

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

**NİKEL NANOKUBBELERİN HAZIRLANMASI,  
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNE  
ELEKTROKATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bedia Semra TAŞCI**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI  
Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ**

**BİNGÖL-2018**

T.C.  
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

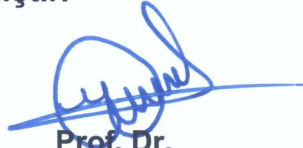
NİKEL NANOKUBBELERİN HAZIRLANMASI,  
KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNE  
ELEKTROKATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Bedia Semra TAŞCI

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 01.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.  
Ramazan SOLMAZ  
Jüri Başkanı



Doç. Dr.  
Mehmet KAHRAMAN  
Üye



Doç. Dr.  
Mahmut TOPRAK  
Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Zafer ŞİAR  
Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'a ve çalışmaların gerekli finansman desteği sağlayan Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: BAP-FEF.2016.00.008) teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince akademik kültürünü ve ahlaki değerlerinden dolayı çok saygı duyduğum, kendisi ile çalışmamın benim için en büyük ayrıcalık olduğunu öncelikle belirtmek istiyorum. Öğrencileri ile beraber laboratuvarında çalışırken ki heyecanı ve hiçbir şekildeki deneyimini, bilgisini paylaşmaktan kaçınmayan maddi ve manevi desteğini sağlayan saygıdeğer danışmanım, Sayın Hocam Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama özellikle PDMS kalıpların hazırlanmasında destekleri için Gaziantep Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezim ve proje boyunca nanokubbeleri hazırlayan beraber çalışmaktan mutlu olduğum arkadaşım, Handan YÜKSEL ve Doktora öğrencisi Abdullah SALCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmamı canımdan çok sevdiğim biricik kızlarım Doğa ve Dila'ya armağan ediyorum.

**Bedia Semra TAŞCI**  
**Bingöl 2018**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji Kaynakları .....	3
1.1.1. Yenilenemez Enerji Kaynakları.....	4
1.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	6
1.1.3. Dünya Genelinde ve Ülkemizde Enerji Durumu.....	6
1.2. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi.....	7
1.2.1. Hidrojen Kullanım Alanları.....	9
1.2.2. Hidrojenin Depolanması ve Taşınması.....	10
1.2.2.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Hidrojenin Depolanması.....	11
1.2.2.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama .....	11
1.2.3. Hidrojen Üretimi.....	12
1.2.3.1. Fosil Yakıtlardan Termokimyasal Yöntemlerle Hidrojen Elde Edilmesi.....	12
1.2.3.2. Fotoelektrokimyasal Yöntemle Güneş Enerjisinden Hidrojen Elde Etme.....	12
1.2.3.3. Çeşitli Hidrit Bileşiklerinden Kimyasal Yöntemlerle Hidrojen Elde Etme.....	12
1.2.3.4. Suyun Elektrolizi İle Hidrojen Elde Edilmesi.....	13
1.3. Elektroliz.....	13

1.3.1. Elektrolitler .....	14
1.3.2. Diyaframlar .....	14
1.3.3. Elektrot Malzemeleri .....	14
1.4. Hidrojen Gazı Üretiminde Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi.....	17
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	20
3. METARYAL VE METOD .....	28
3.1. Materyal .....	28
3.2. Yöntem .....	29
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması .....	29
3.2.2. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu .....	32
3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler .....	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	34
4.1. Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonu .....	34
4.2. 3D Ni-NDs Yapıların Hidrojen Gazı Üretimine Elektrokatalitik Etkileri.....	37
4.3. 3D Ni-NDs Elektrotun Zamanla Kararlılığı.....	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	46
KAYNAKLAR .....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	55

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ni	: Nikel
Ni-ND	: Nikel Nanokubbe
ND	: Nanokubbe
HER	: Hidrojen çıkış reaksiyonu
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
Ag/AgCl	: Gümüş/ Gümüş Klorür
Latex	: Latex sülfat parçacıkları
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
PI	: İletim derleme düzeneği
E	: Potansiyel
$i$	: Akım yoğunluğu
$I$	: Akım
$\eta$	: Aşırı gerilim
$t$	: Zaman (s)
V	: Volt
A	: Amper
mA	: Mili amper
$\Omega$	: Ohm
Z	: İmpedans

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Dünyada 2013 yılı küresel birincil enerji kaynaklarının tüketimi .....	7
Şekil 1.2.	2013 yılı Türkiye birincil enerji tüketim oranları .....	7
Şekil 1.3.	Volkan eğrisi (Boylu 2014) .....	16
Şekil 3.1.	Deney düzeneğine cam slaytların konulması ve cam slaytlar arası açının ayarlanması (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017) .....	31
Şekil 3.2.	İletim derleme düzeneği ekipmanları (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017) .....	31
Şekil 3.3.	İletim derleme yöntemiyle latex parçacıkların cam lam yüzeye biriktirilmesi (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017) .....	32
Şekil 3.4.	PDMS kalıp üzerinde oluşturulmuş nanoçukurlar (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017) .....	32
Şekil 4.1.	3D Ni-NDs hazırlanma basamakları (Kahraman vd 2017) .....	34
Şekil 4.2.	Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex partiküller (A), PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar (B) ve 3D Ni-NDs yapıların (C) SEM görüntüleri.....	35
Şekil 4.3.	Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex partiküller (A), PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar (B), 2D (C) ve 3D (D) boyutlu Ni-NDs yapıların AFM görüntüleri .....	36
Şekil 4.4.	Saf Ni ve 3D Ni-NDs elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....	37
Şekil 4.5.	3d Ni-NDs elektrotun 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen akım-potansiyel eğrileri .....	38
Şekil 4.6.	3D Ni-NDs elektrotun 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen Tafel (b) eğrileri .....	40
Şekil 4.7.	Ni elektrotun 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik aşırı gerilimlerde elde edilmiş nyquist eğrileri, Ni(Ni-NDs)/çözelti ara yüzeyi için önerilen elektriksel eşdeğer devre elemanı.....	42

Şekil 4.8.	3D Ni-NDs Elektrotun 6 M KOH Çözeltisinde 298 K’de değişik aşırı gerilimlerde elde edilmiş nyquist eğrileri,.....	43
Şekil 4.9.	Elektrolizden önce ve sonra Ni-NDs elektrot için -100 mV aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri,.....	45





## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Polarizasyon ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler.....	40
Tablo 4.2. Değişik potansiyelerde Nyquist eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler.....	44



# NİKEL NANOKUBBELERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZE EDİLMESİ VE HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNE ELEKTROKATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Alkali suyun elektrolizinde kullanılabilecek oldukça etkin ve kararlı üç boyutlu (3D) Ni nanokubbeler (Ni-NiND) yapılar hazırlanmıştır. NDs elektrotlar yumuşak litografi-nanokürelitografisi, fiziksel buhar biriktirme ve elektrokimyasal çöktürme tekniklerinin bir arada kullanılması ile hazırlanmıştır. Bu amaçla polidimetilsiloksan kalıp olarak kullanılmıştır. Nanokubbelerin yüzey yapıları taramalı elektron mikroskopu ve atomik kuvvet mikroskopu ile incelenmiştir. Elektrotların yüzeyleri elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak ayrıca karakterize edilmiştir. 3D nanoyapıların suyu ayırıştırma aktiviteleri 6 M KOH çözeltisinde polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile incelenmiştir. Ni-NDs elektrotun elektroliz koşullarındaki elektrokimyasal kararlılığı elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen bulgular, bu çalışmada uygulanan yöntemler ile oldukça iyi yapıda, aynı boyutlarda ve homojen dağılımlı Ni-NDs yapıların hazırlanabileceğini göstermiştir. Referans olarak saf Ni levha elektrot ile kıyaslandığında ND yapılar hidrojen gazı çıkışında oldukça yüksek etkinlik göstermektedir. Bu sonuç nanoyapıların yüzey yapılarından dolayı daha geniş yüzey alanına sahip olmaları ile açıklanmıştır. Ni levha elektrot ile kıyaslandığında, ND elektrotlarda daha düşük hidrojen ayrışma gerilimi (85 mV) ve yük transfer direnci (%90,1), hidrojen gazı oluşumu ile orantılı daha yüksek akım yoğunluğu (%90,4) gözlenmiştir. Ni-ND elektrot elektroliz koşullarında zamanla yüksek kararlılığa sahiptir. Elde edilen bulgulara göre, Ni-NDs yapıların yeni elektrokatalitik elektrotların yapımında destek materyali olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

**Anahtar Kelimler:** Üç boyutlu nikel nanokubbeler, nanoyapılı destek materyalleri, elektrokimyasal metal çöktürme, alkali suyun elektrolizi, hidrojen üretimi.

# **PREPARATION CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTROCATALYTIC EFFECTS ON HYDROGEN GAS PRODUCTION**

## **ABSTRACT**

Highly efficient and stable three-dimensional (3D) Ni nanodome (Ni-NDs) arrays were fabricated as candidate cathode material for alkaline water splitting. The NDs were prepared by a combined method of soft lithography-nanosphere lithography, physical vapor deposition and electrochemical methods using polydimethylsiloxane as template. The surface structures of nanodomains were examined by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The water splitting activity of the 3D nanostructures were examined in 6 M KOH solution using polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques. Their surfaces were also electrochemically characterized using cyclic voltammetry technique. The electrochemical stability of the Ni-NDs electrode in the electrolysis conditions was tested by electrochemical impedance spectroscopy. The data obtained showed that well-structured and uniformly distributed Ni-NDs could be fabricated using this combined method. The ND arrays perform excellent hydrogen evolution activity with respect to Ni plate as a reference point since their nano-sized roughness results in larger real surface area. By comparing with Ni plate, lower hydrogen onset potential (85 mV) and charge transfer resistance (90.1%) as well as higher current density (90.4%) corresponding to the amount of evolved hydrogen were observed at the NDs. The Ni-NDs have high time-stability in the electrolysis conditions. It is believed that the Ni-ND arrays contribute to the design of novel electrocatalytic electrodes as candidate supporting materials.

**Keywords:** Three-dimensional nickel nanodomains, nanostructured supporting materials, electrochemical metal deposition, alkaline water electrolysis, hydrogen Production.

## 1. GİRİŞ

Enerji yaşamın her alanında oldukça önemli bir yere sahiptir. Canlıların hayatta kalabilmeleri ve endüstride üretim sağlanabilmesi için enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Enerji ihtiyacı hemen hemen bütün dünyada giderek artmaktadır. Günümüz şartlarında teknolojinin ulaştığı bu noktada enerji kaynakları olmadan hayat durma noktasına gelmektedir. Bu nedenle doğada bulunan imkânlarla enerji elde edebilmenin yolları üzerinde birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaktadır.

Enerji ülkelerin ekonomik gelişmişlik düzeyini belirlemenin yanı sıra güvenlik sıkıntısını da beraberinde getirmiştir. Bu nedende dünyadaki pek çok ülke kendi enerji kaynaklarıyla ilgilenmenin yanı sıra dünyadaki farklı enerji kaynaklarıyla da ilgilenmektedirler. Dünya ülkeleri enerji kaynaklarının korunması adına askeri ve finansal yatırımlar yapmaktan kaçınmamaktadır.

Günümüzde enerji dünyada ülkenin ekonomik gücü olarak stratejik bir değer kazanmıştır. Enerji çağı 1960'lara kadar fosil yakıtların egemenliğine dayanarak varlığını sürdürmüştür. Fakat fosil yakıtların sınırlılığını kabul edilmesi, ardından arka arkaya gelen petrol krizleri, dünyadaki enerji kaynaklarına olan güvensizliğin oluşmasına dolayısıyla keşfedilmemiş ve yenilenebilir enerji kaynaklarının arayışına tekrar dönülmesi dışında bu arayışın sıkı çalışmalarla hızlanmasına sebep olmuştur. Başta ABD, Avrupa ve Japonya daha sonrada dünya üzerindeki birçok ülke alternatif enerji kaynakları konusunda yoğun araştırmalara başlamışlardır. Fakat petrol fiyatlarının 1980'lerin ortalarında düşmeye başlamasıyla yani petrol krizlerinin yaşanmamaya başlamasıyla yeni ve yenilenebilir temiz enerji kaynakları ile ilgili incelemelere bu enerjilere ihtiyaç duyulmadığı kanaatiyle geçici bir süre de olsa ara verilmiştir. Enerjinin güvenliliğinin ve çeşitliliğinin önemi enerji politikası için gerekli unsurlardan olduğu, petrol krizinin tekrar etmesi neticesinde daha da iyi anlaşılmış ve daha önce ertelenen araştırmalara devam edilmesi gerekliliği sonucuna varılmıştır (Kılıç 2008).

Ayrıca dünya genelinde enerji ihtiyacının %85'ini karşılayan fosil yakıtların insan sağlığı ve çevre üzerine olumsuz etkileri, doğaya saldıkları zehirli gazlar, sınırlı olması gibi olumsuzlukları göz ardı edilmeyecek kadar önemlidir. Ülkeler arası savaş sebebi olması, farklı ülkelerin enerji kaynaklarına sahip olma isteği, yapılan askeri ve finansal yatırımlar ve canlılara olan olumsuz etkileri fosil yakıtlara alternatif bir enerji kaynağı ihtiyacı oluşturmaktadır. Bu gereklilik sonucunda çok amaçlı olarak kullanılabilen hidrojen enerjisi, kolay taşınabilmesi, çevre ve insan sağlığı açısından olumsuzluklarının az olmasının yanı sıra ekonomik olması alternatif enerjiler içerisinde ön plana çıkmıştır (Veziroğlu ve Barbir, 1992; Barbir vd, 1990; Contreras vd 1997; Momirlana vd Veziroğlu, 2005; Bokris ve Veziroğlu, 1983). Yenilenebilir enerji kaynakları fosil yakıtlara nazaran sayıca fazla ve teknolojik olarak önemli bir altyapıya sahip olup ileriki yıllarda petrol, kömür, doğal gaz gibi kısıtlı ve çevreye zararlı enerji kaynaklarının yerine geçerek enerji sorununu ortadan kaldıracak aynı zamanda çevre sorununa da ışık tutacaktır. Hidrojen enerjisi temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında gelecekte hak ettiği yere sahip olabilecek enerji kaynaklarından biridir (Kükreler 2007).

Fosil yakıtlar sınırlıdır. Su ise sınırsız kabul edilmektedir ve suyun elektrolizi sonucu hidrojen gazı eldesi en uygun yöntemdir. Ancak suyun elektrolizinde anodik ve katodik reaksiyonlar ve elektroliz hücresinde oluşan dirence bağlı olarak aşırı gerilimler sonucu hidrojen gazı üretimi ekonomik düzeyini yitirmekte maliyeti çok yüksek olmaktadır. Bu amaçla elektro katalitik hidrojen gazı üretiminde elektrot reaksiyonlarının gerilimini düşürerek hidrojen gazı eldesi için uygun araç-gereç ve şartlar oluşturmaya yönelik araştırmalar son yıllarda çok hızla devam etmektedir (Rosalbino vd 2007).

Suyun elektrolizi esnasında hidrojen gazının oluşması teknolojik önemi olan bir tepkimedir. Bu nedenle kullanılan elektrotların uygun aşırı düşük gerilimi göstermesi için asit yada bazdan oluşan çözeltiler kullanılmaktadır. Asit çözeltiler korozif özelliğe sahip olduklarından dolayı bazik çözeltiler daha çok tercih edilmektedir.

Elektroliz ile hidrojen gazı üretimi için değişik metaller veya bunların alaşımları anot veya katot malzemelerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Ancak kullanılan metallerin çoğu arzu edilen katalitik etkiyi gösterememektedir. Yüksek elektro katalitik aktiviteleri, düşük aşırı gerilimleri ve yüksek kararlılıklarından dolayı Pt, Pd, Ru, Ir gibi soy metaller

hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunu en iyi katalizleyen elektrotlardır (Bianchi vd, 2005; Solmaz vd Kardaş, 2013; Solmaz ve Kardaş, 2011; Raoof vd, 2010; Kiani ve Hatami, 2010; Yadav vd, 2010; Pletcher vd, 2012; Abbaspour ve Norouz-Sarvestani, 2013). Ancak doğadaki miktarlarının az olması ve pahalı olmaları bu metallerin pratikte yaygın kullanımlarını sınırlamaktadır. Bu metaller ile ilgili yapılan çalışmalar genel olarak ya geniş yüzey alanına sahip destek malzemelerinin üzerine az miktarda çöktürerek veya daha ucuz diğer geçiş metalleri ile alaşımları oluşturularak maliyet düşürülmeye çalışılmaktadır. Elektrotların etkinlikleri, elektrotun gerçek yüzey alanının artırılması ile arttırılabilir. Nano-boyutlarda hazırlanan metal partiküller de bu amaç için umut verici sonuçlar vermektedir. Elektroliz sistemlerinde KOH veya NaOH çözeltileri genellikle çalışma ortamı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, plazmonik metallere oluşan gümüş, nanokubbeler hazırlanacak ve elektrokimyasal hidrojen gazı üretimine katalitik etkiler incelenecektir. Bu amaç için nanoküre litografi ile yumuşak litografi, plazmonik nanokubbelerin kalıp olarak kullanılacaktır. Çalışma kapsamında, nanokubbeleri oluşturmak için farklı büyüklükte latex parçacıkları kullanarak, PDMS yüzeyinde nanoçukurcuklar oluşturulacak. Oluşturulacak çukurcuklar elektrokimyasal kaplama yöntemi ile doldurulacak gümüş nanokubbelerin (AgNDs) elde edilecek. Kubbelerin arka tarafı nikel ile kalınlaştırma yapılacak daha kolay kullanılabilir levha şekline getirilecek. Hazırlanacak gümüş nanokubbelerin hidrojen gazı oluşumuna elektrokatalitik etkinlikleri 6 M KOH çözeltisinde değişik elektrokimyasal teknikler ile incelenecektir. Çalışmadaki amaç, hidrojen gazı üretimi için elektrokatalitik etkisi yüksek, ekonomik ve zamanla kararlı katot malzemelerinin geliştirilmesidir.

### **1.1. Enerji Kaynakları**

Dünya nüfusu gün geçtikçe artmaktadır. Dolayısıyla insan ihtiyaçlarının artmasına paralel olarak enerjiye olan ihtiyacın artmasına sebep olmuştur.

Enerjinin; insanlığın gelişimi ve bunun sonucu olarak toplum gelişiminin vazgeçilmez yeri hakkında tartışmaya bile gerek yoktur. Enerji bir zaruriyettir, bu nedenle enerji kaynaklarına ihtiyaç sonsuzdur.

Dünya'nın en çok kullanılan enerji kaynağı petrol ve kömürdür. Doğal gaz üçüncü sırada yer almaktadır. Doğal gazın üretimi ve tüketimi hızla artarak ülkemizi dış ülkelere bağımlı hale getirmektedir. Dünyada ilk kullanılan enerji kaynağı kömürdür. Miktarı dünyaya adil diyebileceğimiz eşit bir şekilde dağılan kömür yerini sadece belli bölgelerde bulunan ama kullanım alanı genişliği ve petrole ulaşım kolaylığı gibi nedenlerle petrole bırakmıştır. Daha sonraki yıllarda diğer fosil yakıtlara nazaran daha çevreci olan doğal gaz yerini almış ve önem kazanmıştır Fosil yakıtlar yakıldığında çevreye zararlı gazlar yayar (URL-1, 2017).

Günümüzde kullanılan fosil yakıtlar asit yağmuru gibi doğal afetlere, küresel ısınma gibi ciddi ve geri dönüşü olmayan olumsuzluklara sebep olmaktadır. Bunlar yenilenemez enerji kaynakları grubuna girmektedir. Ülkelerin gelişmesi için enerji gerekmektedir. Bu nedenle alternatif enerji kaynakları arayışı hız kazanmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasına güneş, rüzgâr, dalga, hidroelektrik, jeotermal ve hidrojen enerjisi yer almaktadır. Bir enerji kaynağından enerji elde etme sürecinde, çevreye ne kadar az zarar veriyorsa o enerji kaynağı o kadar temizdir. Doğada sınırsız olarak bulunan bu kaynakların en önemli özelliği çevre ve insan sağlığına herhangi bir zararının olmamasıdır. Yapılan bilimsel araştırmalar neticesinde önümüzdeki yıllarda daha fazla yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebileceği kanaatini oluşturmaktadır.

