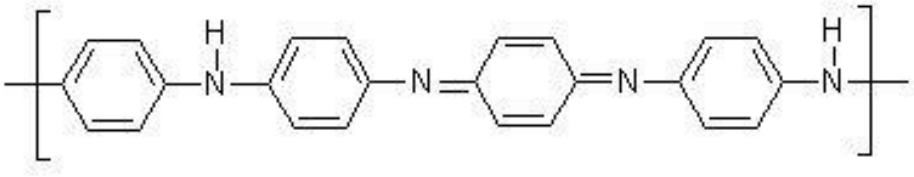
Modifiye edilmiş elektrotlar çoğu zaman, yüksek katalitik aktiviteye sahip, kararlı ve düşük aşırı gerilimli olduklarından dolayı hidrojen enerjisi üretiminde kullanılmaktadırlar (Damian ve Omanovic, 2006). Elektrokimyasal modifikasyonda genel olarak, kimyasal ve mekaniksel kararlılıklarının yüksek olmasından dolayı Pt, Au, ve C, elektrot materyali olarak daha çok kullanılmaktadırlar.

### 2.1.5 İletken polimerler

Geleneksel polimerlerin çoğu elektriksel olarak yalıtkandırlar. Polimerlere, metal toz parçacıkları katılarak ve polimer içerisinde uygun bir tuz çözerek polimerlere iletkenlik özeliği kazandırılmaya çalışılmış ancak bu çalışmalarla çok düşük iletkenlik değerlerine ulaşılabildiği bilinmektedir. Polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği ilk kez 1977'de poliasetilen üzerinde yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. Ziegler-Natta katalizörü kullanılarak hazırlanan poliasetilen filmler iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde iletkenliğin katkısız poliasetilen ile karşılaştırıldığında, $10^9$ kat daha artarak $10^5$ $S.m^{-1}$ düzeyine çıktığı gözlenmiştir. İletken polimerlerin keşfiyle kimya ve fizik alanında heyecan verici bir çalışma alanı oluşmuştur. İletken polimerle, yalıtkanlıktan iletkenliğe geçiş aralığında elektriksel iletkenliği kontrol etmek mümkün olmaktadır. İletken polimerler son zamanlarda elektrokimyanın önemli çalışma alanlarını oluşturmaktadırlar. Özellikle son yıllarda iletken polimerler, metal nanoparçacıklar ile elektrot yüzeyinin modifikasyonunda uygun destek materyali olarak kullanılmaktadırlar. İletken polimerlerin gözenekli yapıları ve bunun sonucu olarak sahip oldukları yüksek yüzey alanı, etkin elektrokatalitik malzeme olarak kullanımlarına yol açmaktadır. En yaygın kullanılan iletken polimerler, polianilin, polipirol, politiyofen, polifuran, polifenilen ve türevleridir (Gurunathan vd., 1999; Saçak, 1998). İletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişimine bağlı olarak doplama veye dop etme gibi yeni kavramlar kullanılmaya başlanmıştır. Polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmeleri için elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekmektedir. Bu koşulu, ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlamaktadırlar. Buna rağmen konjugasyon polimer maddeyi iletken yapmaya yeterli olmamaktadır. Bu yüzden polimerler doplanarak (katkılanarak) iletkenlikleri arttırılmaktadır. Dopantların görevi malzemedeki iletkenliği sağlayan elektronları ve bu elektronların taşınmasını sağlayan uygun yerleri arttırmaktır (Çarbaş, 2016). Genel olarak yük taşıyıcılar, nötral radikaller halindeki solitonlar, radikal katyonlar denilen aynı zincirdeki bir nötral ve bir yüklü soliton (yani polaron) ve yükseltgendikten sonra eşleşmiş iki yüklü bir dikatyon formunda (bipolaron) olmaktadırlar.

Polianilin

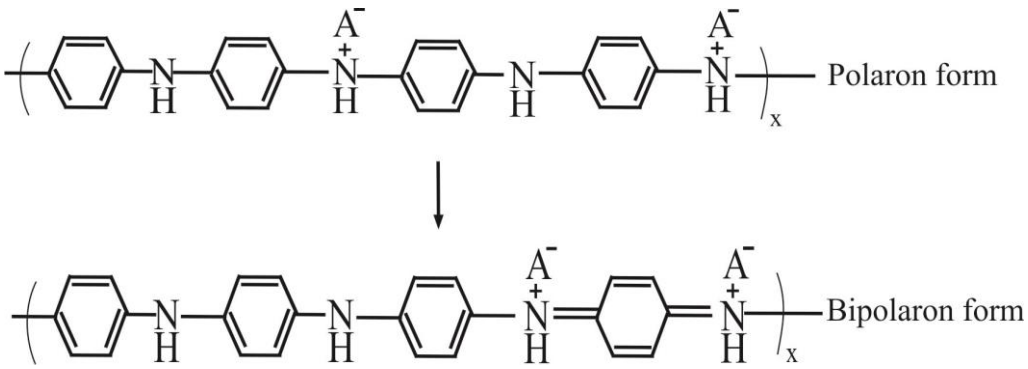
Polianilin, iletkenlik, oksidasyon ve protonların doping seviyeleri açısından ele alındığında bilinen iletken polimerler arasında en dikkat çekici polimerdir. Polianilin kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilen erimez/çözünmez özellikli bir iletken polimer olup, sulu ve susuz ortamlarda sentezlenebilmektedir. Anilinin asidik sulu çözeltide yükseltgenme potansiyeli 1V civarındadır. Polianilin, elektrokimyasal olarak sentezlendiğinde yeşil renkli kadifemsi bir yapı oluşturmaktadır (Li vd., 2004). Polianilinin kimyasal yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



**Şekil 2.3:** Polianilinin kimyasal yapısı.

Polianilinin tekrarlanan birimlerindeki proton ve elektron sayılarının farklılığı iletkenlik mekanizmasında oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Polianilin, üç farklı yükseltgenme basamağına sahip oluşu nedeniyle diğer iletken polimerlerden ayrılmaktadır. Tamamen yükseltgenmiş haline pernigranilin tamamen indirgenmiş haline lökomeraldin adı verildiği yapılarında polianilin yalıtkan formda olmaktadır. Yarı yarıya yükseltgenmiş şekline emeraldin denilmektedir. Analitik saflıkta sentezlenebilen ve yalıtkan özellik gösteren emeraldin temel yapısındaki polianilin ($1{,}0x10^{-10}$ $S.cm^{-1}$), sulu asitlerle muamele edilerek elde edilen iletken emeraldin tuzlarının iletkenliğinin 10 $S.cm^{-1}$'ye kadar arttığı bilinmektedir. Elektriksel iletkenlik, kimyasal olarak doymamış konjuge $\pi$-bağlı zincire sahip polimerik yapılarda elde edilmektedir. Polianilinin, emeraldin tuz yapısının yüksek iletkenlik göstermesi ve yüksek kararlılığa sahip olması, polimer zincirindeki $\pi$-bağı elektronlarının delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır.

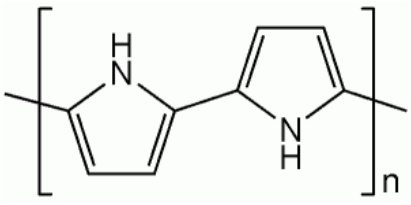
Bu delokalizasyon dört ayrı rezonans formülü ile gösterilebilmektedir (Akgöz, 2010) (Şekil 2.4).




**Şekil 2.4:** Polianilinin kararlı rezonans sınır formülleri

Polipirol

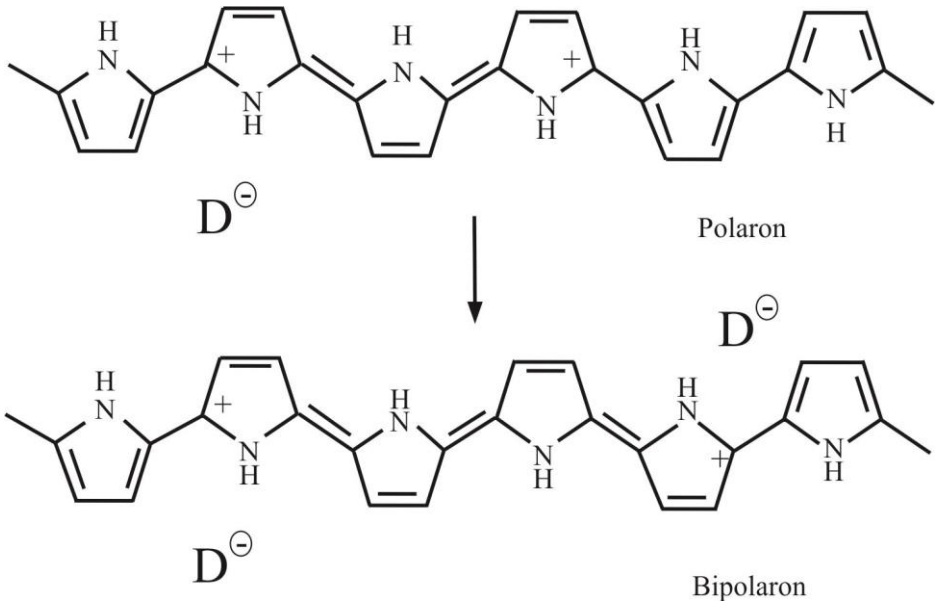
Önemli iletken polimerlerden bir diğeri olan polipirol de kimyasal veya elektrokimyasal yolla sentezlenebilmektedir. Kimyasal yöntemle toz halinde polipirol elde edilirken, elektrokimyasal polimerizasyon ile polipirol çözünmeyen siyah renkli bir film olarak elde edilmektedir. Polipirolün kimyasal yapısı Şekil 2.5'te verilmiştir.



**Şekil 2.5:** Polipirolün kimyasal yapısı.

.

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenerek güçlü bir film olarak elde edilen polipirolün iletkenliği 100 $S.cm^{-1}$ civarında olduğu bilinmektedir (Yılmaz, 2014). Polipirol yüksek iletkenlik ve çevresel kararlılığı ile bir gaz sensörü malzemesi olarak kullanılmak üzere önemli bir potansiyele sahip olan heterosiklik iletken bir polimerdir. Polipirolün kararlı rezonans sınırlı formülleri Şekil 2.6'da verilmiştir (Aydın, 2007).




**Şekil 2.6:** Polipirolün kararlı rezonans formülleri.

Bu polimerik filmlerin yüksek derecede gözenekli olmaları algılama (sensör) uygulamalarında son derece yüksek bir algılama yüzeyi sağlamaktadır (Anguera ve García, 2014; Akbarinejad vd., 2016). Polipirol diğer iletken polimerlerden daha yüksek iletkenliğe, iyi çevresel kararlılığa ve kolay sentezlenebilir özelliğine sahip olmasından dolayı ticari uygulamalarda önemli ve geniş bir kullanım alanına sahiptir. Polipirol çoğunlukla, elektronik cihazlarda, biyosensörlerde, gaz sensörlerinde, tellerde, mikro-işlemcilerde, katı elektrolit kapasitörlerde, anti elektrostatik kaplamalarda, elektrokromik cam ve ekranlarda, paketlemede, polimerik bataryalarda ve fonksiyonel membranlarda kullanılmaktadır (Yılmaz, 2014).

### 2.1.6 Kompozit materyaller

En az iki farklı fiziksel özelliklere sahip malzemenin makro seviyede birleştirilmesi ile oluşturulan yeni malzemelere kompozit malzemeler denmektedir. Bu malzemelerin özelliği, kendilerini oluşturan malzemelerin özelliklerinden çok daha üstün olmaktadır. Kompozit malzemeler polimer, metal ve seramik bazlı kompozitler

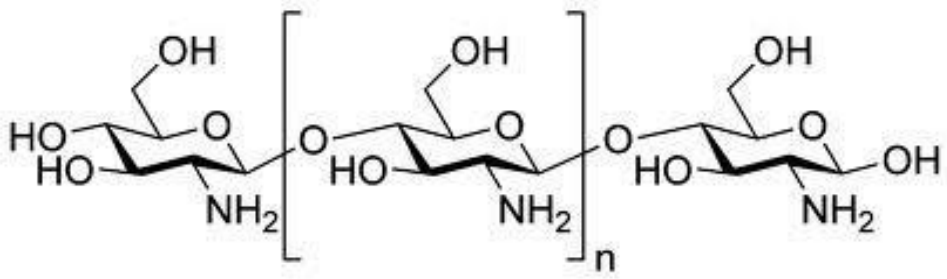
olmak üzere faklı türlerde hazırlanabilmektedirler. Günümüzde havacılık, gemicilik, enerji gibi birçok sektörde çok farklı kompozit malzemeler ve ürünler geliştirilmektedir. Polimer matriksli kompozitler, gösterge paneli, araç havalandırma kanalları, kabin, tekerlekli sandalye, keman, gitar ve yer karoları olmak üzere çok geniş bir yelpazede kullanım alanına sahiptirler. İletken polimerlerin soy metallerle kompozitleri, teknolojik uygulamalar açısından oldukça önemlidir. Özellikle mikro ve nano boyutta metal parçacıklar içeren iletken polimer kompozitleri mikro elektronikte ve sensörlerde geniş kullanım alanı bulmaktadırlar.

Son yıllarda doğal malzemeler de kompozit yapımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğada bulunan selüloz, kitin, kitosan gibi maddeler, çeşitli amaçlarla üstün özellikli materyal geliştirilmesinde ham madde olarak tercih edilmektedirler (Vural vd., 2010).

### 2.1.7 Kitosan

Kitosan, son yıllarda yaygın olarak kullanılan en önemli doğal polimerlerdendir. Kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilen kitosanın mükemmel film oluşturma yeteneği ile kimyasal değişikliklere zemin hazırlayabilmesi, yüksek mekanik mukavemet özelliğiyle diğer materyallerle kompozit oluşturabilmesi, kimyasal olarak inert olması, biyolojik olarak parçalanabilmesi ve en önemlisi ucuz olması gibi ilginç özellikleriyle son yıllarda bilimsel araştırmalarda ve günlük yaşamın çeşitli alanlarında büyük ilgi gördüğü ve kullanım alanının giderek arttığı bilinmektedir (Chanphai ve Riahi, 2017; Yavuz vd., 2009). İndirgeme özelliği, kitosanı, katyonik nanoparçacıkların yeşil sentezi için çok ilginç bir malzeme yapmaktadır (Tammam vd., 2017). Kitosan –OH ve $–NH_2$ gibi işlevsel gruplara sahip olduğu için yüzey modifikatörü, nanoparçacıkların boyutunu, şeklini ve toplanmasını kontrol etmek için iyi indirgeyici ve stabilize edici ajan olarak kullanılmaktadır.

Yapısındaki aktif gruplar aracılığıyla, metallerle etkileşimi yüksek olan kitosanın soy metallerle ve geçiş metalleriyle kompozitleri elde edilmektedir (Kayan vd., 2017; Bezdorozhez vd., 2017) (Şekil 2.7).




**Şekil 2.7:** Kitosanın kimyasal yapısı.

Özellikle son yıllarda, taşıyıcı materyal olarak kitosan, ilaç dağıtım sistemlerinde geniş uygulama alanı bulmakla birlikte eczacılık, medikal, atık su arıtma, biyoteknoloji, kozmetik, gıda, tekstil ve ziraat gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Liang vd., 2017). Kitosanın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.2:** Kitosanın bazı fiziksel özellikleri.

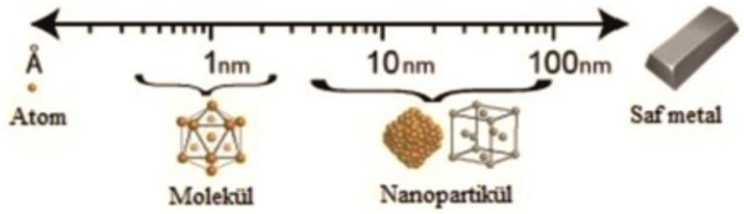
| Özellik | Değer |
|---|---|
| Molekül ağırlığı | 50-2000 kDa |
| Deasetilasyon derecesi | % 40-100 |
| Viskozite | < 2000 mPaS |
| Su bağlama kapasitesi | % 450-1150 |
| Yığın yoğunluğu | 0, 06-0,39 g.cm$^{-3}$ |
| Renk | Donuk sarı-beyaz |
| Çözünürlük (suda) | pH<6,5 |

Kitosanın molekül ağırlığı 50-2000 kiloDalton (kDa) arasında, deasetilasyon derecesi (DD) %40–100 arasında değişebilmektedir. Kitosan, nötral ve alkali pH'da çözünmemekte, fakat inorganik ve organik asitlerle suda çözünebilen formlara dönüşmektedir. Asidik ortamda kitosanın amino grupları protonlanarak viskoz çözeltiler oluşturmaktadır. Kitosan, katyonik yapısı sayesinde zayıf asitli çözeltilerde

kolayca çözünebilmektedir. Kitosanın çözünürlüğü, kimyasal modifikasyonlarda, film veya lif oluşturma amacıyla kullanımında oldukça önemli bir parametredir (Demir ve Seventekin, 2009). Diğer yandan deasetilasyon derecesine, derişime, asidin cinsine ve pH'ya bağlı olarak kitosanın çözünürlüğü değişmektedir. Kitosanın çözünürlüğü artan molekül ağırlığı ile birlikte azalmaktadır. Bu da kullanım alanında sınırlamalara sebep olmaktadır. Bu özelliklerinin yanı sıra su bağlama kapasitesi oldukça fazla olduğu için çok iyi film oluşturma özelliğine sahiptir (Ma vd., 2017).

### 2.1.8 Nanoyapılı materyaller

Nanoyapılı malzemeler genellikle benzersiz optik, elektronik veya mekanik özelliklere sahip, boyutu, 1 ile 100 nm arasında olan malzemelerdir. Nano boyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar, nanokristaller, nanoparçacıklar, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadırlar. Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlanan nanopartiküller nanoboyutlu malzemelerin temelini oluşturmaktadırlar (Şekil 2.8).




**Şekil 2.8:** Nano ölçekli materyaller.

Nanoyapılı parçacıklar, diğer ticari malzemelerden farklı ve üstün kabul edilen özellikler gösterdiklerinden dolayı elektrik, elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya sektörü başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadırlar. Bu üstün özelliklerinin günümüzde bilinen nedenleri, kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranları olarak sayılabilmektedir. Nanoparçacıkların kütlelerinin ve yüzeylerinin çok küçük olması ve uygulandıkları yüzeye çok sıkı bağlanmaları, pürüzsüz ve çok sağlam bir yüzey meydana getirilmesini sağlamaktadır. Yapılan araştırmalar, maddelerde büyüklüklerin nanometre düzeyine inmesiyle, elektron enerjisinin kuantumlaşmasının malzemede elektrik ve ısı iletkenliği gibi fiziksel özelliklere yansıyacağını göstermiştir. Nano boyutlardaki sistemlerin fiziksel davranışları, makro boyuttaki sistemlere kıyasla çok daha farklıdırlar. Makro

ölçeklerde bir nesnenin yüzey atomları ile iç atomları niteliksel olarak farklılık gösterirken, boyutsal olarak aşağılara inildiğinde nesne artık sadece yüzey atomlarından ibaret olmaktadır.

Genellikle, nano materyallerde yüzeyin atom/molekül hacmine oranı artar. Bu durum ara yüzey enerjilerinin daha yüksek kimyasal aktivite gibi eşsiz kimyasal ve fiziksel davranışlarının çoğunda baskın bir etkiye sahip olmasına neden olmaktadır (Yaghmaee, vd., 2017; Ding, vd., 2017). Dolayısıyla nano materyallerde maddenin mevcut yüzey alanı büyüdüğü için yapı üzerindeki fiziksel ve kimyasal davranışlar daha avantajlı hale gelmektedir. Diğer yandan nanoyapılı elektrot malzemeleri, gözenekli nano yüzeyleri, arzu edilen mekanik dayanıklılıkları, kararlılıkları nedeniyle elektrokimyasal tepkimeler için kolay çalışma alanları oluşturmaktadırlar (Yaghmaee ve Baghbaderani, 2017; Ding vd., 2017).

## 2.2 Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler

### 2.2.1 Dönüşümlü voltametri

Çözeltide ve çözelti-elektrot ara yüzeyinde elektroaktif türlerin incelenmesine dayalı elektro analitik tekniklerden birisidir. Elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi veren voltametrik bir yöntemdir. Tam derişim polarizasyonu şartları altında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Sabit elektrotlu sistemlerde kullanılan çeşitli voltametri tekniklerinden biri olan dönüşümlü voltametri; diğer adıyla siklik voltametri indirgenme potansiyellerinin, elektron transfer kinetiğinin, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığının, elektrot yüzeyindeki tepkimenin elektrolit içinde bir kimyasal tepkimenin olup olmadığının ve yüzeyde varsa adsorpsiyonun belirlenmesi için güçlü bir araçtır. Bir avantajı da, ileri taramalarda meydana gelen elektron transfer reaksiyonunun ürünü ters taramada tekrar oluşmasıdır (Tural vd., 2003).

### 2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri

Hidrojen oluşumu tepkimesi (HER), suyun elektrolizinin ana tepkimesidir ve en fazla çalışılan elektrokimyasal prosesler arasında yer almaktadır. Hidrojen oluşumu tepkimesi birden fazla basamakta gerçekleşmektedir.

Sulu asidik ortamda moleküler hidrojenin oluşumu için ilk basamak, hidronyum iyonuna ilk elektronun aktarıldığı Volmer tepkimesidir,

$$H_3O^+ + e \longrightarrow H_{ads} + H_2O \qquad (2.4)$$

Bu basamağı takip eden basamak, ya adsorplanmış hidrojen atomuna ($H_{ads}$) bir elektronun aktarıldığı ikinci elektrokimyasal basamak,

$$H_{ads} + H_3O^+ + e \longrightarrow H_2 + H_2 \qquad (2.5)$$

veya, iki adsorbe hidrojen atomunun kimyasal bir tepkimeyle birleştiği (rekombinasyon) Tafel basamağıdır (Cao vd., 2014).

$$H_{ads} + H_{ads} \longrightarrow H_2 \qquad (2.6)$$

Basamaklar arasındaki fark hangi tepkimenin hız belirleyen basamak olduğudur. Hız belirleme basamağı Tafel eğiminden veya polarizasyon ve impedans verilerinden yararlanılarak ileri ve geri yöndeki sabitlerinin hesaplanması ile bulunmaktadır. Faraday yasalarına göre elektroaktif türlerin yükseltgenmiş hallerindeki değişimin sonucunda ortaya çıkan akım, faradayik akım olarak adlandırılır. Faradayik akımın büyüklüğü elektron transfer hızı tarafından kontrol edilmektedir. Elektron transfer hızının yüksek olması durumunda ise akımı, kütle transfer hızı (difüzyon) kontrol eder. $O + ne^- \Leftrightarrow R$ şeklinde tersinir bir elektrokimyasal tepkime için, yükseltgen (O) ve indirgen (R) türlerinin derişimleri sırasıyla $C_O^0$ ve $C_R^0$'dır. Faradayik akım büyüklüğünün elektron transfer hızı tarafından kontrol edildiği kinetik kontrollü sistemler için akım, potansiyel ve derişim arasındaki ilişkiyi gösteren Butler -Volmer eşitliği olarak bilinen aşağıdaki eşitlik ile değerlendirilir.

$$\frac{i}{nFA} = k^0\left\{{C_O}^0 \exp\left[-\alpha\theta\right] - {C^0}_R \exp\left[(1-\alpha)\theta\right]\right\} \qquad (2.7)$$

Burada $\theta = \frac{nF(E-E^0)}{RT}$, $k^0$ heterojen hız sabiti, $\alpha$ transfer katsayısı ve A elektrodun yüzey alanıdır.

Net tepkime;

$$R_{Net} = \frac{i}{nF} = [k_f C_0(0,t) - k_b C_R(0,t)] \qquad (2.7a)$$

Dolayısıyla;

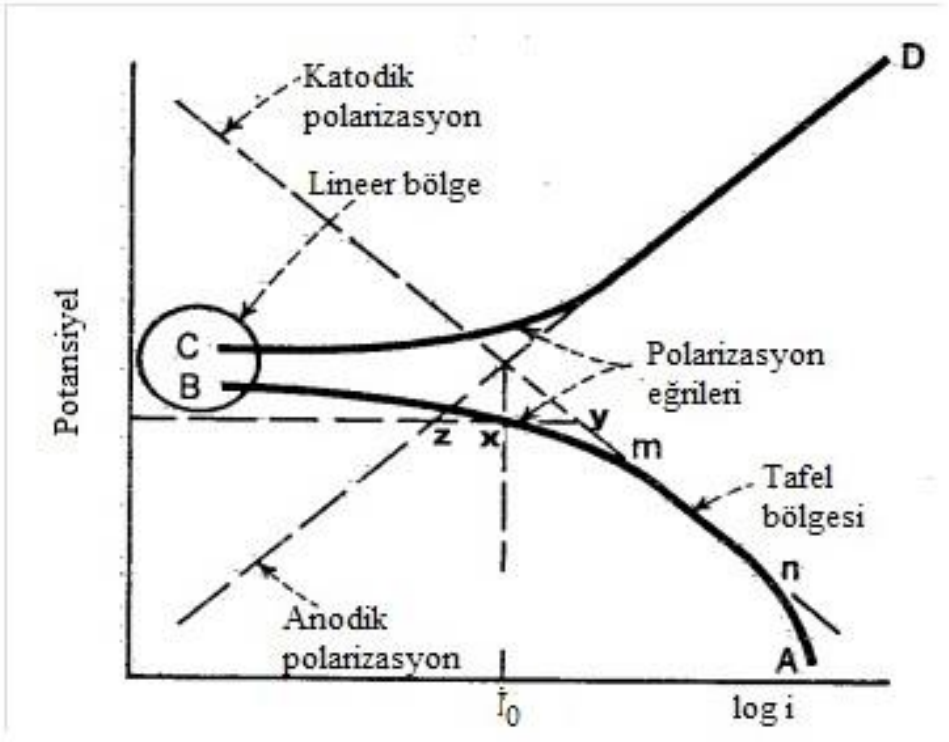
$$i = nF[k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t)]$$

$$i = nFk^0 \left[ C_O(0,t) e^{\left\{-\left(\frac{nF}{RT}\right)(E-E^0)\right\}} - C_R(0,t) e^{\left\{\left(\frac{1-\alpha nF}{RT}\right)(E-E^0)\right\}} \right] \quad (2.8)$$

Tepkime denge anında iken net akım $i = 0$*'dır.* Bu durumda aşırı gerilim *($\eta$)* ile akım arasında kurulan ilişki Tafel denklemini oluşmaktadır.

$$\eta = a + b \log i \quad (2.9)$$

Burada $\eta$ aşırı gerilim, $a$ Tafel sabiti ve $b$ ise Tafel eğimidir. Butler-Volmer eşitliğinden yola çıkılarak elde edilen Tafel denklemindeki eğim, tepkimedeki hız belirleyen basamak hakkında bilgi vermektedir. Tafel eğimi; elde edilen akım değerinin 10 katlık artış gösterdiği potansiyel aralığıdır ($mV.dec^{-1}$). Şekil 2.9'da anodik ve katodik polarizasyon eğrileri gösterilmektedir.




