

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

**GÜMÜŞ NANOKUBBELERİN HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNE
ELEKTROKATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSAN TEZİ

HANDAN YÜKSEL

KİMYA ANABİLİM DALI

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

BİNGÖL-2017

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜMÜŞ NANOKUBBELERİN HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNE
ELEKTROKATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Handan YÜKSEL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 01.12.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu
(uygun olan kalacak, diğeri silinecektir) ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.
Ramazan SOLMAZ
Jüri Başkanı

Doç. Dr.
Mehmet KAHRAMAN
Üye

Doç. Dr.
Mahmut TOPRAK
Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'na teşekkür ederim. Nanomalzemelerin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmaları Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Proje No: 114Z414), hidrojen gazı ölçümleri çalışmaları Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BÜBAP) tarafından desteklenmiştir. Desteğinden dolayı TÜBİTAK ve BÜBAP'a teşekkür ederim.

Lisans ve 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 çalışmam ve proje çalışmasında deneyimlerini esirgemeyen farklı alanlardaki çalışmalarından dolayı farklı bakış açısı kattığı için Gaziantep Üniversitesi öğretim üyelerinden, Sayın Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezim ve proje boyunca nanokubbeleri hazırlayan beraber çalışmaktan mutlu olduğum arkadaşım, Ayşe ÖZBAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans boyunca bilgisini ve desteklerini esirgemeyen Kimya Bölümündeki hocalarıma, can dostum ve ailemden biri üyesi olan Seda KARABULUT ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ailesine, laboratuvar

arkadaşım Abdullah SALCI ve PVD, SEM, EDX, XRD deneylerinde yapmış oldukları katkılarından dolayı Merkezi Laboratuvar çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Yaşamım süresince bana yaptıkları fedakarlıktan usanmayan ve her zaman yanımda bulanamasalar da varlıklarını hissettiren fedakarlıklarını kelimelere dökemeyecek kadar çok olan aileme Öncelikle Annem Zahide YÜKSEL'e ve Babam Nurettin YÜKSEL'e, abim İdris YÜKSEL için söyleyeceklerim ise küçükken yaramazlıklarımı üstlendiği andan başlayarak şuan ise sevgisini ve kendisinden fedakarlık ederek hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bundan şikayet etmeyen abime, kardeşim Hacer YÜKSEL ablasının canı olan ve desteleri ile hiç bıkmayan evin en küçüğü oluşu için en çok sevilenine, desteklerini bir kız kardeş gibi yapan Neslihan YÜKSEL'e, yeğenim Ceylin ise benim ile beraber teze başlayarak destek veren teşvik olarak ise "tezimizi yazalım öğretmen bize kızmasın" diyerek yazamama yardımcı olan ve kardeşi Elvin ile beraber yardımcı oldukları için çok teşekkür ederim. Hem arkadaşım aynı zaman teyzem olan varlığını sevgisi ve otoritesini her zaman hissettiren Semra YÜKSEL'e teşekkür ederim.

Handan YÜKSEL

Bingöl 2017

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji Çeşitler.....	2
1.2. Fosil Yakıtlar.....	3
1.3. Alternatif Kaynaklar.....	4
1.4. Hidrojen Enerjisi.....	5
1.4.1. Hidrojenin Üretilmesi.....	6
1.4.1.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi.....	7
1.4.1.2. Suyun Elektrolizi.....	7
1.4.1.3. Isıl Kimyasal Metodu.....	7
1.4.1.4. Güneş-Hidrojen Sistemi.....	8
1.4.1.5. Fotokimyasal Yöntem.....	8
1.4.1.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler.....	9
1.4.1.7. Foto Biyolojik Sistemler.....	9
1.4.2. Hidrojenin Depolanması.....	9
1.4.3. Enerji Açısından Hidrojen ve Yakıt Şeklinde Kullanımı.....	10
1.5. Elektrokataliz.....	12
1.5.1. Elektriksel Alanın Etkisi.....	14
1.5.2. Düşük Sıcaklıklarda Reaktivlik.....	14

5.3. Elektrokatalizörün Aktifliği.....	15
1.5.4. Gözenekli Elektrot Kullanımı.....	15
1.5.5. Fermi Dinamiği	16
1.6. Çalışma Elektrotu.....	17
1.7. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi.....	18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1. Materyal	28
3.2. Yöntem.....	29
3.2.1. Elektrotları Hazırlanması.....	29
3.2.2. Elektrot Karakterizasyonu.....	35
3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler.....	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Elektrotların hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	37
4.2. Elektrotların Hidrojen Gazı Üretimine Katalitik Etkileri.....	42
4.3. Elektrotların Kararlılığı.....	52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ.....	61

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AgNDs	: Gümüş nanokubbe çalışma elektrotu
Ag	: Gümüş Elektrot
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PVD	: Polidimetilsiloksan
HER	: Hidrojen çıkış reaksiyonu
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X Işınları Kırınımı
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
E	: Elektrot potansiyeli
i	: Akım yoğunluğu
I	: Akım
η	: Aşırı gerilim
t	: Zaman (s)
H	: Hidrojen atomu
V	: Volt
A	: Amper
mA	: Mili amper
Ω	: Ohm
Z	: İmpedans

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Doğadaki enerji çeşitleri	2
Şekil 1.2.	2015 yıllı küresel birincil enerji tüketimi oranları	3
Şekil 1.3.	Hidrojenin birincil kaynaklarla ilişkisi.....	6
Şekil 1.7.	Volkan eğrisi.....	17
Şekil 3.1.	Deney düzeneğine cam slaytların konulması ve cam slaytlar arası açının ayarlanması.....	30
Şekil 3.1	İletim derleme düzeneği ekipmanları.....	31
Şekil 3.3.	Sülfat latekslerin cam slayt üzerine damlatılması.....	32
Şekil 3.4.	İletim derleme yöntemiyle latex parçacıkların cam lam yüzeye biriktirilmesi.....	32
Şekil 3.5.	Yüzeye düzenli bir şekilde biriktirilen latex parçacıklar üzerine PDMS dökülerek 70°C’de etüvde 1 saat bekletilerek polimerleşmesi.....	33
Şekil.3.6	Farklı boyutlarda hazırlanmış olan latex parçacıkların PDMS yüzeyine geçtikten sonra görüntüsü.....	34
Şekil 3.7.	Elektrotun hazırlanma aşamaları.....	34
Şekil 3.8.	Deney düzeneği.....	36
Şekil 4.1.	Nanokubbelerin hazırlanma basamakları ölçüm düzeneği	37
Şekil 4.2.	Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex partiküller, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve AgNDs yapıların SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.3.	Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex partiküller, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve AgNDs yapıların 3D boyutlu AFM görüntüleri (tarama alanı: 5µ x 5µ).....	39
Şekil 4.4.	1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların 2D (A) ve 3D (B) AFM görüntüleri ile yüzeyde belirli	40

	çizgiler boyunca yükseklik/çukurların dağılımları	
Şekil 4.5.	Ag ve 1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların akım-potansiyel (b) ve yarı-logaritmik akım-potansiyel, Tafel (b) eğrileri.....	42
Şekil 4.6.	Ag (○), 400 nm (▲), 800 nm (□), 1200 nm (●) and 1600 nm (◆) AgNDs elektrotların akım-potansiyel (b) ve yarı-logaritmik akım-potansiyel, Tafel (b) eğrileri	44
Şekil 4.7.	Ag ve 1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların -200 mV aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri).....	46
Şekil 4.8.	Ag/çözelti (a) ve AgNDs/çözelti (b) arayüzeylerine karşılık gelen eşdeğer devre elemanları).....	47
Şekil 4.9.	1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların değişik aşırı gerilimlerde elde edilmiş Nyquist eğrileri	48
Şekil 4.10.	Ag (○), 400 nm (▲), 800 nm (□), 1200 nm (●) and 1600 nm (◆) AgNDs elektrotların Nyquist eğrileri (a) ve 1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların potansiyellerde elde edilmiş Nyquist eğrileri (b) eğrileri.....	49
Şekil 4.11.	1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların -250 mV aşırı gerilimde akım yoğunluğunun zamanla değişimi	52

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. AFM analizlerinden belirlenen yapı analizleri.....	41
Tablo 4.2. Polarizasyon ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler..	45
Tablo 4.3. Değişik potansiyellerde Nyquist eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler.....	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Doğadaki enerji çeşitleri	2
Şekil 1.2.	2015 yıllı küresel birincil enerji tüketimi oranları	3
Şekil 1.3.	Hidrojenin birincil kaynaklarla ilişkisi.....	6
Şekil 1.7.	Volkan eğrisi.....	17
Şekil 3.1.	Deney düzeneğine cam slaytların konulması ve cam slaytlar arası açının ayarlanması.....	30
Şekil 3.1	İletim derleme düzeneği ekipmanları.....	31
Şekil 3.3.	Sülfat latekslerin cam slayt üzerine damlatılması.....	32
Şekil 3.4.	İletim derleme yöntemiyle latex parçacıkların cam lam yüzeye biriktirilmesi.....	32
Şekil 3.5.	Yüzeye düzenli bir şekilde biriktirilen latex parçacıklar üzerine PDMS dökülerek 70°C’de etüvde 1 saat bekletilerek polimerleşmesi.....	33
Şekil.3.6	Farklı boyutlarda hazırlanmış olan latex parçacıkların PDMS yüzeyine geçtikten sonra görüntüsü.....	34
Şekil 3.7.	Elektrotun hazırlanma aşamaları.....	34
Şekil 3.8.	Deney düzeneği.....	36
Şekil 4.1.	Nanokubbelerin hazırlanma basamakları ölçüm düzeneği	37
Şekil 4.2.	Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex partiküller, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve AgNDs yapıların SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.3.	Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex partiküller, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve AgNDs yapıların 3D boyutlu AFM görüntüleri (tarama alanı: 5µ x 5µ).....	39
Şekil 4.4.	1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların 2D (A) ve 3D (B) AFM görüntüleri ile yüzeyde belirli	40

	çizgiler boyunca yükseklik/çukurların dağılımları	
Şekil 4.5.	Ag ve 1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların akım-potansiyel (b) ve yarı-logaritmik akım-potansiyel, Tafel (b) eğrileri.....	42
Şekil 4.6.	Ag (○), 400 nm (▲), 800 nm (□), 1200 nm (●) and 1600 nm (◆) AgNDs elektrotların akım-potansiyel (b) ve yarı-logaritmik akım-potansiyel, Tafel (b) eğrileri	44
Şekil 4.7.	Ag ve 1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların -200 mV aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri).....	46
Şekil 4.8.	Ag/çözelti (a) ve AgNDs/çözelti (b) arayüzeylerine karşılık gelen eşdeğer devre elemanları).....	47
Şekil 4.9.	1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların değişik aşırı gerilimlerde elde edilmiş Nyquist eğrileri	48
Şekil 4.10.	Ag (○), 400 nm (▲), 800 nm (□), 1200 nm (●) and 1600 nm (◆) AgNDs elektrotların Nyquist eğrileri (a) ve 1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların potansiyellerde elde edilmiş Nyquist eğrileri (b) eğrileri.....	49
Şekil 4.11.	1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların -250 mV aşırı gerilimde akım yoğunluğunun zamanla değişimi	52

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. AFM analizlerinden belirlenen yapı analizleri.....	41
Tablo 4.2. Polarizasyon ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler..	45
Tablo 4.3. Değişik potansiyellerde Nyquist eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler.....	50

GÜMÜŞ NANOKUBBELERİN HİDROJEN GAZI ÜRETİMİNE ELEKTROKATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Nanolitografi ve yumuşak litografi ile elektrokimyasal çöktürme tekniklerinin bir arada kullanılması ile değişik boyutlarda (400, 800, 1200 and 1600 nm) üç boyutlu (3D) gümüş nanokubbeler (AgNDs) hazırlanmıştır. Cam slayt üzerine biriktirilmiş 3D latex parçacıklar, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve üç boyutlu AgNDs yapıların yüzeyleri tarama elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile incelenmiştir. Kubbelerin yükseklik ve genişlik analizleri AFM ile analiz edilmiştir. Hazırlanan nanokubbelerin ve boyutlarının hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elektrokimyasal teknikler ile incelenmiş ve elde edilen bulgular saf Ag ile kıyaslanmıştır. En etkin elektrotun elektroliz ortamındaki elektrokimyasal kararlılığı kronoamperometri ile incelenmiştir. Elde edilen bulgular, uygulanan yöntem ile oldukça iyi yapıda ve homojen dağılımlı nanokubbelerin elde edilebileceğini göstermiştir. Saf Ag elektrot ile kıyaslandığında AgND elektrotlar hidrojen gazı çıkışını daha iyi katalizlemektedir. AgND elektrotların hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri çaplarına bağlı olarak değişmektedir. Çalışılan boyutlarda en iyi etkinlik 1200 nm boyutunda elde edilmiştir. Hidrojen gazı oluşum reaksiyonu Volmer-Hydrovsky mekanizmasına uymakta ve Volmer reaksiyonu kontrollü gerçekleşmiştir. Saf Ag ile kıyaslandığında -1,40 V(Ag/AgCl) potansiyelde bu elektrotta akım yoğunluğu 0,70 mA cm⁻²'den 44,13 mA cm⁻²'ye yükselmiştir. Bu boyuttaki AgND elektrot elektroliz çözeltisinde zamanla oldukça yüksek elektrokimyasal kararlılık göstermiştir. Elektrotun yüksek katalitik etkisi ve kararlılığı, nano yapıların yapısı ve geniş gerçek yüzey alanına sahip olması ile açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Üç boyutlu gümüş nanokubbeler, elektrokimyasal metal çöktürme, elektroliz, hidrojen çıkış reaksiyonu.