### **1.1.1. Yenilenemez Enerji Kaynakları**

Fosil yakıtlar canlı kalıntılarının milyonlarca yıl toprak altında zamanla yer altı basamaklarına inerek uygun sıcaklık basınçta ayrışması sonucu meydana gelir. Dünyadaki fosil yakıtlar kömür, petrol ve doğal gazdan oluşmaktadır. Fosil yakıtların toprak altında sıkıştırılmış katı kömürdür. Toprak altından insan eliyle kömür ocaklarından çeşitli zorluklar ve tehlikelerle karşılaşılarak katı haldeki kömür parçalar şeklinde kırılarak çıkartılmaktadır. Bitki ve hayvan kalıntılarının fosilleşmesinden oluşur. Kömürlerin yaşları jeolojik olarak 15 milyon yıl ile 450 milyon yıl arasında farklılık gösterir. Genellikle karbon yüzdesi fazla olan yani yaşlı kömürler daha kalitelidir. Kömür havanın oksijeniyle yanabilen ve yüksek oranda karbon içeren organik

kökenli bir maddedir. Yeryüzüne çıkarılması için çok emek isteyen kömür, ocakların patlaması ile ülkemizde çoklu ölümlere neden olabilmektedir (URL-1, 2017).

Petrol ve doğal gaz yüz milyonlarca yıl dünya yüzeyindeki bitki ve hayvan kalıntılarının sular altında kalması sonucu uygun şartlar altında mikroorganizmalarında etkisiyle petrolü ve doğal gazı oluşturan temel yapı meydana gelmiştir. Daha sonra uygun basınç ve sıcaklık etkisi ile yer kabuğunda bu temel yapı petrolü ve doğal gazı oluşturur. Yüz milyonlarca yıl süren bu oluşum sonucu meydana gelen petrolün yer kabuğundaki bu çatlaklardan dışarıya çıkması neticesinde petrol keşfedilmiştir. Petrol hidrokarbonların oluşturduğu bir karışım olup, kimyasal bileşimi ve bulunma yüzdesi bölgeden bölgeye farklılık gösterir. Gaz halinde olan fosil yakıt çeşidi doğal gazdır. Yerin alt katmanlarında sıkışmış büyük yataklar halinde bulunur. Petrol yerin katmanlarından çıkarıldığı gibi kullanılması hususunda kullanım alanı oldukça kısıtlıdır. Bu nedenle rafine edilmesi yani bileşenlerine ayrılması gerekir. Isı tanklarında gerçekleşen rafine işlemi sonucunda sonucun da dizel, LPG, benzin, naftalin, plastik, boya, teflon, asfalt, gibi çeşitli ürünler elde edilebilir (URL-1, 2017).

Dünyada fosil kaynakların dağılımını inceleyecek olursak kömürün %70'le büyük bir oranla ipi göğüslediği bunun nedeninin ise farklı coğrafi bölgelere eşit bir şekilde dağılmasından kaynaklandığı ayrıca 50 den fazla ülkede kömür üretiminin yapıldığı gösterilebilir. Petrol ve doğal gazın %14'lük oranlarla kömürün arkasında yer aldığı bunun nedeninin ise katı fosil yakıtlar gibi dünyanın farklı bölgelerine adil dağılmadığı belli bazı bölgelerle fazla miktarda bulunması gösterilebilir (Avcı 2009). Günümüzde enerji gereksinimi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bir ülkenin bulunduğu bölgede petrol bulunmayınca ihtiyacı karşılamak için ithalatın yani giderin artmasına ayrıca enerjinin gücü temsil ettiği günümüzde ülkeler arasında gerginliklerin yaşanmasına yine buna bağlı olarak çeşitli bahaneler öne sürülerek enerji işgalinin yaşanmasına sebep olmakta bunun dışında çevreye ve insan sağlığına geri dönüşü olmayan zararlara sebep olmaktadır (Dağdemir 2003). Günümüzde küresel ısınma dediğimiz sadece ülkemiz için değil dünyanın en önemli çevre sorunu haline gelen, atmosfere yayılan zararlı gazların sera etkisi göstermesinden kaynaklanan büyük bir sorundur (Bayraç 2009).

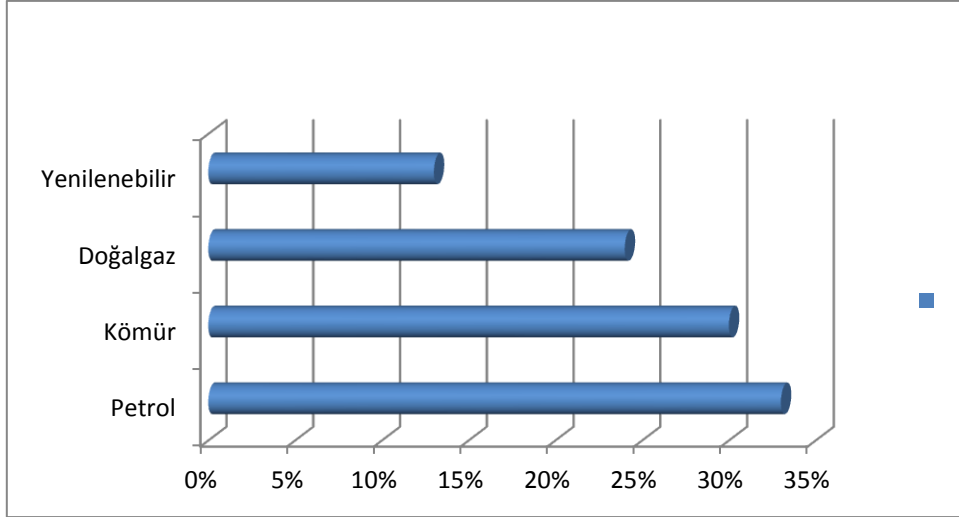


### **1.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları**

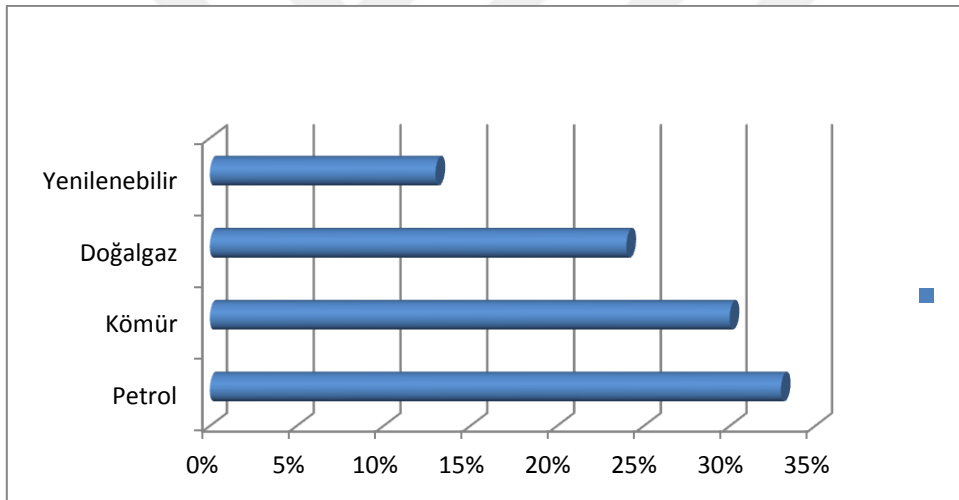
Günümüzde tüketimi sürekli olarak artan en önemli ihtiyaçlarımızdan birisi tartışmasız enerjidir. Artan enerji ihtiyacı beraberinde çevre ve sağlık sorunlarını da arttırmaktadır. Dünyadaki çevre sorunları sık sık gündeme gelmektedir. Bu çevre sorunlarında enerji sektörü üretim, iletim ve tüketim aşamaları ile önemli hisseye sahiptir. Nüfusun çoğalması, teknolojinin gelişmesi ve yaygınlaşması sonucunda enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Fosil yakıtların zararları göz önüne alındığında yenilenebilir enerji kaynakları önemini hissettirmektedir. Kullanıldıklarında karbondioksit açığa çıkarmamaları, çevreci olmaları, ülkemizde üretilen yerli kaynaklar olduğu için ithalatın yani giderin aynı zamanda dışa bağımlılığın azalması, ülkemizde yaşayan gençler için iş imkânı sağlaması yenilenebilir enerji kaynaklarının en belirgin özellikleridir. Ayrıca kamuoyu desteği de gücü ve genişliğiyle hissedilebilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları ekonomik, bulunabilirlik, ulaşılabilirlik, kabul edilebilirlik, istihdam özelliklerinin hepsini taşımaktadır (Baş 2016). Bu özellikler göz önüne alındığında hidrojen enerjisi dikkat çekmektedir.

### **1.1.3. Dünya Geneline ve Ülkemizde Enerji Durumu**

Dünya genelinde ve ülkemiz Türkiye’de birincil enerji kaynakları yani petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil yakıtlar işlem görmeden de tüketilebilen enerji kaynakları en çok kullanılan ve en fazla enerji üretilen kaynaklardır. Fosil yakıtlardan elde edilen enerji kaynakları doğayı tahrip etmekte ve birçok sivil kuruluş tarafından bu durum tepkiyle karşılanmaktadır. Buna karşın Dünya üzerinde bazı ülkeler enerji tüketiminde bu fosil yakıt tüketimini azaltmak ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmak için sempozyumlar düzenlemekte ve platformlar oluşturmaktadır (Baş 2016).



Şekil 1.1. Dünyada 2013 yılı küresel birincil enerji kaynaklarının tüketimi



Şekil 1.2. 2013 yılı Türkiye birincil enerji tüketim oranları

## 1.2. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi

Hidrojen en hafif element olup nötronu olmayan çekirdeğinde bir proton ve orbitallerinde bir elektron bulunduran, ve periyodik tablonun birinci periyot ve 1A grubunda bulunan bu grubun ilk elementi olan hidrojen, en hafif elementtir. Evrende en çok bulunan elementlerden biri de hidrojendir. Hidrojen evrende saf halde bulunmaz. Dünyada gözle görebildiğimiz her maddenin %90'ından fazlasının yapısında hidrojen bulunur (Aslan 2007).

Hidrojen gazının rengi ve kokusu yoktur. Moleküler ağırlığı 2,016 dır. Bu ağırlıkla periyodik cetvelde bulunan elementler arasında en hafif olanıdır. Hava hidrojen gazıyla kıyaslandığında 14 kat daha büyük bir yoğunluğa sahiptir. (standart sıcaklık ve basınçta 0,08376 kg/m<sup>3</sup> 'tür). Hidrojenin sıvı halde bulunabilmesi için 20,3 K'in (atmosferik basınçta) altındaki sıcaklıklarda olması gerekir. En yüksek kalori değeri birim kütle başına hesaplandığında hidrojen olduğu görülmektedir. Hidrojen birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (Isıl değeri 141,9 MJ/kg'dır ve Ham petrolün damıtılması sonucu ilk elde edilen gazolin denilen maddenin ısıl değerinden 3 kat fazladır) (Barbir 2003).

Doğada bol miktarda bileşikler halinde olan hidrojen saf halde bulunmadığından doğal diyemeyeceğimiz gibi farklı yöntemlerle elde edildiğinden "doğal bir enerji kaynağıdır" diyemeyiz. Doğrudan tüketilebilen enerji kaynaklarının farklı dönüşüm yöntemleri ile daha kullanılabilir bir enerji haline dönüştürülmesi ile elde edilen kaynak "enerji taşıyıcısı" olarak da adlandırılabilir. 21. Yüzyılda önemini arttıracak ve dikkatleri daha da üzerine çekecek olan hidrojen birincil enerji kaynaklarından elde edildiği için enerji taşıyıcısı olarak bu yüzyıla izini bırakacaktır. Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir bölümünün karşılandığı fosil yakıtlar gibi karbon içermeyen, uygun tanklar yardımıyla rahatlıkla ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınma esnasında çok az enerji giderinin yaşandığı, enerjinin ihtiyaç duyulduğu her alanda kullanılabilen (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) tükenmez, rahatlıkla enerji dönüşümü yapılabilen, istenirse elektrik istenirse mekanik enerji gibi farklı enerjilere dönüştürülebilen, maliyeti düşük, doğadaki bileşiklerde bulunma oranı yüksek olan hidrojen sadece 21. Yüzyılın değil 5 milyar yıl olarak hesaplanan güneşin ömrüne denk bir sürede geleceğin yakıtı olacağı söylenebilir (Erol, M 1998).

Hidrojen enerjisi fosil yakıtlar ve diğer enerji yakıtlarıyla kıyaslandığında birim kütle başına ısıl değeri en fazla olan yakıttır. Temiz bir enerji kaynağıdır. Yaşam kaynağımız olan su hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanılması yani yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son olarak elde edilen üründür. Yüksek sıcaklıkta yanma olayı gerçekleştirilirse havada bulunan azot ve oksijenden NO<sub>x</sub> oluşma ihtimali vardır. Diğer yakıtlarda da aynı sorun yaşanmakta ancak bu, kontrol edilmesi mümkün olan bir sorundur. Hidrojen diğer yakıtlarla kıyaslandığında bunların aksine

elementlerden üretilen kirletici bulundurmaz. Anlaşılacağı gibi diğer yakıtlar gibi SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, doğal ortama yayılabilen organik kimyasallar elde edilmez (Dinçer 2002). Hidrojen doğrudan tüketilebilen enerji kaynaklarından, hammadde olarak su, biyokütle ve fosil yakıtların kullanıldığı sentetik bir yakıttır.

Dünyada sanayi devrinin başlaması ve teknolojinin hızla gelişmesiyle insanoğlunun enerjiye olan ihtiyacı ivme kazanmıştır. Fosil yakıtlar hızla tükenmektedir ve sınırlı bir yakıt türü olarak kabul edilmektedir. Bu yakıtların yanması neticesinde, hava kirliliğine neden olmakta buna bağlı olarak ortaya çıkan sera etkisiyle küresel ısınma ve yine aynı sebepten, güneşin zararlı ışınlarını engelleyen ozon tabakası incilmesi gibi dünyayı ilgilendiren bir çok çevre sorunu yaşanmaktadır. Ayrıca doğanın ve insanın ölümüne sebep olan, asit yağmurları gibi bir çok problem ortaya çıkmaktadır. Teknolojinin gelişmesi beraberinde insan yaşamındaki lüksüde beraberinde getirmiştir. Örneğin dünyada kullanılan araç sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Diğer yakıtlara nazaran kendi kendine tutuşma sıcaklığı oldukça yüksektir. Özellikle hidrojenin genellikle otto ilkesi ile çalışmakta olan motorlar için uygun olmasının nedeni oktan sayısının yüksek olmasıdır. Ancak hidrojenin ısı değeri diğer yakıtlarla kıyaslandığında daha düşük olduğu için motorun gücünü düşürmektedir. Hidrojenin difüzyon katsayısının diğer enerji kaynaklarına göre yüksek olması dayanıklılığı daha az olan kumaş gibi malzemelerin dışında platin, demir gibi geçirgenliği az daha dayanıklı bazı metallere difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Bu özellik hidrojen için depolanma zorluğunu da beraberinde getirmektedir. Hidrojen aynı zamanda amonyak, metil alkol sentezi, yağların katılaşması ve yağlardan alkol eldesi, ilaç sanayisi, metal ısıl bileşiminde, kaynak alevi büyük tehlikeler oluşturacağından bunun dışında metal sanayide, metallerin indirgenmesi gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır.

### **1.2.1. Hidrojenin Kullanım Alanları**

Hidrojen enerjisi yakıt pili teknolojisi ile evlerimizde, iş yerlerimizde ısınabilmemiz için, dönüştürülebildiği için elektrik üretici, taşıtlarda yakıt olarak ve savunma sanayinde kullanılmaktadır. Diğer kullanım alanı ise yanmalı motor teknolojisinde doğrudan kullanımıdır. Son yıllarda üretilen hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı taşıt araçları mevcuttur. Kimyasal enerji dönüşüm yöntemiyle elektrik enerjisine çevrildiği hidrojenin

yakıt olarak kullanıldığı sistemlere yakıt hücreleri denir. Yakıt hücrelerinde hidrojenin yanması sonucu su ve su buharı oluşur (F.Tutar, M.V. Eren 2011).

Uygun şekilde depolanırsa hidrojen, maddenin sıvı ya da gaz haline bakılmaksızın yakıt olarak kullanılabilir. Otomobil üreticileri hidrojenle çalışan taşıtlar geliştirmişlerdir. Hidrojenin yanmasındaki verim benzine göre %50 oranında daha verimlidir ve daha az çevre kirliliğine sebep olur. Kirliliğin asgari düzeye indirilebilmesi için benzin, etanol, metanol ve doğalgaz gibi maddelerle karışım oluşturulabilir. Tamamıyla hidrojen enerjisini yakıt olarak kullanan bir motor, hidrojenin yanması sonucu doğal ve gerekli olan su ve azda olsa azot oksit üretecektir (Kükreler 2007).

Ev ve işyerlerindeki kullanımı düşünüldüğünde kullanım alanlarının genişliği nedeniyle hayatımızda önemli yere sahip olan yakıt hücreleri soğutma, aksine ısınma, elektrik ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılmaktadır. Günümüzde Japonya' nın bazı kentlerinde konutlarda yakıt hücresi ile elektrik üretiminin yapıldığı, elde edilen elektriğin ısınma amaçlı kullanıldığı görülmektedir. Yakıt hücrelerinin kullanımında kazanılan başarılar sabit kullanım alanlarını kullanım miktarlarını arttırmanın yanı sıra ve bu pazarın büyümesine imkân sağlamaktadır. Özetle, yakıt hücreleri kullanılarak elde edilen elektrik konut ve işyerlerinde kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır (Ün 2015). Günümüzde elektrik insanoğlunun vazgeçemeyeceği kadar önemli bir ihtiyacı haline gelmiştir. Elektriğin kısa bir süreliğine de olsa kesilmesi hayatı durma noktasına getirmektedir. Böyle bir olayın yaşanmaması için hidrojen alternatif olarak ortaya çıkabilmeli ve hatta sürekli olarak kullanılabilenmelidir.

### **1.2.2. Hidrojenin Depolanması ve Taşınması**

Hidrojen ihtiyaca göre gaz yada sıvı halde depolanabilir. Doğal gaz yeraltındaki mağaralarda bulunmaktadır. Gaz kullanılıp tükendikten sonra yerini difüzyonu güçlü olan hidrojen almaktadır. Diğer gazlara göre sızdırma özelliği fazla olsa da mağaralardaki depolamada sızıntı sorunu yaşanmamaktadır. Ayrıca, hidrojenden daha fazla sızma eğilimi olan helyum yine aynı şekilde depolanmaktadır. Buna örnek olarak Teksas, Amarillo yakınında içi boş bir doğal gaz mağarasında helyum gazı sızdırmadan depolanmaktadır (F.Tutar ve M.V. Eren 2011).

Gaz halindeyken hidrojen 25 °C ve atmosfer basıncında aynı şartlarda eşit enerjiye sahip bir gazın hacminden 3000 kat kadar daha fazla hacim kaplar. Hidrojenin kullanım yöntemleri diğer gazlar gibi sıkıştırma, sıvılaştırma ve diğer yöntemler kullanılarak uygun araçlarda kullanımı mümkündür. Hidrojen dört ana teknikte depolanabilir. Bunlardan birincisi sıkıştırılmış gaz, ikincisi karyojenik sıvı, üçüncüsü metal hidrit ve son olarak ta karbon adsorpsiyonudur. Sıkıştırılmış gaz ve karyojenik sıvı kısa dönemde en uygun yöntemlerdir. Metal hidrit yöntemi için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Karbon adsorpsiyonu ise diğer yöntemlere göre henüz olgunlaşmamıştır, gerekli araştırmalarla geliştirilirse bunun sonucunda uygun hedeflere ulaşılabilirse uygulanabilir yöntem olarak görülmektedir. Hidrojenin depolanma teknikleri son kullanımda uygulama durumuna göre farklılık gösterir (Ün 2015).