**Şekil 2.9:** Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.

Hidrojen oluşumunda bir elektron transferi için n = 1 olduğundan yük transfer kat sayısı olarak $\alpha$=0,5 alındığında, b=0,118 $V.dec^{-1}$ (≅120$mV.dec^{-1}$) olarak hesaplanmaktadır. Böylece tek elektron transferinin gerçekleştiği Volmer tepkimesinin en yavaş basamak yani, hız belirleyen basamak olduğu bilinmektedir.

İki adsorbe hidrojen atomunun rekombinasyonu olan Tafel tepkimesinin hız belirleyici basamak olması için Tafel eğimi 0,029 $V.dec^{-1}$ ($\cong$30 $mV.dec^{-1}$) olarak belirlenmekte ve tepkime, Volmer–Tafel mekanizmasını izleyerek devam etmektedir. Tafel eğimi 0,040 $V.dec^{-1}$ olarak hesaplandığında, hız belirleyici basamak Heyrovsky tepkimesi (elektrokimyasal desorpsiyon) olup, hidrojen oluşumu Volmer–Heyrovsky mekanizması üzerinden gerçekleşmektedir (Çiftçi, 2009; Cao vd., 2014; Similjanic vd., 2014; Zheng vd., 2013).

### 2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), bir elektrokimyasal hücreye uygulanan sinüzoidal potansiyel sinyaline, frekansın fonksiyonu olarak cevap veren alternatif akım metodudur. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, korozyon, elektrokaplama, yarıiletken, pil ve elektroorganik sentez gibi birçok elektrokimyasal prosesin kinetik ve mekanistik incelemelerinde doğru ve hızlı sonuç verebilmesi açısından yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, elektrot kapasitansı ve yük transfer kinetiği hakkında bilgi verdiği için mekanistik açıdan önemlidir. Genel olarak bu yöntem elektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşan çift faz tabakasının, uygulanan alternatif akım impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. En büyük avantajı, elde edilen deneysel diyagramların simulasyon ile analizleri yapılarak, elektrokimyasal hücreye bir elektronik model uygulanabilmesidir. Böylece elektronik devre modeli kullanılarak elektrokimyasal sistem karakterize edilebilmektedir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi, genellikle HER'in kinetik çalışması için kullanılan güçlü bir tekniktir (Song ve Meng, 2010; Seyed Dorraji, vd., 2014).

### 2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek, numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu ile 1 nanometreden daha yüksek çözünürlüğe ulaşılarak, yüksek oranda büyütmelerle yüzey yapıları görüntülenerek yüzeyde meydana gelen farklılıklar değerlendirilmektedir. Standart SEM cihazları yüksek vakumda, kuru ve iletken yüzeyleri incelemek için uygundur (Kapakin, 2006).

### 2.2.5 Enerji dağılım spektroskopisi

Enerji dağılım spektroskopisi (EDAX), herhangi bir numune veya numune üzerindeki küçük bir alanda elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Taramalı elektron mikroskobuna entegre edilmiş EDAX ile, numune üzerine taramalı bir elektron demeti düşürülerek analiz gerçekleştirilmektedir. Bu elektronların bazıları, numune içindeki elektronlar ile çarpışarak elektronların yörüngelerinden çıkması sağlanmakta, boşalan pozisyonlar X-ışınları yayan yüksek enerjili elektron tarafından doldurulmaktadır. Yayılan X-ışınları analiz edilerek, numune yüzeyindeki her bir nokta için ilgi duyulan elementin göreceli oranı tespit edilmektedir (Dandıl, 2013).

### 2.2.6 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Kızılötesi bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alımaktadır. Bu bölge 4000 - 450 $cm^{-1}$ dalga boyu arasıdır. Kızılötesi spektrumu organik maddenin yapısı ile ilgili direkt bilgiler sağlamaktadır.

## 2.3 Önceki Çalışmalar

Hidrojen, yeşil ekonomiye geçişte geleceğin enerjisi olarak düşünülmektedir. Son yıllarda suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi oldukça dikkat çekmektedir. Aynı zamanda suyun elektrolizi hidrojen oluşum tepkimesinde ana tepkime olup en fazla çalışılan elektrokimyasal işlemler arasında yer almaktadır. Farklı elektrotlar kullanılarak oluşturulan kompozit materyaller üzerinde elektrokatalitik olarak hidrojen üretimini inceleyen birçok çalışma yer almaktadır.

Xia Cao vd., (2014), çalışmalarını hidrojen oluşum tepkimelerini ve elektrokatalitik aktiviteyi camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine üç metalli platin/nikel/bakır (PtNiCu) nano yapılarını sentezleyerek 0,5 M $H_2SO_4$ çözelti ortamında yapmışlar. Elde edilen sonuçlara göre PtNiCu nano yapılarının hidrojen oluşum tepkimelerini arttırdığını belirterek, düşük maliyetli ve yüksek katalitik aktiviteye sahip elektro katalizörler olduklarını vurgulamışlardır.

Yuvaraj ve Santhanaraj, (2013) hidrojen oluşumunu ticari olarak temin edilmiş silindirik çubuklar şeklindeki paslanmaz çelik (SS316L), EN8, karbon ve grafit elektrotlar kullanarak alkali çözelti ortamında incelemişlerdir. Deneysel çalışmaları

elektrolit derişiminin etkisi, sıcaklık, uygulanan potansiyel ve tepkime süresi gibi tepkime parametrelerini değiştirerek yapmışlardır. Elde edilen verilere göre grafit elektrotun maksimum hidrojen oluşumu için diğer elektrotlara kıyasla iyi bir seçim olduğunu belirterek elektrotların hidrojen oluşumuna etkilerini sırasıyla Grafit > EN8 > SS316L > Karbon şeklinde olduğu sonucuna varmışlardır.

Vural vd., (2010), tek kullanımlık kalem grafit elektrot (PGE) üzerine tek duvarlı karbon nano tüp karakterizasyonundan sonra ve kitosan ile modifiye edilerek dönüşümlü voltametri, diferansiyel puls voltametri ve alternatif akım impedans spektroskopisi tekniklerini kullanarak 0,1 M KCl içinde elektrokimyasal davranışını araştırmışlardır. Bu araştırmayı çıplak kalem grafit elektrot ile karşılaştırmalı olarak yapmışlar. Elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarının sonucuna göre karbon nanotüp ve kitosan ile modifiye edilmiş elektrot, kitosan ile modifiye edilmiş PGE ve kitosan ile modifiye edilmemiş çıplak PGE'ye kıyasla elektrokatalitik etkisinin iyi olduğunu belirtmişlerdir. Aynı zamanda bu modifiye edilen elektrotun hidrojen oluşum tepkimesi için elektrokatalitik etki gösterdiği sonucuna varmışlardır.

Kiani ve Hatami (2009), çeşitli formlarla elde ettikleri altın film (GF) , nanoyapılı altın film (NPGF), bakır nano yapılı altın film (CuNPGF) ve platin nanoyapılı altın film elektrotların (PtNPGF) 0,5 M $H_2SO_4$ içindeki hidrojen oluşum tepkimeleri için elektrokatalitik etkinliklerini araştırmışlardır. Deneysel aşamalarda kullanılan doğrusal tarama tekniği sonuçlarına göre GF, NPGF, CuNPGF ve PtNPGF elektrotları karşılaştırdıklarında HER'in elde edilen PtNPGF elektrotunun yüzeyinde elektrokatalitik etkinin daha fazla olduğu sonucuna varmışlardır.

Bir başka çalışmada, nikel nano parçacıklarını grafen yüzeyine elektroforetik yöntemle biriktirdikten sonra alkali koşullarda hidrojen oluşum tepkime performansını elektrokatalitik açıdan incelemişlerdir. Grafen üzerindeki nikel nanoparçacıklarının elektron yoğunluğunu arttırarak hidrojenin grafen tabakasına adsorbsiyonunu desteklediğini dolayısıyla hidrojen oluşum tepkimesinde yüksek katalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir (Mahale ve Ingle 2016).

H. J. Mıao ve Piron (1992), Ni, Co ve Fe kompozit kaplamayı, elektrolit içinde kompozit birikme yöntemi ile hazırlayarak hidrojen oluşumu tepkimesi için katodik polarizasyon eğrilerini 5 M KOH elektrolit ortamda incelemişlerdir. Kompozit

kaplama başlangıçta yaklaşık 0,25 mm kalınlığında olan saf nikelin elektroliz ile kaplanmış 316 paslanmaz çelik yüzeyine çöktürülmüş. Polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopi ölçümlerine göre HER için geliştirilmiş kompozit kaplamanın yüzey alanındaki artış nedeniyle, elektrokatalitik aktivitesinin nikel elektroduna göre daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Solmaz vd., (2012), çalışmalarında karbon elektrot yüzeyini nikel ile modifiye ettikten sonra elektrot yüzeyine düşük miktarda platin biriktirerek hidrojen oluşum aktivitesini incelemişlerdir. Ayrıca karbon üzerine nikel ve platin ile modifiye edilmiş elektrodun (C/Ni–Pt) hidrojen oluşum aktivitesinin karşılaştırılması ve değerlendirilmesi için, platini doğrudan karbon yüzeyine yüklemişlerdir (C/Pt). Elde edilen katalizörlerin hidrojen oluşumundaki aktivitelerini oda sıcaklığında 1 M KOH elektrolit ortamında katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopi ölçümleri ile değerlendirmiş ve aynı ölçümleri karşılaştırma yapabilmek amacıyla modifiye edilmemiş çıplak karbon elektrot için tekrarlamışlardır. Daha sonra C/NiPt elektrodun elektrokimyasal kararlılığını elektroliz işlemiyle test ederek oldukça kararlı bir yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre, nikel ve platin ile modifiye edilmiş elektrotların hidrojen oluşumundaki aktivitelerinin karbon elektrottan daha yüksek olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca, elde edilen sonuçlara göre C/Ni'in, platin biriktirilmesi için iyi bir substrat olduğunu, düşük miktarda platinin C/Ni üzerine biriktirildiğinde HER aktivesinin belirgin bir şekilde arttığını belirtmişlerdir.

Hidrojen oluşumu tepkimesinin incelendiği bir başka çalışmada, $Ni_3Al$ elektrodun alkali ortamda, dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopi teknikleri kullanılarak katalitik performansı değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler, 6 M KOH elektrolit ortamında gerçekleştirilmiş, köpük Ni ve Ni metal elektrot ile kıyaslandığında hidrojen çıkışının $Ni_3Al$ elektrotta daha düşük potansiyelde başladığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca hidrojen oluşumu için elektrolit derişimi ve sıcaklık etkisini araştırmışlar, gözenekli $Ni_3Al$ elektrot için elektrokimyasal aktivasyon enerjisini hesaplamışlardır. Oldukça yoğun gözenekli yapısıyla, yüksek yüzey alanına sahip $Ni_3Al$ elektrodun diğer Ni elektrotlara göre hidrojen oluşumunda daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir ( Dong vd., 2011).

Ananth ve Parthasaradhy (1997), borik asit tampon çözeltisi ile sülfat banyoları içinde yumuşak çelik yüzeyine Ni–Zn–Fe kaplayarak %30'luk KOH elektrolit ortamında hidrojen oluşum tepkimesini galvanostatik polarizasyon tekniği kullanarak incelemişlerdir. Hazırlanan bu kaplama için akım yoğunluğu, banyo sıcaklığı ve banyo içindeki çinko tuzu derişimi gibi çeşitli kaplama değişkenlerinin etkilerini araştırmışlardır. Bu tür malzemelerin elektrokatalitik aktivitelerinin elektrokimyasal birikim ve yüzey bileşimine bağlı olduğunu bildirerek en iyi birikimin 2,1 $gL^{-1}$ çinko sülfat içeren derişimde elde edildiğini belirlemişlerdir. Diğer yandan elde edilen kompozit yapının akım yoğunluğu ve banyo sıcaklığı azaldıkça daha düşük hidrojen oluşumunu gözlemlemişlerdir. Çinko sülfat ilavesi olmadan kaplanan Ni–Fe kompozitinin hidrojen oluşumu tepkimesindeki aktifliğinin, Ni–Zn–Fe kompozitine göre daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuç olarak elektrokatalitik etkinliğin elektrodepozisyon şartlarına ve yüzey özelliklerine bağlı olduğunu belirterek, düşük sıcaklıklarda, uygun çinko derişimi ve düşük akım yoğunluğunda elektrodeposizyon ile performansın maksimum düzeye ulaştığı sonucuna varmışlardır.

Lupi vd., (2008), alüminyum destek üzerine, nikel-kobalt (Ni–Co) alaşımlarının (0–100 arasında değişen Ni oranlarıyla) alkali ortamda hidrojen oluşumundaki elektrokatalitik performanslarını incelemişlerdir. Tafel ve polarizasyon eğrileri değerlendirilerek, en iyi performansı yakalamak için kararlılık testleri yapmışlardır. Voltametrik çalışmaları oda sıcaklığında ve 40˚C'ta ağırlıkça %30 KOH elektrolit ortamda gerçekleştirmişlerdir. Nikelin katalitik özelliği ile kobaltın yüksek hidrojen adsorblama özelliğinin, düşük aşırı gerilim ile yüksek akım yoğunluğu elde edilmesine olanak sağladığını belirtmişlerdir. Ağırlıkça %35–59 arasında değişen Ni derişiminde, daha düşük aşırı gerilim ile hidrojen oluşumunun gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Alaşımdaki kobalt içeriği arttıkça, aşırıg erilimin yükselmeye başladığını, bu durumu kobaltın katalitik özelliğinin nikel ile kıyaslandığında daha düşük olmasına bağlamışlar ve hidrojen oluşumunda saf kobalt elektrodun üretilen tüm elektrotlardan daha yüksek aşırı gerilim gösterdiğini bildirmişlerdir.

Bir başka çalışmada, bakır levha üzerine $TiO_2$ ve Ni parçacıkları kronopotansiyometri yöntemiyle biriktirilmiş, nikel parçacıklara (Ni–P), $TiO_2$ eklendiğinde, elektrodun yüzey alanının arttığını belirtmişlerdir. Elde edilen elektrotların elektrokimyasal davranışları ve hidrojen oluşumundaki kinetik parametreleri 25˚C'ta, 5 M KOH elektrolit ortamda kararlı hal polarizasyon eğrileri

ve EİS teknikleriyle belirlenmiştir. Her iki elektrotta hidrojen oluşumunun, Volmer-Heyrovsky tepkime mekanizmasıyla ilerlediği sonucuna varmışlardır. Ayrıca Ni–P + $TiO_2$ elektrodunun Ni–P elektroduna kıyasla daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini, bu durumun hem titanyum dioksitin varlığı hem de buna bağlı olarak gerçek yüzey alanının artışıyla ilgili olduğunu belirtmişlerdir ( Losiewicz vd., 2003).

Danaee ve Noori, (2011), yapmış oldukları çalışmalarında, grafit disk elektrot yüzeyini kronopotansiyometri yöntemiyle Ni (G/Ni) ve NiMn (G/NiMn) ile modifiye ederek, 0,1 M NaOH elektrolit ortamda kararlı hal polarizasyonu, EİS, dönüşümlü voltametri ve açık devre potansiyeli tekniklerini kullanarak HER mekanizması ve kinetiğini incelemişlerdir. Yapılan incelemelerde nikel ve mangan ilavesiyle elde edilen yüksek yüzey alanı ile birlikte HER için katalitik aktivitenin arttığını belirtmişlerdir. Hidrojen oluşum tepkimesinde Volmer, Heyrovsky ve Tafel basamaklarının hız sabitlerini incelemişler, G/NiMn elektrodunda daha yüksek akım yoğunluğu ve daha düşük Tafel eğimi elde edildiğini ve hidrojen oluşum tepkimesinin Volmer–Heyrovsky mekanizmasını izleyerek ilerlediğini bildirmişlerdir.

Hidrojen oluşum tepkimesinin incelendiği bir diğer çalışmada, camsı karbon elektrot, grafen oksitin sabit potansiyelde indirgenmesiyle elde edilen grafen tabakasının üzerine paladyum nanoparçacıkları ayrıştırılarak modifiye edilmiştir. Hazırlanan bu nano kompozit yapının hidrojen oluşumundaki aktifliği 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda paladyum-grafen nano kompozit yapının HER için paladyum ve grafene göre daha iyi katalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Elde edilen katalizörün hidrojen oluşumu tepkimesi için kararlılık testleri kronoamperometri (-0,1 V, 2000s) ve dönüşümlü voltametri (1000 döngü) yöntemleriyle gerçekleştirilmiş, sonuç olarak iyi katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip olduğunu vurgulamışlardır (Ghasemi vd., 2015).

Corte vd., (2011), çalışmalarında bir proton değişim membranında (PEM) hidrojen üretimi için verimli, kararlı ve düşük maliyetli bir nikel elektrokatalizörü geliştirmeyi amaçlamışlardır. Camsı karbon elektrot yüzeyinde farklı miktarlarda PAni parçacıkları içeren Ni–PAni kompozit yapılar hazırlanarak bu yapı üzerindeki elektrokatalitik hidrojen oluşumu tepkimesi 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında Tafel

polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Polianilinin, nikel ile modifikasyonu sonucunda farklı elektrokimyasal davranışlar gösterdiğini ve polianilinin, elektrot yüzeyinde gerçekleşen tepkimeyi etkileyerek yüksek partikül içeriğinin katalitik aktiviteyi arttırdığını belirtmişlerdir.

Song ve Meng, (2010) hidrojen oluşum tepkimesini, simüle deniz suyunda (pH=12 ve 90˚C'ta hazırlanan %3,5'lik NaCl çözeltisi), çelik alt tabaka üzerine karbon içeriğinin farklı akım yoğunluklarıyla elde edildiği Ni–Fe–C elektrotlar üzerinde incelemişlerdir. Yapılan analizlerde, kaplamalardaki tanecik boyutunun, Ni–Fe–C kaplamalarına ilave edilen karbon içeriğinin artması ile azaldığını vurgulamışlardır. Bu durumunda tanelerarası madde/tanecik sınırının artışına, dolayısıyla HER için aşırı gerilimin azalmasına ve katalitik aktivitenin artmasına neden olduğunu bildirmişlerdir.

Smiljanic vd., (2013), çalışmalarında polikristalin (poli) üzerinde Pd ve Rh nanoizlerin spontan birikimi ile Pd/Pt (poli) ve Rh/Pt (poli) bimetalik olarak modifiye edilen platin elektrodu alkali elektrolit ortamda HER için katalizörler olarak incelemişlerdir. Yapılan analizler, hidrojen oluşum tepkimesi NaOH elektrolit ortamda hem Pd/Pt (poli) hem de Rh/Pt (poli) yüzeyler, çıplak platine (poli) göre HER için gelişmiş bir katalizör olduğu dolayısıyla katalitik aktivitesinin çıplak platine (poli) göre üstün özellik gösterdiği sonucuna varılmışlar.

Damian ve Omanovic (2005), çalışmalarında camsı karbon elektrot üzerine polianilin kaplandıktan sonra Ni ve Ni/Mo metallerini potansiyostatik olarak polimer yüzeyine ayrıştırarak elektrolitik hidrojen oluşumunda bu metallerin katalitik aktiviteleri karşılaştırmışlardır. Deneysel aşamalarda referans elektrot olarak $Hg/HgSO_4$, karşı elektrot olarak geniş yüzey alanına sahip Pt elektrot, elektrolit olarak 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi kullanmışlardır. Camsı karbon elektrodun yüzeyinin polianilin ile kaplanmasıyla elde edilen poröz yapı üzerine Ni/Mo alaşımının depozisyonu sonucunda hidrojen oluşumu için toplam katalitik aktivitenin arttığını belirtmişlerdir.

Devadas ve Imae (2016), az miktardaki (ağırlıkça %1) platin nanoparçacıklarının (PtNPs) poli(amido amin) dendrimerleri (Den) yardımıyla, grafen oksit (GO), karbon nanohornlar (CNHs) ve karbon nanotüpleri (CNT) üzerine immobilize edilmesiyle elde edilen kompozit yapılar üzerinde hidrojen oluşum tepkimesinin verimliliğini

incelemişlerdir. Elde ettikleri kompozit yapılı elektrotların dayanıklılığının, karbon bazlı malzemeler üzerine adsorplanan PtNs'lerden ve grafitten kaynaklandığını belirtmişlerdir. Böylece, CNH/DenPtNPs ve CNT/DenPtNPs yapılarla modifiye edilerek geliştirilen materyallerin HER için düşük başlangıç potansiyeline ve yüksek katodik akım yoğunluğuna sahip umut verici nano-elektrokatalizörler olduğunu açıklamışlardır. Ayrıca bu yüksek aktivitenin, ağırlıkça sadece %1'lik PtNP'lerden elde edildiğini belirtmişlerdir. Modifiye edilmemiş GCE'nin ise zayıf elektrokatalitik HER davranışı gösterdiğini vurgulamışlardır. Elektrokatalitik aktiviteyi ve elektrokatalizin tepkime mekanizmasını belirlemek amacıyla Tafel polarizasyon tekniğini kullanarak, üçlü karbon materyallerindeki HER mekanizmasının Volmer-Heyrovsky, %40'lık Pt/C elektrotta Volmer-Tafel mekanizması üzerinden gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Hidrojen oluşumu için kararlılık çalışmaları yaptıklarında, CNH/DenPtNP'lerin 500 taramadan sonra bile akım yoğunluğunun ve başlangıç potansiyelinin sabit kaldığı sonucuna varmışlardır. Bu çalışmalara ek olarak, elektrokimyasal impedans spektroskopisi analizi ile kompozitlere ait elektron transfer dirençleri (Rct) hesaplanmış ve modifiye edilmiş elektrotların (GO/DenPtNPs, CNH/DenPtNPs, CNT/DenPtNPs), çıplak elektroda kıyasla sırasıyla 7, 12 ve 14 kat daha düşük direnç gösterdikleri tespit edilmiştir.

Raoof vd., (2010), dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak poli(8–hidroksikinolin) (p(8–HQ)) filmi ile camsı karbon elektrodu kapladıktan (p(8–HQ)/MGCE) sonra bakır nanoparçacıklarıyla Cu/p (8–HQ)/MGCE modifiye ederek kompozit yapıyı elde etmişlerdir. Daha sonra metalik bakırın, platin ile yer değiştirmesi sağlanarak Cu/Pt– p(8–HQ)/MGCE elde edilen kompozit yapı üzerinde hidrojen oluşumu tepkimesi incelenmiştir. Pt/Cu–p(8–HQ)/MGCE üzerinde elde edilen sonuçlar, çıplak GCE, Cu/p(8–HQ)MGCE, p(8–HQ)MGCE ve çıplak Pt elektrot üzerinde elde edilenler sonuçlar ile karşılaştırıldığında, Cu'nun HER için Pt'den daha az elektrokatalitik aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Dolayısıyla Cu nanoparçacıkların Pt ile değiştirilmesinin, Cu/Pt–p(8–HQ)/MGCE'nin yüzeyinde HER'e karşı elektrokatalitik etkinlikte dikkate değer bir artışa neden olduğunu bildirmişlerdir.

Abbaspour vd., (2012), karbon pasta elektrot yüzeyini çinko ftalosiyanin ve nikel ftalosiyanin nanoparçacıkları ile kapladıktan sonra farklı pH'larda hazırlanan fosfat tamponu içerisinde HER için elektrokatalitik davranışlarını araştırmışlardır. Yapılan

analiz sonuçlarına göre, metal ftalosiyaninlerin iyi bilinen katalitik özellikleri, karbon pasta elektrot yüzeyinde çinko ve nikel nano yapılarıyla bir araya getirilmesiyle daha geniş bir yüzey alanına ulaşıldığı için HER açısından daha iyi bir aktifliğe ulaşıldığını belirtmişlerdir. Çinko ftalosiyanin nano yapının, hacimli çinko ftalosiyainine ve nikel- ftalosiyanin nano yapısına göre hidrojen oluşumunda çok daha iyi performans gösterdiğini vurgulamışlardır.

# 3. MALZEME VE YÖNTEM

## 3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada monomer olarak anilin (Merck), pirol (Merck), kitosan (orta molekül ağırlıklı, deasetilasyon derecesi %75–85, Sigma-Aldrich), destek elektrolit olarak hidroklorik asit (Merck), okzalik asit dihidrat (Merck) ve sülfürik asit (Merck) kullanılmıştır. Elektrot yüzeyini platin ve altın metal parçacıklarla modifiye etmek için sırasıyla dihidrojen hekzakloroplatinat (IV) ($H_2PtCl_6$) (% 99,9 metal bazlı) ve hidrojen tetrakloroaurat (III) ($HAuCl_4$) (% 99,9 metal bazlı) kullanılmıştır.

### 3.1.2 Kullanılan malzemeler

#### 3.1.2.1 Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal depozisyon, voltametrik çalışmalar, Tafel polarizasyon eğrileri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi deneysel çalışmalar standart cam hücre içinde çalışma, karşı ve referans elektrotlar kullanılmıştır.

Bütün deneysel çalışmalar elektrokimyasal hücre standında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



**Şekil 3.1:** Elektrokimyasal hücre standı.

### 3.1.2.2 Elektrotlar

Çalışma elektrodu

Deneysel çalışmalarda dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri, kronoamperometri ve EİS ölçümlerinde 0,0314 $cm^2$ yüzey alanına sahip 2B serili kalem grafit kullanılmıştır. Kalem grafitin yüzeyini parlatmak için 200–2500 gritlik zımpara kağıtları kullanılmıştır.

Karşı elektrot

Standart cam hücredeki çalışmalar için karşı elektrot olarak 7,5 cm uzunluğunda ve 0,5 mm çapında Pt tel kullanılmıştır.

Referans elektrot

Deneysel aşamalarda referans elektrot olarak BASİ marka MF–2052 model $Ag/AgCl/Cl^-$ elektrot kullanılmıştır.

### 3.1.3 Kullanılan cihazlar

### 3.1.3.1 Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Dönüşümlü voltametri kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümlerinde Gamry Instruments Reference 600 Potansiostat/Galvanostat/ZRA Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi kullanılmıştır. Tafel polarizasyon eğrilerinin ölçümlerinde Gamry Interface 1000 Potansiostat/Galvanostat/ZRA elektrokimyasal Çalışma Ünitesi kullanılmıştır.