INVESTIGATION OF ELECTROCATALYTIC EFFECTS OF SILVER NANODOME HYDROGEN GAS PRODUCTION

ABSTRACT

Ag nanodomes (AgNDs) having different sizes (400, 800, 1200 and 1600 nm) were fabricated using combination of nanosphere lithography, soft lithography and electrochemical deposition techniques. The surface structures of 3D assembled latex particles, nanovoids and metal nanodomes (ND) were examined using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Their heights and widths analyses were performed with the help of AFM. The effect of diameter of the NDs on their hydrogen evolution activity was examined in 6 M KOH solution at 298 K using electrochemical techniques and their activities were compared with the activity of bulk Ag electrode. The electrochemical stability of the best electrode was tested in electrolysis conditions using chronoamperometry technique. It was found that very well-structured and very uniformly distributed NDs can be fabricated in this procedure. AgNDs exhibits higher hydrogen evolution activity with respect to bulk Ag. Their hydrogen evolution activity depends on their diameters; 1200 nm NDs were the best among them. The HER at the bulk and nanostructured electrodes takes place through Volmer-Heyrovsky mechanism which is controlled by Volmer step. The current density at -1.40 V(Ag/AgCl) increased from 0.70 mA cm⁻² to 44.13 mA cm⁻² at this ND electrode with respect to bulk Ag. This electrode has high electrochemical stability as a function of electrolysis time. The superior hydrogen evolution performance of this electrode was related to its well-structured and large real surface area.

Keywords: Three-dimensional silver nanodomes, electrochemical metal deposition, electrolysis, hydrogen evolution reaction.

1. GİRİŞ

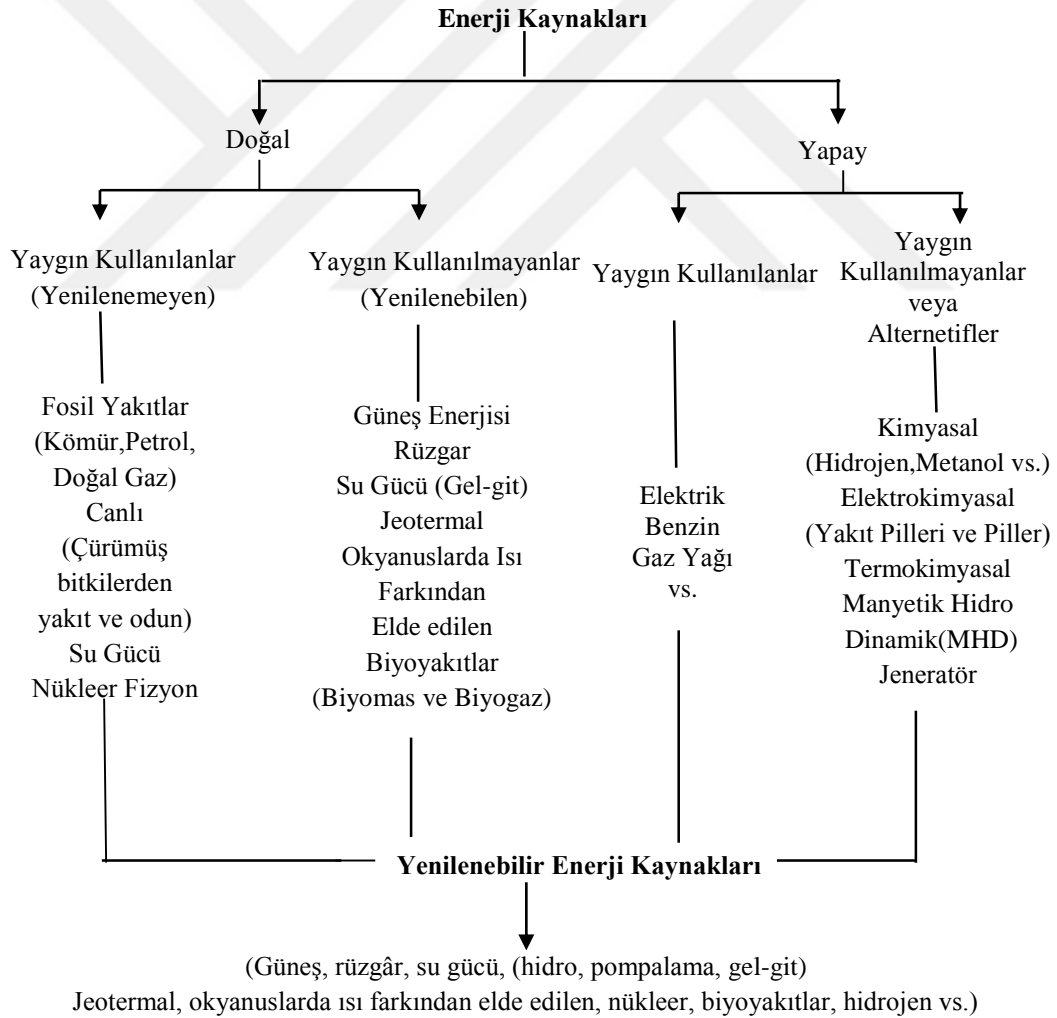
Enerji, kâinatın merkeziden yer almaktadır ve olmaya da devam edecektir. Doğa ve evrenin ile bir bütün oluşturmaktadır enerjinin tarihi insan oğlunun var oluşu kadar eskidir. Ülkenin yaşam standartları ve sosyoekonomik değişkenliği ile doğru orantılıdır, enerjinin nasıl kullanıldığı ve enerji kaynakları nasıl değerlendirdiği belirleyici bir faktördür. Enerji toplumun hayatının her adımında en önemli faktörüdür. Dünyada kontrolsüzce artan nüfus artışı kentleşmenin ve teknoloji ile beraber sanayinin artması, teknolojinin beraberinde üretim imkânının artması toplumun refahı açısından cazip görünüyor olsa da enerji tüketimi açısından çok büyük kayıplara da yol açmaktadır. Ülkemizin ekonomik yapısının temel taşlarında biri olan enerji ve kaynaklarını sürekli hazır tutmak gerekmektedir. Bunun için bir ülke kaynaklarını çeşitlendirilmeli, yakıt esnekliğinin artırılması ve üretimde biyoyakıt, rüzgâr gibi alternatif enerji kaynağı kullanımına olanak sağlanması, yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ve geliştirilmesinde öncelik gibi konular gelmektedir.

Günümüz dünya yüzey sıcaklığı yüzyıllarca sürecek, kesin bir küresel iklim değişikliğini gösterecek şekilde hızla artmaktadır. Küresel alanda artan sıcaklık ile beraber son zamanlarda özellikle fosil yakıt-petrol, doğal gaz, kömür kullanımı ile ortaya çıkan neredeyse her sene artış göstererek endişelendirmektedir. Sıcaklıkların büyük oranda artması su döngüsünün farklılaşmasına, doğanın dengesinin bozulmasına buz kütlelerin suya dönmesine bu durumda deniz seviyesinin kontrolsüz bir şekilde artmasına ve alansal olarak daralmasına, değişen iklim koşulları ile beraber canlı yaşamının olumsuz etkilemektedir. Buzulda yaşayan canlıların yaşam alanının yitirmesine, diğer canlıların dengesiz değişen sıcaklıklar beraber salgın hastalıkların artmasına sebep olmaktadır. Bilim insanlarının, canlıların yaşamını etkileyecek büyük değişimlerin olması beklenmektedir. Ülkemizin bugün ki yaşam standartlarının devam ettirebilmesi için çeşitli önlemler alması ve tükettiği enerjinin en az şuan ki kullandığının 2-3 katına çıkarılması gerektiği ve fosil kökenli enerji kaynaklarının sınırlı

olduğu düşünülecek olursa, alternatif enerji kaynaklarından enerji üretimi zorunluluğun kendini açıkça göstermektedir (Acaroğlu vd 2007, Veziroğlu vd 1992, Barbir vd 1990, Contreras vd 1997, Momirlana vd 2005, Bokris vd 1983, Yazıcı vd 1995, Kardaş vd 2003, Bianchi vd 2005, Solmaz vd 2013, Solmaz vd 2011, Raof vd 2010, Kiani vd 2010, Yadav vd 2010, Yadav 2010, Pletcher 2012, Abbaspour 2013, Paunovic 2009).

1.1. Enerji Çeşitleri

Doğadaki enerji çeşitleri Şekil 1.1'de gösterildiği üzere ilerdeki yaşam için umut vaat etmektedir (Selvam 1991).

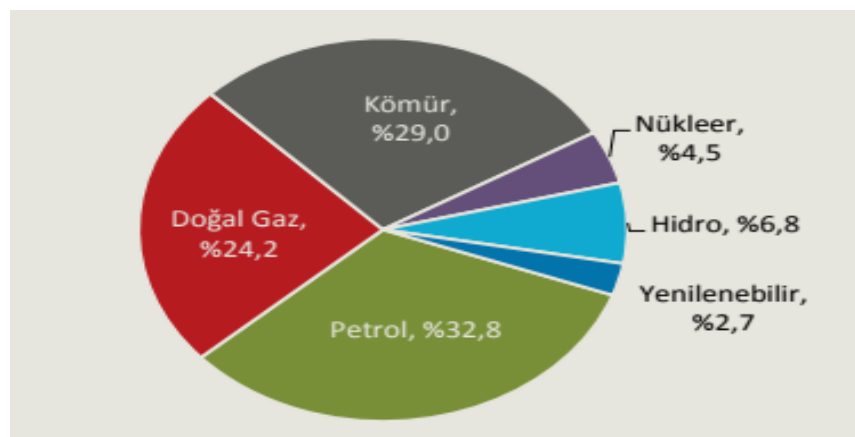


Şekil 1.1. Dünya enerji kaynakları (Selvam 1991)

Enerji çeşitleri iki şekilde yenilenebilir ve yenilenemez enerji çeşidi olarak ayrılabilir. Yenilenemeyen enerji kaynakları bir şekilde, uzun yıllarda elde edilip stoklanmıştır. Yenilenebilir enerji çeşitleri, yaşam devam ettikçe uzun süre yok olmayacak kaynaklardır. İlk etap da olan güneş olduğu düşünülmektedir. Güneş, yapılan araştırmalara göre 5 milyar yıl daha şuan ki durumunu muhafaza edecektir. Bu kadar uzun bir süre de bu enerji kaynağının tükenmez olduğunu göstermektedir. Yaygın olarak kullanılan enerji kaynakları da dahil, neredeyse hepsi teknolojik sürece dahildir. Enerji şuan da insanlar hayatın merkezinde yer almaktadır ve gelecekte de yer alacaktır, bu da gelecekte de büyük bir sorun teşkil edeceğinin göstergesidir. İhtiyaçlar doğrultusunda ve teknolojik gelişmesiyle, sürekliliğini koruyacak kaynaklarında sağlanması ütopyik bir düşünce değildir (Solmaz 2004).