#### **1.2.2.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Hidrojenin Depolanması**

Gazların sıkıştırılabilmesi için düşük sıcaklık yüksek basınç gerekir. Hidrojende oda sıcaklığında ve yüksek basınçta sızmanın ve herhangi bir tehlikenin olmaması için dayanıklı tanklarda sıkıştırılarak depolanabilir. Ancak hidrojenin difüzyon hızı göz önüne alındığında sıkıştırılan hidrojen gazı tankın tipi, ağırlığı gibi farklı etkenlere bağlı olarak %1-7 hidrojen depolanmaktadır. Gazın sıkıştırılabilmesi de enerji gerektiren bir durumdur. Gaz sıkıştırılıp doldurma tanklarında doldurulurken yakıtın enerji içeriğinin %20'si kadarı harcanır (Dinçer 2002).

#### **1.2.2.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama**

Sıvı halde olan hidrojen gaz halin göre daha fazla enerjiye sahiptir. Enerji fazlalığı yaklaşık 3 kattır. Bu yöntemde tank ve izolasyon dahil ağırlıkça %16 hidrojen depolar. Ancak sıvılaştırılırken enerjinin %40 kadarı harcanır. Bir dezavantajıda izolasyon yapılsa da ısı sızıntısı olduğundan hidrojenin kaynamasıdır. Bu problem içinde basınçlı tank kullanılabilir (Dinçer 2002).

### **1.2.3. Hidrojen Üretimi**

Hidrojen doğada hemen hemen her maddenin yapısında bulunmasına rağmen doğada saf halde bulunmayıp farklı yöntemlerle elde edildiğinden doğal bir yakıt değildir. Su, fosil yakıt gibi farklı hammaddeler kullanılarak birincil enerjiler yardımıyla elde edilen sentetik bir yakıttır. Üretilirken bir çok yöntem kullanılır. Bunlar atık gazların ayrıştırılarak saflaştırılması, buhar, iyileştirme, foto süreçler, elektroliz, , termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur. Hidrojen üretildikten sonra doğal gaz gibi boru hatlarıyla veya tankerler ile uzak mesafelere taşınabilir. Hidrojenin taşınmasındaki kolaylık daha fazla tercih edilmesini sağlayacaktır. Hidrojen üretme teknolojileri şunlardır:

#### **1.2.3.1. Fosil Yakıtlardan Termokimyasal Yöntemlerle Hidrojen Elde Edilmesi**

En çok kullanılan yöntemlerden biri buharla reaksiyon yöntemidir. Kullanılan fosil yakıt nikel esaslı bir katalizör yardımıyla buharla tepkimeye girerek hidrojen gazını açığa çıkarır. Ayrıca biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıtılarak parçalanması sonucu bio-yağ“ dan ine termokimyasal yöntemlerle hidrojen elde edilir.

#### **1.2.3.2. Fotoelektrokimyasal Yöntemle Güneş Enerjisinden Hidrojen Elde Etme**

Elektroliz yöntemine benzer bir yöntemdir. Güneş pillerinin suya batırılmasıyla elektrik elde edilir. Bilinen elektroliz yöntemine nazaran daha yüksek verime sahiptir.

#### **1.2.3.3. Çeşitli Hidrit Bileşiklerinden Kimyasal Yöntemlerle Hidrojen Elde Etme**

Sodyum borohidrit bunların en önemlisidir. Günümüzde halen en ucuz hidrojen üretme yöntemi termokimyasal yöntemle fosil yakıtlardan hidrojen eldesidir. Bu yöntem kullanımını azaltmamız gereken fosil yakıtlara daha bağımlı hale gelmemize sebep olurken çevre kirliliğini arttırmaya devam eder.

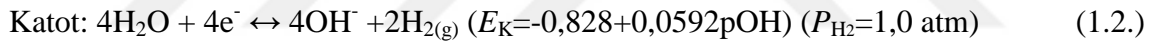
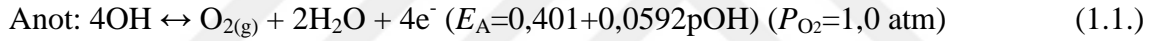
### 1.2.3.4. Suyun Elektrolizi İle Hidrojen Elde Edilmesi

Suyun doğru akım kullanılarak kendisini oluşturan hidrojen ve oksijene ayrışmasıdır.

### 1.3. Elektroliz

Elektroliz hücresi, elektrolit bir çözelti (genellikle KOH(aq) veya NaOH(aq)) içerisine daldırılmış iki elektrottan oluşmaktadır. Elektrolizde anot pozitif katot negatif yüklerle yüklenir. Yükseltgenme anotta indirgenme ise katotda gerçekleşir ve bunların içine daldırıldığı elektrolit yani iletken bir çözeltiden oluşmaktadır. Akım katottan anoda doğru gerçekleşebilmesi için doğru akım kaynağının bağlanması gerekir. Elektroliz hücresinde elektrolit içindeki su, iyonlar karşıt yüklü elektrotlara doğru hareket ederek hidrojen katotta oksijen ise anotta açığa çıkacaktır (Mert 2012).

Alkali suyun elektrolizi sonucu meydana gelen, elektrokimyasal reaksiyonlar;



Normal basınç ve sıcaklıkta suyun elektrolizi için 1,229 volt yeterlidir; ancak daha fazla büyük potansiyel uygulanır sebebi aşırı gerilimdir. Bu değer PH göre değişir. Potansiyelin artması ile birlikte difüzyon direnci artacağından enerjinin bir kısmı ısıya dönüşür. Matematiksel olarak hesaplanan elektrik enerjisi ile uygulamada kullanılan enerji miktarı farklılık göstermektedir. Hesaplamalarda her metreküp hidrojen için 2,8 kW-saat elektrik enerjisi gerekirken uygulamada ise gereken enerji 3,9-4,6 kW-saat arasında değişmektedir. Elektroliz yönteminin verimi %70 dolayında olmaktadır. Ancak gelişen teknoloji ile yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları neticesinde %90 verim elde edilmiştir (Ohta 1979).

Elektrotlar çeşitli yöntemlerle yenilenerek aşırı gerilim değerleri azaltılabilir. Elektroliz olayında yük, elektrolit çözeltide iyonlar, elektrotlar arasında elektronlar aracılığıyla taşınır. İyonlar tepkimenin hızını etkiler.



### 1.3.1. Elektrolitler

Bu sistemlerde elektrolit olarak adlandırılan çözeltinin iletkenliğinin çok iyi derecede olmasının yanı sıra zamanla ortamı kirletmemesi ve korozif özelliğinin olmaması özellikleri büyük önem taşır. Suyun elektrolizinde saf suyun elektrik iletkenliği az olduğu için çözelti içerisine asit yada baz eklenir. Asidik çözeltiler bazik çözeltilere göre daha korozif oldukları için bazik çözeltiler tercih edilir. Bu nedenle çoğunlukla KOH veya NaOH sulu çözeltileri kullanılır. Yapılan deneysel uygulamalarda %20 NaOH ve %28 KOH çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür (Demir 2016). Diğer bir önemli unsur elektrolit çözelti içerisinde bazı gazların çözünerek çözeltiyi kirletmemesidir. Karbondioksit absorplama miktarına bakıldığında KOH çözeltisinin NaOH çözeltisine göre daha çok tercih edildiği görülmektedir. Sıcaklık arttıkça iyon hareketliliği artacağından iletkenlik aynı zamanda elektroliz yönteminde verimin artacağı unutulmamalıdır (Solmaz 2009). Son yıllarda 60-80 °C sıcaklık aralıkları KOH hücreleri için kullanılmaktadır (Ohta 1979;Bockris1981;Solmaz 2009).

### 1.3.2. Diyaframlar

Suyun elektrolizinde elde edilen hidrojen ve oksijen gazının birbirine karışmasına engel olmak için anot ve katot elektrotları arasına diyaframlar konulur. Bu diyaframlar minik gözeneklere sahiptir, elektrolit çözeltilerin iletkenliğini düşürmeme ancak gazların karışmaması için difüzyonu düşürme özelliğine sahiptir. Diyaframların gaz kabarcıklarını tutma özelliğinden dolayı çözeltinin direncinin düşmesine neden olur. Genellikle pamuk ile desteklenen torba ve etek amanyat diyafram olarak kullanılmaktadır. Diyafram kullanımı elde edilen hidrojen ve oksijenin saflık oranını önemli ölçüde arttırmaktadır.

### 1.3.3. Elektrot Malzemeleri

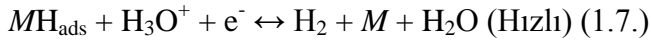
Elektrokimyasal tepkimeler elektrot/elektrolit ara yüzeyinde elektron alışverişi ile meydana gelen tepkimelerdir. Bu tepkimelerde elektrot seçimi çok önemlidir. Metallerde son katmandaki elektronlar hareketlidir. Fermi enerji bu hareketli elektronların enerjisidir. (Mert) Çoğunlukla metallerin tercih edildiği sistemlerde elektrokatalitik özellikler fermi dinamiği ile belirlenir. Yani metalin katalitik özelliği belirlenir ve yüksek

olan tercih edilir. Elektroliz hücresinde kullanılan elektrotlar belirlenirken yük değişim miktarları, elektrokatalitik özellikleri ve akım yoğunluğu özellikleri önem arzeder. Bunlar birbiriyle doğru orantılı olan özelliklerdir. Yani metalin yük değişimi akım yoğunluğu yüksekse olan elektrokatalitik özelliği de yüksektir. Bazı özel durumların olması kaçınılmazdır. Bunlardan ilki aynı reaksiyon mekanizmaları için geçerli olan akım yoğunluğu değişimleridir, fakat her metal için hidrojen çıkış reaksiyonları farklılık gösterir (Vielstich 2003).

a) Volmer-Tafel mekanizması; (M: metal olmak üzere)



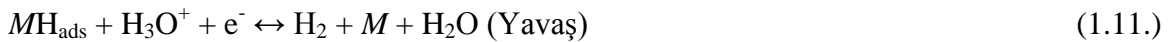
b) Volmer-Heyrovsky mekanizması;



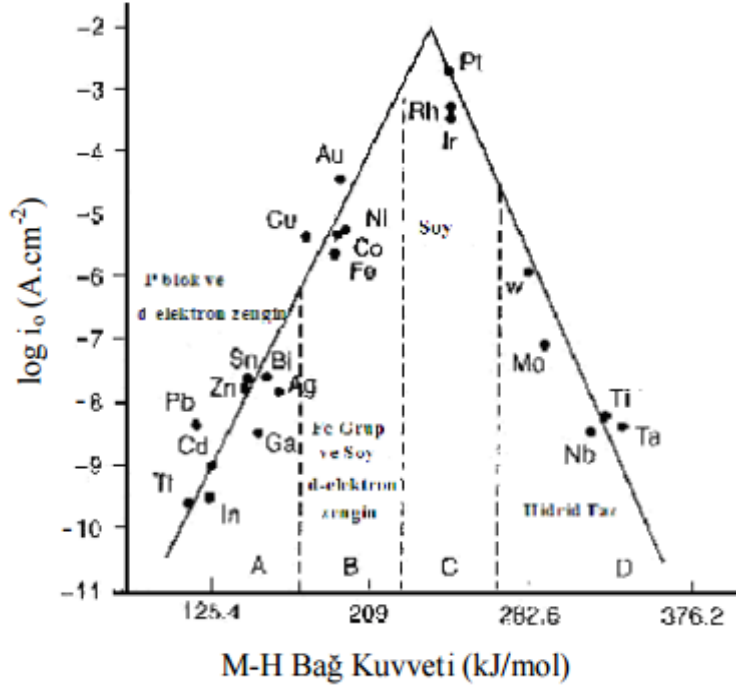
c) Tafel-Horouiti mekanizması;



d) Heyrovski-Horouti mekanizması;



Düşünülen mekanizmalarda gösterildiği gibi adsorplanan H (Hads) ile metal arasındaki bağ enerjisi oldukça önemlidir. Bazı metallerin üzerinde hidrojen gazı üretimi sırasında gerçekleşen yük değişimi akım yoğunlukları, M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 1.3. Volkan eğrisi (Boylu 2014)

Volkan eğrisi denilen grafik yorumlandığında, en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ir, Rh gibi metallerdir. Bunlar elektrokatalitik özellikleri farklı olan metallerdir. Geçiş metallerinin alaşımlarında yüksek katalitik etki görülmektedir. Nikel ve nikel temelli alaşımlar bunların arasında yüksek bir katalitik etkiye sahip alaşımlardır. Literatür bilgileri incelendiğinde, değişik nano yapılarda, saf halde veya diğer metallerle alaşımları kullanılan nikel, bu çalışmada önerilen metotla nanokubbelerinin hazırlanması ve elektrokimyasal olarak hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri henüz çalışılmamıştır. Yüksek katalitik etkisi ve Pt, Pd gibi hidrojen oluşumu için yüksek katalitik etkiye sahip metaller ile kıyaslandığında daha ucuz olması nedeni ile nikel bu amaçla seçilmiştir. Nikel, diğer geçiş metalleri ile kıyaslandığında ayrıca yüksek korozyon direncine de sahiptir. Bu nedenle nano nikel kubbelerin hazırlanması ve uygulanması çalışmanın özgün kısmını oluşturmaktadır. Literatürde değişik geçiş metalleri kullanılarak elektroliz sisteminde katot olarak kullanılmak üzere

çok sayıda elektrot hazırlanmıştır. Önerilen tez çalışmasına en yakın çalışmalar “Literatür Taraması” başlığı altında verilmiştir.

#### 1.4. Hidrojen Gazı Üretiminde Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Bir elektroliz sisteminde, sisteme dışarıdan herhangi bir akım uygulanmaksızın elektrotlar kullanılarak meydana gelen devrede ölçülen potansiyel denge potansiyelidir. Akım uygulanmaya başlandığında farklı polarizasyonların etkisiyle elektrot potansiyelinde değişimler olur. Aşırı gerilim dediğimiz ve  $(\eta)$  ile gösterilen değer elektrotun denge potansiyeli ne akım uygulandıktan sonra yaşanan denge potansiyelinden sapma miktarıdır ( $\eta = E_i - E_d$ ) (Şahin 2009).

Bu sistemde aşırı gerilim pozitif doğru yöneliyorsa ise katodik, negatif doğru yöneliyorsa anodiktir. Bir elektroliz hücresinde birbirini takip eden birçok yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları metal çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir. Bu reaksiyonlardan birinin yavaşlaması aşırı gerilimin oluşmasına sebep olur. Bu yavaşlama potansiyelin ölçülmesini sağlayan yüklü iyonların yük aktarımını yapamamasından kaynaklanır. Bundan farklı aşırı gerilimin çeşitleri de vardır. Bunlar “aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi,  $\eta_a$ ” Çözeltiden kaynaklanan aşırı gerilime “direnç aşırı gerilimi,  $\eta_\Omega$ ” Elektroliz sisteminde elektrotlar üzerinde ayrılan maddenin örgü yapısına uyumu veya bu örgü yapının bozulması sırasında aşırı gerilime “kristal aşırı gerilimi,  $\eta_k$ ”i yük transferi yapacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına yaklaşması veya bunu tam tersi uzaklaşması istenilen ölçüde değilse bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime “difüzyon aşırı gerilimi,  $\eta_d$ ” kimyasal reaksiyonların neden olduğu aşırı gerilime (Elektrokimyasal tepkime hariç) “reaksiyon aşırı gerilimi,  $\eta_r$ ” denir (Solmaz 2009).

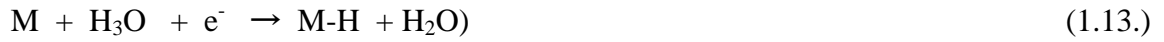
Toplam aşırı gerilim, bütün bu aşırı gerilim çeşitlerinin toplamıdır (Üneri 1978).

$$\eta = \eta_a + \eta_\Omega + \eta_k + \eta_d + \eta_r \quad (1.12.)$$

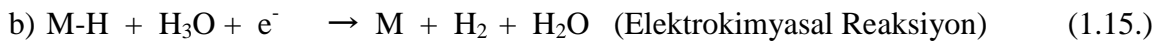
Aşırı gerilim çözeltinin derişimine, kullanılan metal ve elektrolit çözeltideki katkı maddesine, uygulanan akım yoğunluğuna, sıcaklığa bağlıdır. Elektroliz sisteminde iki elektrot arasına sürekli ayrışmanın olabilmesi için uygulanan minimum akım miktarına ayrışma gerilimi denir. Aşırı gerilim ile ayrışma gerilimi doğru orantılıdır.

Elektrot yüzeyinde meydana gelen tepkimelerin tüm basamakları hızlı olarak meydana gelirse elektrot tersinir denge potansiyelinde hareket eder. Herhangi bir basamakta gerçekleşen tepkimenin yavaşlaması veya farklı bir ürün oluşursa denge meydana gelmez ve elektrot tersinir davranış göstermez. Hidrojen aşırı geriliminde elektrot yüzeyine hidronyum iyonlarının gelmesi ve tepkime gerçekleşmesi ile gaz şekline dönüşüm süreci önem arz eder. Ne tür bir etkinin bu aşamayı nasıl etkilediği bilinmelidir. Çözeltide elektrot yüzeyine gelen hidronyum iyonlarının yüzeyde deşarj olmalarındaki aşamalar sırasıyla (Berkem 1993).

1. Hidronyum iyonlarının difüzyon nedeniyle elektriksel çift tabakaya yönelime geçmesi.
  2. Elektriksel çift tabakaya ilerleyerek ulaşan hidronyum iyonlarının elektroda nakli.
  3. Elektroda transfer edilen hidronyum iyonlarının elektrottan bir elektron alarak atomik hidrojen haline gelmesi.
  4. Hidrojen iyonlarının elektrottan bir elektron alarak atomik hidrojen haline gelmesi.
- (2), (3) ve (4) maddelerin yük verme tepkimesi



5. Hidrojen moleküllerinin hidrojen atomundan oluşması, iki farklı şekilde olabilir. Bunlar;



6. Hidrojen moleküllerinin elektrottan kurtulması. (Desorpsiyon)

7. Hidrojen moleküllerinin gaz halinde kabarcıklar oluşturarak elektrottan uzaklaşması.

Yukarıda belirtilen maddeler sırasıyla gereken hızda meydana gelirse elektrot denge potansiyelinde hareket eder. Belirtilen sırayla gerçekleşirse tersinir olur ve denge oluşur

aksi halde tersinmez olur ve denge oluşmaz. Bunun neticesinde aşırı gerilim dediğimiz olay belirir.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Damian vd (2006), hidrojen üretimi için üç boyutlu PANI üzerine elektrokimyasal olarak çöktürülmüş Ni ve NiMo katalizörlerin elektrokatalitik etkileri çalışılmıştır. PANI kullanımı ile katalitik yüzeyin yüzey pürüzlük faktörü artmış ve bu da HER reaksiyonunu hızlandırmıştır. Saf Ni ile kıyaslandığında Ni ve Mo'in alaşım haline getirilmesi ile HER elektrokatalitik etkisi artmıştır. Artan etkinlik alaşım oluşumu ile d orbitallerinin elektron yoğunluğunun artması sonucu katalizörün katalitik etkisinin artması ile açıklanmıştır. Ni/PANI ile kıyaslandığında NiMo/PANI elektrotta aktivasyon enerjisinin azalması artan etkinliğin alaşımın öz katalitik özelliğinin artmasından kaynaklandığını göstermektedir.

Paunovic vd (2009), ticari olarak kullanılmakta olan çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) platin grubuna girmeyen d-grubu elektrokatalizörler için substrat olarak kullanılmıştır. MWCNT asidik ortamda saflaştırılarak ya da katalizör ile modifiye edilerek hidrojen gazı oluşumu için daha etkin hale getirilmeye çalışılmıştır. Numuneler DTA/TGA, raman ve dönüşümlü voltametri ile karakterize edilmiştir. Yapı değişimleri FT-IR ve SEM ile incelenmiştir. Karbon siyahı gibi geleneksel karbon içerikli substratlara göre daha iyi bir malzeme olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon/saflaştırma uygulaması amorf karbon fazı yapıdan uzaklaştırmıştır. Hazırlanan elektrotlarda yüzey alanı arttırılmış ve katalitik etki daha etkin yapılmıştır.