### 3.1.3.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi cihazı

Elektrot yüzeyinde sentezlenen kompozit yapıların yapısal analizlerini gerçekleştirmek amacıyla Fourier dönüşümlü infrared spektrumları, Perkin Elmer 100 FT–ATR Spektrometre cihazı ile çekilmiştir.

### 3.1.3.3 Taramalı elektron mikroskobu

Polimer ve kompozit yapıların yüzey morfolojisi ve yapıların kimyasal komposizyonu, yüksek çözünürlüklü Fei Quanta FEG250 SEM cihazı ve bu cihaza modifiye edilmiş EDAX ile incelenmiştir.

#### 3.1.3.4 Ultrasonik temizleyici

Deneysel kısımda çözeltileri karıştırarak homojen hale getirmek için VWR marka ultrasonik temizleyici kullanılmıştır.

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 Kalem grafit elektrodun hazırlanması

Kalem grafit (2 mm çaplı), polyester ile soğuk kaplama yapılarak etrafı elektriksel olarak izole edilmiş, sadece uç kısmı (0,0314 $cm^2$) açıkta bırakılarak çalışma elektrodu hazırlanmıştır. Bir gece bekletilerek polyester kaplamanın iyice kuruması sağlanmıştır. Daha sonra zımpara kağıtları kullanılarak kalından inceye doğru (200'den 2000 grite kadar) yüzey zımparalanarak pürüzsüz hale getirilmiştir. Hazırlanan elektrot 5 dk asetonda, 5 dk saf suda bekletilerek iyice yıkandıktan sonra kullanıma hazır hale gelmiştir.

### 3.2.2 Anilin–kitosan çözeltisinin hazırlanması

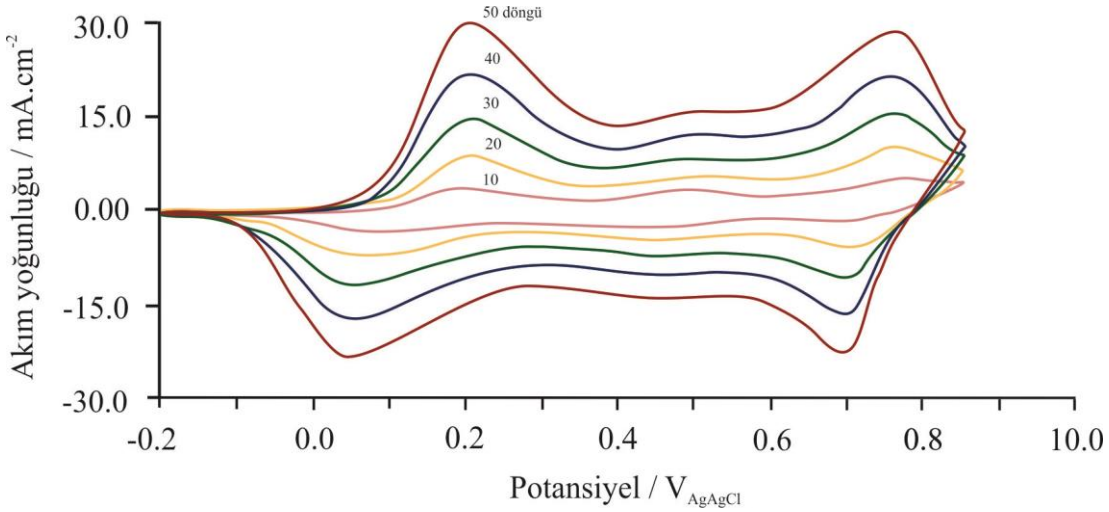
0,1 M anilin, 0,5 M hidroklorik asit çözeltisi içerisinde çözüldükten sonra 0,01g kitosan ilave edilerek toplam çözelti 10 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Elde edilen elektrolit çözeltisi iyice karıştırılarak homojen hale getirilmiş, her deney öncesinde taze olarak hazırlanmıştır.

### 3.2.3 Polianilin–kitosan kompozit yapılarının hazırlanması

Hazırlanan kalem grafit elektrot, anilin-kitosan içeren 0,5 M HCl asit çözeltisine daldırılarak elektropolimerizasyon dönüşümlü voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümlerde karşı elektrot olarak Pt tel, referans olarak $Ag/AgCl/Cl^-$ referans elektrot kullanılmış, ölçümler standart cam hücrede gerçekleştirilmiştir.

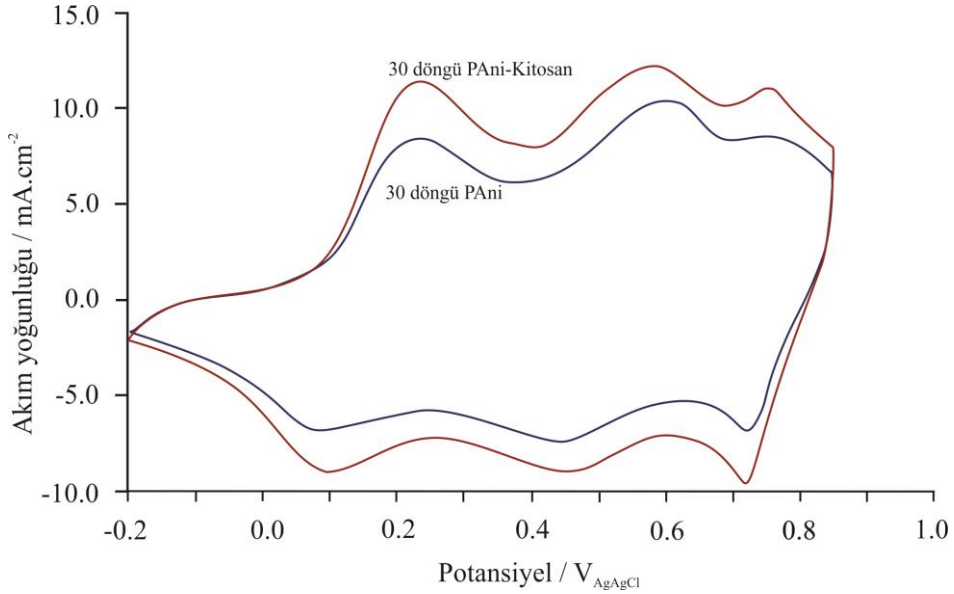
20, 30, 40 ve 50 döngü olmak üzere farklı film kalınlıklarda elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).

Tarama hızı 50 $mV.s^{-1}$ olarak belirlenmiş olup, tüm polimerizasyonlarda ilk döngü -0,2V ile +1,2V potansiyel aralığında sonraki döngüler -0,2V ile +0,85V potansiyel aralığında kaydedilmiştir. Elde edilen kompozit yapıdan monomer, dimer gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için elektrot 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 5 dk bekletilerek yıkanmış daha sonra elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.



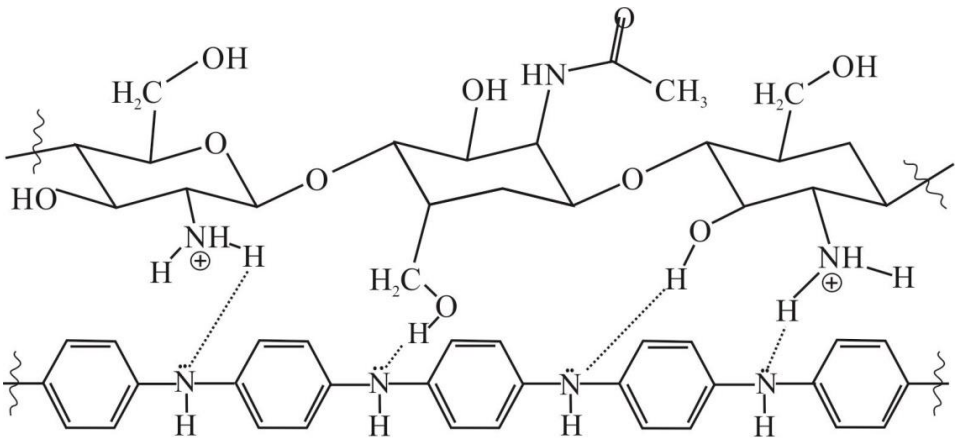

**Şekil 3.2:** PAni–kitosan kompozit yapısının kalem grafit elektrot üzerine 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde elektropolimerizasyonu ($\nu$=50$mV.s^{-1}$).

Optimum film kalınlığı olarak belirlenen 30 döngülük PAni ve PAni–kitosan polimerik filmlerin aktiflikleri, monomer içermeyen boş 0,5 M HCl çözeltisi içinde aynı potansiyel aralığında ve tarama hızında temel diyagramları kaydedilerek karşılaştırılmıştır (Şekil 3.3).




**Şekil 3.3:** PAni ve PAni–kitosan filmlerinin 0,5 M HCl içerisinde kaydedilen temel diyagramları ($\nu$=50mV.$s^{-1}$).

Kalem grafit elektrot yüzeyindeki elektropolimerizasyon esnasında, kitosanın, yapıdaki $–NH_2$ ve –OH grupları üzerinden hidrojen bağlarıyla polianilin zincirlerine katılımı ile elde edilen kompozit yapının şematik görünümü Şekil 3.4'te görülmektedir.



**Şekil 3.4:** PAni–kitosan kompozit yapısı.

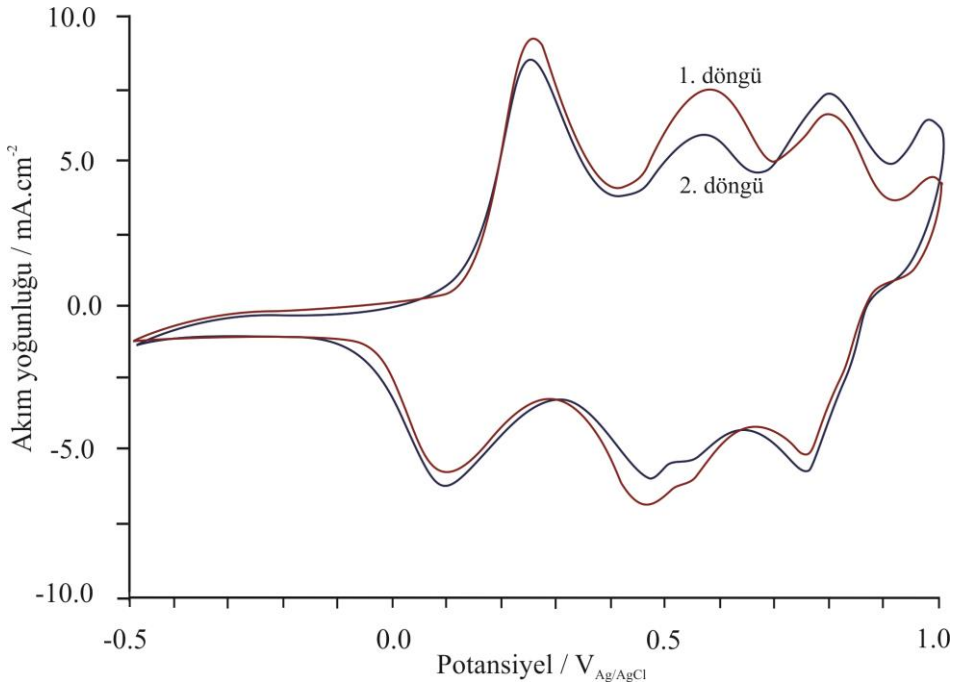
### 3.2.4 Polianilin–kitosan/metal nanopartikül kompozit yapıların hazırlanması

Polianilin-kitosan kompozit yapının kalem grafit elektrot yüzeyine kaplanmasından sonra elektrokatalitik aktivesi yüksek olan platin (Pt) altın (Au) metal nanoparçacıkları kompozit yapı üzerine elektrodepozisyonları gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2.4.1 Polianilin–kitosan/altın nanopartikül kompozit yapının hazırlanması

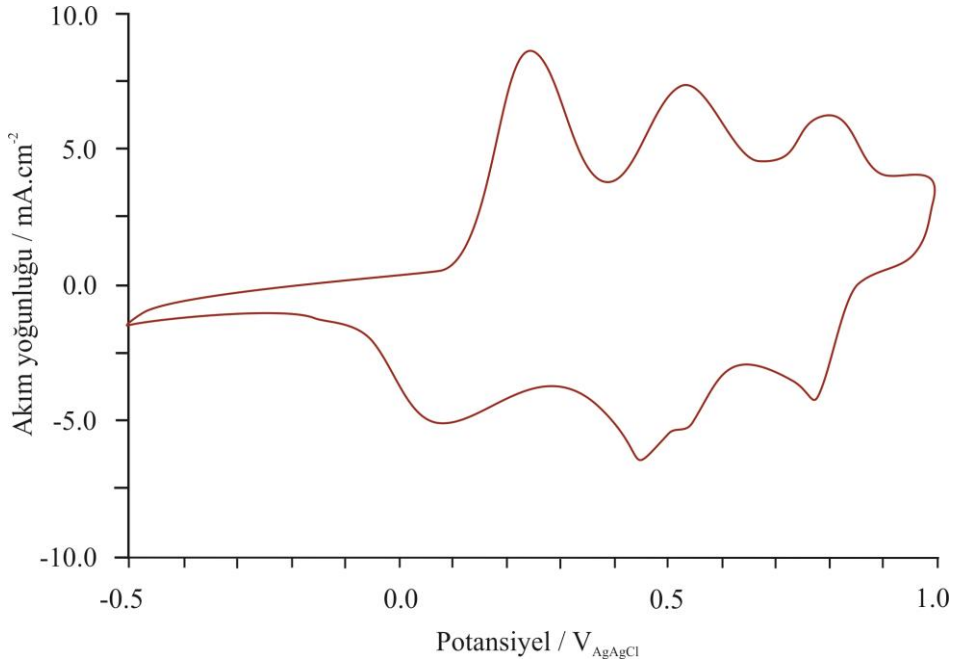
Elektrokimyasal ölçümler sonucunda 30 döngü olarak belirlenen optimum film kalınlığında hazırlanan Polianilin-kitosan kompozit yapısıyla kaplanan kalem grafit elektrodun yüzeyinde Au nanopartiküllerin elektrodepozisyonu dönüşümlü voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi içerisinde hazırlanan 1mM $HAuCl_4$ (kloroaurik asit) çözeltisinde -0,5V ile +1V potansiyel aralığında 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızıyla 2 döngü olarak Au nanopartiküllerin elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Daha sonra elde edilen PAni–kitosan/altın nanopartikül kompozit yapı 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi ve saf suyla yıkanarak sonra elektrokimyasal ölçümler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.




**Şekil 3.5:** Altın nanopartiküllerinin PAni–kitosan filmi üzerine 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde elektrodepozisyonu ($\nu$=50$mV.s^{-1}$).

Altın nanopartiküllerinin PAni–kitosan filmi üzerine elektrodepozisyonundan sonra elde edilen PAni–kitosan/Au kompozit yapısının boş 0,5M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen temel diyagramı Şekil 3.6'da verilmiştir.



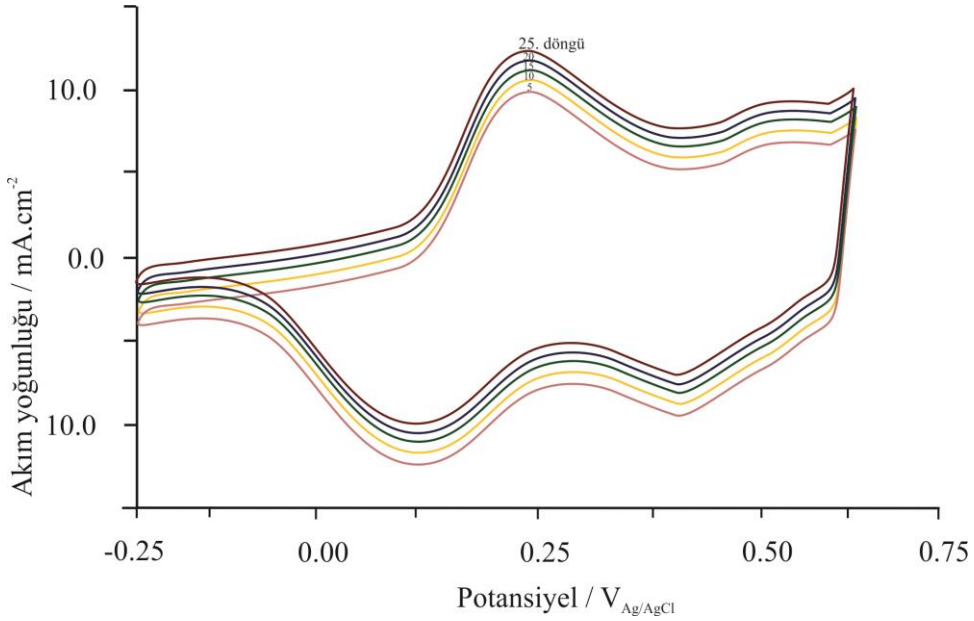

**Şekil 3.6:** PAni–kitosan/Au kompozit filmin 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde kaydedilen temel diyagramı ($\nu$=50mV.$s^{-1}$).

Şekil 3.6 incelendiğinde altın nanopartiküllerin elektrodepozisyonunda elde edilen kompozit yapının karakteristik pikleri gösterdiğini, kompozit yapının aktifliğini koruduğu görülmektedir.

### 3.2.4.2 Polianilin–kitosan/platin nanopartikül kompozit yapının hazırlanması

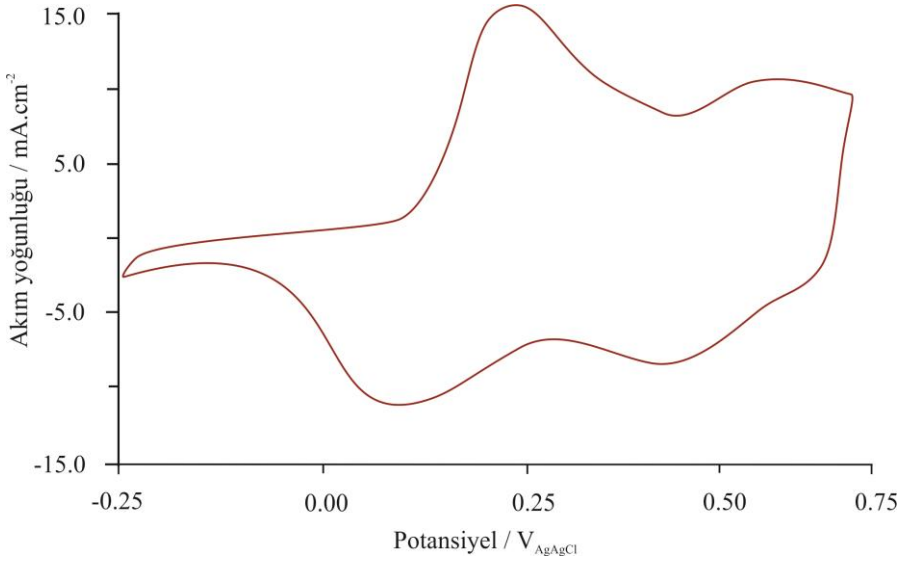
Polianilin-kitosan/Pt nanopartikül kompozit yapının sentezi için, polianilin-kitosan kompozit yapı kalem grafit elektrot yüzeyine CV yöntemiyle 30 döngü sonucunda kaplandıktan sonra, 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi içinde hazırlanan 3mM $H_2PtCl_6$ (hekza kloroplatinik asit) elektrolit içine daldırılarak potansiyodinamik olarak elektrodepozisyon gerçekleştirilmiştir.

Bu işlem -0,25V ile +0,65V potansiyel aralığında 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızında 25 döngü olarak yapılmıştır (Şekil 3.7). Daha sonra PAni–kitosan/Pt kompozit yapısıyla kaplanmış grafit elektrot 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi ve saf suyla yıkanarak elektrokimyasal ölçümler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.




**Şekil 3.7:** PAni–kitosan filmi üzerine Pt nanopartiküllerinin 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde elektrodepozisyonu ($\nu$=50$mV.s^{-1}$).

Elde edilen PAni–kitosan/Pt kompozit yapısının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi içerisinde kaydedilen temel diyagramı Şekil 3.8'de görülmektedir.



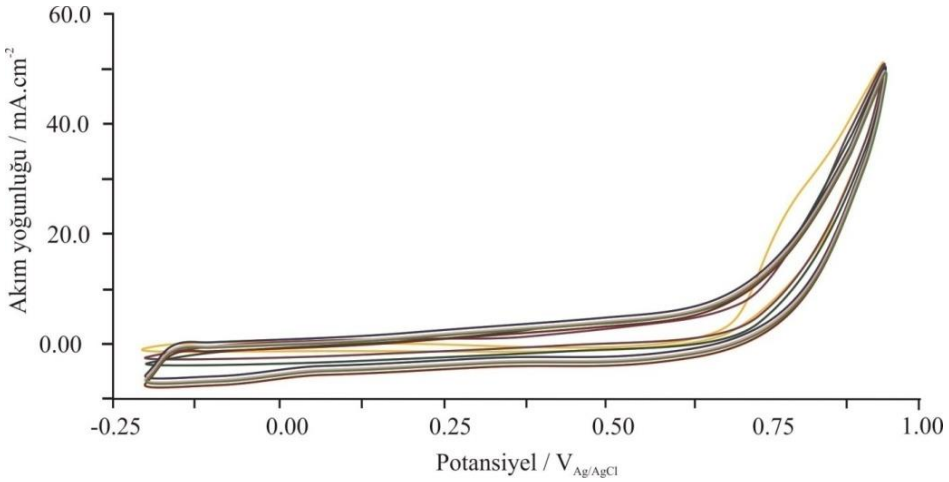

**Şekil 3.8:** PAni–kitosan /Pt kompozit filminin 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde kaydedilen temel diyagramı ($\nu$=50$mV.s^{-1}$).

### 3.2.5 Pirol–kitosan çözeltisinin hazırlanması

0,1 M pirol, 0,3 M okzalik asit çözeltisi içerisinde çözüldükten sonra 0,01g kitosan ilave edilerek toplam çözelti 10 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Elde edilen elektrolit çözeltisi iyice karıştırılarak homojen hale getirilmiş, her deney öncesinde taze olarak hazırlanmıştır.

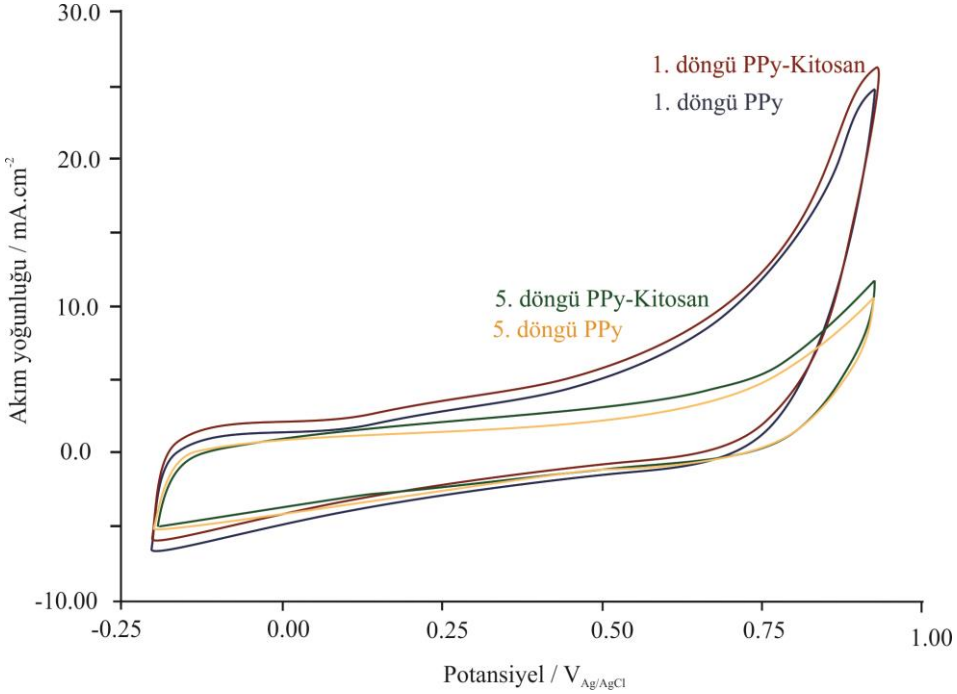
#### 3.2.5.1 Polipirol–kitosan kompozit yapılarının hazırlanması

Pirol-kitosan ihtiva eden 0,3 M okzalik asit çözeltisinde elektropolimerizasyon dönüşümlü voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında alınan tüm ölçümlerde karşı elektrot olarak Pt tel, referans olarak $Ag/AgCl/Cl^-$ referans elektrot kullanılmış, ölçümler standart cam hücrede gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyon 3, 5 ve 7 döngü gibi farklı film kalınlıklarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9). -0,2 V ile +0,925 V potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlarda tarama hızı 50 $mV.s^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen kompozit yapıdan monomer, dimer gibi safsızlıkların uzaklaştırılması için elektrot 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 5 dk bekletilerek yıkanmış daha sonra elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.




**Şekil 3.9:** PPy–kitosan kompozit yapısının kalem grafit elektrot üzerine elektropolimerizasyonu ($\nu$=50$mV.s^{-1}$).

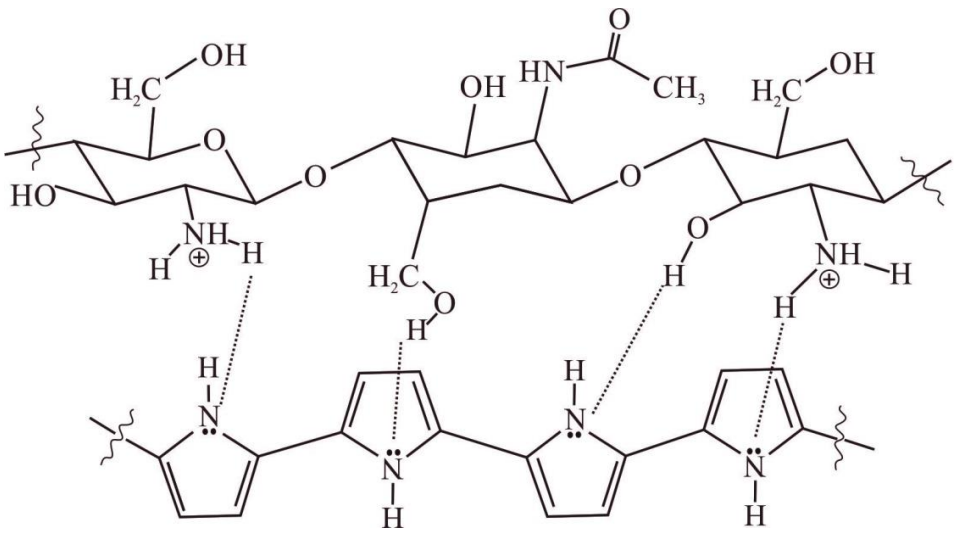
Polipirol ve PPy–kitosan poimerik filmlerinin aktiflikleri, monomer içermeyen boş 0,3 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi içerisinde aynı otansiyel aralığında ve aynı tarama hızında temel diyagramları kaydedilerek karşılaştırılmıştır (Şekil 3.10).