1.2. Fosil Yakıtlar

Bu yakıtlar üç fazda bulunur. En çok tercih edilenler petrol ve türevleri, doğal gaz ve maden kömürü olarak gösterilebilir. Maden kömürü, yer altında çok derinliklerinde çoğalmış doğal maddelerin, bitki kalıntıları belirli bir süre sonra değişerek oluşmaktadır. Maden kömüründe sıklıkla bulunan ürünler karbon, karbon türevleri ve anorganik ürünlerdir. Teorik olarak Petrol yapım aşamaları, yerin dibinde birikmiş olan karbürlerin suların etkisiyle ayrışarak karbonlu hidrojen vermesi ve bunların yüksek basınçta sıvılaşmasıdır. Petrol yeryüzüne çıktığında asfalt, kükürtlü azotlu maddeler, tuz eriyiği ve inorganik çamur içerir, damıtılarak yakıtlar elde edilir.



Şekil 1.2. 2015 yıllı küresel birincil enerji tüketimi oranları (Url-1 2017)

Fosil yakıtlar evrende enerji kaynaklarından genel olarak tercih edilmektedir. Enerji çoğunluğunu fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Bundan dolayı çabuk tüketilmektedir. Dünyada enerji tüketim oranı şekil 1.2 de verilmiştir. Petrolün yenilenememesi, bundan dolayı fiyatların artması, dünyada sadece belirli bölgelerde bulunması, yanma ürünlerinin sağlık ve doğa için tehlikeli olması gibi zararları içerir.

Çeşitli incelemeler sonucu kömür, petrol, doğal gaz yakıtların doğaya farklı türden gazlar ile birlikte farklı toz parçacıkları yaymaktadır. Yayılan farklı türde gazlar karbon oksitler, kükürt oksitler, hidrokarbonlar, birincil kirleticiler, poli-nükleer aromatik hidrokarbonlar, olefinler, aldehitler, bazı aerosoller ise ikincil kirleticiler olarak adlandırılır. Doğada oluşan kirlilikler yeryüzünde farklı ölçümler ve değişen farklı iklim koşulları da bunu ispat etmektedir. Küresel ölçekte, en çok karbondioksit görülmektedir, sera gazlarının açığa çıkardığı küresel ısınma ve ozon tabakasının incilmesi olarak sıralanabilir. Asit yağmurlarının yağması ile beraber ormanların tahribi göllerin asidik oranın artışı bunun beraberinde ekolojik dengenin bozulması çok önemli belirtilerdir.

Fosil yakıtların sürekli fiyatlarının artması, sınırlı kaynakları, insan sağlığına ve doğaya olumsuz etkileri nedeniyle dünyadaki araştırmalar alternatif enerji kaynaklarına yönelmiştir (Solmaz 2004).

1.3. Alternatif Kaynaklar

Dünya var oluşundan enerji olarak ateş ve odunun kullanılması şüana kadar giden ve ilerleyen milyonlarca sene içinde, fosil yakıt diye adlandırdığımız kömür, petrol ve doğal gaz kullanılması düşünüldüğünde az bir süreci içermektedir. İnsanlık tarihi boyunca uzun bir süre sadece odun, su, güneş ve rüzgâr gibi yüzeyde bulunan kaynaklardan yararlanmışlardır ve 21. Yüzyılın ortalarında ise ve on binlerce senede yine bu kaynaklar fakat farklı yöntemlerle kullanılacaktır. Fosil yakıtların kullanımı ise bir geçiş süresi olarak kalacaktır. Günümüz insanı bu gerçeklerden kaçmakta ve bundan dolayı gerçekleri görememektedir, bunun bilincinde olmadığı için bulunan kaynaklarda bilinçsizce ve doğaya zarar vermesine rağmen kullanmaktadır. Fakat, değişmeyecek olan gerçek fosil yakıtların kısa bir süre içinde biteceğinden, günümüzdeki yaşam

şartlarının değişmemesi, dahası temiz bir doğa ve sağlıklı bir yaşama yönelik çözüm arayışları yoğun bir şekilde sürmektedir.

Gelecek için ideal enerji kaynağı, maddeler halinde sıralanmış şartlar olmalıdır;

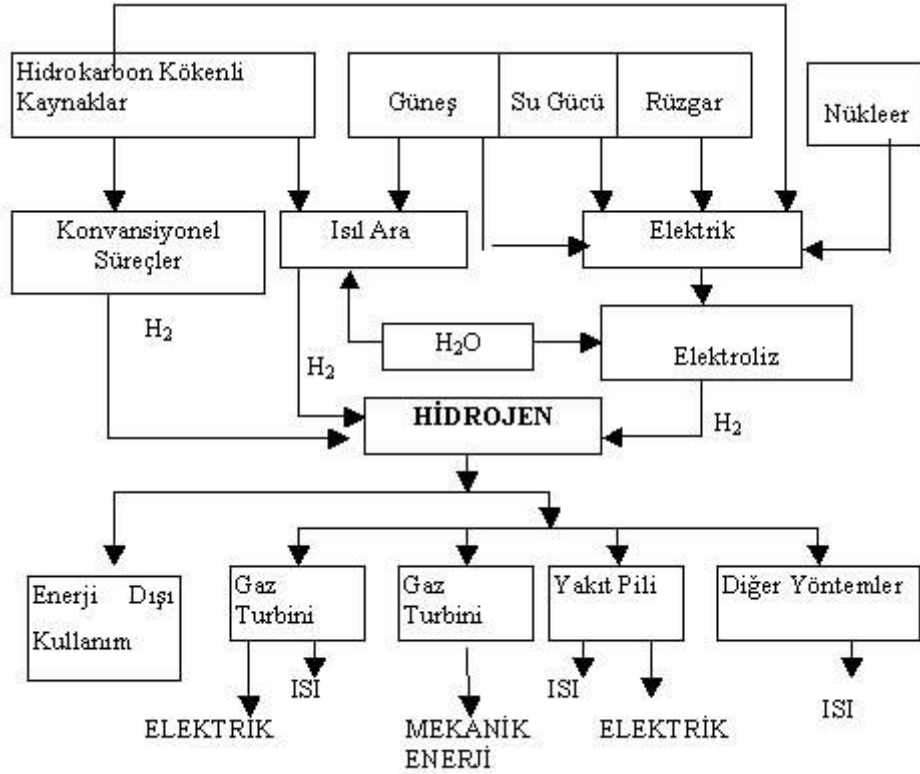
- Taşınması pratik ve emniyetli olmalıdır
- Taşıma esnasında enerji sarfiyatı minimum seviyede olmalıdır
- Kullanım alanlarına kolaylık ulaşabilmelidir
- Stoklanmalıdır
- Sonsuz olmalıdır
- Ekosistem açısından hijyenik olmalıdır
- Çevreye zarar verecek elementler içermemelidir
- Farklı formlarda kullanılabilmeli
- Farklı formlara dönüştürülebilmeli
- Doğaya zararı olmamalıdır
- Taşınması kolay olması açısından, hafif olmalıdır
- Yüksek enerjiye sahip olmalıdır
- Ucuz olmalıdır

Günümüz koşullar karşılaştırıldığında hayal gibi düşünülmüş olabilir. Maddeler halinde ifade edilen bu şartlar hayal bir yakıt olarak düşünülebilir. Ama gerçekte böyle bir şey vardır. Hidrojen yakıt olarak sayılan tüm bu özellikleri içeren, yalnız önümüzdeki yüzyılın değil, güneş ömrü var olduğu sürece bu yakıtın var olacağı düşünülmektedir (youthforhabitat 2004, Solmaz 2004).

1.4. Hidrojen Enerjisi

Yaşam devam ettiği sürece sıvı ve gaz yakıtlarına gelişen teknoloji ile birlikte talep artmaktadır. Gereken enerji miktarını karşılamak kömürden üretilebilecek sentetik yakıtlarla gerekli enerjinin karşılanması ve bu kaynakların nükleer enerji ve yenilenebilir enerjiyle (su gücü, güneş, rüzgâr) üretilen elektrikle sağlanması ileri için düşünülmektedir. Lakin yapılan uygulamaların çoğunluğu elektrikle değil yakıtla çalışmaktadır. Düzeneklerde su ile yapılan ve doğaya en az seviyede zarar veren bir yakıt olarak hidrojen öncelik kazanmıştır.

Hidrojen ve elektrik birbirine rahatlıkla dönüştürülebilir enerji türleri olduğundan (Şekil 1.3.) hidrojen, tüm evreni direk ya da dolaylı etkileyebilmesi, insan yaşamında olmasa olmaz konumda olduğu ve bir ülkenin vizyonunu belirlediğinden çok kritik bir konumdadır (Solmaz 2004).



Şekil 1.3. Hidrojenin birincil kaynaklarla ilişkisi (Baykara 2002)

1.4.1. Hidrojenin Üretilmesi

Güneş ve nükleer enerji üzerinden ilerletilecek bir ekonomi için çok büyük önem göstermektedir. Halkın bu hususta bilinçlendirilmemesi, çok büyük maliyet gerektirdiği ve mevcut yakıtlara göre daha fazla maliyeti gerektirdiği için çok büyük bir problemlerle karşı karşıya kalınmaktadır. Şehir merkezine yakın olmayan yerlerde güç santralleri deniz suyunu ayrıştırabilir. Yapılan hidrojen boru hatlarıyla şehir merkezine yakın olmayan yerlere de ulaşılabilir. Hidrojen, sıradan olmayan öncül enerji kaynaklarından biri veya bundan fazlasını kullanılarak sudan yararlanılabilir.

Hidrojen temel olarak dört grupta üretilir:

1) Doğrudan ısı metodu, 2) Termokimyasal metod, 3) Elektroliz ve 4) Fotoliz.

Yukarıdaki yöntemlerinden bir tanesi tercih edilerek su elektroliz edilerek, su hidrojen ve oksijene ayrışır.

1.4.1.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Çağımızda üretilen hidrojenin çoğunluğunu, doğal gaz, petrol ve kömür gibi fosil yakıtlardan üretilmektedir. Tercih edilen metotlar, petrolün belirli bir noktada yükseltgenmesi, buhar demir yöntemi ile kömürden gaz haline getirilmesidir. Genel olarak amaç sanayide bazı ürünler elde ederken esas reaksiyonun yanı sıra hidrojen elde edilmektedir.

Bu metotlarda, klor-alkaliden karşıt klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayinde kimyasal hidrojenasyon işlemleri söylenebilir (Türkmen 2006).

1.4.1.2. Suyun Elektrolizi

Hidrojen üretimi proseslerin de en yaygın metot olarak çalışılmaktadır. Suyun ayrıştırma sisteminde katot elektrotundan çıkan hidrojen ve anot elektrotundan oksijen çıkışı ile ayrışma olacaktır. Faraday yasalarına göre, bir saate 1 amper akım verilerek 0,037 gr H₂ ve 0,298 gr O₂ elde edilir. Suyun ayrışması için, normal şartlar altında, ideal olarak 1,23 Volt yeterlidir. Fakat elektroliz esnasında aşırı gerilimden ötürü yüksek potansiyel kullanılmalıdır (Türkmen 2006).

1.4.1.3. Isıl Kimyasal Metodu

Suyun ısı metodu ile bileşenlerine ayrılabilmesi için gerekli olan minimum enerji 2500 °C de oluşturulan bir sıcaklıkta olmalıdır. Termokimyasalda yöntem kullanıldığı bu yöntemde birden fazla işlem uygulanmaktadır. Isıl kimyasal sisteminde gerekli olan sıcaklık minimum 950 °C kadar düşürülmüştür. Bu durum yaklaşık olarak verim %50 oranında artmıştır. Isıl-kimyasal metodu çalışmalar sıkı bir şekilde devam etmektedir (Türkmen 2006).