Yi vd (2009), nanoporoz alüminyum kalıp kullanılarak iyi bir şekilde kontrollü elektrokimyasal kaplama ile Ni nano seramik yapıların oluşturulması için basit bir fabrikasyon yöntemi tanımlanmıştır. Kaplama süresi arttırılarak nano seramik yapılar nanoçubuklara dönüştürülmüştür. Nano yapılar alkali ortamda hidrojen çıkış reaksiyonu için kararlı ve verimli bir elektrot malzemesi olarak uygulanmıştır. Katalitik etkileri Ni nanoçubuklar ve film ile kıyaslanmıştır. Elde edilen bulgular, Ni nanso seramik yapıların HER aktivitesini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Artan etkinlik geniş yüzey alanı ve çok sayıda aktif merkezin oluşumu ile açıklanmıştır. Ni filmde Ni nanoyapılara göre

daha yüksek bir hidrojen ayrışma potansiyeli oluşması Ni nano yapıların daha yüksek elektrokatalitik etkileri ile açıklanmıştır. Ni nano yapıların yüksek katalitik etkileri geniş yüzey alanları ile açıklanmıştır. Ni nanoseramik yapılar Ni nanoçubuklara göre daha yüksek HER aktivitesine sahiptir. Bu sonuç daha geniş aktif alanlara sahip olması ile açıklanmıştır.

Solmaz vd (2011), bakır yüzeyine elektrokimyasal olarak NiCoZn üçlü kaplaması yapılmış ve hazırlanan elektrot derişik alkali çözelti ile muamele edilerek yüzeydeki daha aktif Zn metali çözülmüştür. Bu şekilde yüzey alanı artırılmış yüzeye çok az miktarlarda Ag, Pd ve Pt metalleri çöktürülmüştür. Elektrotlar değişik yüzey analiz ve elektrokimyasal teknikler ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar elektrotları katalitik etkilerinin Ni < NiCoZn < NiCoZn-Pd < NiCoZn-Ag < NiCoZn-Pt sırasına göre arttığını göstermiştir. Oldukça pahalı platin grubu metallerinin doğrudan elektrot olarak kullanılmaları yerine yüzey alanı artırılmış metaller üzerine çöktürülmesi ile hem katalitik etki arttırılacağı hem de maliyetin düşürebileceği gösterilmiştir.

Marini vd (2013), ticari olarak bulunan ve Fe, Al, Cr, Mo, V ve Pd doplanmış Raney tipi Ni elektrotlar (hazır alınmış) alkali çözelti ile muamele edilerek kimyasal olarak kısmen uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde elektrotun yüzey alanı artırılmıştır. Hazırlanan elektrotun hidrojen gazı üretimine elektrokatalitik etkisi incelenmiştir. Alkali muamele esnasında Al un yaklaşık %50 si uzaklaştırılmıştır.

Kelly vd (2013), fiziksel buharlaştırma tekniği kullanılarak tungsten karbid (WC) ve molibden karbid ( $Mo_2C$ ) üzerine tek tabakalı Pd çöktürülerek HER aktiviteleri incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler WC ve  $Mo_2C$  yüzeyine Pd çöktürülmüş elektrotların oldukça kararlı, zamanla kararlı ve ekonomik olduklarını göstermiştir.

Patru vd (2013), değişik partikül boyutlarında ve gerilimlere sahip Ni nanopartüküller hazırlanarak karakterize edilmiştir. Ni nanopartüküllerin HER EIS ve polarizasyon ölçümleri ile incelenmiştir. Partikül boyutuna göre HER mekanizmasının değiştiiği belirlenmiştir. Daha küçük boyutlu partüküllerin hidrojen aktivitesi daha yüksek çıkmıştır.

Boylu (2014), elektroliz sistemindeki aşırı gerilimleri düşürmek ve hidrojen gazı oluşum reaksiyonunu hızını arttırmak için büyük yüzey alanına sahip karbon keçenin (C) yüzeyi



farklı akımlar uygulanarak farklı miktarlarda Cu ve Mo çöktürülmüştür (C/Cu, C/Mo). Belirlenen uygun çöktürme akımı ve metal miktarında Mo ve Cu farklı oranlarda çöktürülerek elektrotun katalitik etkisi daha da arttırılmaya çalışılmıştır. Elektrotların yüzey yapıları taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiş, elektrot yüzeylerinin kimyasal bileşimleri ise enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. Hazırlanan elektrotlar katot olarak kullanılmış ve 1 M KOH çözeltisinde hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Mo ve Cu metallerinin C yüzeyine çöktürülmesi elektrotun hidrojen gazı üretimine katalitik etkisini arttırmaktadır. C yüzeyine Mo ve Cu bir arada çöktürüldüğünde elektrotun katalitik etkisi daha da artmaktadır. MoCu ikili katalizörlerin katalitik etkisi çöktürülen metal oranlarına bağlı olup çalışılan koşullarda en etkin elektrot çöktürme banyosunda Mo ve Cu mol oranının 1: 0,1 olduğu koşullarda elde edilmiştir. Bu elektrot elektroliz sisteminde katot olarak kullanıldığında elektrotun hidrojen oluşumuna katalitik etkisi zamanla hemen hemen sabit kalmıştır.

Ogihara vd (2014), kimyasal yer değiştirme yöntemi ile bakır üzerine hazırlanmış nikel nano yoncaların HER aktivitesil çalışılmıştır. Nano boyuttaki gözeneklilikleri geniş yüzey alanı oluşturduğundan nano yapıların HER aktiviteleri Ni levha elektrottan yüksek çıkmıştır. pH'sı 12 ye ayarlanmış ve 353 K'e ısıtılmış  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 0,05 M,  $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 0,10 M, glycine: 0,30 M, and  $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 0,50 M banyosuna daldırılmış bakır yüzeyinde nano yapılar kendiliğinden oluşmuştur.

Smiljanic vd (2014), poly Pt yüzeyi Pd ve Rh tuzlarının asidik çözeltisine değişik sürelerde muamele edilerek kimyasal olarak Pd ve Rh ile kaplanmıştır. Modifiye edilmiş yüzeyler AFM ve CV ile karakterize edilmiş ve 0,1 M NaOH çözeltisinde hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri çalışılmıştır. Pd/Pt ve Rh/Pt yüzeyleri Pt'ye göre daha iyi katalitik etki göstermektedir. Bu etki, Pt metalinin üzerine çöktürülmüş Pd ve Rh parçacıkları ile güçlü sinerjistik elektronik etki yapması ile açıklanmıştır. Bu elektronik etki adsorplanmış H ara ürünleri arasındaki bağ enerjisini düşürerek HER aşırı gerilimini azaltmaktadır.

Pd ve Rh çözeltileri içerisinde Eocp-t takibi ile Pt yüzeyinde bu metallerin kaplanma süresinin doygunluğa ulaştığı nokta belirlenmiştir (30 dakika). Elektrokimyasal ölçümler

bu suya daldırılan iki metalinde en iyi etkinlik göstermektedir. Daha kısa süreli daldırmalarda etkinlik düşüktür. Daha uzun süreli daldırmalarda ise katalitik etkide önemli bir artış olmamıştır.

Tafel ölçümleri her üç elektrotunda düşük aşırı gerilimlerde 60, 53 ve 52 mV dec<sup>-1</sup>'lik bir eğim, yüksek aşırı gerilimlerde ise yaklaşık 120 mV dec<sup>-1</sup> bir Tafel eğimi göstermektedir. Düşük aşırı gerilimlerde reaksiyon Volmer-Tafel, yüksek aşırı gerilimlerde ise Volmer-Heyrovsky mekanizması üzerinden yürümektedir. Rh-modifiye elektrotlar daha yüksek katalitik etki göstermektedir. AFM ölçümleri bu metalin daha iyi yüzeye dağıldığı, Pd'nin rastgele dağıldığı ve bu nedenle Pt ile daha iyi sinerjistik etki gösteremediği belirlenmiştir.

Pierozynski vd (2014), katalitik olarak modifiye edilmiş Ni köpük elektrotlarda 0,1 M NaOH çözeltisinde HER aktivitesi çalışılmıştır. Çalışmalar, kendiliğinden çok az miktarlarda Ni ve Pd ile Ru çöktürülmüş Ni köpük elektrotlarda yapılmıştır. Modifiye Ni elektrotlarda yük transfer direnci azalmış, Tafel polarizasyon eğimleri değişmiş ve HER aktivitesi oldukça artmıştır. Modifiye elektrotlardaki katalitik artış, Pd ve Ru'un yüksek katalitik etkileri ve artan elektrokimyasal aktif yüzeylerin artışı ile açıklanmıştır. Modifiye edilmiş Ni köpük elektrotlar ticari olarak kullanılabilen alternatif elektrotlar olarak önerilmiştir.

Xiao vd (2015), ultra ince Ni nanofilmler üzerine ultra ince Pt nanopartikülleri çöktürülmüş elektrotta hidrojen çıkış reaksiyonu incelenmiştir. Öncelikle kimyasal indirgenme yöntemi ile Ni nanofilmler hazırlanmış, üzerine kimyasal yer değiştirme yöntemi ile Pt nanopartikülleri çöktürülmüştür. Kaplamalar, TEM, XPS, XRD ile karakterize edilmiştir. XPS ölçümleri Ni'in Ni(OH)<sub>2</sub> formunda olduğunu göstermiştir. TEM ölçümleri Pt partiküllerinin Ni yüzeyinde oldukça iyi dağıldığını göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler Ni/Pt nano kompozitin HER için son derece iyi elektrotatalitik etki gösterdiğini ve asidik ortamda kararlı olduğunu göstermiştir. Destek malzemesi olarak kullanılan Ni nanofilmler, Pt nanopartiküllerin yüzeyde dağılımına katkı yapmıştır. Ni'in kendisinin de HER katalizine katkı yapmaktadır. Elde edilen mükemmel elektrokatalitik etki, pahalı Pt metalinin elektrot yapımındaki kullanımını düşüreceği, hidrojen üretiminde yeni fırsatlar doğuracağı önerilmiştir.

Pierozynski vd (2015), köpüksü yapıya sahip Ni yüzeyi kimyasal çöktürme yöntemi ile Pd ile modifiye edilmiş ve 0,1 M NaOH çözeltisinde hidrojen gazı üretimine katalitik etkisi incelenmiştir. EIS ve polarizasyon ölçümleri Ni köpüğün d ile modifiye edilmesi (0,1%) ile elektrotun katalitik etkisinin önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. Reaksiyon yük yük transfer kontrollü olarak gerçekleşmektedir. EIS ölçümleri elektrotun geniş yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. SEM ölçümleri Pd metalinin yüzeyde sıkı ve homojen dağılımlı olduğunu göstermiştir. Pd-modifiye elektrotta Tafel eğimi ve aktivasyon enerjisi azalmakta ve yük değişim akım yoğunluğu artmaktadır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde bu elektrotun ticari olarak kullanılabilirliği önerilmiştir. Paladyum yüksek hidrojen absorplama kapasitesi ve hidrojen oluşum aktivitesine sahip bir metaldir. Yük değişim akım yoğunluğu  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  olup platine oldukça yakındır. Bu nedenle çalışmada Ni köpük Pd ile modifiye edilerek yüksek katalitik etkiye sahip katot üretilmesi amaçlanmıştır.

González-Buch vd (2016), Au nano partikülleri ile modifiye edilmiş Ni amkroporoz elektrotların alkali ortamda hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri Tafel ve ESI teknikleri ile incelenmiştir. Yüzey alanının artırılması ile elektrotun etkinliği artmaktadır. Yüzeyin Au-NPS ile modifiye edilmesi katalitik etkiyi daha da arttırmıştır. Makrogözenekli Ni kaplamalar Woods banyosunda yüksek akım uygulanarak galvanostatik olarak paslanmaz çelik yüzeyine hazırlanmıştır. Au-NPs sodyum sitrat ile kimyasal indirgenme yöntemi ile hazırlanmış ve makroporoz substratın Au-NPs kolloid çözeltisi ile muamele edilerek yüzeye çöktürülmüştür. Deneyler %30 KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Zview 3,0 programı ile simülasyonlar yapılmıştır. SEM ölçümleri Au-NPS lerin yüzeye homojen dağıldıklarını göstermiştir. NPS lerin yüzeye kimyasal olarak kaplanması yüzey morfolojisini değiştirmemektedir. Uzun süreli daldırma işlemleri de uygulanmış. Au yüzey bileşimi EDX ile %0,88 olarak belirlenmiştir. Ancak asidik ortamda korozyon dolayısı ile daha fazla Au 'nun substrat yüzeyeni çöktürülmesi gerçekleştirilememiştir. Polarizasyon eğrileri tipik Tafel davranışı göstermiştir. Bu davranış hidrojen oluşumunun kinetik kontrollü olduğunu göstermiştir. Katodik Tafel sabitleri  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ 'e yük transfer katsayıları da 0,5 değerine olup reaksiyonun Volmer-Heyrovsky mekanizması üzerinden gerçekleştiğini göstermiştir. Au-NPs modifiye edilmiş elektrotlarda en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu ve en düşük aşırı gerilim olduğu belirlenmiştir. EIS ölçümlerinden pürüzlük faktörü ve bu faktörler

kullanılarak gerçek yüzey alanı belirlenmiştir. Akım yoğunlukları modifiye elektrotun yüksek katalitik etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Solmaz vd (2016), yüzey alanı arttırılmış NiZn-Raney elektrotlar üzerine değişik miktarlarda Pd çöktürerek KOH çözeltisinde hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri incelenmiştir. Bu amaçla, daha kararlı ve yüksek katalitik etkiye sahip elektro elde etmek için öncelikle Cu yüzeyine ince bir Ni filmi (yaklaşık 10 µm) elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Bu filmin üzerine kalınlığa bağlı olarak Zn miktarı değişecek şekilde ikili NiZn kaplamalar yine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Hazırlanan Cu/Ni/NiZn elektrot öncelikle gaz çıkışı azalınca kadar 1 M KOH çözeltisine, daha sonra 1 gün boyunca %30'luk NaOH çözeltisinde bekletilerek yüzeydeki Zn çözülmüştür. Bu şekilde elektrotun yüzey alanı arttırılmıştır. Yüzey alanı arttırılan elektrot değişik sürelerde özel olarak hazırlanmış Pd çözeltisi ile muamele edilerek farklı miktarlarda Pd kimyasal olarak yüzeye çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotun alkali ortamdaki hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri değişik elektrokimyasal teknikler ile incelenmiştir. Elektrotlar SEM, EDX ve XRD ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, alkali çözelti ile muamele edilmiş Cu/Ni/NiZn elektrotunun yüzey alanının oldukça arttığını ve Pd metalinin bütün miktarlarda yüzeyde hemen hemen homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Elektrotun hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkisi çöktürülen Pd miktarı ile değişmektedir. Pd-modifiye elektrotun elektroliz sistemindeki uzun süreli testleri elektrotun oldukça kararlı olduğunu göstermiştir. Cu/Ni/NiZn-Pd elektrotunun yüksek katalitik etkisi, elektrotun geniş yüzey alanı, metallerin sinerjistik etkisi ve Pd metalinin yüksek katalitik etkisi ile açıklanmıştır. Pd metali H atomunu oldukça iyi adsorplamaktadır. H-H oluşumundan sonra molekülün yüzeyden ayrılmasını ise Ni metali kolaylaştırmaktadır. Dolayısı ile bu iki metalin bir arada çöktürülmesi katalitik etkiyi arttırmaktadır.

Pierozynski vd (2016), Pt-modifiye edilmiş Ni köpük elektrotta hidrojen gazı çıkışı çalışılmıştır. HER deneyleri 0,1 M NaOH çözeltisinde EIS ve polarizasyon ölçümleri ile yapılmıştır. Pt metali Ni üzerine kimyasal yer değiştirme yöntemi ile elde edilmiştir. Daha önce Ru/Pd modifiye edilmiş Ni köpük elektrotlar ile kıyaslandığında Pt-modifiye edilmiş elektrotta hidrojen oluşum hızı son derece artmıştır.

Jinlong vd (2016), nikel, nikel-molibden alaşımı, nikel-grafit ve nikel-indirgenmiş grafen oksit kompozit kaplamalar elektrokimyasal oktrme yöntemi nikel sülfat banyosunda ile elde edilmiştir. Nanokristal yapıdaki molibden, grafit ve indirgenmiş grafen oksit nikel kaplamaların 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ozeltisinde hidrojen çıkış reaksiyonunu hızlandırmıştır. Nikel-indirgenmiş grafen oksit kompozit kaplaması bu ozeltide oda koşullarında en yüksek elektrokatalitik etkiyi göstermiştir. Nikel ve RGO arasındaki sinerjistik etki hidrojen oluşumuna katkı yapmaktadır. Bununla birlikte RGO taneleri ve geniş spesifik yüzey alanı HER unu hızlandırmıştır. Nikel nispeten sıkı, donuk ve geniş poroziteye sahiptir. Mo ilavesi ile karnabahar yapı oluşmuş ve değişik boyutlarda nanoyapıda partiküller oluşmuştur.

Chen vd (2017), büyük ölçekli ucuz olmayan su elektroliz sistemlerinin kullanılabilmesi için etkin anot ve katot geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada yeni bir NiPd karbon nanofiber (CNF) elektrospining ve karbonlaştırma yöntemi ile sentezlenmiştir. Ni-Pd alaşım nanopartiküllerin boyut ve homojenliği metallerin molar oranları ile kolaylıkla kontrol edilebilir. PdNi/CNF oranının 1:2 olduğu koşullarda 55 mV (10 mA/cm<sup>2</sup> akımda) gibi düşük bir HER aşırı gerilimi ile oldukça yüksek bir etkinlik elde edilmiştir. PdNi/CNF'nin yüksek HER ve OER etkinliği Pd ve Ni arasındaki sinerjistik etki ile açıklanmıştır. Bu alışma, HER ve OER için çok az miktarda değerli metaller ile 3d geçiş metalleri ile yüksek etkiye sahip elektrotların hazırlanması için basit bir yöntem oluşturmuştur.

Darband vd (2017), tek basamaklı elektrokimyasal oktrme yöntemi ile nikel nanokonlar (NNC) hazırlanmıştır. NNC'ler hidrojen oluşum elektrotları olarak kullanılmış ve etkinlikleri saf nikel ile kıyaslanmıştır. NNC'ler önce düşük akım yoğunluğunda mikro NC, sonra yüksek akım yoğunluğunda NNC oluşturulacak şekilde iki akım yoğunluğu uygulanarak bakır üzerine hazırlanmıştır. Elektrotların HER için elektrokatalitik etkileri 1 M KOH içerisinde LSV, Tafel, EIS, CV ve CA teknikleri ile belirlenmiştir. Nanokon oluşumu ile aktif yüzey alanı artmış ve byylece elektrotun hidrojen aktivitesi artmıştır. Bu elektrotlarda hidrojen ayrışma gerilimi düşmüştür. Elektrokimyasal lmler NNC elektrotlarda hidrojen gazı çıkışına karşılık gelen akım yoğunluğunun Watts banyosunda hazırlanan saf nikel filme göre beş kat arttığını göstermiştir. Elektrokatalitik aktivitenin artması, nanokon elektrotlarda gerçek yüzey

alanının artması ve yüzeyde biriken hidrojen kabarcıkların daha kolay yüzeyden uzaklaşması ile açıklanmıştır.