**Şekil 3.10:** PPy ve PPy–kitosan filmlerinin 0,3 M $H_2C_2O_4$ içerisinde kaydedilen temel diyagramları ($\nu$=50mV.$s^{-1}$).

Birinci ve beşinci döngülerin karşılaştırıldığı Şekil 3.10 incelendiğinde, kitosan içeren yapıda nispeten daha yüksek akım yoğunluğu elde edildiği, PPy ve PPy–kitosan polimerik yapılarının aktifliklerini korudukları görülmektedir.

Kalem grafit elektrot yüzeyine kaplanan polipirol–kitosan kompozit yapısının şematik görünümü Şekil 3.11'de verilmiştir.



**Şekil 3.11:** PPy–kitosan kompozit yapısı.

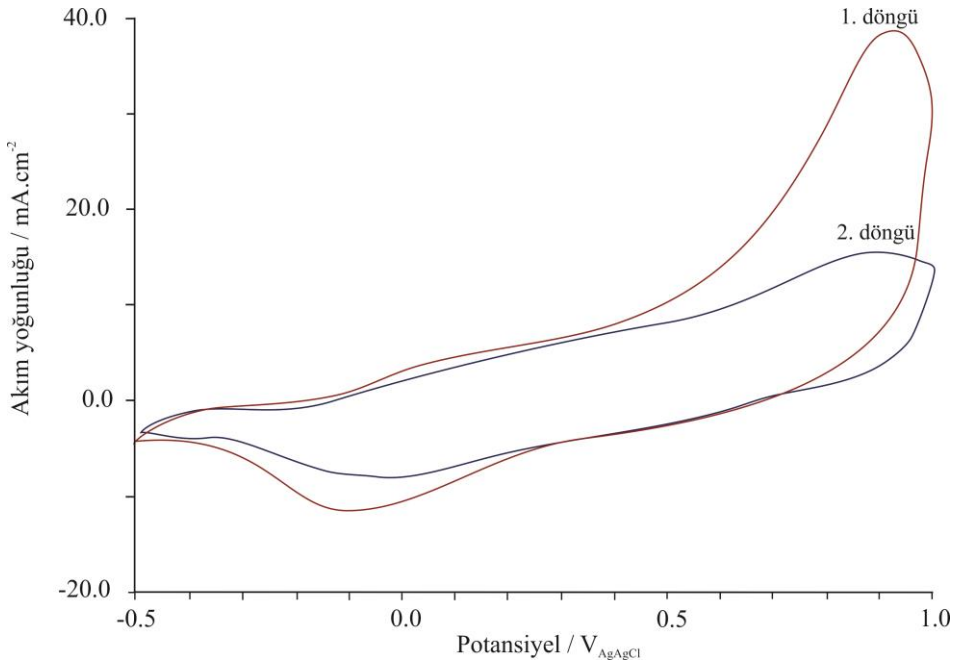
### 3.2.5.2 Polipirol–kitosan/metal nanopartikül kompozit yapıların hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümler sonucunda 5 döngü olarak belirlenen optimum film kalınlığında hazırlanan kalem grafit elektrodun polipirol-kitosan kompozit yapıyla kaplanmasından sonra platin (Pt) ve altın (Au) metal nano partiküllerin kompozit yapı üzerine elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir.

Polipirol–kitosan/altın nanopartikül kompozit yapının hazırlanması

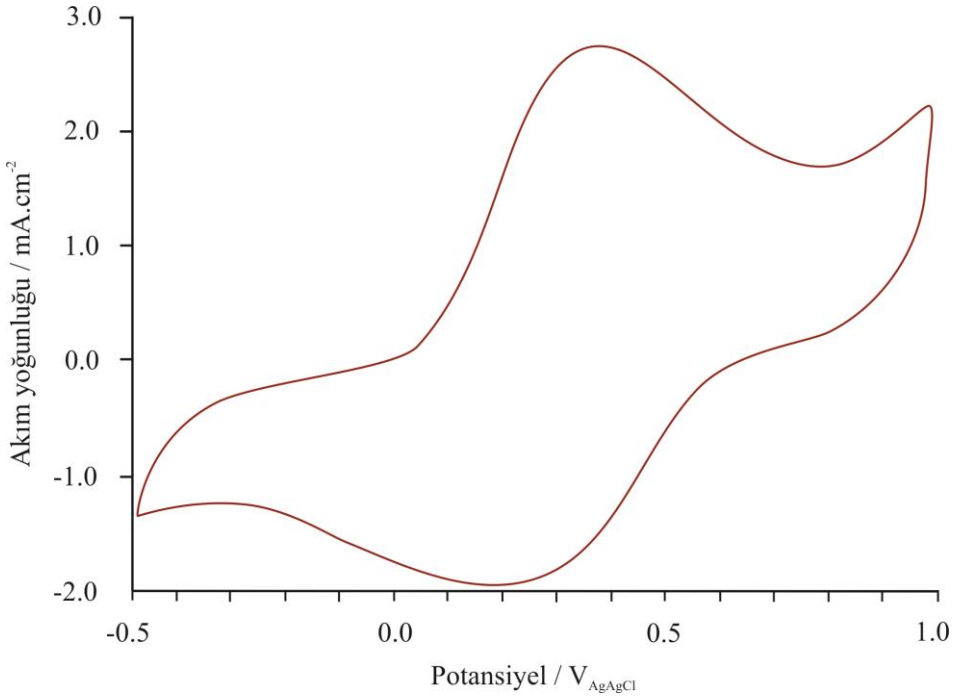
Polipirol–kitosan kompozit yapı üzerine Au nanopartiküllerin elektrodepozisyonu, 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi içerisinde hazırlanan 1mM $HAuCl_4$ (kloroaurik asit) çözeltisinde, dönüşümlü voltametri tekniğiyle -0,5V ile +1,0V potansiyel aralığında 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızıyla 2 döngü sonucunda gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen kompozit yapıya ait elektropolimerizasyon voltamogramı Şekil 3.12'de görülmektedir. Hazırlanan PPy–kitosan/Au kompozit yapı 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi ve saf suyla yıkanarak elektrokimyasal ölçümler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.




**Şekil 3.12:** Altın nanopartiküllerinin PPy–kitosan filmi üzerine 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde elektrodepozisyonu ($\nu$=50mV.$s^{-1}$).

Elde edilen PPy–kitosan/Au kompozit yapısının monomer bulunmayan 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi içerisinde kaydedilen temel diyagramında, kompozit yapının aktifliğini koruduğu görülmektedir (Şekil 3.13).

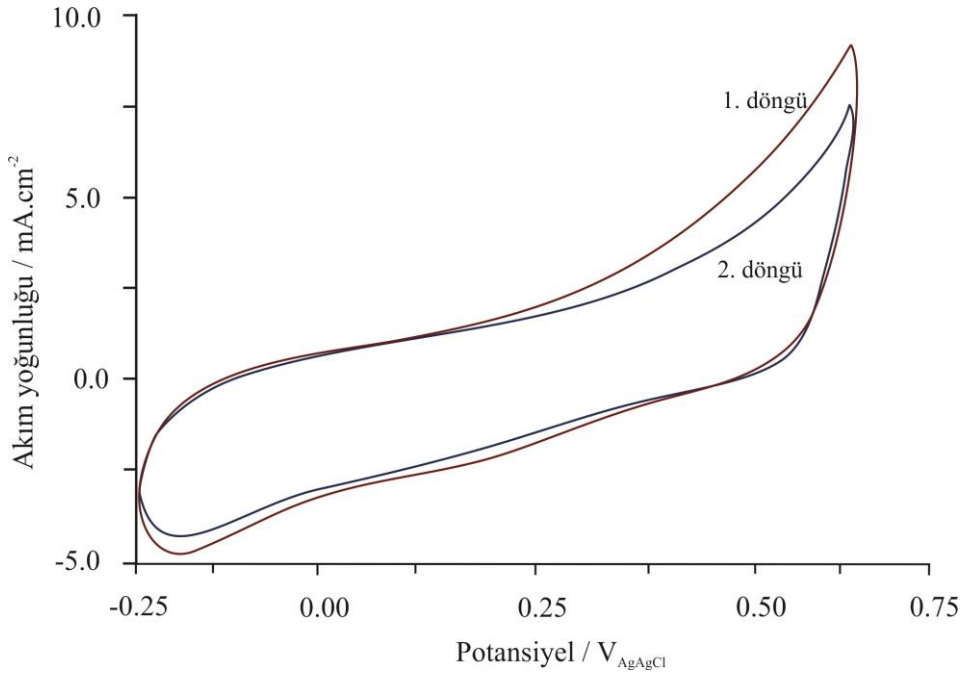



**Şekil 3.13:** PPy–kitosan/Au kompozit filmin 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde kaydedilen temel diyagramı ($\nu$=50mV.$s^{-1}$).

Elde edilen PPy–kitosan/Au kompozit filmin monomer bulunmayan 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde kaydedilen temel diyagramları incelendiğinde altın nanopartiküllerinin polimer üzerinde etkinliğinin devam etmesiyle yapının aktifliğini koruduğu görülmektedir.

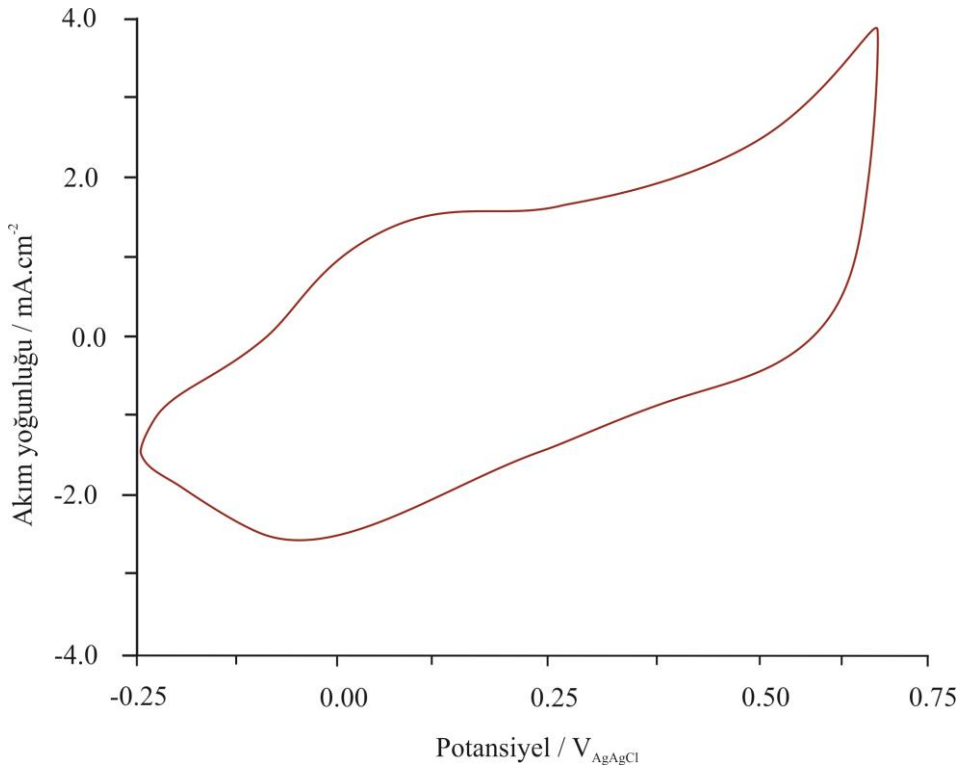
Polipirol–kitosan/platin nanopartikül kompozit yapının hazırlanması

Polipirol–kitosan kompozit yapıyla (5 döngü) kaplanan kalem grafit elektrot, 0,5 M $H_2SO_4$ asit çözeltisi içerisinde hazırlanan 3 mM $H_2PtCl_6$ (hekza kloroplatinik asit) çözeltisine daldırılarak potansiyodinamik olarak Pt nanopartiküllerinin kompozit yapı üzerine elektrodepozisyonu -0,25 V ile +0,65 V potansiyel aralığında 50 $mV.s^{-1}$ tarama hızıyla 2 döngü olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14). Elde edilen PPy–kitosan/Pt kompozit yapı 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi ve saf suyla yıkanarak elektrokimyasal ölçümler için kullanıma hazır hale getirilmiştir.




**Şekil 3.14:** PPy–kitosan filmi üzerine Pt nanopartiküllerinin 0,5 M $H_2SO_4$ içerisinde elektrodepozisyonu ($\nu$=50$mV.s^{-1}$).

Elde edilen PPy–kitosan/Pt kompozit yapıya ait 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi içerisinde kaydedilen temel diyagram Şekil 3.15'de görülmektedir. .



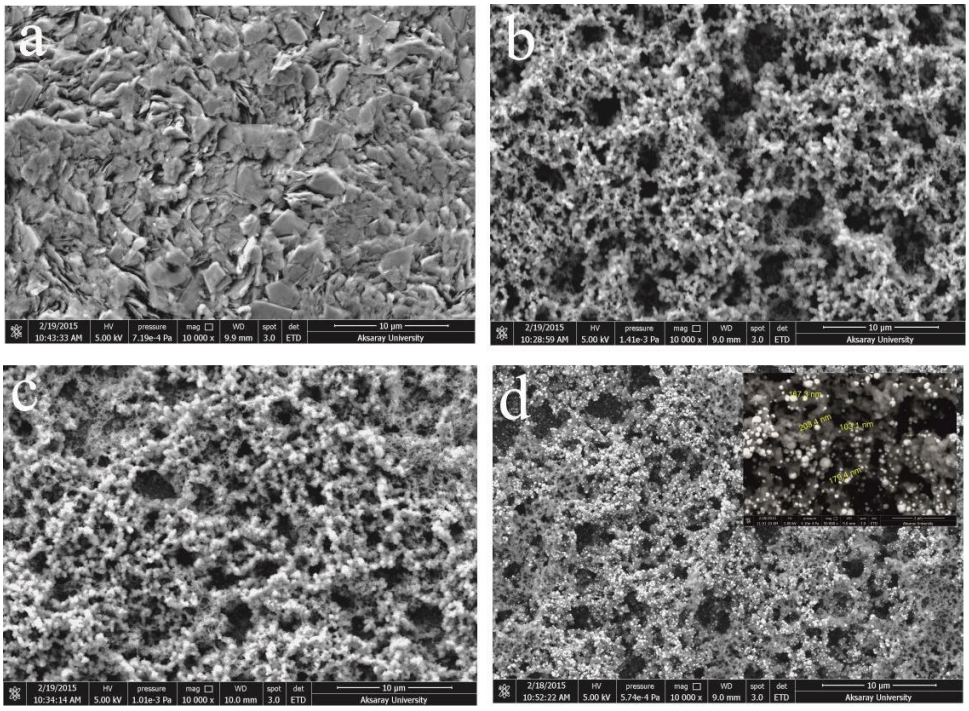

**Şekil 3.15:** PPy–kitosan/Pt kompozit yapısına ait 0,5 M H2SO4 içerisinde kaydedilen temel diyagram ($\nu$=50mV.$s^{-1}$).

Polipirol–kitosan/Pt kompozit filminin elektrodepozisyon sonunda geçen akım yoğunluğunun yaklaşık 10 mA.$cm^{-2}$ civarında olduğu, Pt içermeyen 0,5 M $H_2SO_4$ içerisindeki temel diyagramı incelendiğinde, platin nanpartiküllerin etkinliğini koruyarak aktifliğinin devam ettiği görülmektedir.

# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

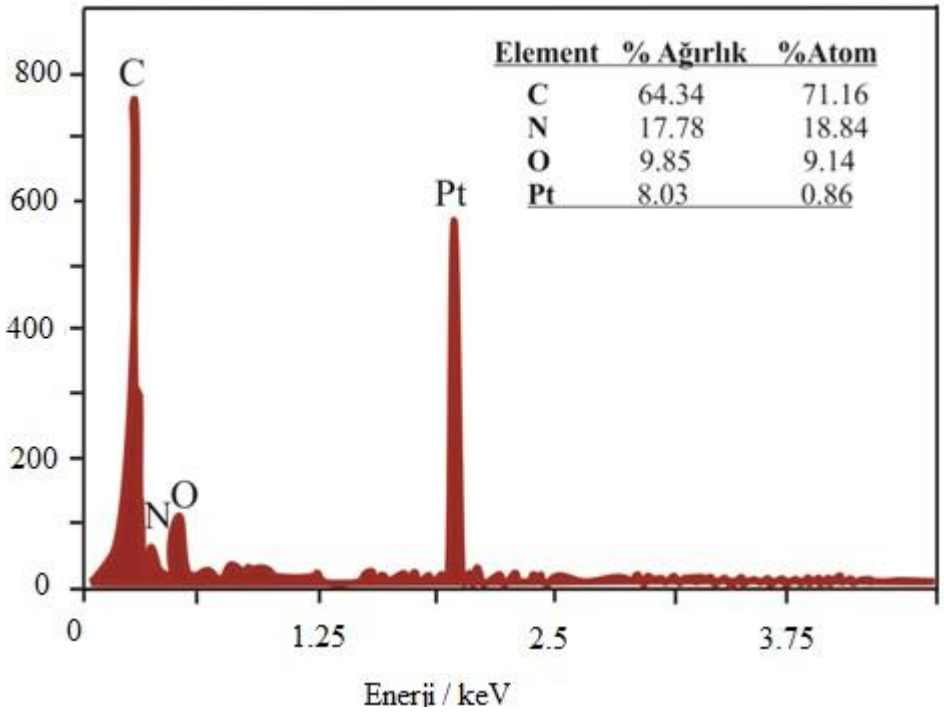
## 4.1 Kompozit Yapıların Yüzey ve Yapısal Analizleri

Elektrokimyasal ölçümler öncesi kullanıma hazırlanan çıplak kalem grafit elektrodun, polianilin, polianilin-kitosan ve polianilin–kitosan/Pt kompozit yapılarıyla kaplanan kalem grafit elektrodun öncelikle yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) incelenmiştir (Şekil 4.1). Şekil 4.1a'da çıplak grafitin oldukça poröz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu poröz yüzey üzerine polianilinin kaplanmasıyla kaydedilen görüntüde (b) polianilinin tipik saçaklı yapısı izlenebilmektedir. Yapıya kitosanın katılmasıyla daha küçük gözenek yapısına ulaşıldığı dolayısıyla daha kompakt bir yüzey elde edildiği görülmektedir (c). Bu kompakt yapının elektron transferini kolaylaştırdığı literatürden bilinmektedir. Polianilin/Kitosan yapısı üzerine platinin elektrodepozisyonu sonucunda elde edilen yapıda platin parçacıklarının nano düzeyde (100–200 nm aralığında) yüzeye adsorpsiyonunun gerçekleştiği görülmektedir (d).



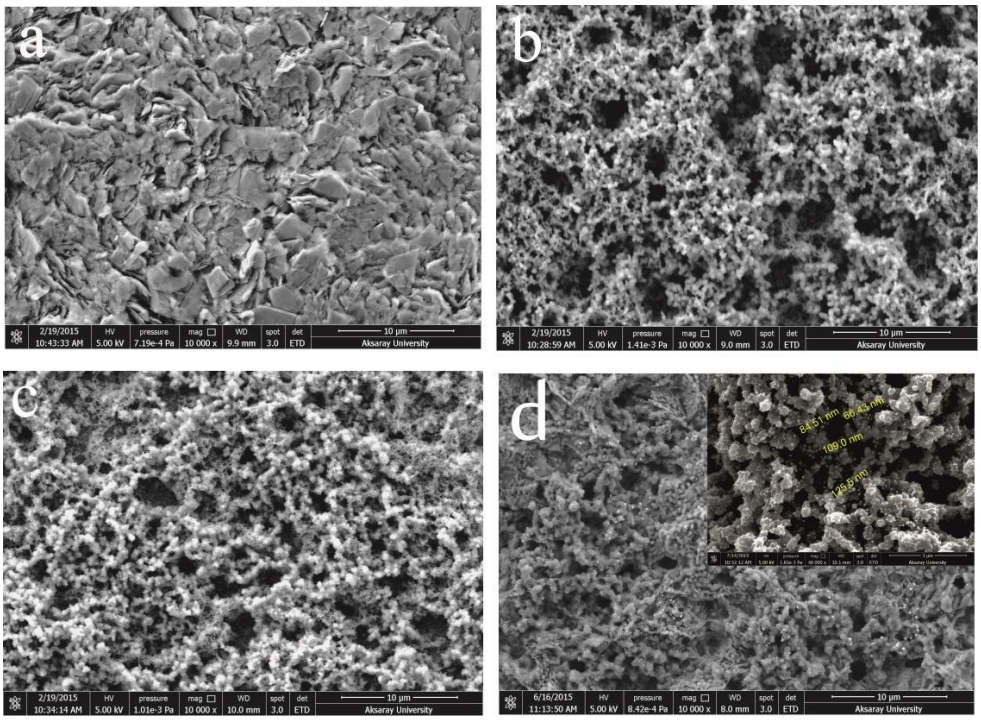

**Şekil 4.1: a)** Çıplak grafit **b)** Grafit/PAni **c)** Grafit/Pani–kitosan **d)** Grafit/PAni–kitosan/Pt yapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

Kalem grafit yüzeyinde hazırlanan PAni–kitosan/Pt kompozit yapısının enerji dağılım spektrumu (EDS) Şekil 4.2' de görülmektedir. Genellikle yüzeyin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesinde kullanılan EDS ölçümü sonucunda, yapıda polianilin ve kitosandan kaynaklanan karbon, azot ve oksijen elementlerine ek olarak platinin de katıldığı görülmektedir. Polianilin–kitosan/Pt kompozit yapısında var olan elementlerin yüzde oranları EDS spektrumundan izlenebilmektedir.



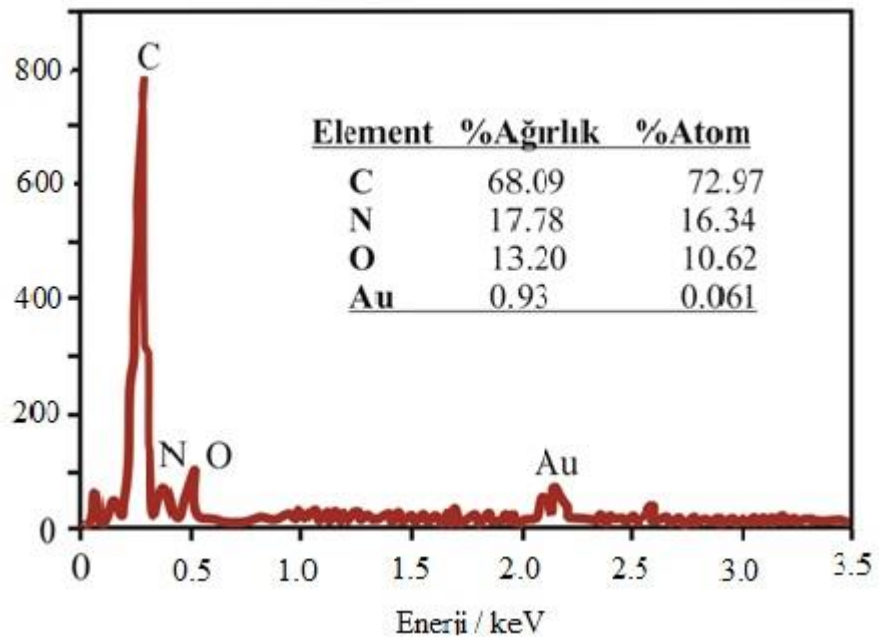

**Şekil 4.2:** Grafit/PAni–kitosan/Pt kompozit yapısının enerji dağılım spektrumu (EDS).

Şekil 4.3’te ise, kalem grafit elektrot (a), PAni (b), PAni–kitosan (c) ve PAni–kitosan/Au (d) kompozit yapısıyla kaplanan kalem grafit elektrodun SEM görüntüleri görülmektedir. Yüzeye ayrıştırılan altınının partikül büyüklüğünün 85 ile 125 nm aralığında olduğu görülmektedir.



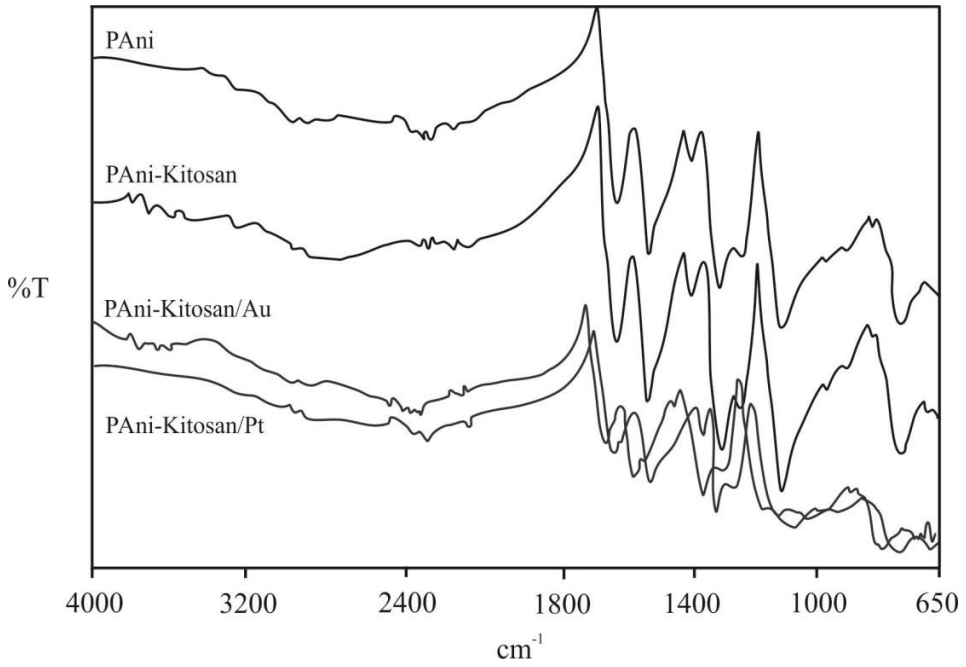

**Şekil 4.3: a)** Çıplak grafit **b)** Grafit/PAni **c)** Grafit/PAni–kitosan **d)** Grafit/PAni–kitosan/Au yapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

Grafit yüzeyinde hazırlanan PAni–kitosan/Au kompozit filminin enerji dağılım spektrumu Şekil 4.4' te görülmektedir. Enerji dağılım spektrumu, PAni–kitosan kompozit yapısında var olan atomlardan karbon, azot ve oksijenin yanında, daha sonra elektrodepozisyon ile yüzeye ayrıştırılan altının yapıya katıldığını doğrulamaktadır.