1.4.1.4. Güneş-Hidrojen Sistemi

Hidrojenin güneş enerjisinden yararlanılarak üretilmesi, maliyet ve doğa yönünden yoğun bir ilgi görmekte ve cazip gelmektedir. Kullandığımız Fosil yakıtların sınırlı olduğundan kısa bir sürede biteceğini düşündüğümüzde güneş-hidrojen sistemine yoğunlaşmıştır. Güneş sisteminden hidrojen üretimi doğa dostu olduğundan üretici içinde son derece cazip gelmektedir.

Güneş enerjisinin yararlı bir enerjiye dönüşümü iki şekilde incelenebilir. Birinci ısı (termal) ikincisi ise foton salma olarak ayrılabilir. Termal sistemde ilk olarak güneş enerjisi ısıya çevrilir daha sonra oluşturulan enerjiden faydalanılır. Elde edilen enerji mekanik veya elektrik formunda da kullanılabilir. Diğer bir durum ise, bu enerji stoklanmalıdır.

Emisyon(foton salma) sürecinde ise, ışınım esnasında ortaya çıkan enerji direk olarak soğrulur. Soğrulmuş olan bu enerji bir bölümü direk olarak elektrik enerjisine dönüştürülür ya da suyun hidrolizi için kullanılır. Güneş enerjisi diğer bir enerji dönüşümü ise fotosentez vasıtasıyla biyo-kütle oluşumudur. Foton enerjisinde oluşturulmak istenen hidrojen enerji ile deneysel olarak elde edilen enerjinin verimi hesaplanmalıdır. Enerji çevrim işlemlerinde olduğu gibi teorik olarak hesaplanan enerji ile elde edilen enerjinin verimi maksimum ve maliyetin minimum olduğu durumlar neler olduğunun saptanması ve bu sorunlar için çözüm aramak oldukça önemlidir (Türkmen 2006).

1.4.1.5. Fotokimyasal Yöntem

Soğrulmuş olan enerji yarı-iletkenin yükseltgen ve indirgen veya her iki kutup un elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşeceği hücrede bulunabilir. Sistemde, suyu elektrolizi için, elektrik ve aşırı sıcaklığa ihtiyaç duymadan direk olarak güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktır. Uv ışınimleri suyun hidrolizi için yeterlidir fakat atmosferdeki ozon tabakasından geçtikten sonra az miktarda dünyaya geldiği için fotokimyasal olarak zararlı gözükken bir durum olsa da canlılar için oldukça yararlıdır. Fakat bu metodun kullanılabilmesi için bu ışınların gücün artırılması veya

elektroliz esnasında soğrulmasının artırılması da bir çözüm olarak görülmektedir. Güneş ışınlarının yoğun şekilde gelebilmesi için çeşitli metaller ve minerallerle gelen ışının etkisi artırılmalıdır (Türkmen 2006).

1.4.1.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler

Güneş enerjisinden elde edilen enerjisi yapılan piller direk olarak elektrik enerjisine çevrilmektedir bu sistemlere yarı iletken olarak adlandırılmaktadır. Yapılan paneller çok fazla sayıda fotovoltaiik hücrelerden meydana gelmektedir ayrıca oluşturulan bu sistem bazı zamanlar direk olarak bazen ise şuanda kullandığımız sistemlerin mantığında kullanılmaktadır. Hazırlanmış olan bu sistemlerde güneş enerjisinden yararlanılarak hidrojen enerjisi iki kademedden oluşturulmaktadır.

Bu sistemlerde ilk olarak tercih edilen silisyum' dur. Silisyumdan yapılan piller vasıtasıyla doğru akım oluşturulur. İkinci aşamada ise elde edilen bu akım, suyun elektrolizi için kurulmuş olan sisteme bağlantı kurularak suyun elektrolizi sağlanmaktadır (Türkmen 2006).

1.4.1.7. Foto Biyolojik Sistemler

Fotosentez yapan canlılar, yapılarında yüksek miktarda enerji stoklamaktadır. Doğal olan, fotosentetik sistemler karbondioksiti karbonhidratlara indirger ancak direk olarak hidrojen üretmez. Şimdiye kadar en yüksek verimi fotosentez yapan canlılarda özellikle, yeşil alg ve cyano-bakteria gibi algler gözlemlenmiştir (Türkmen 2006).

1.4.2. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen enerjisi depolanırken gaz fazında ve sıvı fazda stoklanabilir. Gaz fazında stoklandığında genelde doğal gazın kullanıldığı, yüzeyin altındaki kalan alanlar tercih edilmektedir. Hidrojen gazını başka gazlara oranla daha çok sızdırdığından bu metotla stoklandığın da sızıntı gerçekleştirilmektedir. Bu şekilde stoklama hidrojen bulduran ülkeye Fransa örnek olarak gösterilebilir. Bu metotla gaz fazında mağarada stoklanmış olan gazın daha sonra mağaradan pompa sistemi ile alınması büyük önem göstermektedir. Hidrojen enerjisinin sıvı fazda stoklandığında tanklarda taşınır. Örneğin

Kennedy Uzay Merkezinde fırlatma alanının yanında 3217 m³ hacminde küre kullanılır ve bu tanktan uzay mekiğine 38 m³/dk hıza kadar aktarım olabilmektedir. Sıvıya dönüştürme yerlerinde stoklama işlemi 1514 m³ hacminde olacak şekilde vakumlu ortamda küreler şeklinde hazırlanmış tanklar kullanılır. Arabalarda hidrojenin kullanılmasında en büyük problem stoklanmasıdır. Hidrojeni normal oda koşullarında aynı enerjideki gazın üç bin kattan daha çok alan gereklidir. Bu yüzden hidrojenin arabalarda stoklanabilsin diye sıvı faza dönüştürme ve diğer metotlar uygulanmalıdır. Dört tane temel metot bulunmaktadır. Gaz fazında, karyojenik sıvı, metal hidrit ve karbon adsorpsiyonudur. Yeni olarak kullanılanlar sıkıştırılmış gaz ve karyojenik sıvı'dır. Metal hidrit metodu geliştirilmiş bir metot fakat üzerinde daha ayrıntılı incelenmelidir. Karbon adsorpsiyonu şuan çok geliştirilmiş bir metot olmadığından yaygın kullanılmamaktadır, fakat çeşitli incelemelerde istenilen amaca ulaşıldığında kullanılabilceği düşünülmektedir. Dört teknikte kullanılacağı alana göre farklılık göstermektedir (Türkmen 2006).

1.4.3. Enerji Açısından Hidrojen ve Yakıt Şeklinde Kullanımı

Enerjinin yakıt şeklinde tercih edilebilmesi için kolay ulaşılabilir olmalıdır. Örnek olarak eve, sanayi alanına araçlarla kolay taşınabilir olmalıdır. Günümüzdekiler karşılaştırılma yapıldığında, hepsinin her alanda pratik bir şekilde kullanılmadığı gözlenmektedir. Örnek olarak kömür havada ve karada kullanılan araçlar için uygulanabilirliği açısından çok zordur. Hidrojen diğer yakıtlara göre taşınabilirlik açısından daha pratiktir.

Günümüzde yakıt tercih edilirken; farklı alanlarda kullanılması, doğa dostu olması, sağlık ve doğa açısından tehlike bulundurmamalıdır, maddi açıdan yapılan incelemeler hidrojenin gelecek için umut vadetmektedir. Yakıtın farklı türle dönüşümü ayrıca birden fazla alandan uygulanması sadece ısı şeklinde değil, farklı enerji uygulamalarında tercih edilebilecek özelliklere sahip olması. Alevli şekilde, katalitik etkisi ile yakma, buhar şeklinde, hidritleşmeyle kimyasal değişime ve yakıt hücreleri ile elektrik dönüşümüne uyumlu yakıtken, fosil yakıtlar sadece yanmaya uyumludur. Hidrojenin bek alev biçimde yanması ile ısı enerjisini içten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde ve ocaklarda yakıt şeklinde farklı alanlarda uygulanmaktadır. Hidrojen katalizöre ihtiyaç

duymadan buhar fazına geçmesi, buhar fazındaki türbinlerde kullanım açısından pratik olmaktadır. Pratik bir şekilde dönüştürüldüğü için sanayi açısından cazip hale gelmektedir. Katalitik yanma özelliği evdeki ocaklarda, ısıtıcılarda ayrıca sobalarda kullanılmaktadır. Hidritleşme de ise, güvenli hidrojen stoklaması bakımından önemlidir. Yakıt pilleri için elektrokimyasal dönüşüm ile doğrudan elektrik kullanılmaktadır.

Periyodik tabloyu incelediğimizde kimyasal olarak en çok hafif olan element hidrojenidir. Sıvı fazdaki hidrojenin tam olarak yandığında verdiği enerji 141,9 MJ/kg, petrol ise 3,2 kattan daha yüksek bir ısı açığa çıkartmaktadır. Sıvı fazdaki hidrojen yandığında birim hacme düşen değer 10,2 MJ/m³ tür, petrol ile karşılaştırıldığında %28'dir. Gaz fazındaki hidrojenin yandığındaki değeri ile sıvı fazıyla eşdeğerdir. Doğal gazının 28 katına, birim hacmine düşen yanma değeri 0,013 MJ/m³ ile doğal gazın %32,5'i katına denk gelmektedir. Metal hidridlerin kütle cinsinden açığa çıkardığı enerji 2-10 MJ/kg ile sıvı fazdaki hidrojen çok az, hidridlerin hacim cinsinden oluşturduğu enerjisi 12,6–14,3 MJ/m³ gaz ve sıvı faza göre hidrojen daha fazladır.

Yakıt motoru, yakıt olarak kullanılabilmesi için bakılan özelliği yandığında ne kadar ısı enerji açığa çıkarttığı değildir. Bunun yanı sıra aracı hareket etkeni en temel özelliğidir, yakıtın kütlesi ve hacmine orantılı olarak, ısıl değerinin en yüksek sonucunun analitik karşılaştırmasını incelenir.

Motorlu taşıtlarda kullanılabilen ideal özellikler bulduran bir yakıttır. Otomotiv yakıtlarında buhar tıkaçı, soğuk alanlarda yoğuşma, gerektiği buharlaşmama, gibi problemler hidrojenli araçlarda görülmemektedir. Hidrojen motorları çok düşük ısılarda dahi problem olmamaktadır. Hidrojen geniş alanda ve aşırı hızda alev göstermektedir. Sıra dışı yanmalara karşı yüksek dayanıma sahiptir. Geniş bir spektrumda yanma aralığı sahip olduğundan, bu cins deki motorlar farklı hava fazlalık katsayılarında çalışması problem olmamaktadır.

Hidrojen araçlarda kullanıldığı zaman azot oksit (NO_x) çıkmaktadır, normal kullanılan motorlardan 200 kat daha düşüktür. Çevre bakımından çok önemli gelişmedir. Kullanılan yakıtların doğaya uyumlu olmalıdır, diğer bir deyişle doğanın dengesini

bozmamalıdır. Günümüzde kullanılan yakıtların ekosistemde yaşıyan canlıları, soluduğumuz havanın temiz olmamasını, değişen iklim koşulların insan sağlığına olumsuz etkileri dünya genelinde en çok zarar veren kömür, ikinci olarak petrol ve üçüncü olarak doğal gaz olduğu belirlenmiştir.

Yakıtın ısı enerjisi, yandıktan sonra yan ürünler ve buna benzer avantajları yönünden en güvenilir yakıt hidrojenidir. Güvenlik katsayılarını değerlendirdiğimizde hidrojenin 1,benzinin 0,53 ve metanın ise 0,80'dir. Kısaca özetleyecek olursak hidrojen her yönüyle diğer yakıtlara üstünlük sağlamaktadır (Solmaz 2004).

1.5. Elektrokataliz

Kimyasal reaksiyonun girenler ve ürünlerini değiştirmeden sadece reaksiyonun hızına etki eden kimyasallara katalizör denir. Katalizörler girdikleri reaksiyona hiçbir şekilde bozulmazlar. Fiziksel olarak farklılaşsa da yapısında herhangi bir farklılaşma görülmemektedir.