Mahale vd (2017), hidrojen gazı oluşumu için değerli metaller yerine düşük aşırı gerilim ve Tafel eğimli yeni elektrotların kullanılması hala önemli problemlerden bir tanesidir. Bu çalışmada, alkali ortamda hidrojen gazı oluşum reaksiyonunu hızlandırmak amacı ile, yeryüzünde bol miktarda bulunan geçiş metali (Ni), elektroforez çöktürme yöntemi ile grafen üzerinde homojen bir şekilde çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrot XRD, FTIR, XPS, SEM ve TEM ile karakterize edilmiştir. Elektrot, düşük bir Tafel eğimi, aşırı gerilim ve yüksek kararlılık göstererek hidrojen gazı oluşumunu hızlandırmıştır. Nano yapıdaki Ni in grafen oksit üzerine çöktürülmesi ile aşırı gerilim ve Tafel eğimi düşmüş, HER aktivitesi ve kararlılığı artmıştır. Grafen oksit gerçek yüzey alanını arttırmıştır. Yüze Ni çöktürülmesi elektron yoğunluğunu arttırarak sinerjistik etki göstermekte ve elektrotun katalitik etkisini arttırmaktadır.

Rauscher vd (2017), HER aktivitesini arttırmak için femto saniye lazer puls yöntemi ile Ni'in yüzey alanı arttırılmıştır. Bu amaçla farklı proses parametreleri (akıcılık, spot size ve tarama çizgisi üst üste binme) çalışılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler endüstriyel uygulama koşulları olan %29,9 (wt) KOH çözeltisinde 333 K'de yapılmış ve gerçek yüzey alanı ile HER aktivitesi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar yüzeyin oldukça gözenekli olduğunu ve yüzey pürüzlük faktörünün 6 ile 73 arasında değiştiğini göstermiştir. Yüzey alanının arttırılması ile pürüzsüz Ni ile kıyaslandığında aşırı gerilim düşmüş ve HER aktivitesi artmıştır. Bu yöntem ile metalin özgün katalitik aktivitesine etki etmeden sadece yüzey alanı ile hidrojen çıkış hızının arttırılabileceği gösterilmiştir. Femto saniye lazer plus yöntemi ile de elektrotun yüzey alanı arttırılarak HER aktivitesi hızlandırılabilirdiğinden bu yöntem Raney Ni yöntemine alternatif olarak önerilmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

**Kimyasallar:** NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, polidimetilsiloksan (PDMS)

**Elektrolit:** Kaplama banyolarının bileşimi aşağıda verilmiştir. Elektrotların hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri 6 M KOH çözeltisinde çalışılmıştır.

**Çalışma Elektrotu:** Ni levha ve Ni-NiND elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. NDs elektrotların hazırlanması sonraki bölümlerde detaylı olarak açıklanmıştır.

**Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl):** Elektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak kullanılmıştır. **Karşı Elektrot (Platin):** Elektrokimyasal ölçümlerde toplam 2 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip levha şeklindeki Pt karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Bir ucu Cu çubuğa bağlandıktan sonra sadece Pt levha kısmı dışarıda kalacak şekilde cam boru içinde poliestere ile kaplanarak hazırlanmıştır.

**Sülfat lateks nanoparçacıklar:** PDMS üzerinde istenilen boyutta nanoçukurlar oluşturmak için kullanılmıştır.

**PDMS:** Metal nanokubbelerin hazırlanması için kalıp olarak kullanılmıştır.

**Nikel Kaplama Banyosu:** Kimyasal bileşimi %30 NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, %1,0 NiCl<sub>2</sub>, %1,25 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, (pH=5,6-6,2) olan Ni kaplama banyosu PDMS üzerinde hazırlanmış nanoçukurlara Ni metali çöktürmek ve Ni filmi oluşturularak mekanik dayanımını arttırmak için kullanılmıştır.

**Etanol (teknik):** Elektrotlar ve kullanılan malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

**HNO<sub>3</sub>:** Karşı elektrot olarak kullanılan platin ve nikel elektrotu temizlemek amacı hacimsel olarak 1:1(v/v) oranında (HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O) seyreltilmiş asit çözeltisi kullanılmıştır.

**Destile Su:** Elektrotların ve kullanılan malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

**Ultra Saf Su:** Referans elektrotunun iç çözeltisinin (3 M KCl) hazırlanmasında kullanılmıştır.

**Azot Tüpü ve Gazı (N<sub>2</sub>):** Elektrotların oksitlememesi için kurutulmasında kullanılmıştır.

**Su banyosu (Nüve NB-20 ):** Çözeltilerin sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılmıştır.

**Ultrasonik Banyo (Elma S60H Elmasonic):** Ni banyosu hazırlamak için tuzların daha iyi ve hızlı çözünmesi, elektrotların yüzeyindeki kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

**İletim derleme düzeneği (PI):** Latex parçacıkların cam yüzeyinde homojen dizilmesinde kullanılmıştır.

**Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D ve CHI 6096E):** Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

**Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL 6510):** Latex parçacıklar, PDMS üzerinde oluşturulan nanoçukurlar ve bu çukurlarda oluşturulan Ni nanokubbelerin yüzey analizlerinde kullanılmıştır.

**Atomik Kuvvet Mikroskopu (Nanoteknoloji Park System XE-100):** Latex parçacıklar, PDMS üzerinde oluşturulan nanoçukurlar ve bu çukurlarda oluşturulan Ni nanokubbelerin yüzey analizlerinde kullanılmıştır.

**Doğru Akım Kaynağı:** İki elektrot tekniği ile metal kaplama işleminde kullanılmıştır.

**Avometre:** Kaplama sırasında sistemden geçen akımın daha hassas okunması için Doğru Akım Kaynağı ile birlikte kullanılmıştır.

**Manyetik Karıştırıcı:** Çözeltileri karıştırmak ve kaplama esnasında biriken gaz kabarcıklarını uzaklaştırmak için kullanılmıştır.

**Kronometre:** Ölçümler esnasında sürenin takip edilmesinde kullanılmıştır.

**Terazi (Denver Instrument S1-234):** Kimyasalların hassas bir şekilde tartılması için kullanılmıştır.

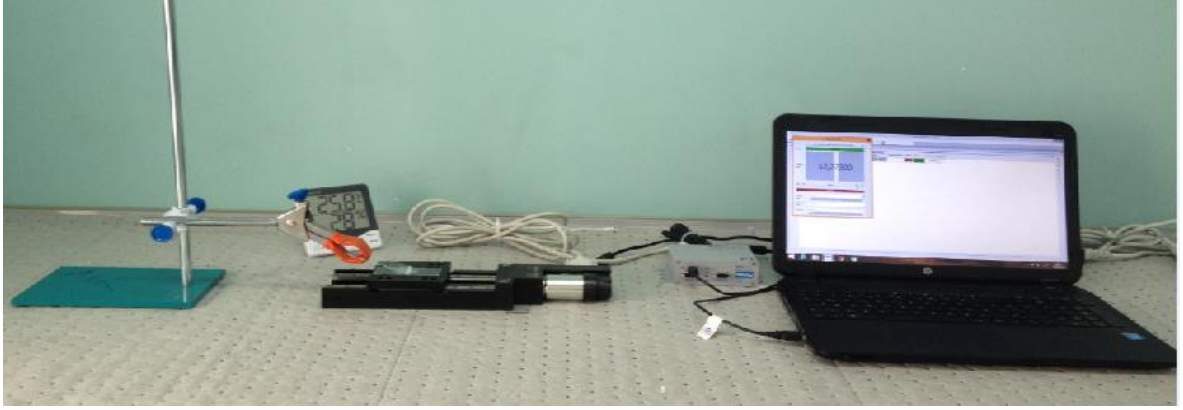
## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

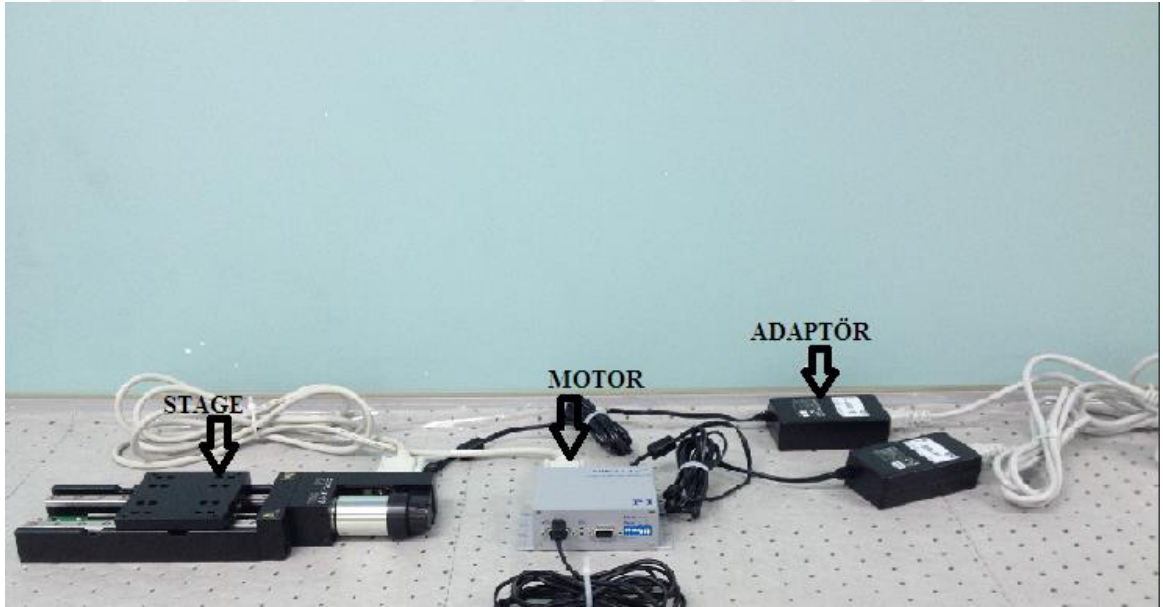
Çalışmada Kahraman vd (2017) kullandığı yöntem aşağıdaki basamaklar ile uygulanmıştır.

i) *Lateks parçacıkların cam slayt üzerine dizilimi:* 1000 nm boyutundaki lateks parçacıklarının cam lam üzerinde iletim derleme yöntemi ile homojen, sıkı ve düzenli bir şekilde düzenlenmiştir. Bu amaçla Şekil 3.1'de verilen bilgisayar kontrollü iletim derleme (convective-assembly) düzeneği kullanılmıştır.





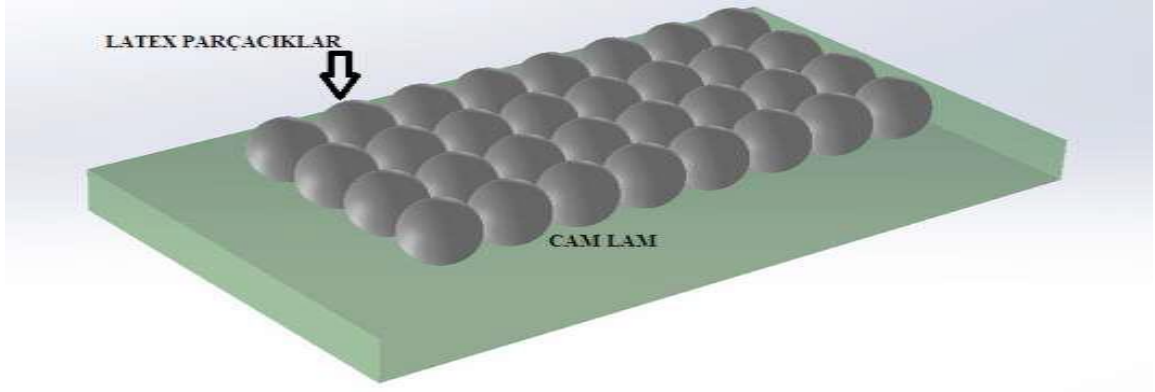
Şekil 3.1. Deney düzeneğine cam slaytların konulması ve cam slaytlar arası açının ayarlanması (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017)



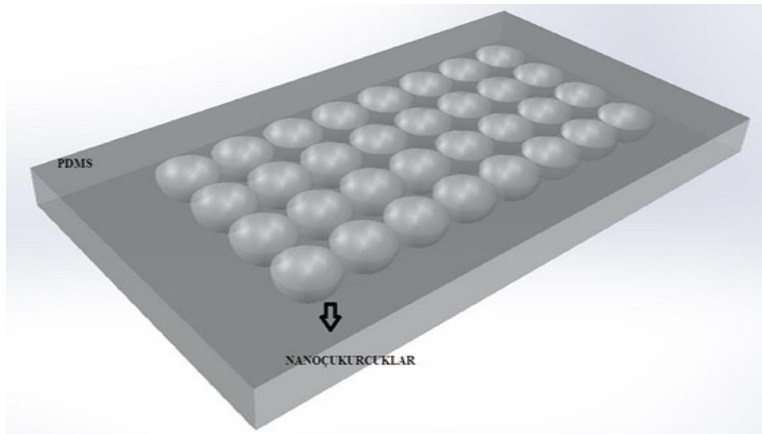
Şekil 3.1. İletim derleme düzeneği ekipmanları (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017)

Sıcaklık, nem, cam slaytın hidrofilikliğı ve temizliğı parçacık dağılım kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle bu iki parametre sıcaklık ve nem ölçer ile aynı labortuvar koşullarında kontrol edilmiştir. Ortamın gereğinden fazla sıcak olması latex parçacıkların erken kurumasına sebep olurken, ortamın gereğinden fazla nemli olması latex parçacıkların geç kurumasına sebep olur (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017). Cam slaytlar kromik asit ve saf su ile yıkanarak iyice temizlenmiştir. Lateks parçacıklarının diziliminde parçacık hacmi, derişimi ve stage hızı sırası ile 40  $\mu$ L, 0.8 % and 1  $\mu$ m/s olarak tutulmuştur. Hazırlanan lateks çözeltisi mikropiper yardım ile cam slayt üzerine

dikkatli bir şekilde dökülmüştür. Parçacık dağılımı bilgisayar kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için düzeneğin üstüne cam slayt yapıştırılmış ve bir spor yardımıyla  $23^\circ$ 'lik açıyla diğer bir cam slayt tutturulmuştur. İletim derleme düzeneğinin ekipmanları Şekil 3.2'de verilmiştir. Düzenek motor tarafından belirli bir hızda (yukarıda verilen) kontrol edilerek parçacıkların yüzeyde dizilimi gerçekleştirilmiştir. Lateks dökülmüş cam slaytın tutturulduğu hareketli düzenek belirli bir hızda gider iken spora tutturulmuş hareketsiz cam slayt yardımıyla en arkada kalan kısımdan zamanla kuruyarak lateks parçacıklar yüzeye paketlenmektedir. Paketleme ile ilgili detaylar literatürde verilmiştir (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017).



Şekil 3.3. İletim derleme yöntemiyle latex parçacıklarının cam lam yüzeye biriktirilmesi (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017)



Şekil 3.4. PDMS kalıp üzerinde oluşturulmuş nanoçukurlar (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017)

ii) *PDMS kalıp üzerinde nanoçukurcukların oluşturulması*: Cam slayt üzerine dizilmiş lateks parçacıklar üzerine %10 oranında başlatıcı konularak homojen olacak

şekilde karıştırılmış PDMS dökülmüş ve 70°C’de 1 saat polimerleştirilmiştir. Daha sonra PDMS kalıp cam yüzeyden dikkatli bir şekilde sökülüş ve kalan kirlilikler kloroform ile yıkanarak homojen dağılımlı ve eşit boyutlarda nanoçukurlar oluşturulmuştur (Şekil 3.4).

iii) *PVD ile Nanoçukurların Ni ile doldurulması*: Saf Ni target kullanılarak yaklaşık 100 nm kalınlığında olacak şekilde PVD tekniği ile çukurlar Ni metali ile doldurulmuştur.

iv) *Nanokubbelerin Ni filmi ile kalınlaştırılarak mekanik Ni-ND elektrotların hazırlanması*: pratik uygulamalarda elektrotların mekanik olarak ta yeterli dayanıklılığa sahip olması gerekmektedir. Ancak, PVD tekniği ile Ni filmin yeteri kadar kalınlaştırılması hem ekonomik değil hem de mümkün değildir. Bu nedenle PVD ile ince bir Ni filmi kaplanmış PDMS kalıplar bileşimi Metod kısmında verilen Ni kaplama banyosunda elektrokimyasal olarak yeterli kalınlıkta oluncaya kadar yaklaşık (4 µm) Nikel ile kalınlaştırılmıştır. Bu amaçla elektroliz sisteminde PDMS katot ve Ni levha anot olarak kullanılmıştır. Katot yüzeyinde aşırı gaz çıkışını engellemek ve metal filmin PDMS üzerinden sökülmesini önlemek için başlangıçta 5 mA akım 1800 sn uygulanmış film biraz daha sağlamlaştırıldıktan sonra akım sabit 25 mA’ye artırılarak 2 saat daha uygulanmıştır. Böylece PVD ile ince kaplanan nikel nanokubbeler (Ni-NDs) elektrokimyasal olarak kalınlaştırılarak levha haline getirilmiştir. Bu şekilde ayrıca metal film PDMS üzerinden daha kolay bir şekilde sökülebilmştir. Sökülen metal filmin arka tarafında (nanoçukurlarda) oluşan kubbeler bol su ve arkasından etanol ile yıkanarak temizlenmiş ve azot gazı ile kurutulmuştur. Nanokubbelerden oluşan levha kullanılıncaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir. Levha şeklinde hazırlanmış metal kubbelerin olduğu bölgelerden makas ile 2mmx10mm boyutunda kesilmiş ve bir ucu pens ile tutturulmuştur. 2mmx2mm dışındaki bölge silikon ile kapatılarak çalışma elektrotu hazırlanmıştır.

### 3.2.2. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu

Cam slayt üzerine biriktirilmiş 3D latex parçacıklar, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve üç boyutlu Ni-NDs yapıların yüzeyleri SEM ve AFM ile incelenmiştir. Elektrotlar ayrıca elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniği ile de karakterize edilmiştir. Bu amaçla Ni-NDs ve karşılaştırma amacı ile Ni levha elektrotun 6 M KOH

çözeltisinde 298 K'de oksijen ve hidrojen gaz oluşum potansiyelleri aralığında 100 mV/s tarama hızı ile dönüşümlü voltamogramları elde edilerek kıyaslanmıştır.

### 3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrotların hidrojen gazı oluşumuna elektrokatalitik etkileri Üç elektrot tekniğinden yararlanılarak polarizasyon ve EIS teknikleri ile 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de incelenmiştir. Bu amaçla Ag/AgCl (3 M KCl) ve Pt referans ve karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Ölçümlerden önce elektrot yüzeyinde oluşmuş olası oksitlerin indirgenmesi veya parçalanması, kirliliklerin uzaklaştırılması ve tekrarlanabilir bir yüzey elde etmek amacı ile NDs ve Ni levha elektrotlar multi-current potansiyel tekniği (CP) ile elektrokimyasal olarak sabit akım uygulanarak temizlenmiştir.