**Şekil 4.4:** Grafit/PAni–kitosan/Au yapısının enerji dağılım spektrumu (EDS).

Kalem grafit elektrot yüzeyine kaplanan PAni, PAni–kitason, PAni–kitosan/Au ve PAni–kitosan/Pt kompozit filmlerin yapı analizleri FT–ATR spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 4.5). Kalem grafit elektrot yüzeyin kaplandığı polianilin filminin, kitosan ile ve PAni–kitosan filminin Au ve Pt metalleriyle etkileşimleri karşılaştırılmıştır.

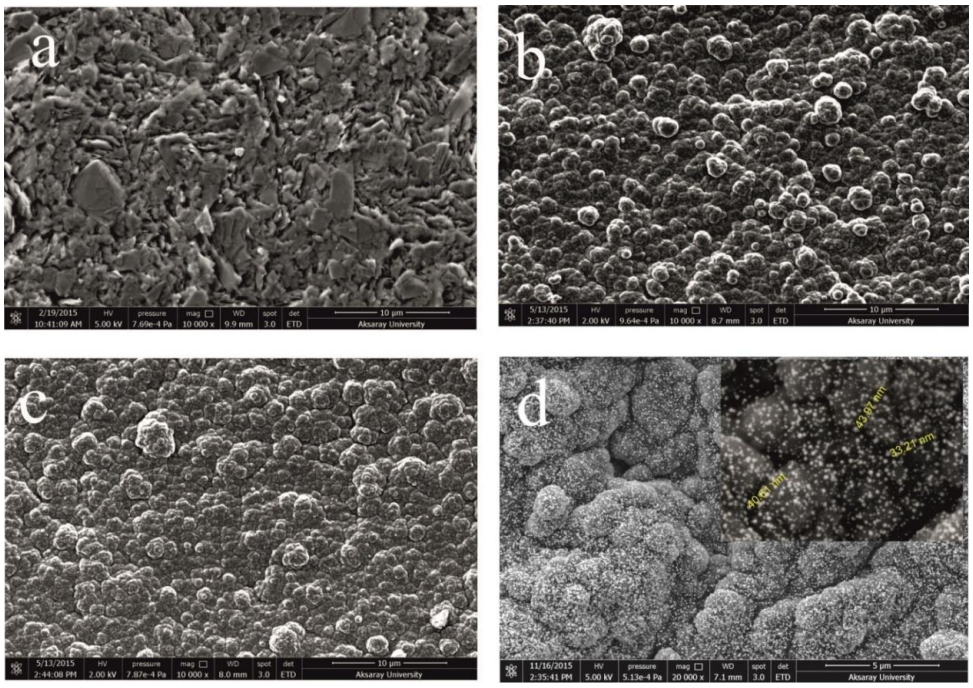



**Şekil 4.5:** PAni, PAni–kitosan, PAni–kitosan/Au ve PAni–kitosan/Pt yapılarının FT–ATR spektrumları.

Şekil 4.5'te verilen FT–ATR spektrumunda, polianilinin karakteristik bantları olan, "benzenoid" yapısına ait C=C ve C=N pikleri 1500 $cm^{-1}$ ve "quinoid" yapısına ait C=C ve C=N pikleri 1590 $cm^{-1}$ dolaylarında gözlemlenmiştir. Yapıya kitosan katıldığında, elde edilen spektrumun saf PAni spektrumuna çok benzediği, ancak 2880 ve 3440 $cm^{-1}$ arasında gözlenen karakteristik bantların genişlediği görülmüştür. Bu durumun, PAni ile kitosan arasında oluşan hidrojen bağlarından kaynaklandığı bilinmektedir. Ayrıca yapıya Au ve Pt metallerinin katılmasıyla, 1597, 1512 ve 1335 $cm^{-1}$'de gözlenen aromatik halkaya ait C=C ve C=N gerilmelerinin daha düşük dalga sayılarına kaydığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla Au ve Pt metal nanoparçacıklarının polimerik yapıya katıldığı FT–ATR spektrumlarıyla da kanıtlanmıştır.

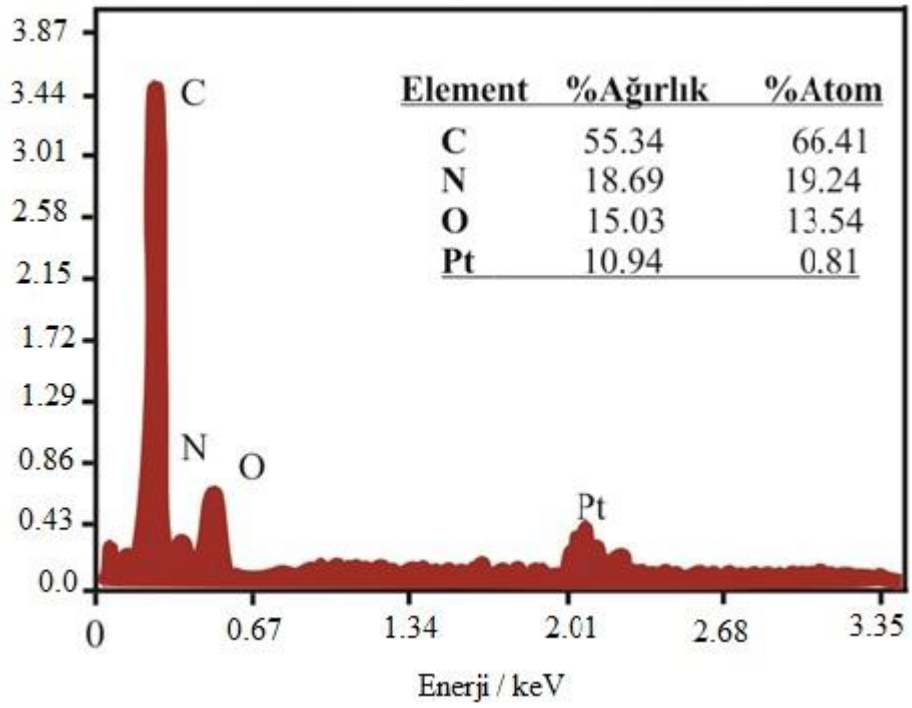
Sulu asidik ortamda, üzerinde hidrojen oluşumunun incelendiği diğer kompozit yapı polipirol ile oluşturulmuş, aynı karakterizasyon işlemleri tekrarlanmıştır.

Şekil 4.6'da çıplak kalem grafit yüzeyinin (a), PPy (b), PPy–kitosan (c) ve PPy–kitosan/Pt (d) kompozit yapısıyla kaplanan kalem grafit elektrodun SEM görüntüleri görülmektedir. Polipirolün tipik karnabahar şeklinde olan görüntüsünün (b), yapıya kitosan katkılandıktan sonra değiştiği, engebeli yapının daha düz ve kompakt bir görüntüye ulaştığı gözlenmektedir (c). Ayrıca, PPy–kitosan kompozit yapısı üzerine Pt parçacıklarının homojen bir şekilde dağıldığı ve yaklaşık 40 nm büyüklüğünde olduğu tespit edilmiştir (d).



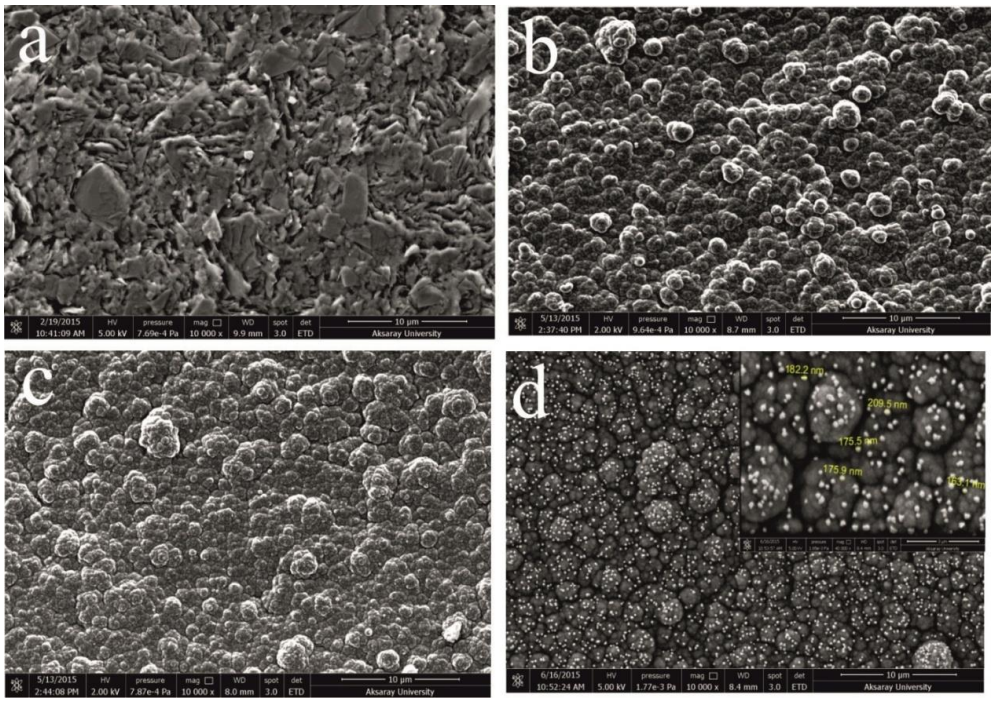

**Şekil 4.6: a)** Çıplak grafit **b)** Grafit/PPy **c)** Grafit/PPy–kitosan **d)** Grafit/PPy–kitosan/Pt yapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

Grafit yüzeyinde hazırlanan PPy–kitosan/Pt kompozit filminin enerji dağılım spektrumu Şekil 4.7'de verilmiştir. Polipirol ve kitosanda bulunan karbon, azot oksjen elementlerinin ve kompozit yapı üzerine sonradan ayrıştırılan platinin % oranları görülmektedir.



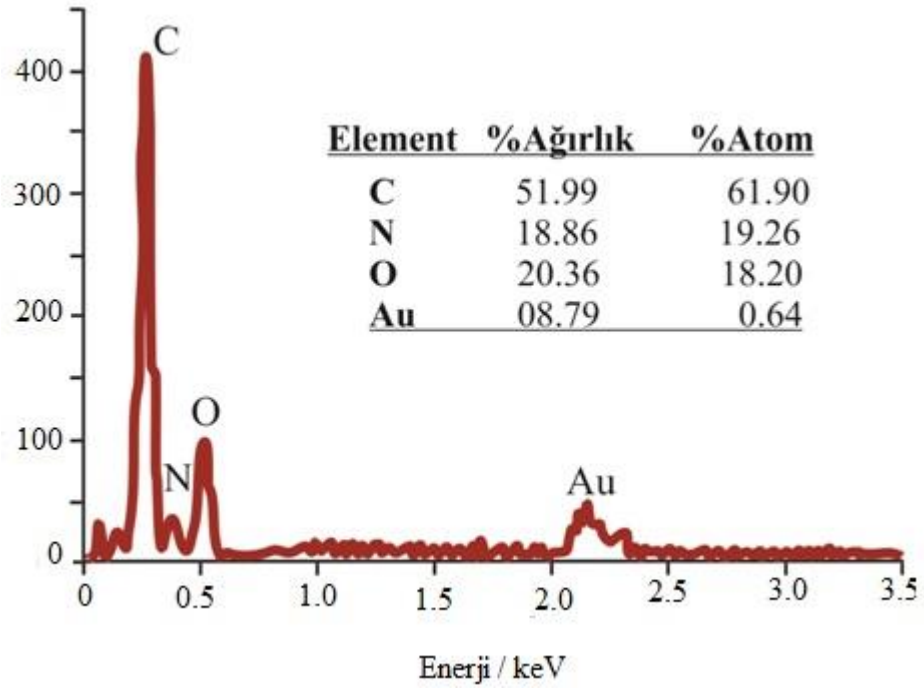

**Şekil 4.7:** Grafit/PPy–kitosan/Pt yapısının enerji dağılım spektrumu (EDS).

Şekil 4.8’de çıplak kalem grafit elektrodun (a), PPy (b), PPy–kitosan (c) ve PPy–kitosan/Au (d) kompozit yapısıyla kaplanan kalem grafit elektrodun SEM görüntüleri görülmektedir. Kompozit yüzey üzerine ayrıştırılan altın parçacıklarının oldukça homojen bir şekilde dağılım gösterdiği, ayrıca boyutlarının yaklaşık 200 nm civarında olduğu görülmektedir.



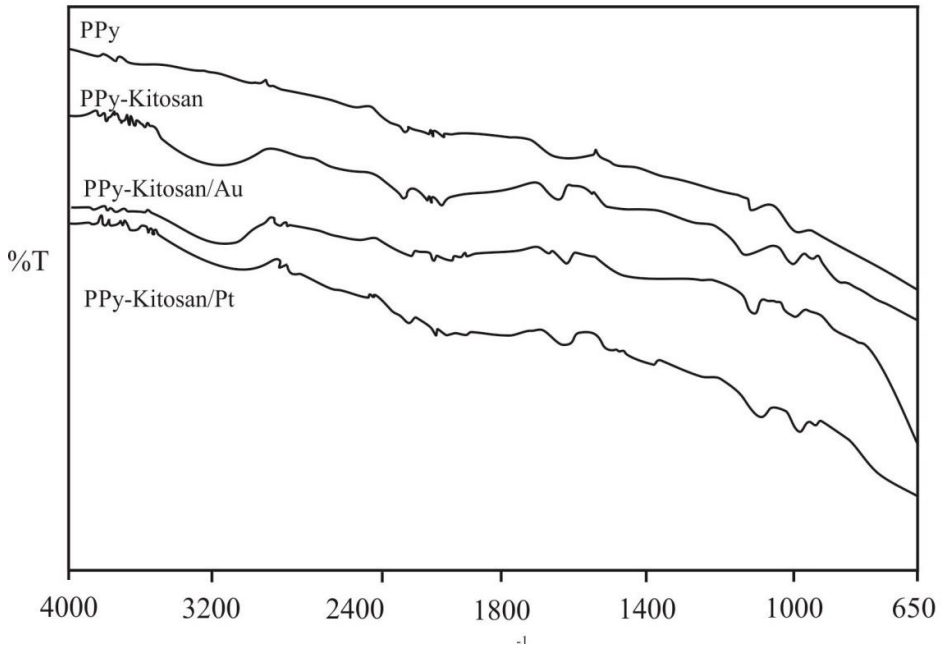

**Şekil 4.8: a)** Çıplak grafit **b)** Grafit/PPy **c)** Grafit/PPy–kitosan **d)** Grafit/PPy–kitosan/Au yapılarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.

Grafit yüzeyinde hazırlanan PPy–kitosan/Au kompozit filminin enerji dağılım spektrumu Şekil 4.9'da görülmektedir. Polipirol ve kitosan yapısında bulunan karbon, azot ve oksijen elementleriyle birlikte film üzerine elektrodepozisyonu gerçekleştirilen altının da yapıya katıldığı görülmektedir.




**Şekil 4.9:** Grafit/PPy–kitosan/Au yapısının enerji dağılım spektrumu (EDS).

Kalem grafit elektrot yüzeyine kaplanan PPy, PPy–kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt filmlerinin de yapısal analizleri FT–ATR spektroskopisiyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10).




**Şekil 4.10:** Grafit elektrot yüzeyinde PPy, PPy–kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt yapılarının FT–ATR spektrumları.

Şekil 4.10'da, 1560 $cm^{-1}$ civarında gözlenen pik, polipirole ait karakteristik absorpsiyon piklerinden C=C (pirol halkasının gerilmesine), 1185 $cm^{-1}$'deki pik; C=N gerilme titreşimine ve 1045 cm-1'deki pik; =C–H gerilme titreşimlerine aittir. Polipirole kitosanın katılmasıyla, 3300–3400 $cm^{-1}$'de gözlenen N–H gerilmesine ait pikin genişlediği dolayısıyla kitosanın $–NH_2$ ve –OH grupları üzerinden hidrojen bağıyla polipirolün yapısına katıldığı kanıtlanmıştır. Ayrıca yapıya Au ve Pt metallerinin katılmasıyla, karakteristik piklerin daha düşük dalga sayılarına kaydığı gözlemlenmiştir.

## 4.2 Grafit Elektrot Üzerinde Hidrojen Oluşumunun İncelenmesi

Grafit elektrot üzerinde suyun elektrolizi ile hidrojen oluşumu tepkimesi, elektrot yüzeyinin, polianilin/kitosan ve polipirol/kitosan iletken polimerleri ile kaplanmasıyla incelenmiştir. Oldukça poröz bir yapıya sahip olan kaplanmamış grafit yüzeyinde hidrojen çıkışı kontrolsüz bir şekilde gerçekleşmektedir. Çıplak grafit yüzeyinde de karşılaştırma amaçlı olarak tüm elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiş ancak kontrolsüz bir şekilde gerçekleşen hidrojen çıkışında elde

edilen verilerin saçılmasından dolayı veriler değerlendirilmemiştir. İletken polimerlerle kaplanmış elektrot yüzeyi, hem daha kontrollü hidrojen çıkışı sağlamakta, hem de filmin farklı metallerle modifikasyonunda, metal partiküllerin homojen bir dağılım göstermesini sağlamaktadır (Fedorczyk vd., 2014; Raoof vd., 2010).

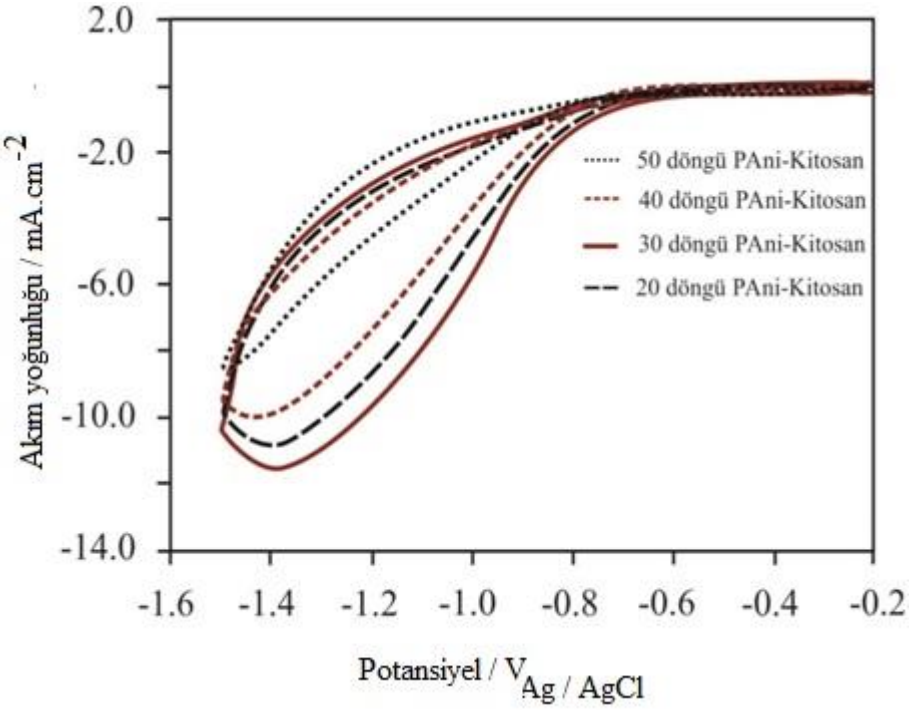
### 4.2.1 PAni–kitosan ile modifiye kalem grafit elektrotta hidrojen oluşumu tepkimesi

Polianilin-kitosan kompozit filmi ile kaplanan kalem grafit elektrot üzerinde suyun elektroliziyle hidrojen oluşumu dönüşümlü voltametri, Tafel polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleriyle incelenmiştir. Kitosanın kompozit filmler içerisindeki etkisini görmek için, elektrolit ortamında kitosan yok iken aynı ölçümler alınmış ve karşılaştırmalar yapılmıştır. Elde edilen kompozit yapılar, Au ve Pt nanopartiküller ile modifiye edildikten sonra aynı teknikler ile hidrojen oluşumu incelenmiş, PAni–kitosan/Au ve PAni–kitosan/Pt kompozit filmlerinin kararlılıkları dönüşümlü voltametri tekniği ve sabit potansiyel elektrolizleri (kronoamperometri) ile test edilmiştir.

#### 4.2.1.1 Voltametrik çalışmalar

Polianilin–kitosan kompozit yapısıyla modifiye edilen kalem grafit elektrodun hidrojen gazı çıkışındaki aktifliği öncelikle film kalınlığına bağlı olarak dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir.

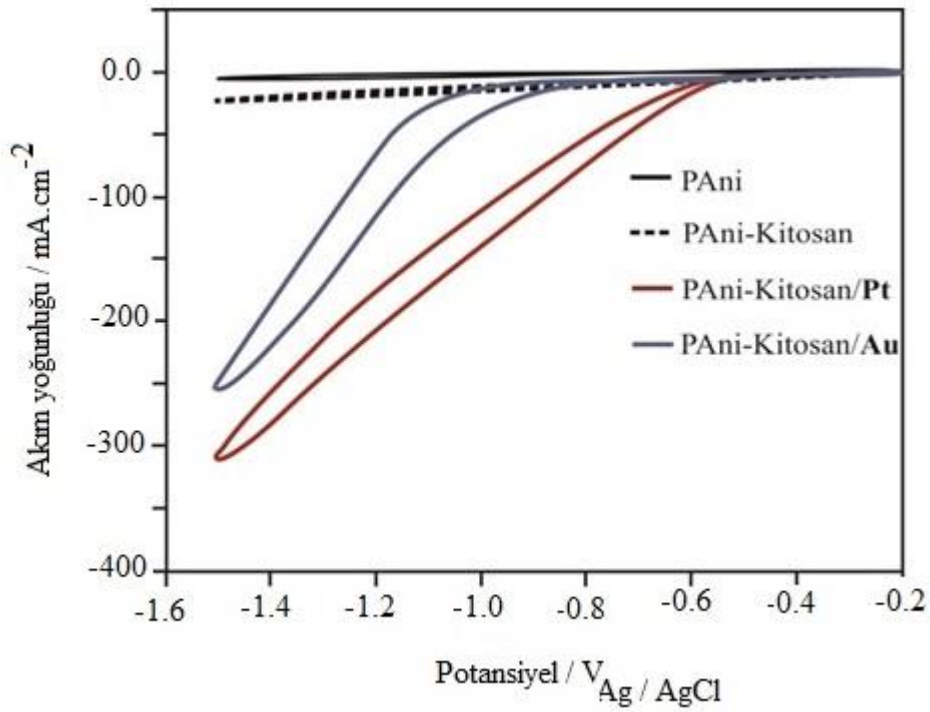
Farklı film kalınlıklarında elde edilen kompozit yapıların 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde -0,2V ile -1,5V potansiyel aralığında 20mV.$s^{-1}$ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.11'de görülmektedir.




**Şekil 4.11:** film kalınlıklarında elde edilen PAni–kitosan kompozit yapısının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($\nu$=20mV.$s^{-1}$).

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi asidik sulu ortamda yaklaşık -0,8V'tan sonra hidrojen gazı çıkışı başlamaktadır. 20, 30, 40 ve 50 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapılar üzerinde hidrojen çıkışı karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğunun 30 döngü sonucunda elde edildiği görülmüştür. 30 döngüden daha ince filmlerde grafit taban özelliği daha baskın olmakta, 30 döngüden daha kalın filmlerde kaplanan filmin kalınlığına bağlı olarak iletkenlik düşmekte dolayısıyla her iki durumda da hidrojen çıkışı için akım yoğunluğu da azalmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak optimum film kalınlığı PAni–kitosan kompozit yapısı için 30 döngü olarak kabul edilerek, altın ve platin nanopartiküllerin elektrodepozisyonu 30 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapı üzerinde gerçekleştirilmiştir.

30 döngü sonucunda elde edilen PAni–kitosan kompozit yapı üzerine Au ve Pt nanopartiküllerin elektrodepozisyonu işleminden sonra 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi içinde dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.12).




**Şekil 4.12:** PAni–kitosan/Pt kompozit yapısının 0,5M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($\nu$=20mV.$s^{-1}$).

Karşılaştırma amacıyla kitosan içermeyen elektrolit ortamında kaplanan 30 döngülük PAni iletken filmi üzerinde aynı şartlarda voltamogramlar kaydedilmiş ve PAni–kitosan kompozit filmi üzerinde elde edilen akım değerlerinden daha düşük akım değerleri elde edildiği görülmüştür. İletken filmin yapısına hidrojen bağlarıyla katılan kitosanın, filmin gözeneklerine girmesiyle daha iyi bir film oluşturduğu dolayısıyla oluşan daha az pürüzlü filmin (Şekil 3.3) daha hızlı elektron transferi sağlayarak elektrik iletkenliğini de arttırdığı görülmüştür (Silva vd., 2014; Varghese vd., 2010; Gök vd., 2007).

Polianilin-kitosan iletken filminin üzerine Au ve Pt metallerinin nano düzeyde ayrıştırılmasıyla elde edilen kompozit filmlerin aynı şartlarda kaydedilen voltamogramları karşılaştırıldıklarında sulu ortamda hidrojen oluşumuna ait akım yoğunluklarının çok belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür. Kompozit film yüzeyinde Au nanopartiküllerin var olduğu durumda akım yoğunluğundaki artış -0,8V'tan itibaren başlamış ve -1,5V'ta yaklaşık 250 mA.$cm^{-2}$'e ulaşmıştır.