Reaksiyonun oluşturan kimyasal maddelerle katalizör benzer fazda ise homojen katalizör olarak adlandırılır. Reaksiyonu oluşturan maddeler ile katalizör farklı fazda iseler heterojen katalizör olarak adlandırılır. Reaksiyonu oluşturan moleküller katalizörün bulunduğu alana adsorblandığında reaksiyon yüzeyde oluşur.

Elektrokimyasal yüzeyde gerçekleşen tepkimeler elektrotun yüzeyinde gerçekleşir. Yüzeyde katalizör eşliğinde gerçekleşen reaksiyonlara heterojen katalizör olarak belirtilebilir. Elektrokimyasal reaksiyonlarında yer alan elektrotlara elektrokatalizör olarak adlandırılır. Bir elektrot yük geçişinin sağladığı için katalizör diye belirtilir, ayrıca bu elektrotlara yük transfer katalizörü olarak belirtilir.

Belirli aşırı gerilimde (η) bir tepkimenin bir elektrot yüzeyinde başka bir elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda elektron transferi daha hızlı ise elektron transferi hızlı olan elektrotta göre elektrokatalitik olduğunu gösterir. Belirlen akım yoğunluğu (i) aynı değerde sabit kalması şartıyla katalitik verimliliği aşırı gerilim cinsinden belirlenebilir. Bazı durumlarda da akım yoğunluğu i^0 ($\eta=0$ iken) tepkimenin hız basamağını belirleyebilir. Fakat bu durumlar tüm tepkimelerin yapısının tüm

elektrotlarda eşit olması halinde kabul edilir. Toparlayacak olursak akım yoğunluğu ve aşırı gerilimin elektrokatalitik veriminin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır.

Saha çalışmalarında elektrotun belirleyici ve en çok tercih edilen karakterize etmek için zamanla dayanımıdır. Orta derece aşırı gerilim uygulanmış bir elektrotun, düşük aşırı gerilim uygulanmış elektroda göre daha fazla dayanması istenmektedir.

Elektrokatalizör en önemli materyal elektrotun tepkimeye tam olarak girdiği alandır. Elektrotun gerçek yüzey alanı bilinmiyorsa akım yoğunluğu ve aşırı gerilim gibi parametrelerin karşılaştırılmasının bir önem yoktur. Elektrot gerçek alanı bilinmediği durumda sadece diğer parametrelerinin karşılaştırılmış olunur. Elektrokatalizörlerde en basit çözüm elektrot alanını artırıp, daha düşük seviyede (η) tepkimenin hızını artırmaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda akım yoğunluğu reaksiyonun hızı bakımından çok büyük önem göstermektedir. Bir reaksiyonda sadece bir parametre ile değerlendirmek yanlış olur, bu yüzden bir parametreyi anlayabilmek için diğerlerinin de net olarak bilinmesi gerekir. Katalizörlerin reaksiyonlarda hidrojen oluşumunu iki aşamamada gerçekleştirmektedir.

Bu tepkime iki aşamada göstermektedir;

1) Metal alanında hidrojen adsorbsiyonu



2) Hidrojenin elektrokimyasal desorbsiyonu



Elektrokimyasal yük transferinde tepkimeye yük geçişi esnasında elektrot yüzeyindeki parçacıklardan dolayı bir enerji değişimi gözlenmektedir. Bir elektrottaki etkinliğini artırmak için kullanılan katalizörün etkinliği yüzeye ne derece adsorbe olduğudur. Ayrıca reaksiyonlara girenlerle oluşturduğu bağ zayıf ise tepkimeye o derece yavaş devam edecektir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda katalizör etkin ise çalışma elektrotun

yüzeyindeki aşırı gerilim o derece düşük olur. Çözünmeyen elektrotlar (Elektrooksidasyon) ölçüm esnasında çözelti ve elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar, temel olarak 5 aşamada gerçekleşir.

- 1) Difüzyon: İletken çözeltideki iyon ve moleküller çalışma elektrotunun bulunduğu alana hareket ederler.
- 2) Adsorblanma: Elektrot yüzeyine yayılmış olan molekül ve iyonlar yüzeye haps olur
- 3) Reaksiyon Kademesi: Yüzeye adsorblanmış atom ve iyonlar tepkimeye girer.
- 4) Desorplanma: Yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur.
- 5) Geriye difüzyon: Elektrot yüzeyinden uzaklaşmış olan molekül ve iyonla, çözeltiye difüzyonlanır. Bu arada çalışma elektrotunun alanı yeni bir reaksiyona hazırlanmış olur.

Anlaşıldığı üzere bir reaksiyonda elektrodun yapımında kullanılan maddeler, kullanılacak olan katalizörler, kullanılan katalizörün düşük sıcaklıklardaki etkinliği gibi parametreler dikkat edilmesi gereken hususlardır (Solmaz 2004).

1.5.1. Elektriksel Alanın Etkisi

Elektrokataliz çözelti ara yüzeyinde elektriksel alanın tepkimelerin hızını çok büyük oranda etkilemektedir. Ayrıca aşırı gerilimin artışı ile reaksiyonun hızını artıran yönde etki etmektedir. ΔG_η ve ΔG_0 parametreleri ile aktivasyon enerjisini belirtilmektedir;

$$\Delta G_\eta = \Delta G_0 - \alpha \eta F \quad \text{denklemini gösterilebilir.} \quad (1.3)$$

Bu denklemde, η =Aşırı gerilim, α = Transfer katsayısı

$$\text{Aktivasyon enerjisinin } \Delta G_0 \text{ gösterdiği şartlarda aşırı gerilim: } \eta = \frac{\Delta G_0}{\alpha F} \quad (1.4)$$

yazılabilir. Denklemden de anlaşıldığı üzere aşırı gerilimin farklılaşması sonucu aktivasyon enerjisini de dengele bilmektedir. Buradan görüldüğü gibi aşırı gerilimi değiştirmek suretiyle reaksiyonun aktivasyon enerjisini etkin bir şekilde ayarlamak mümkündür. Fakat bu olay katalizör için geçerli mümkün değildir (Solmaz 2004).

1.5.2. Düşük Sıcaklıklarda Reaktiflik

Heterojen katalizör çalışma koşullarında sıcaklığın çok fazla (+100° C) olması gereklidir Genelde organik yapıli bileşiklerde enerji çeviriminde asgari sıcaklıkta yapılmaktadır.

Doymuş hidrokarbonlar oksitlenmesi minimum sıcaklıkta çalışmaktadır. Böylelikle enerji açısında tasarruf edilmektedir.

1.5.3. Elektrokatalizörün Aktifliği

Belirlenmiş metal elektrotlar eşliğinde tepkimenin hızlanmasını sağlayabilir. Başka bir yolda tepkimenin belirli bir aşırı gerilim altında akım yoğunluğunu artırılması ile sağlanabilir. Bu çeşit elektrotların farklı türden reaktörlerin yardımı ile tepkimenin verimi yüksek (%100–200) oranda artacaktır. Etkinleştirmek için farklı alternatifler vardır. Çalışılan elektrotlarının alanına anodik ve katodik pulslar yürütölür, diğeri ise Birincisi temiz elektrot yüzeyine anodik ve katodik pulslar uygulanarak, diğer aşamada ise ultrasonik ışımlarla da uygulanabilmektedir (Solmaz 2004).

1.5.4. Gözenekli Elektrot Kullanımı

Tepkime sürecindeki hız çalışma elektrotunun alanı difüzyonla takip edinilebilir. Reaksiyondaki akım yoğunluğu limit ile gösterilmektedir;

$$i_L = \frac{DnF}{\delta} C \quad (1.5)$$

Denklemdede, D: difüzyon katsayısı, δ : difüz tabaka kalınlığı ve C: derişimi belirtmektedir. Bu süreçteki en önemli amaç maliyeti düşürmektir, maliyeti düşürmek için uygun olan maksimum seviyede akım yoğunluğu ile elektrot yüzeyinin de minimum olması gerekir. Akım yoğunluğunun artırabilmesinin tercih edilen yoldan biri karıştırmaktır, fakat çözeltinin karışırılması yeterli olmayacaktır.

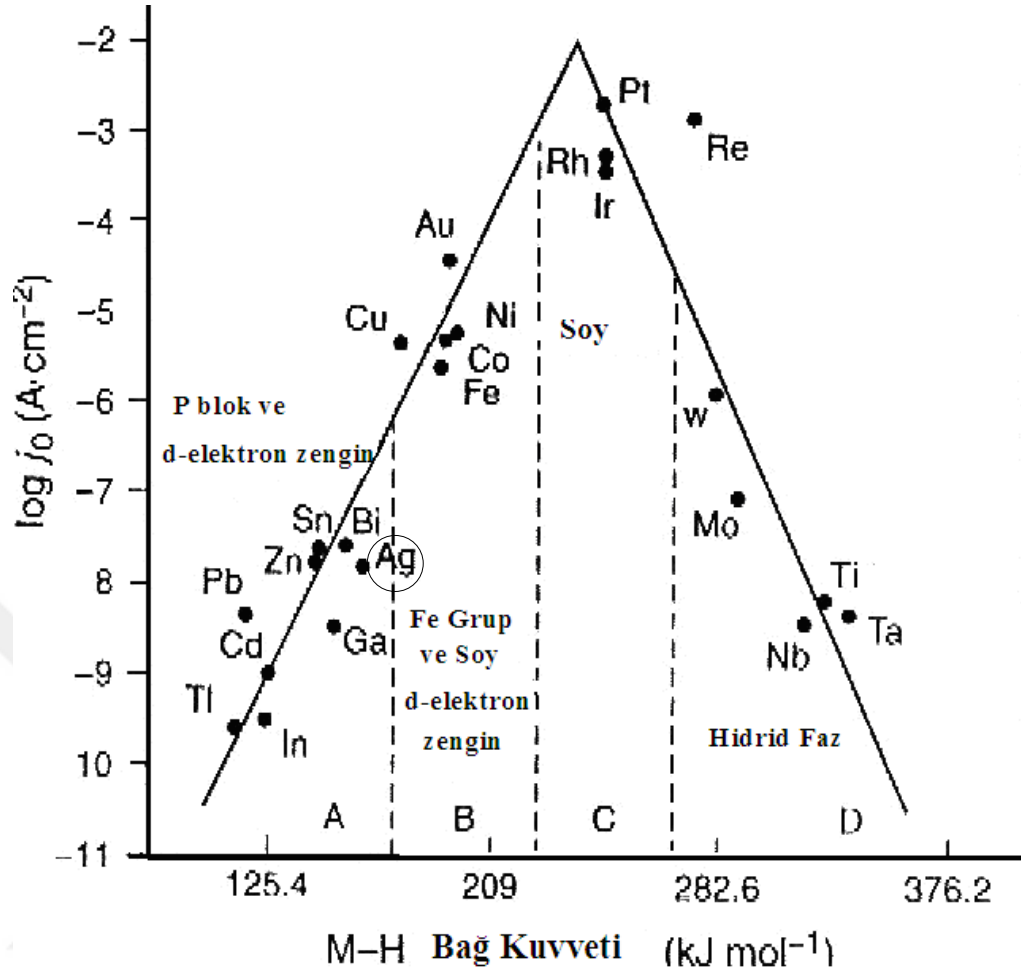
Kullanacağımız elektrotun alanı artırabilmek için gözenekli elektrotlar tercih edilir. Gözenekli elektrotların iç yüzey alanı dış yüzey alanından daha fazla verim alınmaktadır. Bu yüzden çalışma elektrotların yüzeyler gözenekli yapılması tercih edilmektedir (Solmaz 2004).

1.5.5. Fermi Dinamiği

Elektrokimyasal reaksiyonda çalışma elektrotu büyük önem taşımaktadır. Elektrokimyasal tepkimede elektrot metali önemli bir yer tutmaktadır. Çalışılacak elektrotun da seçilmiş olan metalin katalitik etkinliği fermi dinamiği ile tespit edilebilmektedir. Metallerin elektrokatalitik etkinliği volkan eğrisinden tam olarak olmasa da bir fikir oluşturula bilinir. Fermi enerjisinde (E_f) belirli elementlerin enerji seviyesi ve alıp vereceği elektron sayısını belirler. Aktif metalin enerjisine fermi enerjisi adlandırılır. Metalden koparılan elektronların çözelteye geçtiğinde oluşan enerjidir.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda katalizör etkinliği metal yüzeyinde çözelteye geçen iyon ve akım yoğunluğu ile saptana bilmektedir. Çözelteye geçen iyon miktarı ve reaksiyon esnasında oluşan akım yoğunluğu elektrokimyasal reaksiyon sırasındaki ne kadar fazla ise katalizörün etkinliği fazladır.