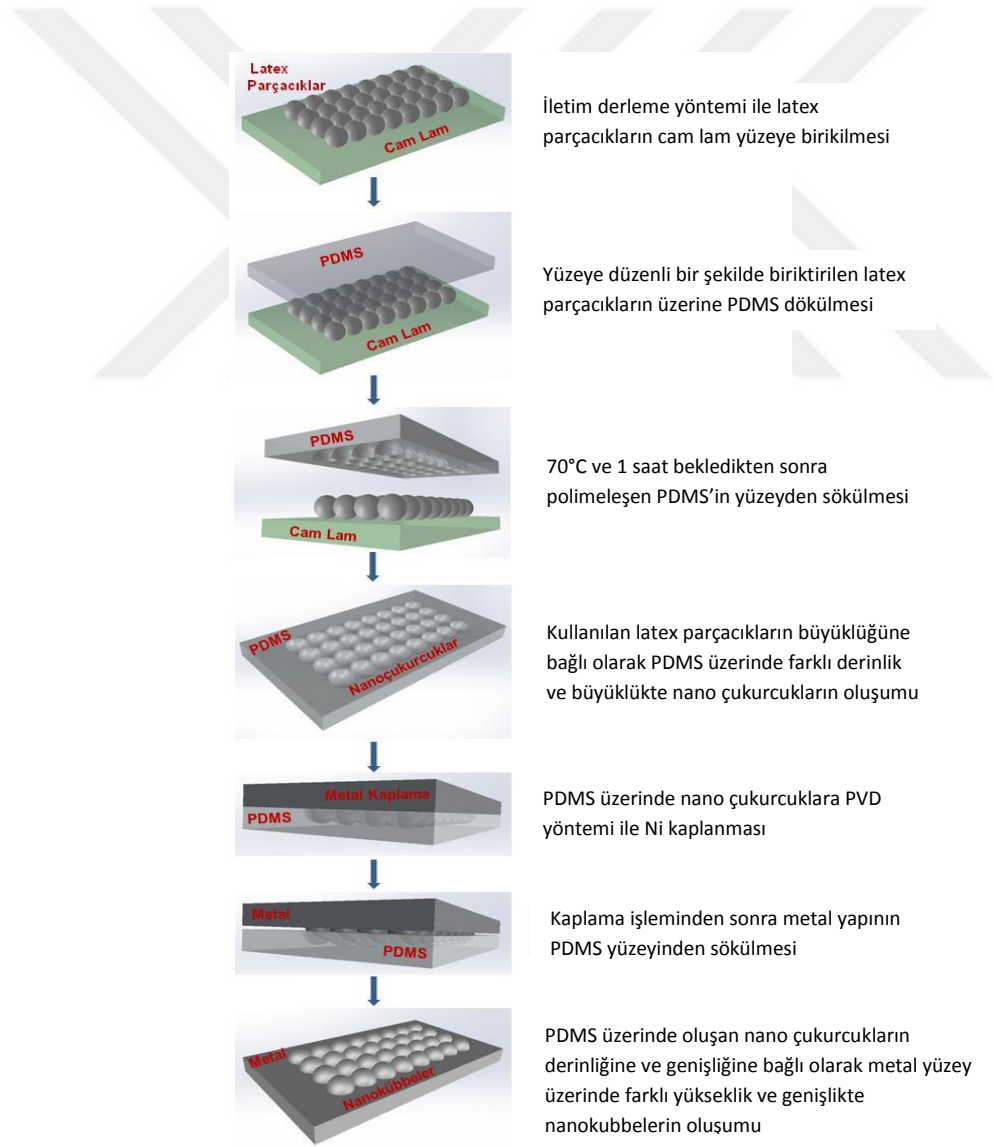
Polarizasyon ölçümleri -1.80 V ile açık devre potansiyelleri aralığında 0.005 V/s tarama hızı ile elde edilmiştir. Elde edilen polarizasyon eğrilerinden hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen değişik aşırı gerilimlerde (-100, -200, -300 mV) EIS ölçümleri yapılmıştır. EIS ölçümleri 100 kHz ile 0.01-0.1 Hz (uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmekte) frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak elde edilmiştir. Referans olarak aynı ölçümler 2.52 cm<sup>2</sup> toplam yüzey alanına sahip Ni levha elektrotta da tekrarlanmıştır.

NDs elektrotun zamanla elektrokatalitik etkisinin zamanla kararlılığını belirlemek amacı ile sisteme -200 mV sabit potansiyel 86400 uygulanmış ve sonrasında Nyquist eğrileri elde edilerek başlangıç ve elektroliz sonrasındaki hidrojen oluşum reaksiyonuna karşılık gelen dirençler kıyaslanmıştır.

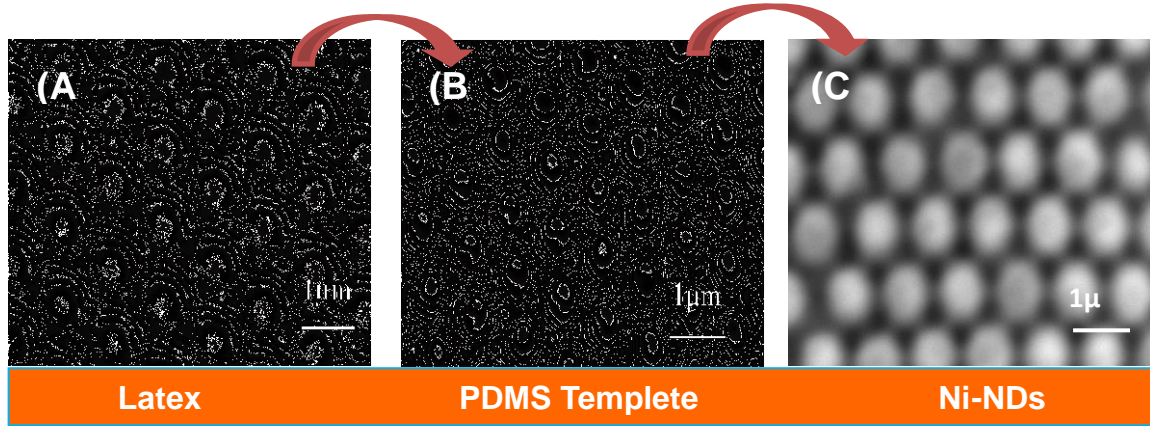
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

3D NiNDs elektrotların hazırlanma basamakları aşağıda özetlenmiş olup Bölüm 3'te detaylı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.1. 3D NiNDs hazırlanma basamakları (Kahraman vd 2017)



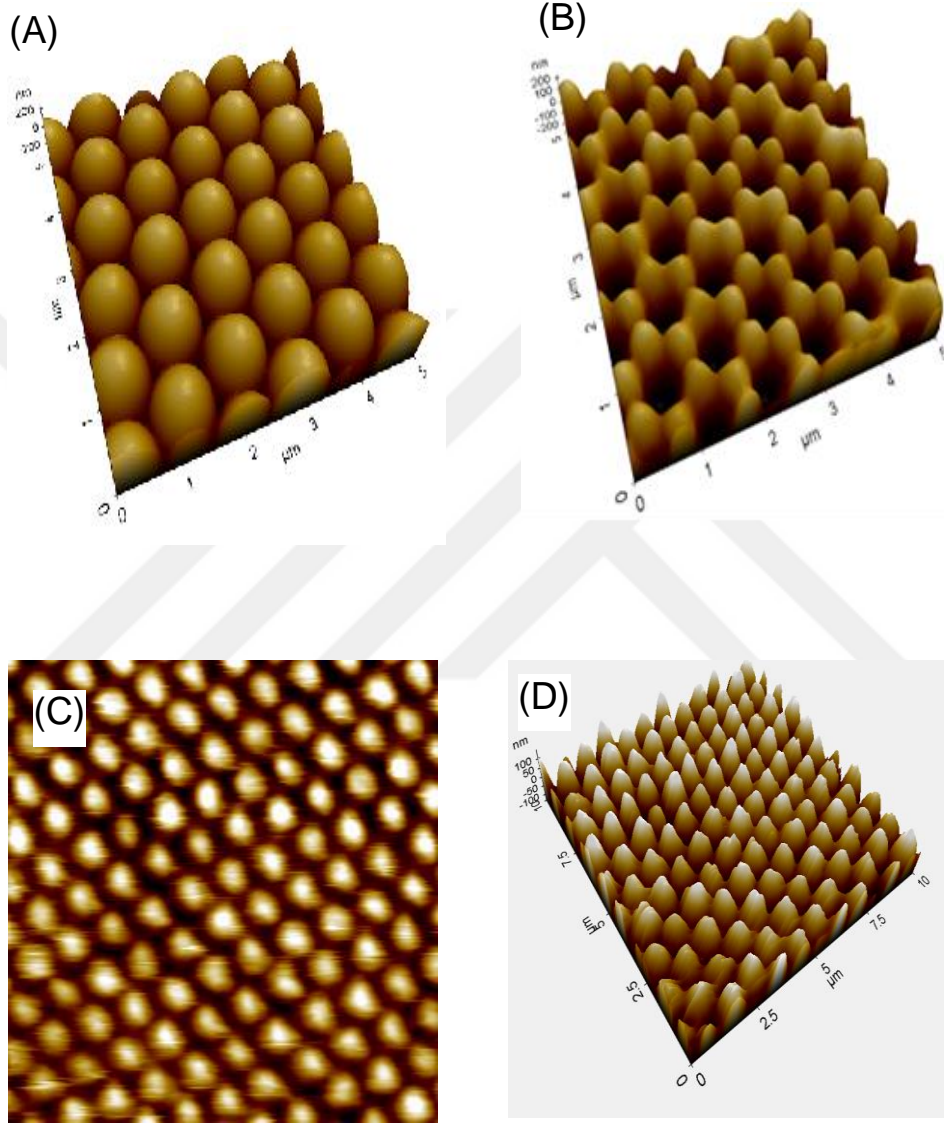
Şekil 4.2. Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex partiküller (A), PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar (B) (Yüksel vd, 2017; Kahraman vd, 2017) ve 3D NiDs yapıların (C) SEM görüntüleri

Şekil 4.2’de cam slayt üzerinde PI tekniği ile biriktirilmiş latex nanopartiküller, PDMS kalıp üzerinde oluşturulmuş nanoçukurlar ve 3D Ni-NDs nanoyapıların SEM görüntüleri verilmektedir. Elde edilen görüntülerden de açık bir şekilde görülebileceği gibi 1000 nm çapındaki latex partiküller cam slayt üzerinde son derece düzenli, tek tabaka şeklinde ve sıkı bir şekilde biriktirilmiştir (Şekil 4.2 A) (Yüksel vd, 2017; Kahraman vd, 2017). Tek tabakalı olarak biriktirilmiş latex partiküller üzerine daha sonra PDMS dökülmüş ve 1 saat boyunca 70°C’de etüvde bekletirerek elastik bir polime oluşturulmuştur. PDMS polimer yüzeyden dikkatli bir şekilde çözülmüş ve yüzeyindeki latex partiküller karbon tetraklorür içerisinde iyice yıkanmıştır. Latex partiküllerinin çözüldüğü yerlerde neredeyse tamamen homojen dağılımlı ve son derece düzenli nano çukurlar oluşmuştur (Şekil 4.2 B). Bu yöntem ile PDMS yüzeyde oluşturulan nanoçukurların çapları birbirine eşittir. Dolayısı ile bu yapı homojen dağılımlı nano metal yapıların hazırlanması için iyi bir kalıp malzemesi olarak kullanılabilir. PDMS yüzeyinde hazırlanan nanoçukurcuklar PVD yöntemi ile Ni metali ile doldurulmuştur. PDMS nanoçukur PVD yöntemiyle Ni ile doldurulduktan sonra Ni filmin üzeri daha sonra elektrokimyasal olarak Ni ile daha da kalınlaştırılarak mekanik dayanımı arttırılmıştır. PDMS kalıp metal filminden dikkatli bir şekilde sökülerek metal yüzey iyice yıkanmış ve yüzeye son derece iyi tutunmuş, eşit yükseklik ve çapta 3D Ni-NDs yapılar oluşturulmuştur (Şekil 4.2 C).

Şekil 4.2’den de görülebileceği gibi, NDs yapılar yüzeyde oluşturulmuş metal nanokubbeler yüzeyde oldukça homojen dağılmış ve nanokubbe dışında herhangi bir birikinti veya bozulmuş yapı görülmemektedir. Nanokubbeler arasındaki boşluklar çok



dar olmadığından elektrokimyasal hidrojen gazı oluşumu esnasında gaz kabarcıkları yüzeyden kolaylıkla uzaklaşabilecek ve yüzeyde birikerek ilave direnç oluşmayacaktır. Dolayısı ile oluşturulan 3D Ni-NDs yapılar elektrokataliz işlemleri için oldukça uygun bir yapıda olduğu söylenebilir.

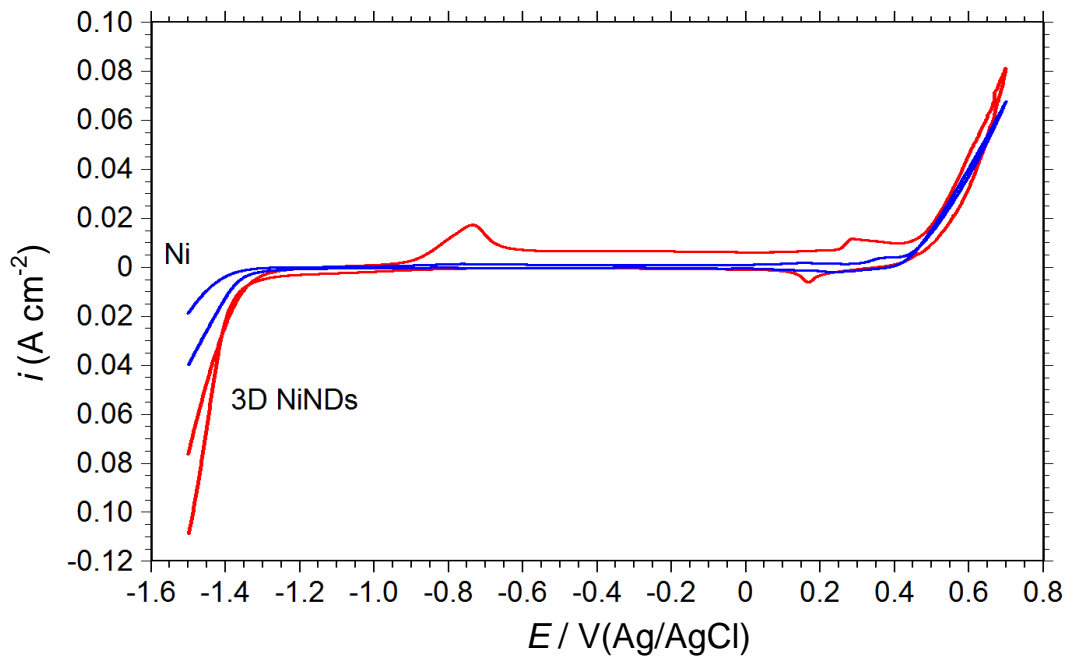


Şekil 4.3. Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex partiküller (A), PDMS üzerinde oluşturulmuş nanoçukurlar (B) (Yüksel vd, 2017; Kahraman vd, 2017), 2D (C) ve 3D (D) boyutlu Ni-NDs yapıların AFM görüntüleri

Cam slayt üzerine PI ile biriktirilmiş latex nanopartiküller, PDMS üzerinde oluşturulmuş nanoçukurlar, 2D ve 3D boyutlu Ni-NDs nanoyapıların AFM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmektedir. Elde edilen görüntüler SEM verileri ile son derece uyumludur. Latex partiküllerinin yüzeyde oldukça iyi bir şekilde biriktirildiği, son derece sıkı ve oldukça

homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Latex partiküller üzerine PDMS dökülerek polimerleştirilmesi ve sonrasında sökülerek yıkanması sonucu PDMS kalıp yüzeyinde homojen dağılımlı ve eşit çap ve derinliklerde nanoçukurlar oluşturduğu görülmektedir. Oluşturulan nanoçukurların PVD yöntemiyle Ni ile doldurulması ile son derece homojen dağılımlı, eşit çap ve yükseklikte 3D Ni-NDs yapılar elde edilmiştir.

6 M KOH çözeltisinde 298 K'de Ni ve nanoyapılı Ni-NDs elektrotların dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi saf Ni ile kıyaslandığında anodik ve katodik potansiyelerde nano yapılı elektrolarda akım yoğunlukları oldukça artmıştır. Hidrojen gazı oluşumu daha düşük potansiyelerde başlamakta ve sabit bir potansiyelde akım yoğunlukları kıyaslandığında 3D Ni-NDs elektrotta daha yüksektir.



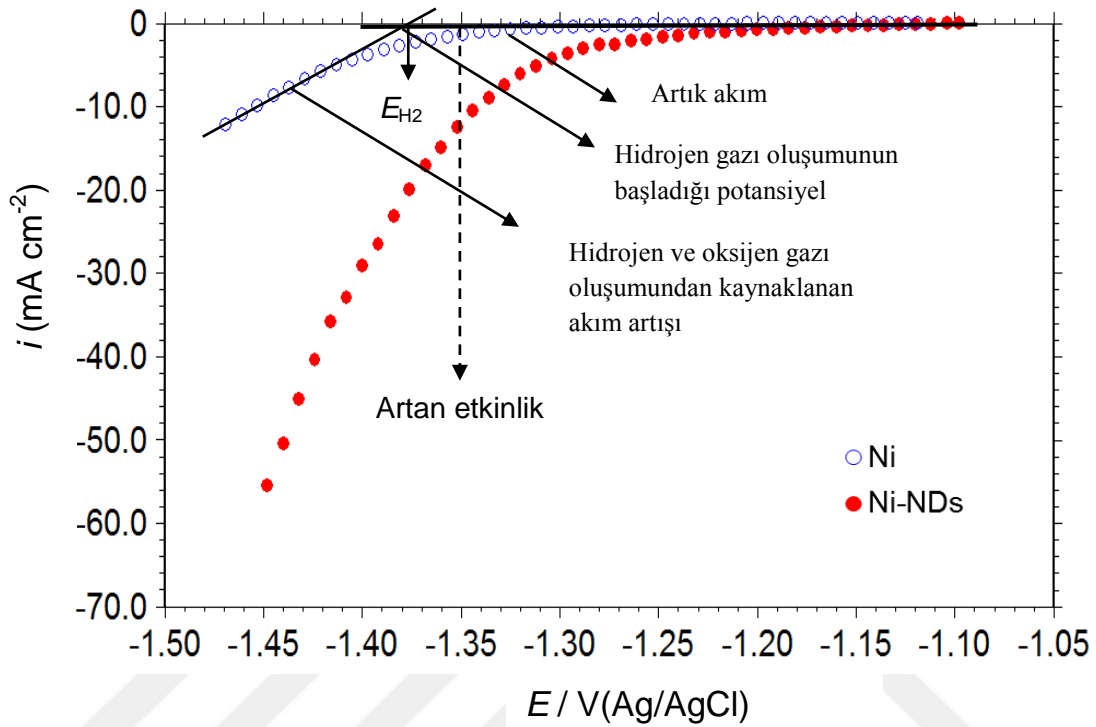
Şekil 4.4. Saf Ni ve 3D Ni-NDs elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları

#### 4.2. 3D Ni-NDs Yapıların Hidrojen Gazı Üretimine Elektrokatalitik Etkileri

Hazırlanan 3D NiND yapıların hidrojen gazı oluşumuna elektrokatalitik etkileri 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de polarizasyon ve EIS yöntemleri ile incelenmiştir.



Şekil 4.5'te 3D Ni-NDs nanoyapıların akım-potansiyel eğrileri gösterilmiştir. Karşılaştırmak için aynı eğri saf ve parlatılmış Ni elektrot için de elde edilmiş ve aynı şekilde verilmiştir.