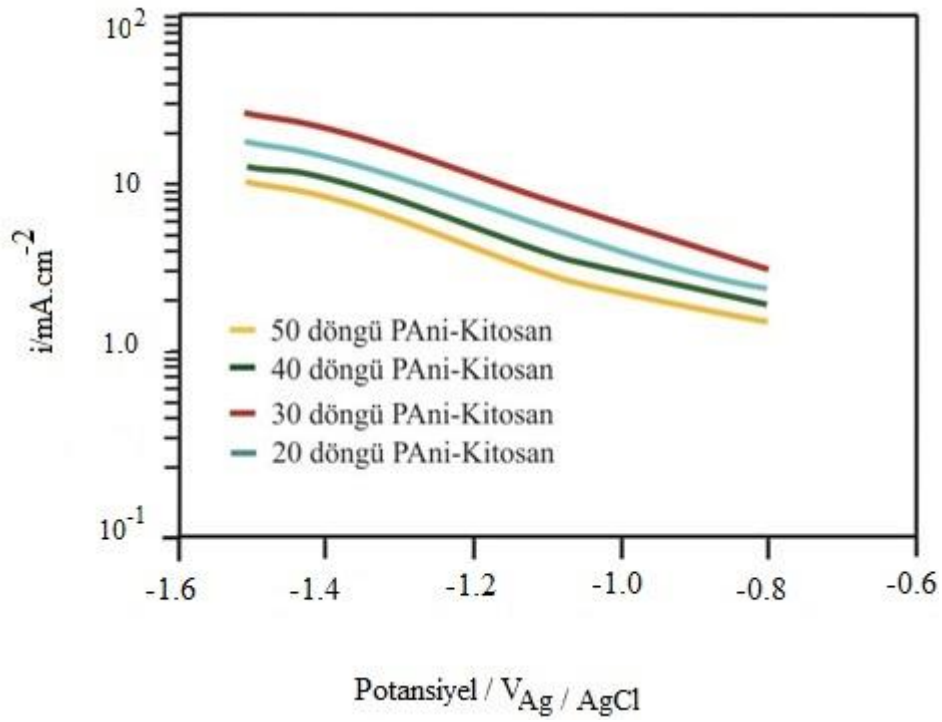
Kompozit film yüzeyinde Pt nanopartiküllerinin var olduğu durumda ise akım yoğunluğunun daha fazla arttığı, -1,5V'ta yaklaşık 300 $mA.cm^{-2}$'e ulaştığı, dolayısıyla PAni–kitosan kompozit filmine Pt nanopartiküllerin ayrıştırılmasıyla akım yoğunluğunun yaklaşık 300 kat arttığı görülmüştür. Yüksek katalitik aktiviteye sahip olan platinin nano düzeyde yapıya katılmasıyla hidrojen oluşumunda katalitik aktiviteyi çok yüksek oranda arttırdığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.12'de dikkat çeken bir diğer durum ise kompozit film üzerinde Au ve Pt metal partiküllerinin var olduğu durumda, hidrojen gazı çıkışının başladığı potansiyel değerlerinin (onset potansiyel değeri), çok daha pozitif değerlere kaymış olmasıdır. Daha düşük enerji girdisi anlamına gelen bu durum elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında, hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktiviteye sahip olan bu metallerin nano düzeyde yapıya katılmalarıyla, daha düşük enerji girdisiyle katalitik aktiviteyi çok büyük oranda arttırdıkları tespit edilmiştir.

#### 4.2.1.2 Tafel polarizasyon eğrileri

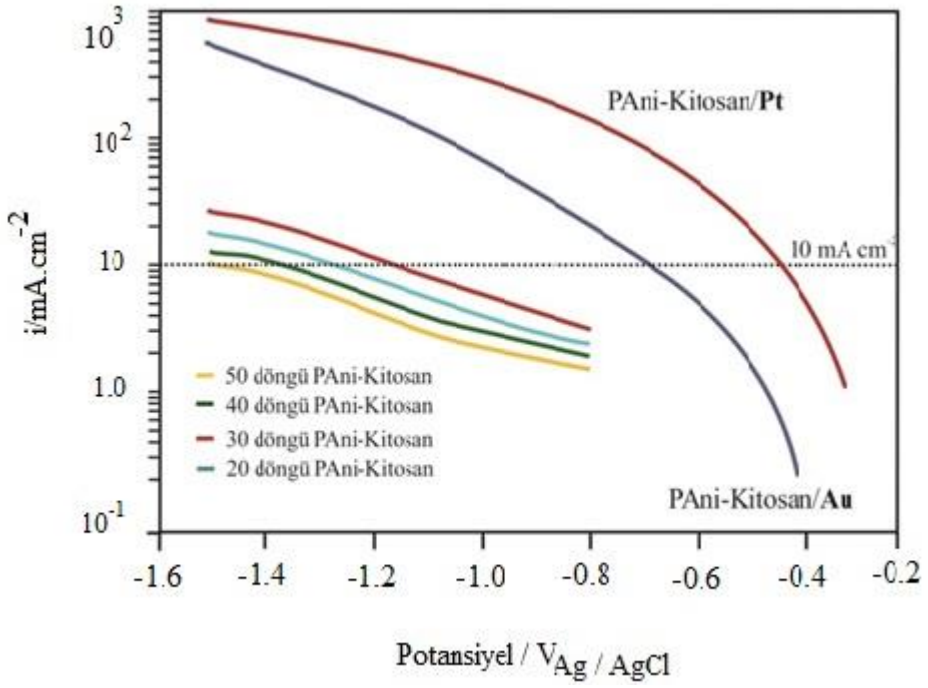
Tafel polarizasyon eğrileri, elektrokatalitik aktivitelerin değerlendirilmesinde en çok bilgi veren yöntemlerden birisidir. Polianilin–kitosan kompozit yapısıyla modifiye edilen kalem grafit elektrotta hidrojen gazı çıkışı film kalınlığına bağlı olarak akım-potansiyel eğrileriyle de incelenmiştir.

20, 30, 40 ve 50 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapılar üzerinde, 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen a,kım yoğunlukları karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğunun 30 döngü sonucunda elde edilen film üzerinde elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.13).




**Şekil 4.13:** Farklı döngü sayılarında PAni–kitosan kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde Tafel polarizasyon eğrileri ($\nu$=1mV.s$^{-1}$).

Farklı döngü sayılarında PAni–kitosan kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisi içinde alınan Tafel polarizasyon eğrilerine bakıldığında en yüksek akım yoğunluğunun elde edildiği 30 döngülük PAni–kitosan yapısı üzerine Pt ve Au nanopartiküllerinin ayrıştırılmasıyla elde edilen kompozit yapıların akım potansiyel eğrileri Şekil 4.14'te karşılaştırılmıştır.




**Şekil 4.14:** Farklı döngü sayılarında PAni–kitosan, 30 döngü PAni–kitosan /Pt ve PAni–kitosan/Au kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde Tafel polarizasyon eğrileri ($\nu$=1mV.$s^{-1}$).

Optimum film kalınlığı olarak belirlenen 30 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapıya Au nanopartiküller ayrıştırıldığında, aynı potansiyelde elde edilen akım yoğunluğunun belirgin bir şekilde arttığı, yüzeye Pt nanopartiküller ayrıştırıldığında ise akım yoğunluğunun çok daha fazla arttığı görülmüştür. İletken polimerik veya kompozit ince filmlerin poröz yüzeyleri, metal nanopartiküllerin yüzeye adsorpsiyonu için uygun destek materyalleri olarak kullanılmakta ve 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 vd., 2014; Luo vd., 2005; Niu vd., 2005).

Tafel eğrilerinden, Tafel eğimleri ve değişim akım yoğunlukları değerlendirilerek kullanılan elektrokatalizör hakkında bilgi edinilmektedir. Düşük Tafel eğimi ve yüksek değişim akım yoğunluğuna sahip olan materyallerin, hidrojen oluşumunda daha yüksek katalitik aktivite gösterdikleri bilinmektedir. Ancak son yıllarda değişim akım yoğunluğuna ek olarak, belirli bir potansiyelde elde edilen akım yoğunluğunun ve belirli bir akım yoğunluğuna ulaşmak için uygulanması gereken potansiyel değerlerinin karşılaştırılmasının, katalizörün etkinliği ile ilgili daha somut bilgi verdiği kabul edilmektedir. 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 etkin olduğu söylenebilmektedir.

Yapılan ölçümler neticesinde kaydedilen Tafel eğrilerinden gerekli hesaplamalar yapılarak belirlenen Tafel eğimleri (b), değişim akım yoğunlukları ($i_0$), belirli bir potansiyelde ($\eta$= -0,9V) elde edilen akım yoğunlukları ve belirli bir akım yoğunluğuna (10 $mA.cm^{-2}$) ulaşmak için uygulanması gereken potansiyel değerleri Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

**Çizelge 4.1:** Farklı döngü sayılarında PAni–kitosan, PAni–kitosan/Au ve PAni–kitosan/Pt kompozit yapıları için Tafel polimerizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler**.**

| Kompozit Yapı | -b/mV.dec$^{-1}$ | $i_o$/mA.cm$^{-2}$ | i/ mA.cm$^{-2}$ ($\eta$= -0,9V) | $\eta$/V (10 mA.cm$^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|
| 20 döngü PAni–kitosan | 185 | 1,45 | 2,21 | 1,25 |
| 30 döngü PAni–kitosan | 154 | 1,83 | 3,90 | 1,17 |
| 40 döngü PAni–kitosan | 182 | 1,37 | 2,03 | 1,34 |
| 50 döngü PAni–kitosan | 204 | 1,22 | 1,81 | 1,45 |
| 30 döngü PAni–kitosan/Au | 127 | 8,84 | 42,1 | 0,68 |
| 30 döngü PAni–kitosan/Pt | 121 | 10,76 | 112,1 | 0,45 |

Çizelge 4.1 incelendiğinde Tafel eğimlerinin (b), film kalınlığına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. 20, 30, 40 ve 50 döngülük PAni–kitosan kompozit filmleri üzerinde en düşük Tafel eğiminin 30 döngülük film üzerinde elde edildiği tespit

edilmiştir. Daha sonra bu 30 döngülük PAni–kitosan filmi üzerine Au ve Pt metallerinin elektrodepozisyonuyla elde edilen PAni–kitosan/Au kompozit filmi için hesaplanan Tafel eğiminin 127 mV/dec, PAni–kitosan/Pt kompozit filmi için hesaplanan Tafel eğiminin 121 mV/dec'a indiği görülmüştür. Teorik olarak 120 mV/dec olarak hesaplanan değere oldukça yakın olan bu değerler, geliştirilen bu kompozit filmler üzerinde gerçekleşen hidrojen çıkışı tepkimesinde Volmer-Heyrovsky basamaklarının izlendiği ve hız belirleyen basamağın $H_{ad}$ oluşumu yani Volmer tepkimesi (bölüm 2.2.2'de oduğu gibi) olduğu söylenebilir (Safavi vd., 2014).

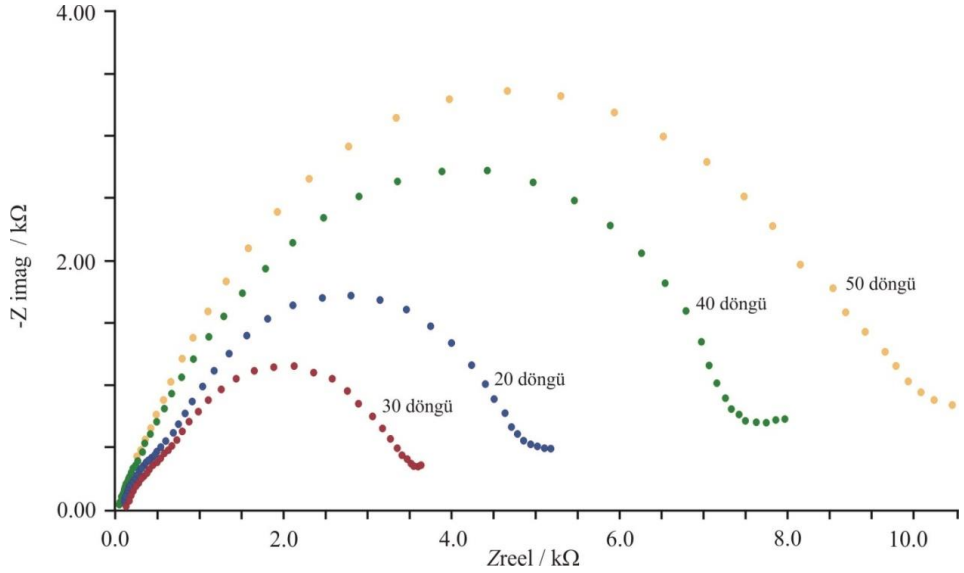
Elektrokimyasal tüm proseslerde en önemli parametre olan birim yüzey alanına düşen akım yoğunluğu irdelendiğinde, 30 döngülük PAni–kitosan kompozit filminde 10 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğuna daha düşük potansiyel değerinde ulaşıldığı görülmüştür (-1,17V). Kompozit filmin metal nanopartiküller ile modifiye edilmesiyle 10 $mA/cm^2$ akım yoğunluğuna, çok daha düşük potansiyellerde (daha düşük enerji girdisi ile) ulaşıldığı tespit edilmiştir. Altın nanopartiküller varlığında bu değerin, -0,68V'a, Pt nanopartiküller varlığında ise -0,45V'a düştüğü görülmüştür.

Ayrıca hidrojen çıkışının artmaya başladığı belirli bir potansiyelde (-0,9V) kaydedilen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında metal ayrıştırılmamış kompozit filmlerde, en yüksek akım yoğunluğu 30 döngülük PAni–Kitosan filmi üzerinde (3,9 $mA/cm^2$) elde edilmiştir. Altın nanopartiküller ile modifiye edilen elektrotta bu değer 42,1 $mA.cm^{-2}$'e, Pt nanopartiküllerle modifiye elektrotta 112,1 $mA.cm^{-2}$'e yükselmiştir. Dolayısıyla Au nanopartiküller varlığında akım yoğunluğunda yaklaşık 10 kat, Pt nanopartiküller varlığında yaklaşık 30 katlık artış kaydedilmiştir.

#### 4.2.1.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Sentezlenen kompozit filmlerin elektrokatalitik aktiviteleri elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle de incelenmiştir. Nyquist diagramlarının değerlendirildiği elektrokimyasal impedans spektroskopisi verilerinden elektrot yüzeyine kaplanan kompozit filmlerin, elektron aktarımındaki performansları karşılaştırılmıştır.

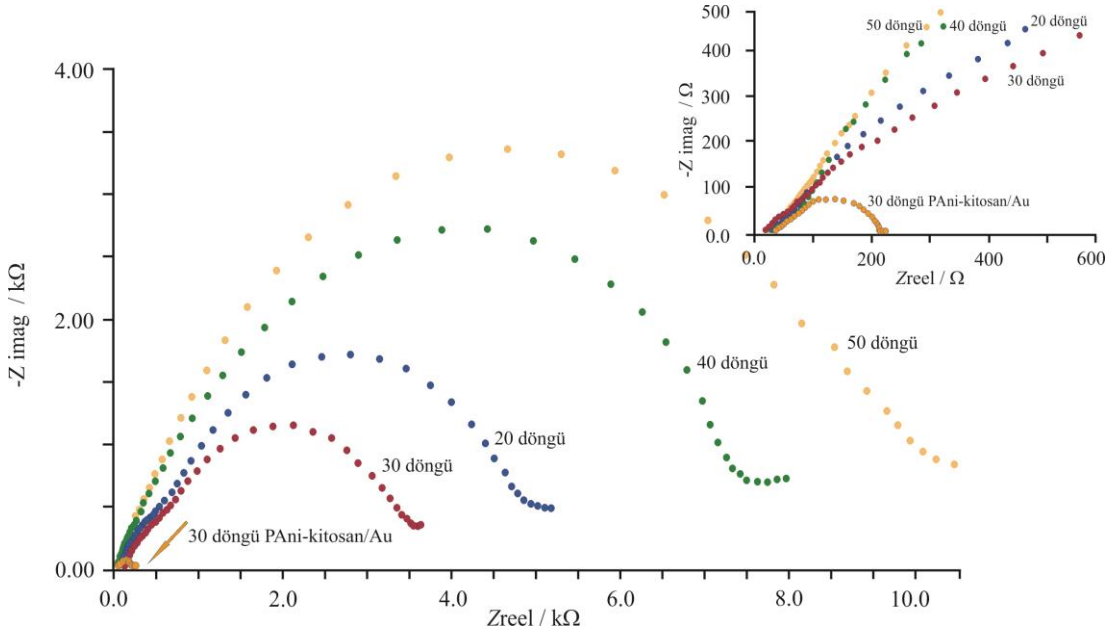
Bunun için ilk olarak 20, 30, 40 ve 50 döngülük PAni–kitosan kompozit filmlerinin, sabit potansiyelde (-1,0V), 0,1 ile 100000 Hz frekans aralığında Nyquist diyagramları kaydedilmiş, hidrojen çıkışına film kalınlığının etkisi incelenmiştir (Şekil 4.15).




**Şekil 4.15:** Farklı film kalınlıklarında elde edilen PAni–kitosan kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları.

Nyquist diyagramlarında gözlenen yarım dairelerin çapları, hidrojen oluşumu tepkimesinde elektron aktarımına gösterilen direnç olarak yorumlanmış (Wen vd., 2016; Sun vd., 2016; Garcia-Garcia vd., 2016), bu yarım dairelerin çaplarının film kalınlığına bağlı olarak değiştiği görülmüştür (Balun Kayan ve Köleli, 2015; Flores vd., 2005). Farklı film kalınlıklarında elde edilen kompozit yapılar üzerinde kaydedilen impedans spektrumları incelendiğinde, dönüşümlü voltametri ve Tafel eğrilerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak, en düşük direncin 30 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapıda gözlendiği görülmüştür. Bu kompozit yapıda kaydedilen direncin düşük olması, hidrojen çıkışı için kaydedilen akımın yüksek olduğu, dolayısıyla hidrojen oluşumu tepkimesinin daha hızlı gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

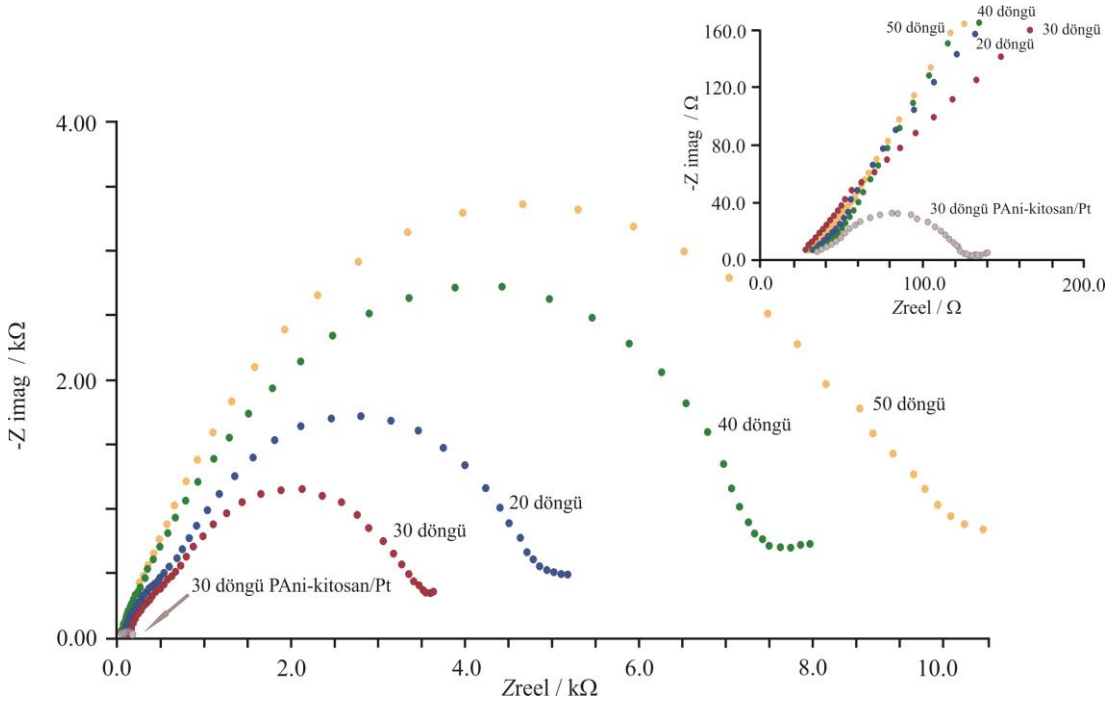
Diğer elektrokimyasal çalışmalarda olduğu gibi, en düşük direncin dolayısıyla en yüksek akım yoğunluğunun gözlendiği 30 döngülük PAni–kitosan kompozit filminin üzerine Au nanopartiküllerinin elektrodepozisyonundan sonra kaydedilen impedans eğrileri Şekil 4.16'da görülmektedir.




**Şekil 4.16:** Farklı film kalınlıklarında elde edilen PAni–kitosan kompozit yapıların ve 30 döngülük PAni–kitosan kompozit yapı üzerine Au nano parçacıklarının elektrodepozisyonuyla elde edilen kompozit yapının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları (inset diyagram).

En yüksek akım yoğunluğunun elde edilen kompozit yapı üzerine Au nanopartiküllerinin elektrodepozisyonundan sonra kaydedilen impedans eğrileri karşılaştırıldığında hidrojen çıkışına ait direncin yaklaşık 20 kat azaldığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla Au nanopartiküllerin hidrojen çıkışı sırasında oldukça iyi aktivite gösterdiği yapılan diğer elektrokimyasal yöntemlerde olduğu gibi elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğiyle de desteklenmiştir.

Aynı şekilde, 30 döngülük PAni–kitosan kompozit yapı üzerine Pt nanopartiküllerinin elektrodepozisyonundan sonra kaydedilen impedans eğrileri karşılaştırıldığında hidrojen çıkışına ait direncin yaklaşık 40 kat azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.17). Dolayısıyla Pt nanopartiküllerin hidrojen çıkışında Au nanopartiküllerden çok daha iyi katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür.

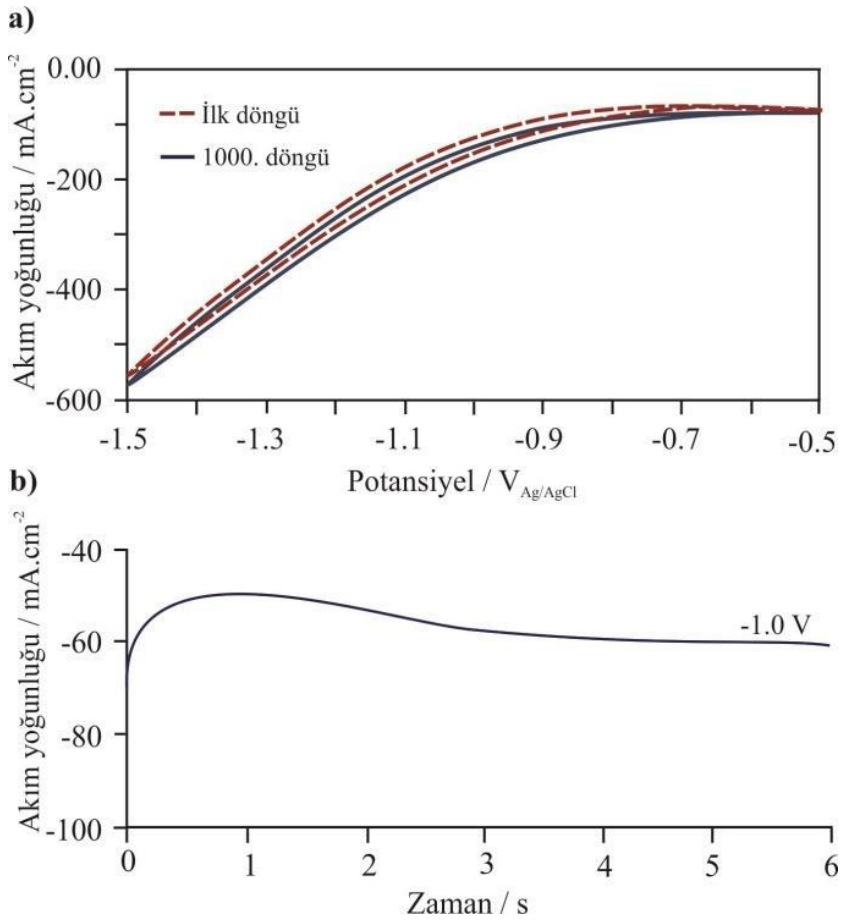



**Şekil 4.17:** Farklı film kalınlıklarında elde edilen PAni–kitosan kompozit yapıların ve 30 döngülük PAni–kitosan kompozit yapı üzerine Pt nanopartiküllerinin elektrodepozisyonuyla elde edilen kompozit yapının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde kaydedilen Nyquist diyagramları (inset diyagram).

### 4.2.1.4 Stabilite çalışmaları

Elektrokimyasal proseslerde, elektrokatalitik aktiflik kadar önemli olan bir diğer parametre, elektrokatalizörün stabilitesidir (kararlılığıdır) (Winther-Jensen vd., 2010; Zeng vd., 2015). Geliştirilen elektrokatalizörün iyi bir elektrokatalizör olduğunu söyleyebilmek için uzun süre kararlı kalması gerekir. Buradan yola çıkılarak, kalem grafit elektrot yüzeyinin PAni–kitosan/Au kompozit filmiyle modifikasyonu sonucunda elde edilen elektrokatalizörün ne kadar kararlı olduğunu test etmek amacıyla stabilite testleri gerçekleştirilmiştir.

Bunun için, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılmıştır (Şekil 4.18).



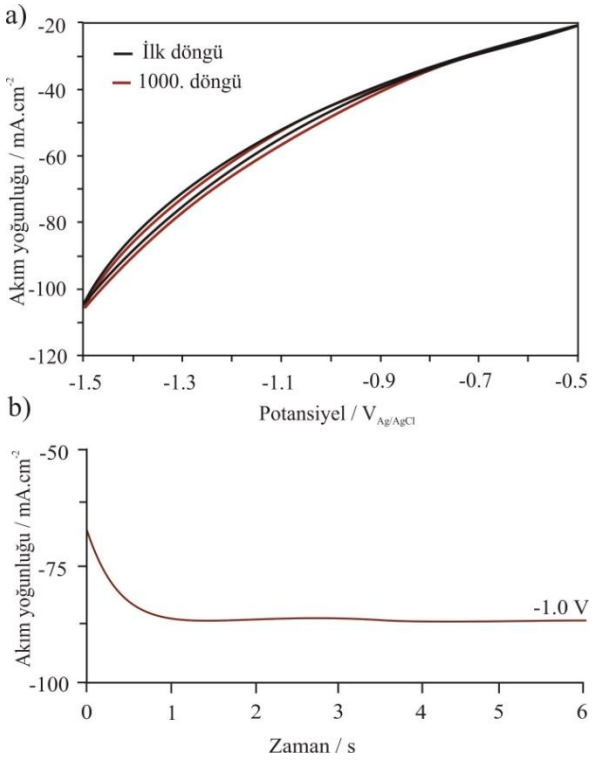

**Şekil 4.18:** Grafit elektrot üzerine kaplanmış PAni–kitosan/Au kompozit filminin 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen a) İlk ve 1000 döngü sonucundaki dönüşümlü voltamogramları b) -1,0V sabit potansiyelde elde edilen kronoamperomogram.