Farklı metallerde oluşan $2H^+ \rightleftharpoons H_2$ yük geçisi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine Şekil 1.4'de grafikte verilmiştir ve Volkan eğrisi şeklinde isimlendirilir. Grafikte verildiği gibi X eksenindeki enerji artıkça akım yoğunluğu belirli bir yere kadar artıyor belirli bir süre sonra düştüğü görülmektedir. Katalitik etkinliği en fazla olan metaller Pt, Au, Ni, Rh vb. metalleridir.



Şekil 1.7. Volkan eğrisi

Çalışma da pratik olduğundan Amorf alaşımlar ve katı homojen çözeltiler elektrokatalitik etkinliği diğerlerine oranla fazladır (Solmaz 2004).

1.6. Çalışma Elektrotu

YZRS deneylerinde en önemli parametrelerden biri YZRS substratı olarak kullanılan nanomalzemelerin plazmonik özelliği olduğundan, plazmonik özelliklerin ayarlanabilir olması YZRS çalışmalarda son derece önemlidir. Plazmonik özellikler metal nano yüzeylerde metalin cinsine, bileşimine, film kalınlığına ve yüzey pürüzlülüğüne bağlı iken, koloidal metalik nanoparçacıklar da nanoparçacığın cinsine, şekline, büyüklüğüne, bileşimine ve dielektrik çevresine bağlıdır. Plazmonik özellikleri de

kontrol ederek YZRS zenginleştirme faktörü maksimum elde edilmektedir. Bu da gözlenebilir sınırların daha da düşmesi demektir.

Bu çalışmada, plazmonik metallere oluşan gümüş, nanokubbeler hazırlandı ve elektrokimyasal hidrojen gazı üretimine katalitik etkiler incelendi. Bu amaç için nanoküre litografi ile yumuşak litografi, plazmonik nanokubbelerin kalıp olarak kullanıldı. Çalışma kapsamında, nanokubbeleri oluşturmak için farklı büyüklükte latex parçacıkları kullanarak, PDMS yüzeyinde nanoçukurcuklar oluşturuldu. Oluşturulan çukurcukların elektrokimyasal kaplama yöntemi ile doldurularak gümüş nanokubbelerin (AgNDs) elde edildi. Kubbelerin arka tarafını nikel ile kalınlaştırma yapılarak daha kolay kullanılabilir ve mekanik dayanımı artırarak levha şeklinde elektrotlar elde edildi. Hazırlanan gümüş nanokubbelerin hidrojen gazı oluşumuna elektrokatalitik etkinlikleri 6 M KOH çözeltisinde değişik elektrokimyasal teknikler ile incelendi. Çalışmadaki amaç, hidrojen gazı üretimi için elektrokatalitik etkisi yüksek, ekonomik ve zamanla kararlı katot malzemelerinin geliştirilmesidir. (Kahraman ve Solmaz, 114Z414 No'lu TÜBİTAK Projesi)

1.7. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Sabit akım devam eden çalışma elektrotunun uygulanan akımın dışına çıkmasına aşırı gerilim denir ($\eta = E_i - E_d$). Katot elektrotunun aşırı gerilimi η_c daima negatif, anot elektrotu ise η_a daima pozitifdir. Uygulanan akımdan sapmasının birçok sebebi vardır. Başlıca sıralayacak olursak; aktivasyon ya da yük transferi gerilimi, derişim (konsantrasyon) gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimidir.

Transfer aşırı gerilimini, reaksiyon potansiyelini belirleyen çözelti ara yüzeyinde yük geçişinin sağlanamamasına sebep olur. Elektriksel çift tabakasındaki gerçekleşen reaksiyonların devam ettiği andaki enerjisinin, çalışma elektrotunun hızını değiştiren aşırı gerilime transfer aşırı gerilimi, η_A denir. Elektrolit çözeltinin ölçüm esnasında verilen sabit akımın dışına çıktığında oluşan durumundaki akıma direnç aşırı gerilimi, η_Ω denir. Elektrokimyasal reaksiyon esnasında, çözelti ara yüzeyinde direncin artması veya sistemden oluşan akımı istenilenden daha fazla olması, iyon geçişinin zorlaştığı

durumda direnç polarizasyonu çok fazla olma ihtimali vardır. Yük transferi esnasında dâhil olacak olan iyonun çözelti ara yüzeyine yaklaşması veya çözelti ara yüzeyinden ayrılması kolay değil ise bu aşırı gerilime “difüzyon aşırı gerilimi”, η_D denir. Difüzyon aşırı gerilimin minimize etmek için indirgenme yapıldığı zaman karıştırıcı kullanılabilir. Çalışma elektrotunun alanında ayrılan kaplamanın belir bir düzende istiflenmesini sağlayan aşırı gerilime “kristal aşırı gerilimi, η_k ” denir. Elektrokimyasal reaksiyonların haricinde gerçekleşen reaksiyonlarda gerçekleşen aşırı gerilime “reaksiyon aşırı gerilimi, η_r ” denir.

Aşırı gerilimin hepsini aşağıdaki formüldeki gibidir (Üneri 1978);

$$H = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega \quad (1.6)$$

Aşırı gerilim kullanılan çözeltinin konsantrasyonu, çalışma elektrotu, sistemde kullanılan akım, çalışma esnasındaki sıcaklık şartları vb. durumlar ile değişir.

Elektrokimyasal ölçüm esnasında kullanılan çözelti içerisinde elektrotlar arasından devamlı bir ayrışma gerekmektedir. Bu ayrışma için gerekli olan minimum potansiyele “ayrışma gerilimi” denir. Bir sistemde aşırı gerilim ile ayrışma gerilimi doğru orantılıdır (Solmaz 2004).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kubisztala vd (2007), karıştırılarak süspansone bir şekilde dağılmış olan Mo partikülleri içeren nikel banyosunda elektrokimyasal olarak Ni+Mo kompozit kaplamalar galvanostatik yöntemle hazırlanmıştır. Kaplamadaki Mo içeriği kaplama akım yoğunluğuna bağlı olarak %28 ile %46 arasında değişmiştir. Kaplama kalınlığı ise kaplama akım yoğunluğuna bağlı olarak 100 µm ile 130 µm aralığında değişmiştir. Ni ile kıyaslandığında Ni+Mo kaplamalar daha geniş yüzey alanına sahiptir. XRD ölçümleride kaplamaların Ni içerisine girmiş kristal Mo fazından oluştuğunu göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler saf Ni ile kıyaslandığında kompozit kaplamaların daha yüksek HER aktivitesine sahip olduğunu göstermiştir. Kaplamadaki Mo içeriğinin artması ile görünen aktiviteyi artırmakta, aktif yüzey alanını arttırmakta kaplamanın öz aktifliğinde ise küçük bir düşüşe neden olmaktadır.

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 nano 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 nanoyapıların daha yüksek elektrokatalitik etkileri ile açıklanmıştır. Ni nanoyapıların yüksek katalitik etkileri geniş yüzey alanları ile açıklanmıştır. Ni nano seramik yapılar Ni nanoçubuklara göre daha yüksek HER aktivitesine sahiptir. Bu sonuç daha geniş aktif alanlara sahip olması ile açıklanmıştır.

Huang vd (2011) karbon kağıdı üzerine elektrokimyasal olarak paladyum nanopartiküller çöktürülmüş, hazırlanmış olan elektrotlar hidrojen gazı üretimini için kullanılmıştır. Pd nanopartikül çöktürülmüş karbon kağıdı, çöktürülen kütle başına aktiviteleri ile kıyaslandığında ticari olarak kullanılan Pt çöktürülmüş elektrota göre daha iyi bir etkinlik göstermiştir. Pd nano partikül çöktürülmüş elektrot ve Pt modifiye karbon keçenin her ikisi de geniş yüzey alanına sahip olmasına karşın, Pd nanopartikül modifiye elektrotun daha iyi katalitik etki göstermesi nano yapılı yüzey morfolojisi 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 arttırılmış 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 arttırılmış metaller üzerine çöktürülmesi ile hem katalitik etki arttırılacağı hem de maliyetin düşürebileceği gösterilmiştir.

Badawy vd (2013), değişik NaOH çözeltisi derişimlerinde molibdenin genel elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Çalışma daha çok hidrojen çıkışı reaksiyonu üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Alkali çözeltisinin derişimi, katodik potansiyel ve sıcaklığın bu reaksiyon üzerine etkileri çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar bakır ve platinde elde edilen veriler ile kıyaslanmıştır. Polarizasyon ve İmpedans ölçümleri Mo'in seyreltik (0,1 M) ve derişik (6 M) alkali çözeltilerde Pt'den daha etkin çıktığını göstermiştir. Bu elektrot 24 saat boyunca önemli bir değişime uğramadan kullanılabilmiştir. Daha uzun süreli elektrolizlerde ise elektrotun hidrojen çıkışı için etkinliği azalmıştır. Elektrotun yüzeyinin zımpara kâğıdı ile parlatılması ile tekrar aktif hale gelmektedir. Uzun süreli kullanımlar için büyük miktarlarda hidrojen gazı üretimi için molibden umut verici katot metali olarak önerilmiştir.

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 Mo₂C yüzeyine incelenmiştir. Pd çöktürülmüş çöktürülmüş elektrotların oldukça kararlı, zamanla kararlı ve ekonomik olduklarını göstermiştir.

Smiljanić vd (2013), Pd/Au(1 1 1) ikili metalik yüzeylerde alkali ortamda hidrojen çıkış reaksiyonu çalışılmıştır. Au(1 1 1) yüzeyi, PdSO₄.2H₂O ve PdCl₂ çözeltilerinde paladyum nano adacıkları ile kendiliğinden kimyasal çöktürme metoduyla hazırlanmıştır. AFM görüntüleri, nano yapıların çöktürmede kullanılan tuzun anyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermiştir. Bu değişim elektrotun HER aktivitesini de etkilemiştir. HER mekanizması iki ortamda da hazırlanan yapılarda aynı fakat PdCl₂ ortamında hazırlananda daha düşük potansiyellerde gerçekleşmiştir. Bu ortamda hazırlanan yapılardaki daha yüksek HER aktivitesi daha küçük ve ince Pd nano adacıkların oluşması ve daha çok Pd'nin çökmesi ile açıklanmıştır.

Pierozynski vd (2013), karbon fiber ve Ni-modifiye edilmiş karbon fiber elektrotlarda 0,1 M NaOH çözeltisinde hidrojen gazı çıkış reaksiyonu elektrokimyasal İmpedans spektroskopisi ile çalışılmıştır. Değişik katodik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri yapılmış ve yük transfer direnci, yük değişimi akım yoğunluğu ve diğer kinetik parametreler hesaplanmıştır. Çok az miktarda Pd modifiye edilmiş Ni kaplanmış karbon fiber elektrotta HER katalitik etkisinin arttığı belirlenmiştir. Yüksek katalitik aktivite, Pd'nin yüksek katalitik etkisi ve Pd çöktürülmüş Ni-modifiye yüzey üzerinde daha fazla elektrokimyasal olarak daha çok aktif merkez oluşması ile açıklanmıştır.