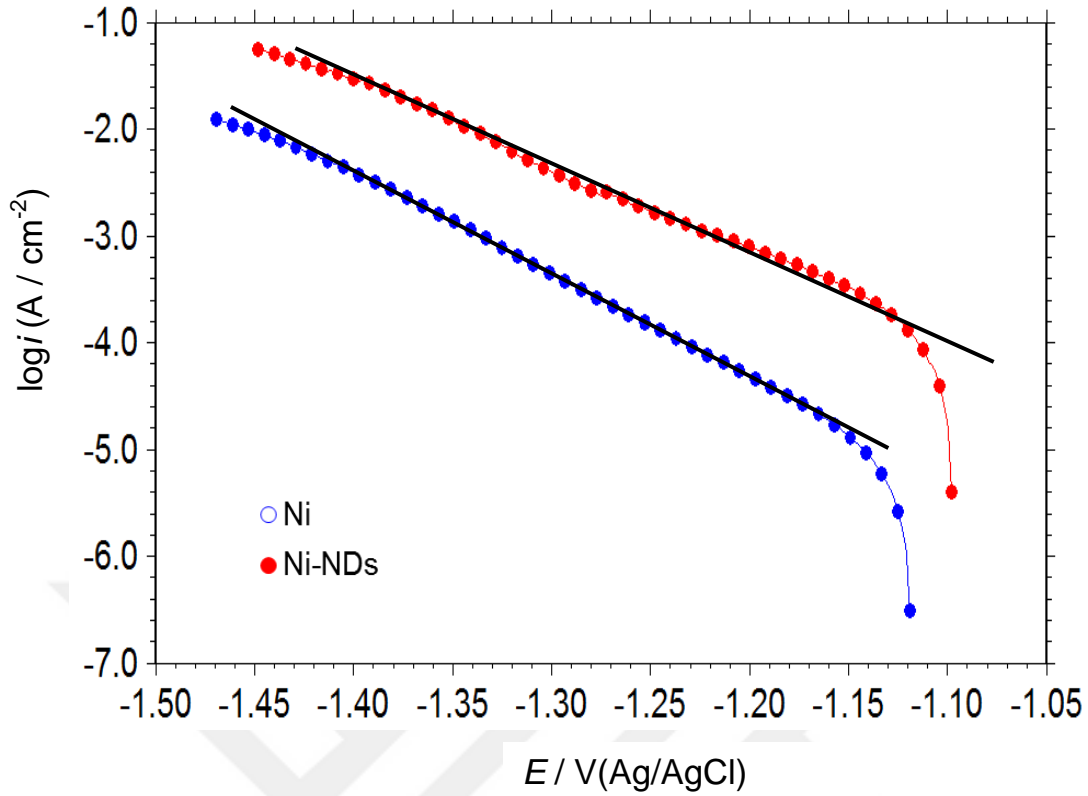


Şekil 4.5. 3D NiNDs elektrotun 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.5'te verilen akım-potansiyel eğrileri incelendiğinde açık devre potansiyelinden itibaren daha katodik potansiyellere doğru gidildiğinde yaklaşık  $-1.30$  V'a kadar akım yoğunluğu hemen hemen sabit olup sifıra yakındır. Bu potansiyelden  $-1.450$  V'a kadar potansiyelin artırılması ile akım yoğunluğunda hafif bir artış gözlenmiştir. Bu düşük akım her hangi bir reaksiyona karşılık gelmeyip genellikle atık akım olarak adlandırılmaktadır. Bu akım çözelti içerisindeki iyonik türlerin elektrot yüzeyine difüzyonundan kaynaklanmaktadır.  $-1.450$  V'tan itibaren potansiyel daha da artırıldığında akım yoğunluğunda ani bir artış gözlenmektedir. Bu ani ve hızlı akım artışı katotta hidrojen ve anotta oksijen gazı çıkışının başlamasından kaynaklanmaktadır. Okunan toplam akım bu iki reaksiyonun hızı ile orantılıdır. Düşük ve yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde oluşan doğrusal kısımların ekstrapolasyonlarının çakıştığı potansiyel, hidrojen oluşum potansiyeli veya suyun ayrışma potansiyeli ( $E_{H_2}$ ) olarak adlandırılmaktadır. Benzer davranış 3D Ni-NDs elektrotta da gözlenmiştir. Ancak

nanoyapılı Ni elektrotta hidrojen gazı oluşumu daha düşük potansiyelerde başlamaktadır. Hidrojen gazı oluşum hızı ile orantılı herhangi bir potansiyeldeki akım yoğunlukları kıyaslandığında nanokubbe elektrotta akım yoğunluğunun çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Saf Ni levha elektrot ile kıyaslandığında Ni-NDs elektrotta hidrojen oluşum potansiyeli 85 mV azalarak -1,360 V'a düşmüştür. Bu düşüş, hidrojen gazı oluşum kinetiğinin arttığını ve bu elektrotta daha düşük elektrik enerjisi ile (Ni levha elektrot ile kıyaslandığında) aynı miktar gazın üretilebileceğini göstermektedir. 100 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu elde etmek için gerekli aşırı gerilim yine bu elektrotta son derece azalmış ve -100 mV aşırı gerilimdeki akım yoğunluğu %90,2 artmıştır. Akım yoğunluğundaki artış ve aşırı gerilimdeki azalma ND elektrotta HER reaksiyonunun son derece hızlandığını göstermektedir. Aktif gerçek yüzey alanı ile doğru orantılı yük değişim akım yoğunluğu Ni-NDs elektrotta %90,1 artmıştır (0,0094 mA cm<sup>-2</sup>'den 0,0405 mA cm<sup>-2</sup>'ye yükselmiştir). Bu sonuç da nanoyapılı elektrotun bu amaç için son derece uygun olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, alkali suyun elektrolizinde saf parlak metal kullanmak yerine burada uygulanan yöntem ile nano yapılı elektrotun hazırlanarak kullanılması elektroliz verimini son derece arttıracaktır (Chen vd, 2013).

Saf ve parlatılmış Ni levha ile 3D Ni-NDs elektrotların Tafel eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen eğrilerden belirlenen bazı elektrokimyasal parametreler, hidrojen oluşum potansiyelleri ( $E_{H_2}$ ), yük transfer katsayıları ( $\alpha$ ), -100 mV aşırı gerilimdeki akım yoğunlukları ( $i_{-100}$ ), -100 mA cm<sup>2</sup> akım yoğunluğundaki aşırı gerilimler ( $-\eta_{100}$ ), katodik Tafel eğimleri ( $b_c$ ) ve yük değişimi akım yoğunlukları ( $i_0$ ) hesaplanarak Tablo 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.6 ve Tablo 4.2 incelendiğinde nano yapılı elektrotlarda hidrojen oluşumu daha düşük potansiyelde gerçekleşmekte ve sabit bir aşırı gerilimdeki akım yoğunluğu yine bu elektrotta artmaktadır. Saf Ni levha elektrot ile karşılaştırıldığında Ni-NDs elektrotta aşırı gerilim 243 mV azalmıştır. Elde edilen bu sonuçlar yukarıda da belirtildiği gibi nano yapılı elektrotta daha düşük elektrik enerjisi harcanarak daha yüksek verimle hidrojen gazı üretilebilecektir. Ni-NDs elektrotun HER reaksiyonu için yüksek elektrokatalitik performansı bu elektrotun yüzey yapısından dolayı daha geniş yüzey alanına sahip olması ile açıklanmıştır (Campbell vd, 2009). Ni-NDs elektrot için elde edilen benzer sonuçlar çömlek yapılarında nikel nano yapılarında (Yi vd, 2009) ve başak yapılı nikel nanoyapılarda (Ogihara vd, 2014) için rapor edilmiştir.



Şekil 4.6. 3D NiNDs elektrotun 6 M KOH çözeltisinde 298 K’de elde edilen Tafel (b) eğrileri

Tablo 4.1. Polarizasyon ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrotları	$-E_{op}$ (V vs Ag/AgCl)	$i_0$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$i_{100}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$-\eta_{100}$ (mV)	$-b_c$ (mV dec <sup>-1</sup> )	$\alpha$
Ni	1,45	0,0338	0,073	660	105	0,56
Ni-ND	1,36	0,0478	0,763	417	111	0,53

Bazik ortamda hidrojen gazı oluşum reaksiyonu mekanizması aşağıda verilmiştir (Elumalai 2002; Navvaro-Flores 2005; Rosalbino 2005; Yüksel 2017).



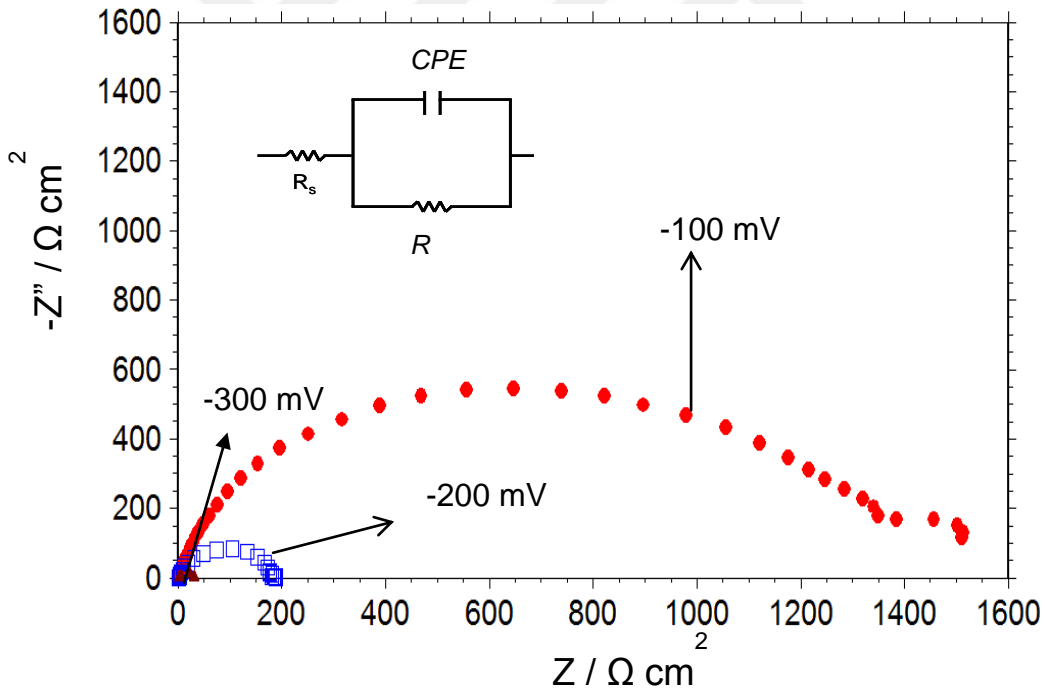
Burada  $M$ , elektroliz sisteminde kullanılan elektrokatalitik metali göstermektedir. Önerilen reaksiyon mekanizmalarına göre elektrot yüzeyinde hidrojen gazı oluşumu H atomlarının elektrot yüzeyine adsorplanarak  $M-H$  ( $M$ : metal) oluşturması ile başlar. Bu mekanizmaya göre  $M-H_{ads}$  oluşumu ne kadar yüksek ise (4.1) hidrojen oluşumunun da o kadar yüksek olması beklenir. Buna karşın hidrojen adsorpsiyon serbest enerjisinin ve adsorpsiyon gücünün yüksek olması bir sonraki desorpsiyon mekanizmasının hızını düşürür. Bu nedenle toplam indirgenme reaksiyonunun (hidrojen gazı oluşumu) hızlı olması için elektrotun yukarıda verilen V, H ve T reaksiyonları arasında bir denge kurmalıdır. Yani  $M-H_2O$  bağının yeteri kadar güçlü,  $M-H$  etkileşiminin de bir o kadar zayıf olması gerekmektedir (Elumalai 2002; Navvaro-Flores 2005; Rosalbino 2005; Yüksel 2017).

Şekil 4.6'da verilen eğrilerinin Tafel davranışı göstermesi reaksiyonun bu iki elektrotta da kinetik kontrollü olduğunu göstermektedir. HER mekanizması bu eğrilerden belirlenen yük transfer katsayıları ve katodik Tafel eğimleri ile belirlenebilmektedir. Bu değerler Tablo 4.1'de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden, saf Ni levha ve Ni-NDs elektrotların her ikisinin  $b_c$  değeri  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ 'e oldukça yakın olup yine bu iki elektrot için hesaplanan  $\alpha$  değerleri 0,5 dolayındadır.  $b_c$  ve  $\alpha$  değerleri her iki elektrotta da hidrojen gazı çıkış reaksiyonunun Volmer-Heyrovsky üzerinden yürüdüğünü ve Volmer kontrollü olduğunu göstermektedir (Ojani vd, 2009; Herraiz-Cardona, 2012; Abbaspour ve Mirahmadi, 2013; Zheng vd, 2012; Xie vd, 2013; Rosalbino vd, 2007). Tafel eğrilerinin (Şekil 4.6) hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen bölgelerinin hemen hemen paralel olması HER reaksiyonunun iki elektrotta da aynı olduğunu desteklemektedir.

EIS tekniği ile metal/çözelti arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ile ilgili önemli bilgiler elde edilebilmektedir. Elde edilen Nyquist eğrileri ayrıca yüzey yapısı, gözeneklilik vb. bilgiler verebilmektedir. Ayrıca, reaksiyon direnci de bu teknik ile hesaplanabilmektedir. Bu nedenle, akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen ve hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen değişik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.7'de saf ve parlatılmış Ni levha elektrotun 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik aşırı gerilimlerde elde edilmiş Nyquist eğrileri gösterilmektedir. Ni levha elektrotun Nyquist eğrisinde sadece bir basık yarım daire oluşmuştur. Bu sonuç saf Ni elektrotta hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun yük transfer kontrollü olduğunu göstermektedir. Şekil 4.7'de verilen

deneysel EIS verileri aynı şekilde verilen elektriksel eşdeğer devre elemanı kullanılarak uydurulmuş ve bazı teorik EIS parametreleri hesaplanarak Tablo 4.2’de verilmiştir.. Burada  $CPE$  sabit faz elementi,  $R_{ct}$  yük transfer direnci ve  $n$  faz kaymasını göstermektedir. Gerçek sistemlerde ideal bir kapasitans (, çift tabaka kapasitansı,  $C_{dl}$ ) oluşmadığından teorik ile deneysel verilen iyi uyum göstermesi ve gerçek kapasitansı göstermek için  $C_{dl}$  yerine  $CPE$  kullanılmıştır.

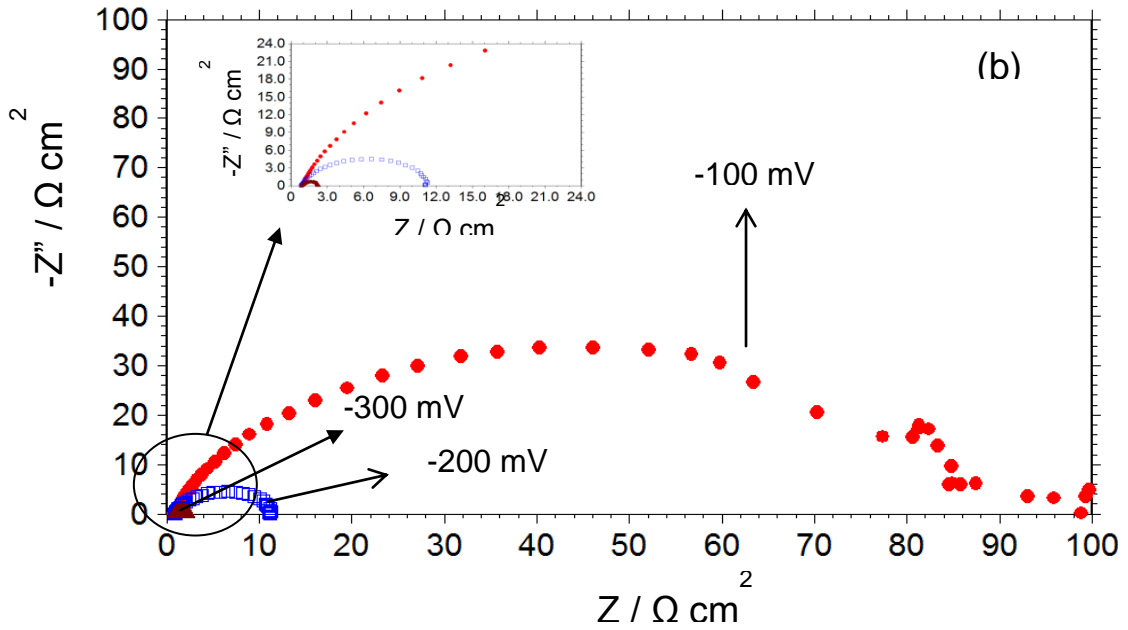
Farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğrilerden de görülebileceği gibi uygulanan potansiyelin artması ile yarım dairenin çapı ve direncinin düştüğü görülmektedir. Bu düşüş ohm yasası ile de açıklanabilir. Uygulanan aşırı gerilimin artması ile  $CPE$  değerinin düşmesi yüksek aşırı gerilimlerde aşırı miktarda oluşan hidrojen gaz kabarcıklarının elektrot yüzeyindeki aktif merkezleri kapatması ile açıklanmıştır (Jafarian vd, 2007; Navvaro-Flores vd, 2005; Shervedani ve Madram, 2005; Pierozynski, 2013).



Şekil 4.7. Ni elektrotun 6 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik aşırı gerilimlerde elde edilmiş Nyquist eğrileri, Ni(Ni-NDs)/çözelti ara yüzeyi için önerilen elektriksel eşdeğer devre elemanı

3D Ni-NDs elektrotun değişik aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist eğrileri Şekil 4.8’de verilmiştir. Elde edilen eğriler saf Ni levha elektrot ile benzer davranışlar göstermektedir. Saf Ni elektrotta olduğu gibi nano yapılı elektrotta da bütün aşırı gerilimlerde Nyquist

eğrilerinde sadece bir basık yarım daire gözlenmiştir. Bu davranış HER reaksiyonunun bu elektrotta da yük transfer kontrollü olduğunu göstermekte ve Ni'in nano yapı şeklinde hazırlanmasının reaksiyon mekanizmasını değiştirmedeğini göstermektedir. Genel olarak Nyquist eğrilerinin çapı dirence karşılık gelmektedir. Tablo 4.2'de verilen elektrokimyasal veriler ve Şekil 4.7 ile Şekil 4.8 kıyaslandığında nano yapılu elektrotta Nyquist eğrisinin çapı ve karşılık gelen direnç son derece azalmıştır. -100 mV aşırı gerilimde saf Ni ile kıyaslandığında yük transfer direnci Ni-NDs elektrotta %90,1 azalmıştır. Bu azalma, Ni-NDs elektrotta hidrojen gazı oluşumu sırasında daha düşük bir direnç oluştuğunu göstermektedir. Dirençteki düşüş, nano yapılu elektrot elektroliz sisteminde kullanıldığında hidrojen gazı oluşumuna karşı daha düşük direnç oluşacağını ve dolayısı ile daha düşük elektrik enerjisi harcanarak daha yüksek verimle hidrojen gazı üretileceğini göstermektedir.



Şekil 4.8. 3D NiNDs elektrotun 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik aşırı gerilimlerde elde edilmiş Nyquist eğrileri

Tablo 4.2. Değişik potansiyelerde Nyquist eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

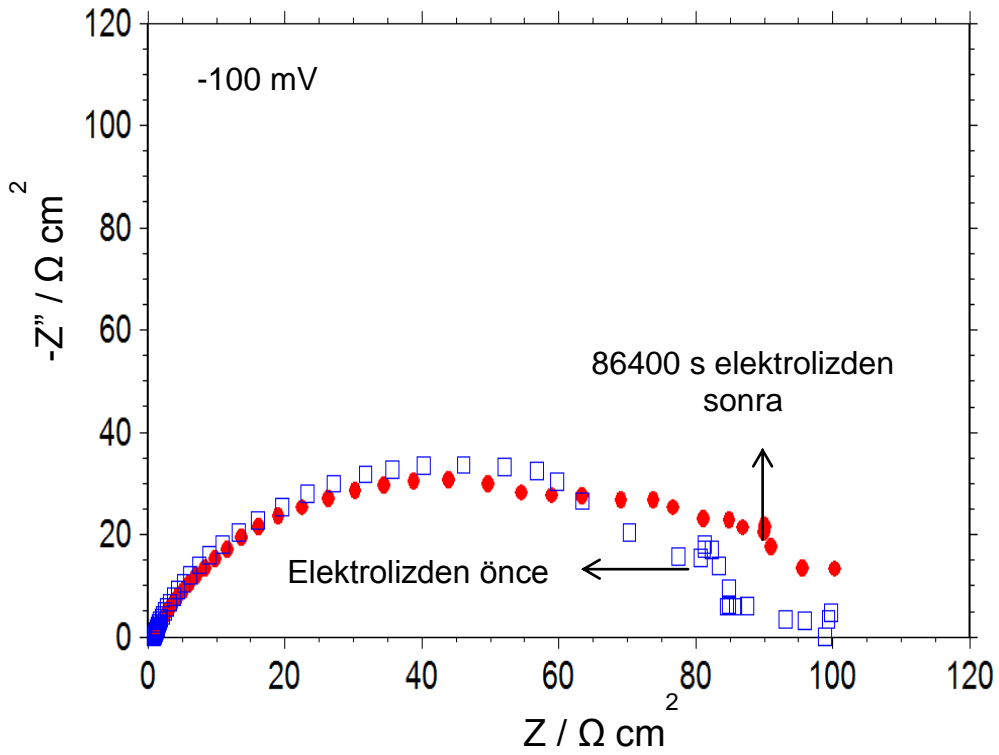
Çalışma Elektrotları	$-\eta$ (mV)	$CPE$ ( $\times 10^{-6}$ ) ( $s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$ )	$n$	$R_{ct}$ ( $\Omega cm^2$ )	$R_f$
Ni	100	420	0,90	1299	
	200	248	0,94	179,7	11
	300	97,0	0,98	29,5	
Ni-NDs	100	3687	0,84	89,9	
	200	1933	0,87	10,7	78
	300	1301	0,89	1,39	
Ni-NDs 24 saat	100	5964	0,79	95,6	

$CPE$  değerinin bu elektrotta daha yüksek olması ise çözelti ile temas eden gerçek yüzey alanının daha yüksek olduğunu göstermektedir.  $CPE$  değerinin yüksek olması indirgenecek türlerin ulaşabileceği gerçek yüzey alanının bu elektrotta yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla ile bu elektrotta gözlenen yüksek HER etkinliği elektrotun gerçek yüzey alanının artması ile açıklanmıştır. Yukarıda saf Ni için de açıklandığı gibi potansiyelin artması ile  $CPE$  değerinin düşmesi yüksek potansiyelerde aşırı miktarda oluşan hidrojen kabarcıklarının elektrot yüzeyindeki aktif merkezleri kapatması ile açıklanmıştır (Jafarian vd, 2007; Navvaro-Flores vd, 2005; Shervedani ve Madram, 2005; Pierozynski, 2013). EIS verileri polarizasyon verileri ile son derece uyumlu çıkmıştır.