Polianilin–kitosan/Au kompozit filmi ile modifiye edilmiş kalem grafit elektrodun öncelikle -0,5V ile -1,5V potansiyel aralığında 0,5M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında 100mV/s tarama hızıyla 1000 döngülük dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.19). İlk döngü ile 1000 döngü sonucunda elde edilen voltamogramlar karşılaştırıldığında, iki voltamogramın hemen hemen çakışık olduğu görülmüş, 1000 döngü sonucunda elektrokatalizörün aktifliğini yitirmediği tespit edilmiştir.

Başka bir stabilite testi olarak uygulanan belirli bir potansiyelde (-1,0V) elektrokatalizörün ne kadar süre kararlı kalabileceği test edilmiş, bu şartlar altında,

60 mA.cm$^{-2}$ ile başlayan akım yoğunluğunun 6 saat sonunda 50 mA.cm$^{-2}$ civarında sabit kaldığı, dolayısıyla kararlılığını koruduğu görülmüştür (Şekil 4.18 b).

Aynı şartlar altında gerçekleştirilen stabilite testleri, PAni–kitosan/Pt kompozit filmiyle modifiye edilmiş elektrokatalizör için de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.19).




**Şekil 4.19:** Grafit elektrot üzerine kaplanmış PAni–kitosan/Pt kompozit filminin 0,5M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen a) İlk ve 1000 döngü sonucundaki dönüşümlü voltamogramları b) -1,0V sabit potansiyelde elde edilen kronoamperomogramı.

Şekil 4.19 a'da görüldüğü gibi, üst üste çakışmış kadar birbirine yakın olan ilk ve 1000. döngü sonucundaki voltamogramlar ve Şekil 4.9 b'de -1,0V sabit potansiyelde elde edilen amperomogramda görüldüğü gibi daha düşük akım yoğunluğunda başlayan ölçümün 6 saat sonunda 87 mA.cm$^{-2}$'de sabit kalması, PAni–kitosan/Pt kompozit filmi ile modifiye edilmiş kalem grafit elektrodun, hidrojen oluşumu tepkimesinde uzun süre kararlılığını koruyabilen uygun bir elektrokatalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

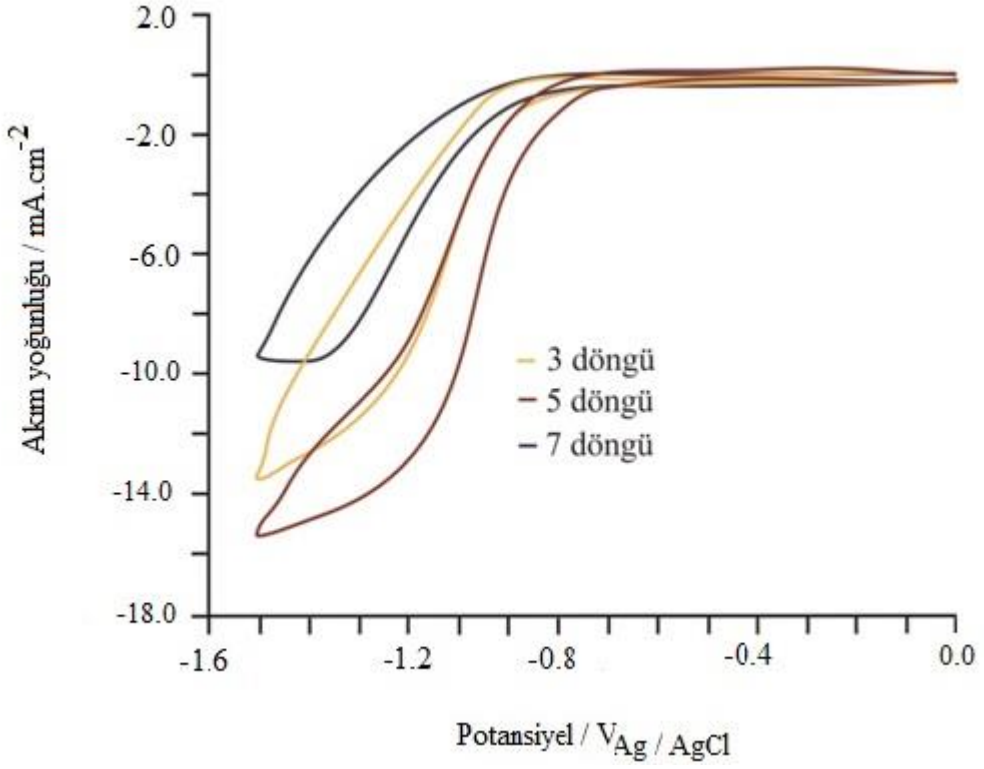
### 4.2.2 PPy–kitosan ile modifiye kalem grafit elektrotta hidrojen oluşumu tepkimesi

Polianilin–kitosan ile modifiye edilmiş kalem grafit elektrot üzerinde suyun elektroliziyle hidrojen oluşumu tepkimesi, aynı elektrokimyasal teknikler

kullanılarak polipirol–kitosan kompozit yapısıyla modifiye edilmiş kalem grafit elektrot üzerinde de incelenmiştir.

### 4.2.2.1 Voltametrik çalışmalar

Polipirol–kitosan kompozit yapısıyla modifiye edilen kalem grafit elektrodun hidrojen gazı çıkışındaki aktifliği, film kalınlığına bağlı olarak dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir. Farklı film kalınlıklarında elde edilen kompozit yapıların 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 0,0V ile -1,5V potansiyel aralığında 20 $mV.s^{-1}$ tarama hızıyla kaydedilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.20'de görülmektedir.

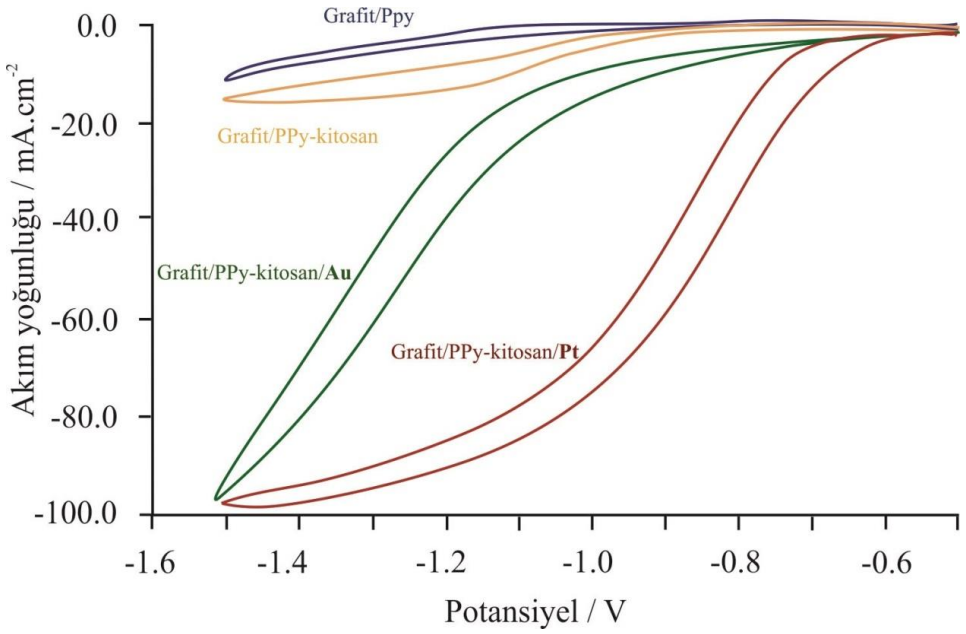



**Şekil 4.20:** Farklı döngü sayılarında hazırlanan PPy–kitosan kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($\nu$=20$mV.s^{-1}$).

Asidik sulu ortamda yapılan voltametrik çalışma incelendiğinde (Şekli 4.20) yaklaşık -0,8 V'tan sonra hidrojen gazı çıkışının başladığı görülmektedir. Üç, beş ve yedi döngü sonucunda elde edilen kompozit yapılar üzerinde hidrojen çıkışı karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğunun 5 döngü sonucunda elde edildiği görülmüştür. Beş döngüden daha ince filmlerde grafit taban özelliği daha baskın olmakta, 5 döngüden daha kalın filmlerde kaplanan filmin kalınlığına bağlı olarak iletkenlik düşmekte dolayısıyla her iki durumda da hidrojen çıkışı için akım yoğunluğu da azalmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak optimum film kalınlığı

PPy–kitosan kompozit yapısı için 5 döngü olarak kabul edilmiş, altın ve platin nanopartiküllerin elektrodepozisyonu 5 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapı üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Polipirol-kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozit yapılarının aynı potansiyel aralığında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.21'de karşılaştırılmıştır.



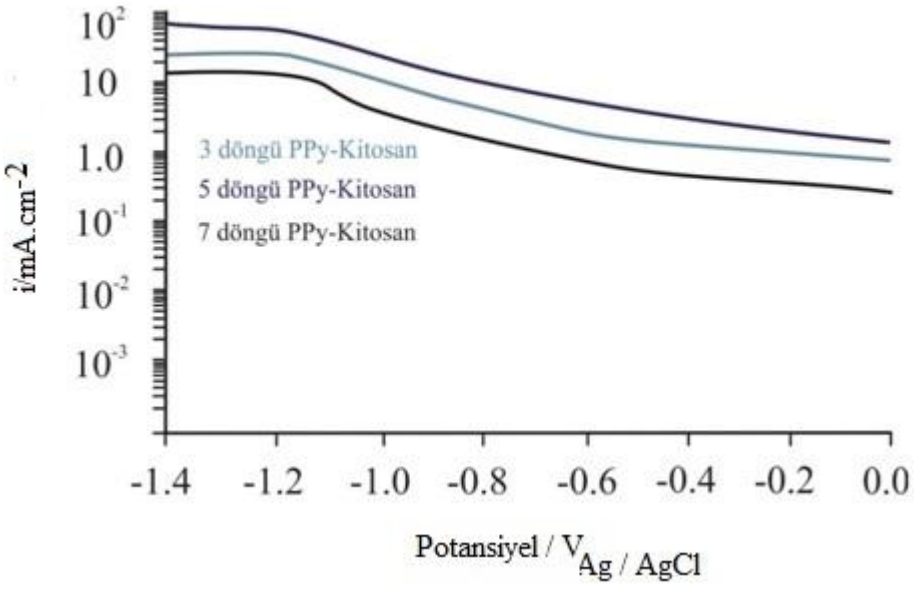

**Şekil 4.21:** Beş döngü sonucunda hazırlanan PPy–kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen dönüşümlü voltamogramları ($\nu$=20 mV.$s^{-1}$).

Şekil 4.21 incelendiğinde -0,5V ile -1,5V potansiyel aralığında kaydedilen voltamogramlarda, hem Au hem de Pt nanopartiküllerin varlığında -1,5V'ta yaklaşık aynı akım yoğunluklarına ulaşıldığı, ancak Pt nanopartiküller varlığında, potansiyele bağlı olarak akımın daha hızlı arttığı dolayısıyla hidrojen çıkışının daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür.

### 4.2.2.2 Tafel polarizasyon eğrileri

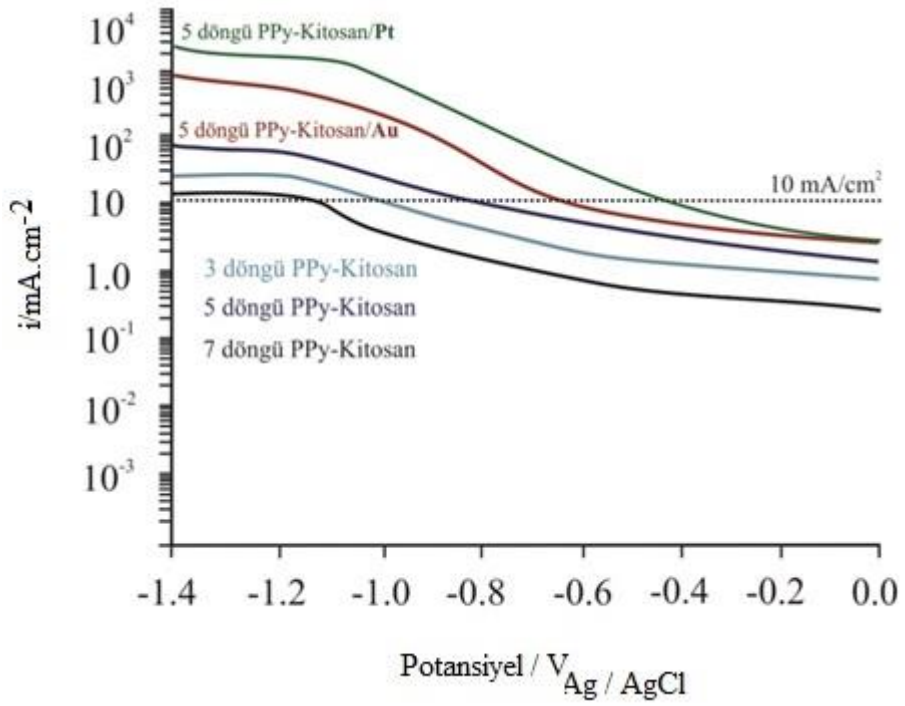
Polipirol–kitosan kompozit yapısıyla modifiye edilen kalem grafit elektrotta hidrojen gazı çıkışı film kalınlığına bağlı olarak akım-potansiyel eğrileriyle incelenmiştir.

Üç, beş ve yedi döngü sonucunda elde edilen kompozit yapılar üzerinde kaydedilen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğu, 5 döngü sonucunda elde edilen film üzerinde kaydedilmiştir (Şekil 4.22).




**Şekil 4.22:** Farklı döngü sayılarında PPy–kitosan kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde Tafel polarizasyon eğrileri ($\nu$=1mV.s$^{-1}$).

Farklı döngü sayılarında yapılan polimerizasyonların dönüşümlü voltametri ile incelendiğinde en yüksek akım yoğunluğunun elde edildiği 5 döngülük PPy–kitosan yapısı üzerine Pt ve Au nanopartiküllerin ayrıştırılması sonucu elde edilen kompozit yapıların akım–potansiyel eğrileri Şekil 4.23'te karşılaştırılmıştır.




**Şekil 4.23:** Farklı döngü sayılarında PPy–kitosan, 5 döngü PPy–kitosan/Pt ve PPy–kitosan/Au kompozit yapılarının 0,5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde Tafel polarizasyon eğrileri ($\nu$=1mV.$s^{-1}$).

Optimum film kalınlığı olarak belirlenen 5 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapıya Au ve Pt nanopartiküller ayrıştırıldığında, aynı potansiyelde elde edilen akım yoğunluklarının arttığı görülmüştür. Kaydedilen Tafel eğrilerinden gerekli hesaplamalar yapılarak belirlenen Tafel eğimleri (b), değişim akım yoğunlukları ($i_0$), belirli bir potansiyelde ($\eta$= -0,9V) elde edilen akım yoğunlukları ve belirli bir akım yoğunluğuna (10 mA.$cm^{-2}$) ulaşmak için uyulması gereken potansiyel değerleri hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.2:** PPy–kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozit yapıları için Tafel polimerizasyon eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

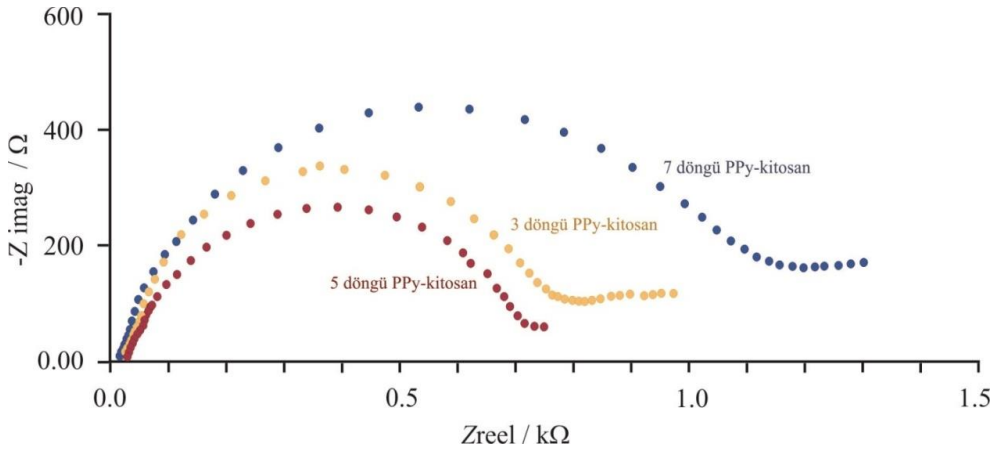
| Kompozit Yapı | -b/mV.dec$^{-1}$ | $i_o$/mA.cm$^{-2}$ | i/ mA.cm$^{-2}$ ($\eta$= -0,9V) | $\eta$/V (10 mA.cm$^{-2}$) |
|---|---|---|---|---|
| 3 döngü PPy–kitosan | 215 | 1,45 | 7,84 | 0,99 |
| 5 döngü PPy–kitosan | 174 | 1,83 | 13,7 | 0,81 |
| 7 döngü PPy–kitosan | 243 | 1,37 | 4,43 | 1,15 |
| 5 döngü PPy–kitosan/Au | 131 | 8,84 | 98,1 | 0,64 |
| 5 döngü PPy–kitosan/Pt | 126 | 10,76 | 217,8 | 0,47 |

Polipirol–kitosan kompozit filmi üzerinde elde edilen Tafel eğiminin 174mV/dec olarak 5 döngülük film üzerinde elde edilmesi, bu kalınlığın, hidrojen oluşumu için optimum film kalınlığını doğrulamaktadır. Polipirol–kitosan/Au kompozit yapısı üzerinde Tafel eğiminin 131 mV/dec, Polipirol–kitosan/Pt kompozit yapısı üzerinde 126 mV/dec değerlerine düşmesi, metal nanopartiküllerle modifiye elektrokatalizörlerin hidrojen oluşumunu hızlandırdığını göstermektedir. Ayrıca bu değerler, Polipirol–kitosan/Au ve Polipirol–kitosan/Pt kompozit yapıları üzerinde hidrojen oluşumu tepkimesinin Volmer-Heyrovsky yolunu izleyerek, hız belirleme basamağının Volmer basamağı olduğunu göstermektedir.

Birim yüzey alanına düşen akım yoğunluğu olarak 10 mA.cm$^{-2}$ akım yoğunluğunun elde edildiği potansiyeller karşılaştırıldığında, metal nanopartiküller ile modifiye edilmiş elektrotlarda uygulanması gereken potansiyellerin daha düşük olduğu görülmüştür. Bu potansiyel değeri, PPy–kitosan/Au kompozit filmi için -0,68V iken PPy–kitosan/Pt kompozit filmi için -0,47 V olarak belirlenmiştir. Ayrıca hidrojen çıkışının artmaya başladığı belirli bir potansiyelde (-0,9V) kaydedilen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında en yüksek akım yoğunluğu 5 döngü sonucunda elde edilmiştir. Metal nanopartiküller ile modifiye edilen elektrotlar ile karşılaştırıldığında, PPy–kitosan/Au kompozit filmi üzerinde aynı potansiyelde akım yoğunluğu artışı yaklaşık 7 kat iken, PPy–kitosan/Pt filmi üzerinde yaklaşık 16 kat olarak tespit edilmiştir.

### 4.2.2.3 Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

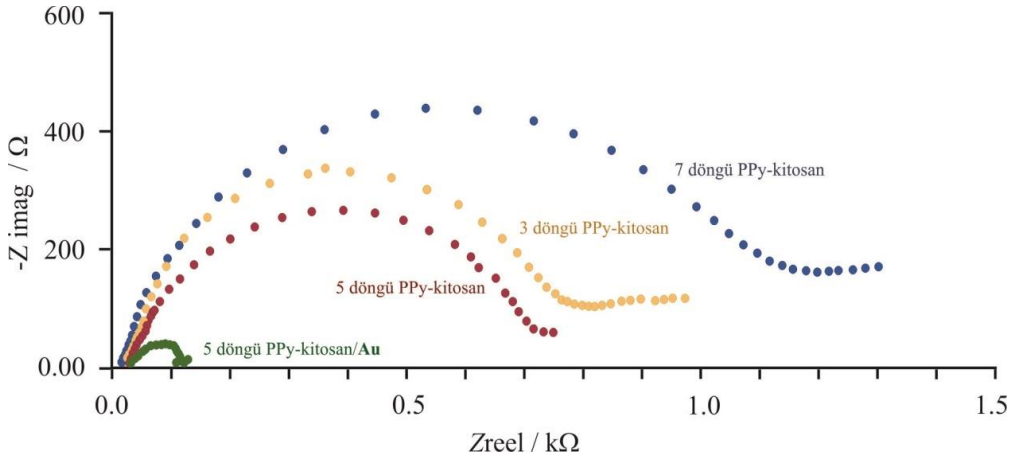
Kalem grafit elektrodun PPy–kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozit yapılarıyla modifiye edilmesiyle elde edilen elektrokatalizörlerin hidrojen oluşumundaki davranışları elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniğiyle de incelenmiştir. Bunun için öncelikle PPy–kitosan kompozit filminin sabit potansiyelde (-1,0V), 0,1 ile 100000 Hz frekans aralığında, farklı film kalınlıklarında Nyquist diyagramları kaydedilmiş, hidrojen çıkışına film kalınlığının etkisi incelenmiştir (Şekil 4.24).




**Şekil 4.24:** Farklı döngü sayılarında hazırlanan kompozit yapıların 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında 0,1-100000 Hz frekans aralığında -1,0V'ta kaydedilen elektrokimyasal impedans spektrumları.

Nyquit diyagramlarında elde edilen sonuçlar, dönüşümlü voltamogramlar ve Tafel eğrilerinde elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak bulunmuştur. Film kalınlığına bağlı olarak kaydedilen eğriler karşılaştırıldığında, en düşük direncin 5 döngü sonucunda elde edilen kompozit yapı üzerinde gözlendiği görülmüştür. Film kalınlığı arttıkça hidrojen oluşumuna ait direncin arttığı tespit edilmiştir.

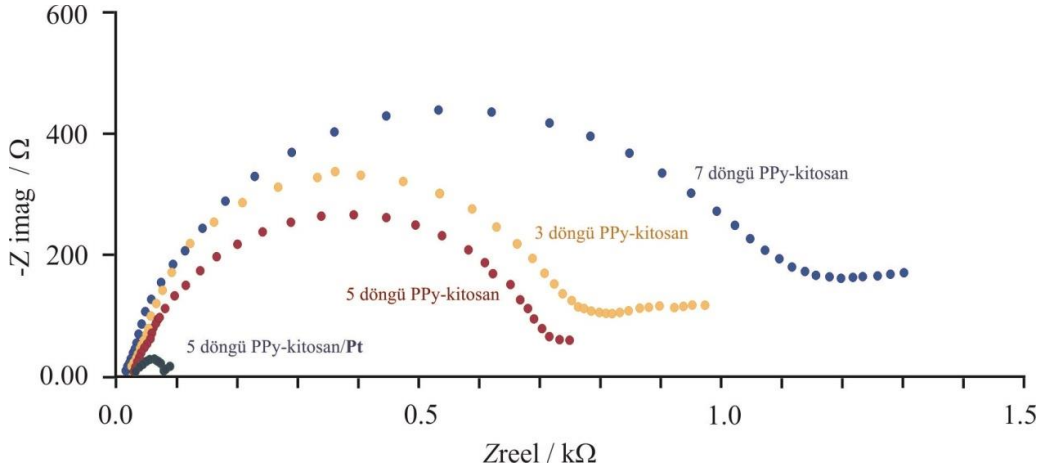
En düşük direncin elde edildiği kompozit yapı üzerine, hidrojen oluşumunda katalitik aktivitesi yüksek Au nanopartiküllerin ayrıştırıldığı kompozit yapı üzerinde de aynı şartlarda elektrokimyasal impedans spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.25).




**Şekil 4.25:** Farklı döngü sayılarında hazırlanan kompozit yapıların ve 5 döngülük PPy–kitosan kompozit yapı üzerine Au nanopartiküllerinin elektrodepozisyonuyla elde edilen kompozit yapının 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında 0,1–100000 Hz frekans aralığında -1,0V'ta kaydedilen Nyquist diyagramları.

Şekil 4.25 incelendiğinde Au nanopartiküller varlığında, hidrojen oluşumuna ait olarak değerlendirilen direncin çok büyük oranda azaldığı görülmektedir. Beş döngülük PPy–kitosan kompozit yapıda yaklaşık 700 Ω civarında kaydedilen direncin, Au nanopartiküller varlığında 100 Ω civarına düştüğü tespit edilmiştir.

Aynı şekilde Pt nanopartiküller varlığında incelenen spektrumda, direncin yaklaşık 80Ω civarında kaydedildiği, dolayısıyla elektrokimyasal hidrojen oluşumunda Pt nanopartiküllerin çok daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.26).

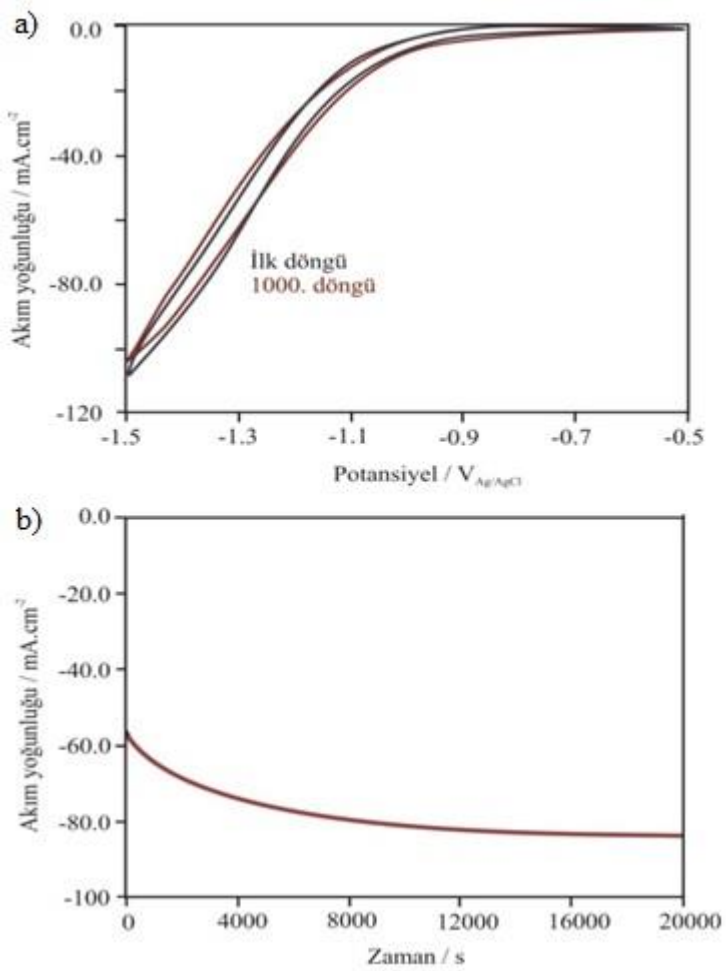



**Şekil 4.26:** Farklı döngü sayılarında hazırlanan kompozit yapıların ve 5 döngülük PPy–kitosan kompozit yapı üzerine Pt nanopartiküllerinin elektrodepozisyonuyla elde edilen kompozit yapının 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında 0,1 – 100000 Hz frekans aralığında -1,0V'ta kaydedilen Nyquist diyagramları.