Amin vd (2014), herhangi bir ön kimyasal işlem, indirgeyici veya stabilizör kullanılmadan Ti üzerine Ag nanopartikülleri (AgNPs) kimyasal daldırma yöntemi ile sentezlenmiştir. Ti örnekler, oda sıcaklığında farklı derişimlerde AgNO₃'ün sulu çözeltilerine farklı sürelerde daldırılmıştır. Ayrıca ortama NH₄F ilave edilerek F⁻ nin film kalitesine etkisi incelenmiştir. Daldırma esnasında nitrat iyonlarının derişimleri ile orantılı olarak Ti'un kararlılığını bozduğu belirlenmiştir. Bu muamele ile Ti üzerinde kendiliğinden oluşan oksit filminin kalınlaşması önlenmekte ve yüzey aktif hale getirilmektedir. Hazırlanan numuneler SEM/EDS, TEM, XPS ve XRD ile karakterize edilmiştir. Hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri değişik elektrokimyasal teknikler kullanılarak 0,1 M HCl çözeltisinde çalışılmıştır. En fazla AgNPs

çöktürülmüş elektrotta en iyi etkinlik elde edilmiş ve etkinliği neredeyse platinden yüksek çıkmıştır. Modifiye elektrotların yüksek etkinliği Ti yüzeyinde AgNPs lerin bulunması ile açıklamıştır. Yüzeyde AgNPs bulunması aktif merkezlerin sayısını arttırmaktadır. Ayrıca, Ag ile Ti etkileşimi katalitik etkinliğin artmasına katkı yapmaktadır.

Chorbadzhiyska vd (2014), karbon keçe üzerinde elektrokimyasal olarak farklı oranlarda PdAu çöktürülmüş, SEM ile karakterize edilmiş ve fosfat tampon çözeltisinde (nötral ortam) hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri incelenmiştir. Üretilen hidrojen gazı miktarı kronoamperometri tekniği ile hesaplanmış ve kütle spektroskopisi ile gösterilmiştir. En iyi hidrojen üretimi Pd ve Au elektrolit miktarlarının eşit olduğu kaplamada elde edilmiştir. Elektrotların gerçek yüzey alanı CV tekniği ile belirlenmiştir. Pd50:Au50 oranında elektrotta hidrojen gazı oluşumu daha düşük potansiyelde başlamakta ve hidrojen oluşum hızı (akım-potansiyel eğrisinin eğimi) daha yüksektir. Au içeriğinin artması ile alaşımın etkinliği artmaktadır. Pd metalinin yüksek absorpsiyon ve hibrit oluşturması nedeni ile Au içeriği arttıkça katalitik etki artmaktadır. SEM ölçümleri alaşımın küresel ve nano yapıda olduğunu göstermiştir.

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 kullanılabilir alternatif elektrotlar olarak önerilmiştir.

Tang vd (2015), paslanmaz çelik üzerinde PdNiMo alaşımını oluşturularak 0,1 M NaOH çözeltisinde hidrojen gazı oluşumu incelenmiştir. Katodik akım-potansiyel eğrileri PdNi'nin en düşük hidrojen aktivitesine sahip olduğunu ve PdNiMo'nun Pd'ye göre daha yüksek aktiviteye sahiptir. Hidrojen ayrışma potansiyeli bu elektrotta en düşüktür. Dönüşümlü voltametri ölçümleri hidrojen indirgenme reaksiyonunun

PdNiMo metalinde daha negatife kaydığını ve reaksiyonun daha erken başladığını göstermiştir. Pd metal H'ni iyi adsorplama yeteneğine sahip olduğu bilinmektedir. Saf Pd metalinde hidrojen gazı oluşumu sırasında daha çok H metal içinde absorplandığından hidrojen desorpsiyon piki PdNiMo ya göre daha yüksek olmaktadır. Tarama potansiyeli daraltıldığında (H_2-O_2 çıkış potansiyellerine) Pd metali üzerinde H desorpsiyon piki önemli ölçüde daha negatife kaymakta ve şiddeti alaşıma göre azalmaktadır. Pd içerisine NiMo ilave edildiğinde hidrojen gazı oluşumu sırasında Pd filmi içinde H absorplama kapasitesini azaltacağından daha az H absorbe olur ve hidrojen desorpsiyonu, hidrojen gazı oluşumu kolaylaşmaktadır. Hidrojen desorpsiyon piki hidrojen oluşumu ile doğru orantılıdır. Potansiyel tarama ölçümlerinden gerçek yüzey alanı (S_r) ve EIS ölçümlerinden belirlenen C_{dl} değerleri kullanılarak elektrokimyasal aktif yüzey alanı (S_a) belirlenmiştir. S_a ve S_r ölçümleri paralel olup S_a/S_r oranı oldukça yüksektir. Bu sonuçlar PdNiMo elektrotunun yüksek etkinliği sadece geniş yüzey alanı ile değil aynı zamanda elektrokimyasal aktivitesinin artması ile açıklanmıştır. Brewer-Engel teorisine göre geçiş metallerinin sol tarafında bulunan boş veya yarı dolu d orbitallerine sahip metaller sağ tarafta bulunan dolu d orbitallerine sahip metaller ile alaşım yapıldığında HER için sinerjistik etki artar. Volmet reaksiyonu discharge tepkimesi d orbitali dolu bir metale ihtiyaç duyar. Pd ve Ni 8d-orbital elektronlarına sahip olduklarından hidrojen iyonları yüzeyde indirgenebilir. Mo ise sadece 5d-orbital elektronlarına ve birkaç yarı dolu ve boş d-orbitallerine sahiptir. Bu nedenle Mo ve H arasında güçlü bir adsorplanmış bağ oluşabilir. Dolayısı ile Mo ile Ni veya Pd arasında oluşabilecek muhtemel sinerjistik etki HER aktivitesini artırır. Sonuç olarak PdNiMo elektrotta oldukça yüksek HER aktivitesi elde edilmiştir. -1,5 V potansiyel 0,1 M NaOH çözeltisinde 8 saat uygulanarak Pd ve PdNiMo elektrotların kararlılığı test edilmiştir. Pd metali başlangıçta bir miktar aktivitesini kaybettikten sonra sabit kalmakta ancak etkinliği düşük kalmaktadır. Alaşım elektrot oldukça zamanla kararlı kalmaktadır. SEM ölçümleri elektroliz sonunda, başlangıç ile kıyaslandığında yüzey yapısının hemen hemen değişmediğini göstermiştir. PdNiMo elektrot değişik elektrolitlerde pasif bir yapı oluşturarak yüksek korozyon direnci göstermektedir.

Amin vd (2016), 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde hidrojen oluşumunu katalizlemek için parlatılmış Ti substrat farklı boyut ve yoğunluklarda altın nanopartiküllerle (AuNPs)

modifiye edilmiştir. Elektrotlar tek basamaklı kimyasal yöntem ile sentezlenmiş, herhangi bir indirgeyici veya kimyasal işlem uygulanmamıştır. Ti substratlar 5-65°C aralığında altın çözeltisine daldırılarak modifiye işlemi yapılmıştır. Karakterizasyon işlemleri, sıcaklığın artması ile partikül boyutunun azaldığı ve çöktürülen NPs yoğunluğunun arttığını göstermiştir. Çöktürülen katalizör miktarının artması ile ayrışma gerilimi düşmüş ve HER aktivitesi artmıştır. 12 saat boyunca 2 V potansiyel uygulanarak aktive edilmiş elektrotta üzerinde NPs oldukça iyi dağılmış porozağ yağı oluşmuş ve hidrojen etkinliği daha da artmıştır. Ayrıca, bu gözenekli yapıda oldukça katalitik etkiye sahip TiH_2 fazının oluştuğu tespit edilmiştir. En iyi etkinlik gösteren elektrotun kararlılığı dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri ile incelenmiştir. Elektrotun katalitik etkisinin zamanla arttığı ve oldukça kararlı olduğu tespit edilmiştir.

Behroo vd (2016), karbon pasta elektrot (CPE), Cu-CPE, Ag-CPE ve Ag/Cu-CPE modifiye edilmiş elektrotlarda 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde hidrojen gazı çıkışı çalışılmıştır. Ag/Cu-CPE elektrotun asidik ortamda elektrokimyasal H_2 gazı oluşumunu oldukça hızlandırdığı belirlenmiştir. Elektrolit türü ve kataliz miktarı optimize edilmiştir. Modifiye elektrotlarda hidrojen ayrışma gerilimi düşmüş ve akım yoğunluğu önemli ölçüde artmıştır.

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 çöktürme yöntemi nikel sülfat banyosunda ile elde edilmiştir. Nanokristal yapıdaki molibden, grafit ve indirgenmiş grafen oksit nikel kaplamaların 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde hidrojen çıkış reaksiyonunu hızlandırmıştır. Nikel-indirgenmiş grafen oksit kompozit kaplaması bu çözeltide 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 farklı yapı oluşmuş ve değişik boyutlarda nanoyapıda partiküller oluşmuştur.

Xu vd (2016), Ni-Mo alaşımının elektrokimyasal çöktürülmesi mekanizmasını çalışılmıştır. Sabit potansiyel altında yapılan çöktürme işlemleri, ortamda MoO_4^{2-} bulunmasının Ni çöktürme potansiyelini düşürdüğünü ve Ni-Mo ikili alaşımı çöktürme akım etkinliğinin saf Ni'den daha düşük olduğunu göstermiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri ortamdaki Ni^{2+} derişiminin artması ile Ni-Mo çökmesinin zorlaştığını, MoO_4^{2-} iyonlarının derişimin artması ile ikili metal çöktürmenin kolaylaştığını göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler bu iki metalin bir arada çöktürülmesi ile elektrotun %30'luk KOH çözeltisinde hidrojen gazı oluşumunu önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir. Hidrojen çıkışı reaksiyonunun kinetiği elektrotun kimyasal bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Yüksek etkinlik elektrotun geniş gerçek yüzey alanı ile açıklanmıştır.

Yu vd (2016), hidrojen kabarcıkları ile 3D mikro/nano gözenekli NiAg filmler elektrokimyasal yöntemi ile doğrudan hazırlanmıştır. Filmlerin katalitik etkileri ve kararlılıkları 6 M KOH çözeltisinde çalışılmıştır. Gözenekli NiAg filmlerin duvarları nanopartiküller ve nanokanallardan oluşmaktadır. Sadece Ni filmlerde sıkı mikropartiküller gözlenmiştir. NiAg ikili filmlerin kalınlıkları Ag ve Ni filmlerden daha yüksektir. 3D yapısındaki NiAg filmler tekli Ni veya Ag filmlerden daha yüksek elektrokatalitik etki göstermiştir. Reaksiyonu mekanizması H atomlarının adsorplanarak MH_{ads} oluşturması tarafından kontrol edilmiştir. Bu nedenle NiAg yüzeyinde H adsorplanması için aktif merkezlerin sayısı artmış bu da HER aktivitesinin artmasını sağlamıştır. Bununla birlikte NiAg filmler zamanla oldukça kararlılık göstermiştir. Suyun elektrolizi için hücre potansiyeli Ni ve Ag'den daha düşük bulunmuştur. Bu sonuç, 3D nanofilmlerin yüksek katalitik etkisi ve gaz kabarcıklarının yüzeyden kolay ayrılması ile açıklanmıştır.

Shervedani vd (2017), bağlayıcı içermeyen, nikel gibi batan nanoyapılı/indirgenmiş grafen oksit nanotabakalar elektriksiz kaplama ile bakır üzerine hazırlanmıştır. Öncesinden bakır yüzeyine bir ön Ni tabakası elektrokimyasal olarak oluşturulmuştur.

Hazırlanan yapı alkali ortamda hidrojen oluşumu için test edilmiştir. Kompozitin yapışan ve aktivitesi yüzey teknikleri elektrokimyasal metotlarla çalışılmıştır. RGO' sarılmış son derece kararlı ve HER için etkin dikenli nikel nano yapılar oluşmuştur. Elektrotun elektrokatalitik etkisi ticari Pt/C elektrotla oldukça yakın çıkmıştır. Elektrotun katalitik etkisindeki önemli artış, yüzey pürüzlüğü ve nikel nano yapılar ile RGO arasındaki sinerjistik kimyasal bağlanma ile açıklanmıştır.

Li vd (2017), glukoz kullanılarak hidrotermal yöntemle ticari karbon nanofiber üzerine MoS₂ nanotabakalar sentezlenmiştir. Mükemmel yapısı, çok sayıdaki aktif bölgesi ve destek malzemenin yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde MoS₂ tabakalar HER için oldukça yüksek etkinlik göstermişlerdir.