Elektrotların gözeneklilik faktörleri ( $R_f$ ) EIS ölçümlerinden belirlenen ve Tablo 4.2'de verilen  $CPE$  değerleri kullanılarak literatürde verilen yöntemle göre hesaplanmıştır (Shervedani ve Madram, 2005; Solmaz vd, 2009; Shervedani ve Lasia, 1999; Wu vd, 2004). Saf Ni ve 3D Ni-NDs elektrotların  $R_f$  değerleri sırası ile 11 ve 78 olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.2). Dolayısıyla ile 3D Ni-ND elektrotların yüksek hidrojen gazı oluşumu verimi nanoyapılı elektrotun yüzey yapısı ve daha geniş aktif yüzey alanına sahip olması ile açıklanmıştır.

### 4.3. 3D Ni-NDs Elektrotun Zamanla Kararlılığı

Gerçek uygulamalarda elektroliz sistemlerinde kullanılan elektrotların elektrokatalitik etkilerinin zamanla azalmaması son derece önemlidir. 3D Ni-NDs elektrotunun elektrokatalitik etkisinin elektroliz koşullarında zamanla değişimini belirlemek için sisteme -200 mV aşırı gerilim 86400 s uygulanmıştır. Elektrolizden sonra -100 mV aşırı gerilimde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.9’da uzun süreli elektrolize başlamadan elde edilen grafik ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.9’da verilen eğriler incelendiğinde, yük transfer direncinin zamanla hemen hemen değişmediği ve sabit kaldığı görülmektedir. Dolayısı ile 3D Ni-NDs elektrotun elektroliz sisteminde zamanla oldukça yüksek elektrokatalitik kararlılığa sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.9. Elektrolizden önce ve sonra Ni-NDs elektrot için -100 mV aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yumuşak litografi-nanoküre litografi, buhar fiziksel buhar biriktirme ve elektrokimyasal teknikler bir arada kullanılarak alkali suyun elektrolizinde kullanılacak oldukça etkin ve kararlı üç boyutlu 3D Ni-NiND yapılar hazırlanmıştır. Hazırlanan nanokubbelerin yüzey yapıları SEM ve AFM teknikleri ile karakterize edilmiştir. 3D nanoyapıların suyu ayırıştırma aktiviteleri 6 M KOH çözeltisinde polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile incelenmiştir. Ni-NDs elektrotun elektroliz koşullarındaki elektrokimyasal kararlılığı elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen en önemli bulgular ve öneriler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Yumuşak litografi-nanoküre litografi, buhar fiziksel buhar biriktirme ve elektrokimyasal teknikler bir arada kullanılarak oldukça kolay ve ekonomik yeni yöntemle istenilen boyutlarda nanokubbeler hazırlanabilmektedir.
- Cam slayt üzerinde iletim derleme düzeneği ile son derece homojen, sıkı ve tek tabakalı bir şekilde latex parçacıklar dizilmiştir. Latek parçacıklar üzerinde PDMS polimeri oluşturularak cam yüzeyden sökülüp ve yüzeydeki lateks parçacıklar çözülerek uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde PDMS üzerinde oldukça homojen ve hemen hemen aynı genişlik ve derinliklerde nano çukurcuklar oluşturulmuştur. PDMS üzerinde oluşturulan nanoçukurcuklar elektrokimyasal yöntemle Ni metali ile doldurulmuş ve kalınlaştırılmıştır. Metal çöktürülmüş PDMS kalıp söküldüğünde son derece düzgün yapılı, homojen dağılımlı, hemen hemen aynı çapta ve yükseklikte Ni-NDs yapılar hazırlanmıştır.
- 6 M KOH çözeltisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden saf Ni levha elektrot ile kıyaslandığında Ni-NDs elektrotta hidrojen gazı oluşumu daha düşük potansiyellerde başlamaktadır. Bu sonuç, Ni levha elektrot ile

kıyaslandığında NDs elektrotta aynı miktarda hidrojen gazı daha düşük elektrik enerjisi harcanarak daha yüksek bir verimle elde edilebileceğini göstermiştir.

- Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen sabit bir potansiyelde saf Ni levha elektrotla kıyaslandığında nanokubbe elektrotta daha yüksek akım yoğunlukları oluşmuştur. Akım yoğunluğu hidrojen gazı oluşum reaksiyonuna karşılık geldiğinden nano yapıları elektrotta hidrojen gazı oluşum reaksiyonunun çok daha hızlı olduğu belirlenmiştir.
- Saf Ni levha ve nanoyapılı Ni-NDs elektrotlarda yapılan EIS ölçümleri, Ni-ND elektrotlarda hidrojen gazı oluşum reaksiyonuna karşılık gelen direncin %90'ın üzerinde fazla azaldığını göstermiştir. Elde edilen bu sonuç polarizasyon ölçümleri ile son derece uyumlu olup hidrojen gazının nano yapıları elektrotta daha düşük bir dirençle yani daha hızlı oluştuğunu göstermiştir. Saf Ni levha elektrot ile kıyaslandığında Ni-NDs elektrotta aynı akımı elde etmek için uygulanması gereken aşırı gerilimin 85 mV daha az olduğu belirlenmiştir. Yine bu sonuç, bu elektrotta hidrojen gazı oluşumunun daha hızlı olduğunu göstermiştir.
- Ni ve 3D NiNDs elektrotlarda HER mekanizmasının Volmer-Heyrovsky üzerinden yürüdüğü ve Volmer kontrollü olduğu belirlenmiştir. Tafel eğrilerinin hemen hemen paralel olması ve Tafel sabitlerinin bir birine yakın olması HER reaksiyonunun iki elektrotta da aynı olduğunu desteklemiştir.
- Ni-NDs elektrotun yüksek HER aktivitesi, yüzeyin düzgün yapısı ve özellikle gerçek yüzey alanının artması ile açıklanmıştır.
- Uzun süreli kararlılık deneyleri NDs elektrotların elektroliz ortamında oldukça yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.

Elde edilen deneysel bulgulardan yumuşak litografi-nanoküre litografi, buhar fiziksel buhar biriktirme ve elektrokimyasal teknikler bir arada kullanılarak hazırlanan üç boyutlu 3D Ni-NiND yapıların alkali ortamda oldukça yüksek ve kararlı hidrojen oluşum aktivitesine sahip olması nedeni ile bu yapıların elektroliz sisteminde katot malzemesi olarak kullanılabilirliği önerilmiştir.

## KAYNAKLAR

Abbaspour A, Mirahmadi E (2013) Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on carbon paste electrode modified with Ni ferrite nanoparticles Fuel 104: 575–582

Alexandra P, Antitomaso P, Sellin R, Jerez N, Taberna PL (2013) Fre´de´ric favier, size and strain dependent activity of Ni nano and micro particles for hydrogen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy 38: 11695–11708

Aleksandar PP, Dimitrov T, Popovski, Slavcheva E, Grozdanov A, Lefterova E, Petrusovski G, Jordanov SH (2009) Effect of activation/purification of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on the activity of non-platinum based hypo-hyper d-electrocatalysts for hydrogen evolution, Materials Research Bulletin 44: 1816–1821

Aslan Ö (2007) İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, İstanbul, Türkiye, Sayı 11, s. 283-298

Avcı Ö (2009) Türkiye-Avrupa Birliği enerji üretim ve tüketiminin karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Barbir F (2003) Safety issues of hydrogen in vehicles /www.iahe.org (erişim tarihi: 10.09.2017)

Baş HC (2016) Fotovoltaik sistemlerin performans değerlendirmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Mekatronik Mühendisliği Bölümü, s. 12-30-31

Bayraç HN (2009) Küresel Enerji politikaları ve Türkiye: petrol ve doğal gaz kaynakları açısından bir karşılaştırma. Sosyal Bilimler Dergisi Eskişehir, Türkiye

Berkem AR (1993) Elektrokimya, Fatih Yayınevi İstanbul, Türkiye

Bianchi I, Guerrini E, Trasetti S (2005) Electrocatalytic activation of Ni for H<sub>2</sub> evolution by spontaneous deposition of ru, Chemical Physics 319: 192-199

Boguslaw P, Mikolajczyk T, Ireneusz MK (2014) Hydrogen evolution at catalytically-modified nickel foam in alkaline solution, *Journal of Power Sources* 271: 231-238

Boylu S (2014) Cu-Mo çöktürülmüş karbon keçe elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve hidrojen gazı üretimine katalitik etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Cardona HI, Ortega E, Gomez VL, Herranz VP (2012) Double-template fabrication of three-dimensional porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 2147-2156

Chen J, Chen J, Yu D, Zhang M, Han Zhu, Mingliang HZ (2017) Carbon nanofiber-supported PdNi alloy nanoparticles as highly efficient bifunctional catalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions. *Electrochimica Acta* 246: 17–26

Chen WF, Wang CH, Sasaki K, Marinkovic N, Xu W, Muckerman JT, Zhu Y, Adzic RR (2013) Highly active and durable nanostructured molybdenum carbide electrocatalysts for hydrogen production, *Energy Environ. Sci* 6: 943–951

Dağdemir Ö (2003) Çevre sorunlarına ekonomik yaklaşımlar ve optimal politika arayışları, Gazi Kitapevi Yayını, Ankara, Türkiye

Damian A, Omanovic S (2006) Ni and Ni Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix, *Journal of Power Sources* 158: 464–476

Darband BG, Aliofkhazraei M, Rouhaghdam AS (2017) Nickel nanocones as efficient and stable catalyst for electrochemical hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 42: 14560-14565

Demir DD (2016) MoPd katalizörlerin elektroliz sisteminde ve doğrudan metanollü yakıt pillerinde elektrot malzemesi olarak kullanımlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Dinçer I (2002) Technical, environmental and exergetic aspects of Hydrogen Energy systems, *international journal of Hydrogen Energy* 27: 265-285

Elumalai P, Vasan HN, Munichandraiah N, Shivashankar SA (2002) Kinetics of hydrogen evolution on submicron size Co, Ni, Pd and Co–Ni alloy powder electrodes by d.c. polarization and a.c. impedance studies. *Journal of Applied Electrochemistry* 32: 1005–1010

Erol M (1998) Tübitak-TTGV bilim-teknoloji-sanayi tartışmaları platformu, enerji teknolojileri politikası çalışma grubu raporu, Ankara, Türkiye

Gang W, Ning L, Chang SD, Zhou DR (2004) Electrochemical preparation and characteristics of Ni–Co–LaNi<sub>5</sub> composite coatings as electrode materials for hydrogen evolution. *Materials Chemistry and Physics* 83(8) (2-3): 307-314

González BC, Herraiz IC, Ortega EM, Mestre S, Herranz PV (2016) Synthesis and characterization of Au-modified macroporous Ni electrocatalysts for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 41: 764-772

Hitz C, Lasia A (2001) Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500: 213-222

<http://dergipark.ulakbim.gov.tr/ulikidince/article/viewFile/5000118632/5000109829>  
Türkiye (erişim tarihi: 10.08.2017)

[https://www.researchgate.net/figure/258383317\\_fig4](https://www.researchgate.net/figure/258383317_fig4) (erişim tarihi: 17.10.2017)

Jafarian M, Azizi O, Gobal F, Mahjani MG (2007) Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen Evolution Reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 32: 1686-1693

Jinlong L, Tongxiang L, Chen W (2016) Investigation of hydrogen evolution activity for the nickel,nickel-molybdenum nickel-graphite composite and nickel-reducedgraphene oxide composite coatings, *Applied Surface Science* 366: 353–358

Kahraman M (2011) Proteinlerin yüzeyde zenginleştirilmiş raman saçılmasıyla tayini İçin yeni yöntemlerin geliştirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Kahraman M, Ozbay A, Yuksel H, Solmaz R, Demir B, Caglayan H (2017) Tunable plasmonic silver nanodomains for surface-enhanced raman scattering. *plasmonics* 10.1007/s. 11468-017-0573-6

Kahraman M, Solmaz R, Korkmaz A, Yuksel H (2017) Plazmonik özellikleri ayarlanabilir üç boyutlu nanokubbelerin hazırlanması ve yüzeyde zenginleştirilmiş raman saçılmasına dayalı biyoanalitik uygulamaları, 114Z414 Numaralı TÜBİTAK Projesi.

Kelly TG, Hunt ST, Esposito DV, Chen JG (2013) Monolayerpalladiumsupported on molybdenumand tungsten carbidesubstrates as low-costhydrogenevolutionreaction (HER) electrocatalysts”, International Journal of Hydrogen Energy 38: 5638-5644

Kılıç N (2008) Hidrojen enerjisinin ve hidrojen teknolojilerinin ekonomideki yeri pazar gelişimi ve pazar payı üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Kükrer B (2007) Hidrojen enerjisinin gelişme potansiyeli ve Türkiye ekonomisi açısından değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İktisat Anabilim Dalı

Mahale NK, Ingle TS (2017) Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on nano-nickel decorated graphene electrode, Energy 119: 872-878

Marini S, Salvi P, Nelli P, Pesenti R, Villa M, Kiros Y (2013) Stable and inexpensive electrodes for the hydrogen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy 38: 11484-11495

Mert ME (2012) Nikel-Bizmut kaplı Bakır elektrotta hidrojen gazı çıkışının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Navvaro EF, Chong Z, Omanovic S (2005) Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, Journal of molecular catalysis a: chemical 226: 179-197

Ogihara H, Fujii M, Saji T (2014) Hydrogen evolution reaction (HER) over electroless-deposited nickel nanospikes arrays, RSC Adv 4: 58660

Ohta T (1979) Solar hydrogen energy systems.pergamon press, s. 35-58

Ojani R, Raof JB, Hasheminejad E (2013) One-step electroless deposition of PdPt bimetallic microstructures by galvanic replacement on copper substrate and investigation of its performance for the hydrogen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy 38: 92-99

Pierozynski B, (2013) Hydrogen evolution reaction at Pd-modified carbon fibre and nickel-coated carbon fibre materials, International Journal of Hydrogen Energy 38: 7733-7740

Pierozynski B, Mikolajczyk T (2015) Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Ni-(Ebonex-supported Ru) composite coatings in alkaline solution. *Electrocatalysis* 6: 51–59

Pierozynski B, Mikolajczyk T (2016) Cathodic evolution of hydrogen on platinum-modified nickel foam catalyst, *Electrocatalysis* 7: 121–126

Rauscher T, Müller CI, Gabler I, Gimpel T, Köhring M, Kieback B, Röntzsch WSL (2017) Femtosecond-laser structuring of Ni electrodes for highly active hydrogen evolution, *electrochimica Acta* 247: 1130–1139

Rosalbino F, Delsante S, Borzone G, Angelini E (2007) Correlation of microstructure and catalytic activity of crystalline Ni–Co–Y alloy electrode for the hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Journal of Alloys and Compound* 429: 270–275

Rosalbino F, Delsante S, Borzone G, Angelina E (2007) Correlation of microstructure and catalytic activity of crystalline Ni-Co-Y alloy electrode for hydrogen reaction in alkaline solution *journal of alloys and compounds*, 429: 270-275

Smiljanic M, Rakocevic Z, Maksic A, Strbac S (2014) Hydrogen evolution reaction on platinum catalyzed by palladium and rhodium nanoislands, *electrochimica acta*, s. 117: 336–343

Shervedani RK, Lasia A (1999) Evaluation of the surface roughness of microporous Ni-Zn-P electrodes by in situ methods, *Journal of Applied Electrochemistry* 29: 979-986

Shervedani RK, Madram AR (2007) Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni<sub>62</sub>Fe<sub>35</sub>C<sub>3</sub> cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 53: 426-433

Solmaz R, Döner A, Kardaş G (2009) The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy* 34: 2089-2094

Solmaz R (2009) Hidrojen eldesi ve metanol elektrooksidasyonu için katalitik elektrot geliştirilmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Kimya Anabilim Dalı

Solmaz R, Kardaş G (2011) Fabrication and characterization of NiCoZn-M (M: Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (19): 12079-12087

Solmaz R, Salcı A, Yüksel H, Doğrubuş M, Kardaş G (2016) Preparation and characterization of Pd-modified Raney-type NiZn coatings and their application for alkaline water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* (10.1016/j.ijhydene.2016.07.221)

Şahin İ (2009) Geleceğin temiz enerjisi hidrojen gazının elektrolizle eldesinde tiyoüre ve nikel katodun etkilerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Tutar F, Eren MV (2011) Geleceğin enerjisi: hidrojen ekonomisi ve Türkiye, uluslararası iktisadi ve idari incelemeler dergisi, makale

URL-1: [www.okyanusyayincilik.com](http://www.okyanusyayincilik.com), (15.11.2017)

Ün TÜ, Hidrojen enerjisi, depolanması, Güvenliği, çevresel etkisi ve dünyadaki durumu, Makale, Eskişehir, Türkiye, (Cilt 44, Sayı 525)

Üneri S (1978) Elektrokimya, Ankara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi yayınları, Ankara, Türkiye

Veziroglu T N, Bockris, JOM (1983) Asolar economy for U.S.A. *international journal of Hydrogen Energy* 8: 323-340

Veziroglu TN, Barbir F, Plass HJ (1990) Environmental damage due to fosil fuels use. *International Journal of Hydrogen Energy* 15 (10): 739–749

Veziroglu TN, Barbir F (1992) Hydrogen: the wonder fuel, *International Journal of Hydrogen Energy* 17: 391–404

Vielstich, W, Lamm, A, Gasteiger, HA (2003) *Fuel cells fundamentals technology and applications*, England, s. 359-441

Youngmi Y, Lee JK, Lee HJ, Uhm S, Nam SC, Lee JA (2009) single-step approach to create nano-pottery structures for efficient water electrocatalysis, *Electrochemistry Communications* 11: 2121–2124

Yüksel H, Özbay A, Solmaz R, Kahraman M (2017) Fabrication and characterization of three-dimensional silver nanodomains: Application for alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 42: 2476–2484



Yüksel H (2017) Gümüş nanokubbelerin hidrojen gazı üretimine elektrokatalitik etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Zheng Z, Li N, Wang CQ, Li DY, Zhu YM, Wu G (2012) Ni–CeO<sub>2</sub> composite cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte, *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 13921-13932

Xie Z, He P, Du L, Dong F, Dai K, Zhang T (2013) Comparison of four nickel-based electrodes for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica Acta* 88: 390–394



## ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Adıyaman İlinde doğdu. İlkokulu Cumhuriyet İlkokulunda, Ortaokulu Gazi Ortaokulunda ve Lise öğrenimini Adıyaman Lisesinde tamamladı. 1996 yılında kazandığı Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden 2000 yılında mezun oldu. 2000-2008 yılları arasında Diyarbakır ve Şanlıurfa İllerinde, 2008-2013 yıllar arasında Zonguldak'ta sınıf öğretmenliği, 2013-2017 yılları arasında ise Bingöl İlinde Kimya öğretmeni olarak yaparken, 2015-2017 yılları arasında Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisansını yaptı.