Aynı şekilde Pt nanopartiküller varlığında elde edilen direncin büyük oranda azaldığı incelenen spektrumda, direncin yaklaşık 80 Ω civarına düştüğü, dolayısıyla elde edilen kompozit filmin elektron transferini kolaylaştırarak elektrokimyasal hidrojen oluşumunda oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir.

### 4.2.2.4 Stabilite çalışmaları

Polipirol–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozit yapılarıyla modifiye edilmiş kalem grafit elektrodun stabilite çalışmaları için 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri ölçümleriyle test edilmiştir (Şekil 4.27).



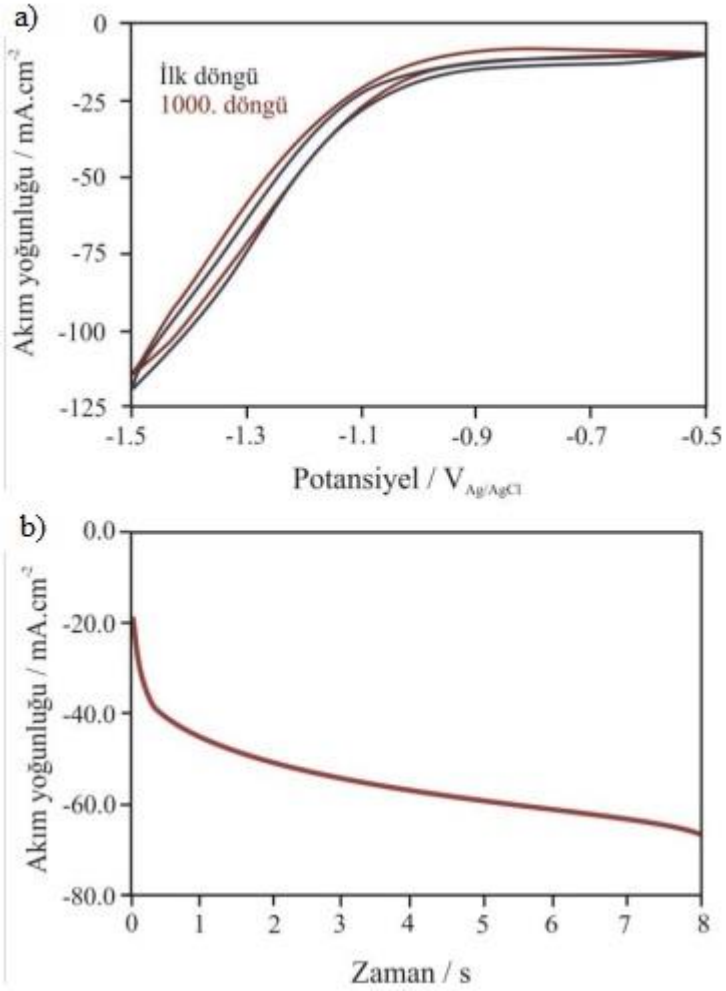

**Şekil 4.27:** Grafit elektrot üzerine kaplanmış PPy–kitosan/Au kompozit filminin 0,5M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen a) İlk ve 1000 döngü sonucundaki dönüşümlü voltamogramları b) -1,0V sabit potansiyelde elde edilen kronoamperomogramı.

-0,5V ile -1,5V potansiyel aralığında 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızıyla kaydedilen ilk döngü ve 1000. döngü sonucunda elde edilen voltamogramlar karşılaştırıldığında akım yoğunluğunda ihmal edilebilir derecedeki fark, geliştirilen elektrokatalizörün katalitik aktivitesini uzun süre koruduğunu göstermektedir (Şekil 4.27a).

Polipirol–kitosan/Au kompozit filmiyle modifiye edilmiş kalem grafit elektroda -1,0V'luk sabit potansiyel uygulanarak elektrokatalizörün kararlılığı kronoamperometrik olarak test edilmiştir. Yaklaşık 60 $mA.cm^{-2}$ ile başlayan akım

yoğunluğunun artarak 80 mA.cm$^{-2}$ civarına ulaştığı ve bu değerde yaklaşık 6 saat sabit kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.27 b).

Stabilite testleri, PPy–kitosan/Pt kompozit filmiyle kaplanmış elektrokatalizör için de gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.28'de gösterilmiştir.




**Şekil 4.28:** Grafit elektrot üzerine kaplanmış PPy–kitosan/Pt kompozit filminin 0,5 M $H_2SO_4$ elektrolit ortamında kaydedilen a) İlk ve 1000 döngü sonucundaki dönüşümlü voltamogramları b) -1,0V sabit potansiyelde elde edilen kronoamperomogramı.

-0,5V ile -1,5V potansiyel aralığında 100 mV.s$^{-1}$ tarama hızıyla kaydedilen voltamogramlarda 1000 döngü sonucunda da akım yoğunluğunun yaklaşık sabit kaldığı görülmüştür. Polipirol–kitosan/Pt kompozit filminin -1,0V'luk sabit potansiyel altında elde edilen akım yoğunluğunun yaklaşık 8 saat sabit kaldığı tespit edilmiştir.

Kalem grafit elektrodun PAni–kitosan/Au, PAni–kitosan/Pt, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozit filmleriyle modifiye edilmesiyle hazırlanan elektrokatalizörlerin, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen kararlılık testlerinde, suyun elektrolizi ile hidrojen oluşumu tepkimesinde uzun süre elektrokatalitik aktifliklerini koruyabilen elektrokatalizörler olabilecekleri sonucuna varılmıştır.

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Alternatif ve temiz bir enerji kaynağı olarak geleceğin enerjisi olarak kabul gören hidrojenin en basit elde edilme yöntemi suyun elektrolizidir. Ancak elektrokimyasal sistemde meydana gelen aşırı gerilim, yöntemin maliyetini arttırmakta ve bu haliyle uygulanabilirliğini azaltmaktadır.

Bu açıdan, elektrokimyasal sistemlerde, düşük aşırı gerilimli, yüksek katalitik aktiviteye sahip ve zamana bağlı olarak kararlılık gösterebilen elektrot materyallerinin geliştirilmesi oldukça önemli bir konudur. Bu amaçla, bu çalışmada, kurşun kalem (grafit) gibi ucuz bir elektrot materyalinin yüzeyi, önce iletken kompozitlerle, daha sonra hidrojen oluşumunda yüksek katalitik aktiviteye sahip metallerle modifiye edilerek suyun elektrolizi ile hidrojen oluşumu tepkimesi incelenmiştir. Bu proses için yüksek katalitik aktiviteye sahip olmayan ancak bir elektrot materyali olarak oldukça ekonomik olan kalem grafit elektrodun yüzeyi, PAni–kitosan ve PPy–kitosan kompozit filmleriyle uygun film kalınlıklarında kaplanmıştır. Yüzeye kaplanan bu iletken kompozitler iyi film özelliği göstererek yüzeylerine ayrıştırılan metal partiküllerinin homojen bir şekilde dağılmalarını sağlamışlardır.

Hidrojen oluşumunda en aktif metaller olarak bilinen platin grubu metallerinin maliyetlerinin çok yüksek olması, bu metallerin büyük ölçekte kullanımını sınırlamaktadır. Bu sebeple, bu çalışma kapsamında geliştirilen PAni–kitosan ve PPy–kitosan iletken kompozit filmleri üzerine Au ve Pt metallerinin nano boyutta elektrodepozisyonları gerçekleştirilmiştir. Böylelikle bu metallerin suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde hem yüksek katalitik aktivitelerinden yararlanılmış hem de küçük ölçekte kullanımlarından dolayı nispeten ucuz ve şimdiye kadar hazırlanmamış yeni elektrokatalizörler geliştirilmiştir.

Diğer taraftan ucuz ve doğal bir biyopolimer olan kitosanın da kompozit yapısına katılmasıyla elde edilen yapıların hem film özelliklerinin iyileştiği hem de buna bağlı

olarak kompozit yapıların elektriksel iletkenliklerinin arttığı, yapılan karakterizasyon işlemleri ve elektrokimyasal ölçümlerle tespit edilmiştir.

Kalem grafit elektrot yüzeyinin kaplandığı PAni–kitosan, PAni–kitosan/Au, PAni–kitosan/Pt, PPy–kitosan, PPy–kitosan/Au ve PPy–kitosan/Pt kompozit filmlerinin suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde gösterdikleri performansları karşılaştırılarak, kararlılıkları değerlendirilmiştir. PAni–kitosan ve PPy–kitosan kompozit filmleri üzerine ayrıştırılan Au ve Pt nanopartiküllerinin katalitik aktiviteyi ve kararlılığı arttırdıkları tespit edilmiştir.

Tez çalışmasında edinilen bilgi ve deneyimlerden yola çıkılarak, geliştirilen bu kompozit yapılar veya bunlara benzer sistemlerle (farklı iletken polimerler, kopolimerler, ve yüksek katalitik aktiviteye sahip farklı metaller veya bimetaller ile hazırlanan kompozitler) daha farklı metal elektrotlar modifiye edilerek, sudan elektrokatalitik olarak hidrojen elde etmek amacıyla, etkin, ekonomik ve kararlı yeni elektrokatalizörler geliştirilebilecek sonuçlar ve bilgi birikimleri elde edilmiştir

## KAYNAKLAR


Abbaspour, A., Norouz-sarvestani, F.,ve Mirahmadi, E., 2012. Electrocatalytic behavior of carbon paste electrode modified with metal phthalocyanines nanoparticles toward the hydrogen evolution, Electrochimica Acta, 76, 404–409.

Akbarinejad, A., Ghoorchian, A., Kamalabadi, M., ve Alizadeh, N., 2016. Chemical electrospun soluble conductive polypyrrole nanoparticles for fabrication of highly selective n -butylamine gas sensor, Sensors & Actuators: B. Chemical, 236, 99–108.

Akgöz, A., 2010. Polianilin-pomza kompozitinin elektriksel ve optik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

Ananth, M. V, ve Parthasaradhy, N. V., 1997. hydrogen evolutıon characterıstıcs of electrodeposıted Ni-Zn-Fe coatıngs in alkalıne solutıons, 22, 8, 747–751.

Anguera, G., Sánchez-garcía, D., Molecular, E., Llull, U. R., ve Augusta, V., 2014. applications in optoelectronics, 568, 251–262.

Aydın, Z., 2007. İletken poli(etilen teraftalat)/polipirol kompozit liflerinin kimyasal polimerizasyonla hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

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., İlhan, M., ve Koçak, D., 2017. Kitosan destekli Au nanopartiküller ile modifiye edilmiş alüminyum elektrotta hidrojen gazı üretimi, Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 32, 1, 155–163.

Barbir, F., 2009. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier, 34, 308–312.

Bezdorozhev, O., Kolodiazhnyi, T., ve Vasylkiv, O., 2017. Precipitation synthesis and magnetic properties of self-assembled magnetite-chitosan nanostructures, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 428, 406–411.

Bhowmik, R. N., 2012. Composites : Part B Ferromagnetism in lead graphite-pencils and magnetic composite with $CoFe_2O_4$ particles, Composites Part B, 43, 2, 503–509.

Canales, C., Gidi, L., ve Ramírez, G., 2015. Electrochemical activity of modified glassy carbon electrodes with covalent bonds towards molecular oxygen reduction, 10, 1684–1695.

Cao, X., Han, Y., Gao, C., ve Xu, Y., 2014. Highly catalytic active PtNiCu nanochains for hydrogen evolution reaction, Nano Energy, 9, 301–308.

Cetinkaya, E., Dincer, I., ve Naterer, G. F., 2011. Life cycle assessment of various hydrogen production methods, International Journal of Hydrogen Energy, 37, 3, 2071–2080.

Chanphai, P., 2017. Encapsulation of testosterone by chitosan nanoparticles, International Journal of Biological Macromolecules, 98, 535–541.

Corte, D. A. D., Torres, C., Correa, S., Rieder, E. S., ve Malfatti, D. F., 2011. The hydrogen evolution reaction on nickel-polyaniline composite electrodes, 7, 3–10.

Çetin, E., 2007. Anilin ve poli(etilen tereftalat) kullanılarak kimyasal polimerizasyon yöntemi ile iletken kompozit lif hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Damian, A., ve Omanovic, S., 2006. Ni and Ni Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix, 158, 464–476.

Danaee, I., ve Noori, S., 2011. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on NiMn graphite modified electrode, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 19, 12102–12111.

Dandıl, S., 2013. Silika nanopartikül esaslı süperhidrofobik ve transparan kompozit filmlerin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Demir, A. ve Seventekin, N., 2009. Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3, 2, 92–103.

Devadas, B., ve Imae, T., 2016. Electrochemistry communications hydrogen evolution reaction ef fi ciency by low loading of platinum nanoparticles protected by dendrimers on carbon materials, Electrochemistry Communications, 72, 135–139.

Ding, R., Li, X., Shi, W., Xu, Q., ve Liu, E., 2017. One-pot solvothermal synthesis of ternary Ni-Co-P micro / nano-structured materials for high performance aqueous asymmetric supercapacitors, Chemical Engineering Journal, 320, 376–388.

Do, A., Solmaz, R., ve Gu, A., 2012. The Ni-deposited carbon felt as substrate for preparation of Pt-modified electrocatalysts : Application for alkaline water electrolysis b, 7, 0–5.

Dong, H., Lei, T., He, Y., Xu, N., Huang, B., ve Liu, C. T., 2011. Electrochemical performance of porous Ni 3 Al electrodes for hydrogen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 19, 12112–12120.

Dorraji Seyed, M. S., Ahadzadeh, I., ve Rasoulifard, M. H., 2014. Chitosan / polyaniline / MWCNT nanocomposite fibers as an electrode material for electrical double layer capacitors, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 17, 9350–9355.

Duan, J., Tang, Q., Zhang, H., Meng, Y., ve Yu, L., 2016. Counter electrode electrocatalysts from one-dimensional coaxial alloy nanowires for ef fi cient dye-sensitized solar cells. Journal of Power Sources, 302, 361–368.

Fedorczyk, A., Ratajczak, J., Czerwinski, A., ve Skompska, M., 2014. Selective deposition of gold nanoparticles on the top or inside a thin conducting polymer film, by combination of electroless deposition and electrochemical reduction, Electrochim. Acta, 122, 267–74.

Flores, E. N., ve Omanovic, S., 2005. Hydrogen evolution on nickel incorporated in three-dimensional conducting polymer layers, J Mol Catal A: Chem, 242, 182-194.

Frattini, D., Cinti, G., Bidini, G., Desideri, U., Ciof, R., ve Jannelli, E., 2016. A system approach in energy evaluation of different renewable energies sources integration in ammonia production plants, 99, 472–482.

Garcia-Garcia, R., Rivera, J. G., Antaño-Lopez, R., Castañeda-Olivares, F., ve Orozco, G., 2016. Impedance spectra of the cathodic hydrogen evolution reaction on polycrystalline rhenium, Int J Hydrogen Energy, 41, 8, 4660–4669.

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

Gök, A., Omastova, M., ve Yavuz, A. G., 2007. Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants, Synth Met, 157, 23–29.

Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P., ve Amalnerkar, D. P., 1999. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, 61, 173–191.

Güney, S., 2010. Modifiye elektrotların geliştirilmesi ve voltametrik tayinlerde kullanılmalarının incelenmesi,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Karabilgin, E. E., 2012, Camsı karbon elektrot yüzeyinde 4-nitro-1-naftilaminin elektrokimyasal oksidasyonuyla yeni bir modifiye elektrot hazırlanması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi., Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Kiani, A., ve Hatami, S., 2010. Fabrication of platinum coated nanoporous gold film electrode : A nanostructured ultra low-platinum loading electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. International Journal of Hydrogen Energy, 35, 11, 5202–5209.

Lasia, A., 2004. The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modiÿed nickel electrodes, 29, 145–157.

Li, N., Li, X., Geng, W., Zhang, T., Zuo, Y., ve Qiu, S., 2004. Synthesis and humidity sensitivity of conducting polyaniline in SBA-15, 0–4.

Liang, J., Yan, H., Puligundla, P., Gao, X., ve Zhou, Y., 2017. Food hydrocolloids applications of chitosan nanoparticles to enhance absorption and bioavailability of tea polyphenols : A review. Food Hydrocolloids, 69, 286–292.

Lu, Y., Du, S., ve Steinberger-wilckens, R., 2016. Environmental One-dimensional nanostructured electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells Applied Catalysis B : A review, 199, 292–314.

Luo, X.-L., Xu, J.-J., Zhang, Q., Yang, G.-J., ve Chen H.-Y., 2005. Electrochemically deposited chitosan hydrogel for horseradish peroxidase immobilization through gold nanoparticles self-assembly, Biosensors and Bioelectronics, 21, 190–196.

Lupi, C., Era, A. D., ve Pasquali, M., 2009. Nickel – cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media, 34, 2101–2106.

Ma, F., Li, P., Zhang, B., Zhao, X., Fu, Q., ve Wang, Z., 2017. Macromolecules effect of solution plasma process with bubbling gas on physicochemical properties of chitosan, International Journal of Biological 98, 201–207.

Mahale, N. K., ve Ingle, S. T., 2017. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on nano-nickel decorated graphene electrode, Energy, 119, 872–878.

Mccreery, R. L., 2008. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry, Chemical Reviews of American Chemical Society 2646–2687.

Miao, H. J., ve Piron, D. L., 1999. Composite-coating electrodes for hydrogen evolution reaction, Electrochimica Acta, 38, 8, 1079–1085.

Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., Rosen, M. A., 2005. On hydrogen and hydrogen energy strategies I : current status and needs, 9, 255–271.

Niu, L., Li, Q., Wei, F., Wu, S., Liu, P., ve Cao, X., 2005. Electrocatalytic behavior of Pt-modified polyaniline electrode for methanol oxidation: effect of Pt deposition modes, J. Electroanal. Chem. 578, 331–337.

Öztürk, M., Özek, N. Ve Yüksel, Y. E., 2010. Doğalgazdan hidrojen üretilmesi ve salınan karbondioksitin tutulması, SDU International Journal of Technologic Sciences, 2, 2, 1–13.

Raoof, J. B., Ojani, 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.

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

Saçak M., 1998. Polimer kimyası, A.Ü. F.F döner sermaye işletme yayınları, Ankara.

Silva, R. C., Sarmento, M. V., Nogueira, A. R. F., Tonholo, J., Mortimer, R. J., Faez, R., ve Ribeiro, A. S., 2014 Enhancing the electrochromic response of polyaniline films by the preparation of hybrid materials based on polyaniline, chitosan and organically modified clay, RSC Adv, 4, 14948–14955.

Solmaz, R., 2009. Hidrojen gazı eldesi ve metanol elektrooksidasyonu için katalitik elektrot geliştirilmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

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.

Song, L. J., ve Meng, H. M., 2010. Effect of carbon content on Ni e Fe e C electrodes for hydrogen evolution reaction in seawater, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 19, 10060–10066.

Southall, G. D., ve Khare, A., 2016. The feasibility of distributed hydrogen production from renewable energy sources and the financial contribution from UK motorists on environmental grounds, Sustainable Cities and Society, 26, 134–149.

Sun, M., Chen, Y., Tian, G., Wu, A., Yan, H., ve Fu, H., 2016. Stable mesoporous ZnFe2O4 as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, Electrochim Acta 190, 186–192.

Tammam, S. N., Khalil, M. A. F., Abdul, E., Althani, A., Zaghloul, H., ve Azzazy, H. M. E., 2017. Chitosan gold nanoparticles for detection of amplified nucleic acids isolated from sputum, Carbohydrate Polymers, 164, 57–63.

That, M., Electromagnetic, H., ve Feature, S., 2014. Elektromanyetik kalkanlama özelliği olan malzemeler, 136–150.

Tural H, Gökçel H.İ, ve Ertaş F.N., 2003. Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:186, Bornava-İzmir, p.131.

Varghese, J. G., Kittur, A. A., Rachipudi, P.S., ve Kariduraganavar, M. Y., 2010. Synthesis, characterization and pervaporation performance of chitosan-g-polyaniline membranes for the dehydration of isopropanol, J Membr Sci, 364, 111–121.

Vural, T., Kuralay, F., Bayram, C., Abaci, S., ve Denkbas, E. B., 2010. Applied surface Sscience preparation and physical / electrochemical characterization of carbon nanotube–chitosan modified pencil graphite electrode, Applied Surface Science, 257, 2, 622–627.

Wen. Y., Xia, Y., ve Zhang, S., 2016. Tungsten disulphide nanorattle: A new type of high performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, J Power Sources, 307, 593–598.

Winther-Jensen, B., Fraser, K., Ong, C., Forsyth, M., ve MacFarlane, D.R., 2010. Conducting polymer composite materials for hydrogen generation, Adv. Mater., 22, 1727–1730.

Yaghmaee, M. S., ve Baghbaderani, H. A., 2017. Thermodynamics modeling of cohesive energy of metallic nano-structured materials, JMADE, 114, 521–530.

Yu, A. O., 2009. The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long–term electrolysis, 34, 7910–7918.

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

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

Zheng, Y., Jiao, Y., Zhu, Y., Li, L.H., Han, Y., ve Chen, Y., 2014. Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst, Nat Commun, 5, 3783,1-8.

Zeng, M., ve Li, Y., 2015. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, J Mater Chem A, 3, 14942–14962.

URL-1 < https://www.academia.edu >, alındığı tarih: 18.04.2017.

# ÖZGEÇMİŞ

**Adı ve Soyadı:** Derya KOÇAK

**Doğum Tarihi ve Yeri** **:** 14.09.1990 - UŞAK

**E-posta adresi** **:** deryakocak.09@gmail.com

## EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

**Lisans** **:** Aksaray Üniversitesi, 2010-2014

**Yüksek Lisans** **:** Aksaray Üniversitesi, 2014-

## MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. Aydın Ticaret Borsası Gıda Analiz Laboratuvarı / Yaz Stajı

## BİLİMSEL ÇALIŞMALAR

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan Makaleler

1. 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.

2. Balun Kayan, D., Koçak, D., İlhan, M. ve Koca, A., 2017. "Electrocatalytic hydrogen production on a modified pencil graphite electrode" International Journal of Hydrogen Energy, 42, 2457-2463.

3. Balun Kayan, D. ve Koçak, D., 2017. "Enhanced catalytic activity of ppy coated pencil electrode in the presence of chitosan and Au-nanoparticles for hydrogen evolution reaction", Journal of Solid State Electrochemistry DOI:10.1007/s10008-017-3605-4.

4. Balun Kayan, D., İlhan, M. ve Koçak, D., 2017. Chitosan based hybrid nanocomposite on aluminium for hydrogen production from water, Ionics, DOI: 10.1007/s11581-017-2208-5.

Ulusal dergilerde hakemli yayınlanan Makaleler

1. Balun Kayan, D., İlhan, M. ve Koçak, D., 2016. "Design of a novel conducting composite supported by pt nanoparticles for hydrogen production from water", Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry, 3, 3, 417-426.

2. Balun Kayan, D., İlhan, M. ve Koçak, D., 2017. "Kitosan destekli Au nanopartiküller ile modifiye edilmiş alüminyum elektrotta hidrojen gazı üretimi", Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 32, 1, 155–163.

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

1. Balun Kayan, D., Koçak, D. ve İlhan, M., 2015. “Activation of graphite electrode modified by polyaniline/chitosan/Pt nanocomposite for hydrogen production”, Pittcon, New Orleans, Louisiana, USA.

2. Balun Kayan, D., İlhan, M. ve Koçak, D., 2016. "Hydrogen production on graphite electrode modified by polyaniline/chitosan/Au nanocomposite", Green and Sustainable Chemistry Conference, P-006, , Berlin, Germany.

3. Balun Kayan, D., İlhan, M. ve Koçak, D., 2016. "Catalytic activity of conducting polymer supported gold nanoparticles on hydrogen production from water electrolysis", 12$^{th}$ International Nanoscience and Nanotechnology Conference, Kocaeli, Turkey.

4. Balun Kayan, D., İlhan, M. ve Koçak, D., 2017. " Electrocatalytic hydrogen production on GCE/RGO/Au hybrid electrode", 2nd International Hydrogen Technologies Congress, Çukurova University, Adana, Turkey.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

1. Koçak, D., İlhan, M. ve Balun Kayan, D., 2015. “Polipirol/kitosan/Pt nano kompozit yapılar ile modifiye edilmiş kalem grafit elektrot üzerinde elekrokimyasal hidrojen üretimi” 5. Fiziksel Kimya Kongresi, Necmettin Erbakan Üniversitesi-KTO Karatay Üniversitesi, Konya.

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

3. Koçak, D., İlhan, M. ve Balun Kayan, D., 2015. "Polimerik kompozit yapılarla modifiye edilmiş kalem grafit elektrotta elektrokatalitik hidrojen üretimi", 27. Ulusal Kimya Kongresi, Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.

4. Balun Kayan, D., Koçak, D., İlhan, M. ve Koca, A., 2015. "Modifiye kalem grafit elektrot üzerinde elekrokatalitik hidrojen üretimi", Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

5. Balun Kayan, D., İlhan, M. ve Koçak, D., 2016. "Design of a novel conducting composite supported by Pt nanoparticles for hydrogen production from water" 28. Ulusal Kimya Kongresi, Mersin Üniversitesi, Mersin.

Projeler

1. “İletken polimer/metal nanokompozit yapılarının hidrojen üretiminde elektrokatalitik aktivitelerinin incelenmesi” TÜBITAK,114Z315, (Bursiyer).

2. “İletken polimer/metal nanokompozit yapılarla modifiye edilmiş kalem grafit elektrot üzerinde elektrokatalitik hidrojen üretimi” ASÜ BAP, 2015-036 (Araştırmacı).

3. "Grafen ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot üzerinde hidrojen gazı üretimi" ASÜ BAP, 2016-034 (Araştırmacı).