Yang vd (2017), bu çalışmada nanoporöz bakır yüzeyinde kimyasal yer değiştirme yöntemi ile üç boyutlu gözenekli Ni₃S₂ sentezlenmiştir. Sentezlenen malzeme son derece iletken ve iyi bir yapıya sahip olup bağlayıcı içermemektedir. Geniş bir pH aralığında HER için son derece yüksek etkinliğe ve kararlılığa sahiptir. Yüksek etkinlik benzersiz bir nano gözenekli yapısına ve sinerjistik etkiye bağlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Kimyasallar: AgNO₃, HNO₃, KNO₃, NH₃, NiSO₄, NiCl₂, H₃BO₃, C₂H₅O, CH₂Cl₂

Elektrolit: Elektrotların katalitik etkileri 6 M KOH çözeltisinde test edilmiştir.

Sülfat lateks parçacıklar: PDMS üzerinde nanoçukurlar oluşturmak için değişik boyutlarda kullanılmıştır.

Polidimetilsiloksan (PDMS): Metal nanokubbelerin hazırlanması için kalıp olarak kullanılmıştır.

Gümüş Nitrat Banyosu: Gümüş nanokubbelerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Gümüş nitrat banyosu bileşimi; 0,1 M AgNO₃ + 0,1 M KNO₃+1 M NH₃, pH=11,95

Nikel Kaplama Banyosu: PDMS üzerinde hazırlanmış olan gümüş filmini kalınlaştırarak ve sağlamlaştırarak yüzeyden kolay bir şekilde sökmek için nikel kullanılmıştır. Nikel banyosunun kimyasal bileşimi; %30 NiSO₄, %1,0 NiCl₂, %1,25 H₃BO₃, pH=5,6-6,2.

Etanol (teknik): Nikel ile kaplanan elektrotun yıkanmasında kullanılmıştır.

HNO₃: Karşıt elektrot olarak kullanılan platin ve nikel elektrotu temizlemek amacı hacimsel olarak 1:1(v/v) oranında (HNO₃: H₂O) nitrik asitin su ile seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

Destile Su: Hazırlanan elektrotlar ve çalışma esnasında kullanılan malzemelerin temizliğinde kullanılmıştır. Ayrıca çalışmada kullanılan çözeltiler destile su ile hazırlanmıştır.

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

Çalışma Elektrotu: Ni ile kalınlaştırılarak hazırlanmış AgNDs elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Detayı daha sonraki bölümlerde verilmiştir.

Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl): Elektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Karşı Elektrot (Platin): Elektrokimyasal ölçümlerde toplam 2 cm² yüzey alanına sahip levha şeklindeki Pt karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Bir ucu Cu çubuğa başlandıktan sonra sadece Pt levha kısmı dışarıda kalacak şekilde cam boru içinde poliestere ile kaplanarak hazırlanmıştır.

Azot Gazı (N₂): Elektrotların kurutulmasında kullanılmıştır.

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

Ultrasonik Banyo (Elma S60H Elmasonic): Metal tuzların daha iyi çözülmesinde ve gerektiğinde elektrotların temizlenmesinde kullanılmıştır.

İletim derleme düzeneği: Latex parçacıkların cam yüzeyinde homojen dağıtılmasında kullanılmıştır.

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

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL 6510): Latex parçacıklar, PDMS üzerindeki nanoçukurlar ve AgNDs yapıların yüzey analizlerinde kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): Cr metalinin yüzeyden çözülüp çözülmediğini kontrol etmek amacıyla kullanılmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskopu (Nanoteknoloji Park System XE-100): Farklı büyüklüklerde oluşturulmuş olan nanokubelerin yapısını incelemek ve boyut analizleri için kullanılmıştır.

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

Avometre: Kaplama yapıldığı anda sistemden geçen akımın net bir biçimde okunmasında kullanılmıştır.

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

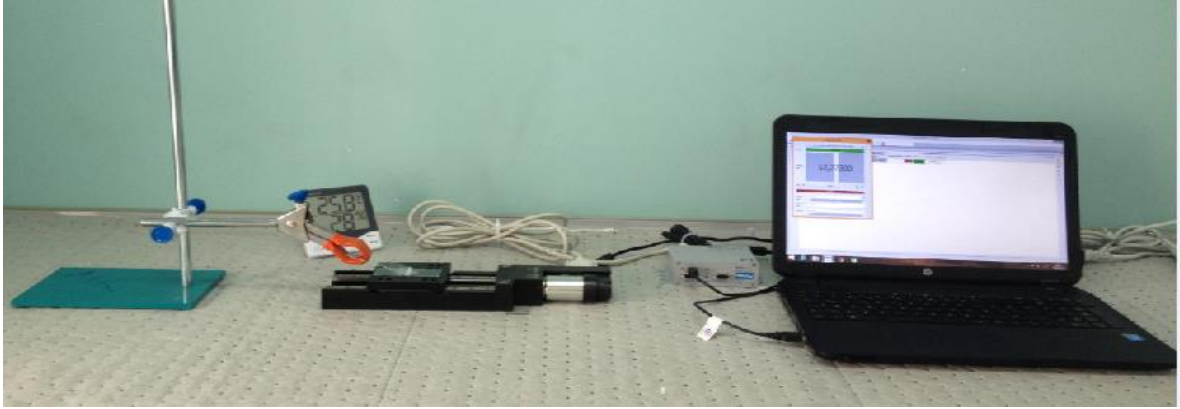
Kronometre: Ölçümler esnasında sürenin takip edilmesinde kullanılmıştır.

Terazi (Denver Instrument S1-234): Hassas tartımlar için kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

İlk basamağı PDMS yüzeyinde farklı derinlik ve genişliğe sahip nanoçukurcuklar oluşturabilmek için farklı büyüklüklerdeki latex parçacıklarını iletim-derleme (Convective-Assembly) yöntemi ile cam yüzeyine düzenli bir şekilde biriktirmektir.

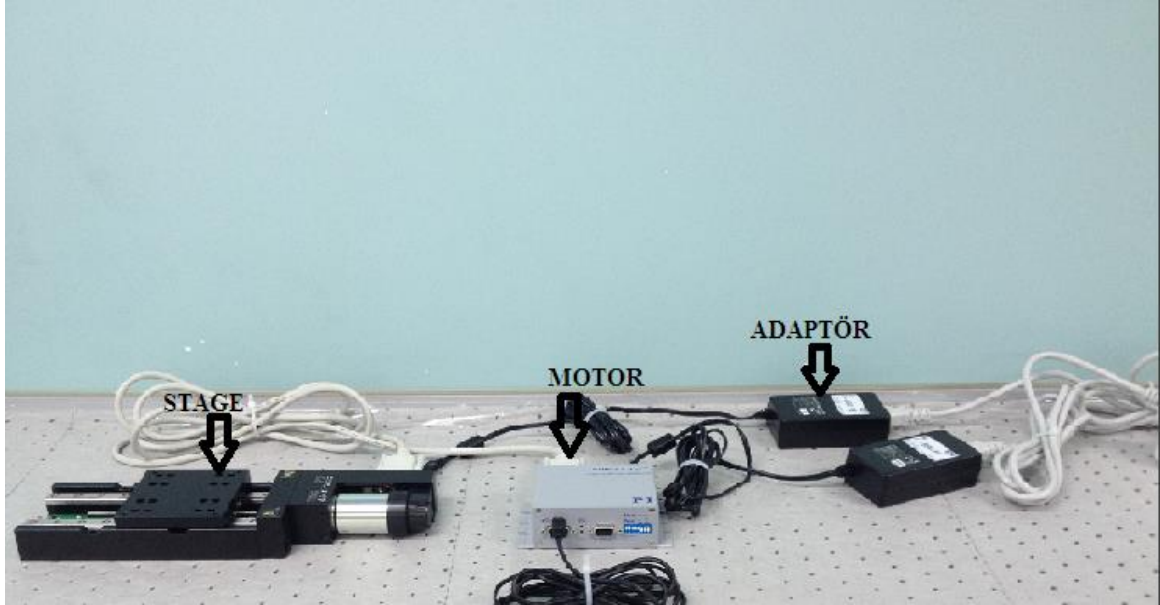


Şekil 3.1. Deney düzeneğine cam slaytların konulması ve cam slaytlar arası açının ayarlanması

Latex parçacıklarının yüzeye düzenli bir şekilde biriktirilmesi için Şekil 3.1’de gösterilen iletim derleme (convective-assembly) düzeneği kullanılmıştır.

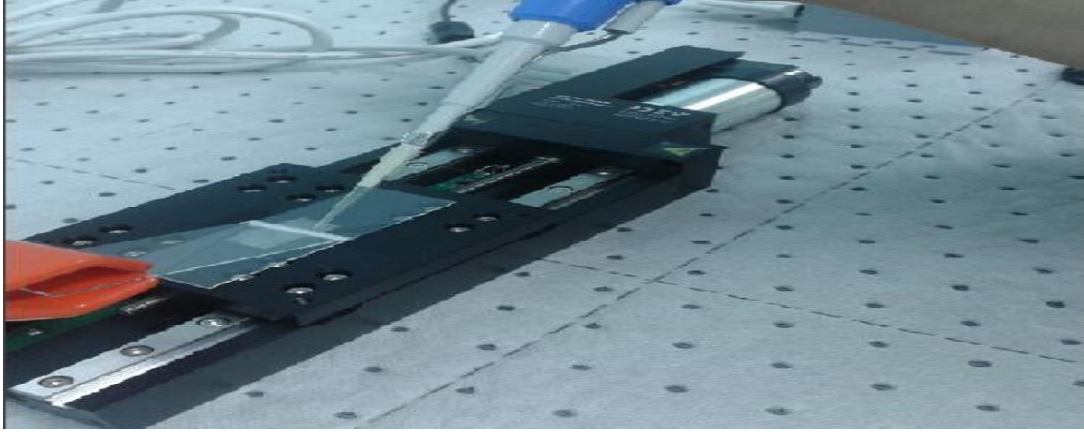
Düzenek bilgisayardan yazılım ile kontrol edilmektedir. Deney yapılırken iletim derleme düzeneğinin yanında sıcaklık ve nem ölçen cihaz bulunması gerekir. Ortamın gereğinden fazla sıcak olması latex parçacıkların erken kurumasına sebep olurken, ortamın gereğinden fazla nemli olması latex parçacıkların geç kurumasına sebep olur. Latex parçacıkların cam slayta yapışması için suyun cam üzerinde kolay dağılması gerekir. Öncelikle PDMS için kalıp (template) olarak kullanılacak olan farklı büyüklüklere sahip latex parçacıklar iletim derleme yöntemi ile cam lam yüzeyine düzenli bir şekilde biriktirilmiştir. Latex parçacıkların düzenli dağılımlarını sağlamak için parçacık derişiminin, iletim derleme düzeneğinin hızının ve iki cam arasına damlatılan parçacıkların hacminin optimizasyonu yapılmıştır. Ayrıca latex parçacıkların düzenli dağılımının sağlanmasında deneyin yapıldığı andaki sıcaklık, nem, latex biriktirmek için kullanılan cam slaytın hidrofilikliğı ve temizliğı önemli etkenlerdir. Deney düzeneğı Şekil 3.1’de görüldüğü gibi kurulmuştur. İletim derleme düzeneğı bilgisayara bağlanarak yazılım ile kontrol edilmiştir. Düzeneğın üstüne cam slayt yapıştırılmış ve yapıştırılan üstüne spor yardımıyla 23°lik açıyla diğeri bir cam slayt tutturulmuştur. Şekil 3.2’de iletim derleme düzeneğinin ekipmanları görülmektedir. Düzenek stage (hareketli düzenek), motor ve adaptörden oluşur. Düzenek motor tarafından kontrol edilir. Öncelikle en önemli parametrelerden biri olan stage hızının optimizasyonu yapılmıştır. Öncelikle PDMS için kalıp (template) olarak kullanılacak olan farklı büyüklüklere sahip

latex parçacıklar iletim derleme yöntemi ile cam lam yüzeyine düzenli bir şekilde biriktirilmiş ve latex parçacıkların düzenli dağılımlarını sağlamak için parçacık derişiminin, iletim derleme düzeneğinin hızının ve iki cam arasına damlatılan parçacıkların hacminin optimizasyonu yapılmıştır.



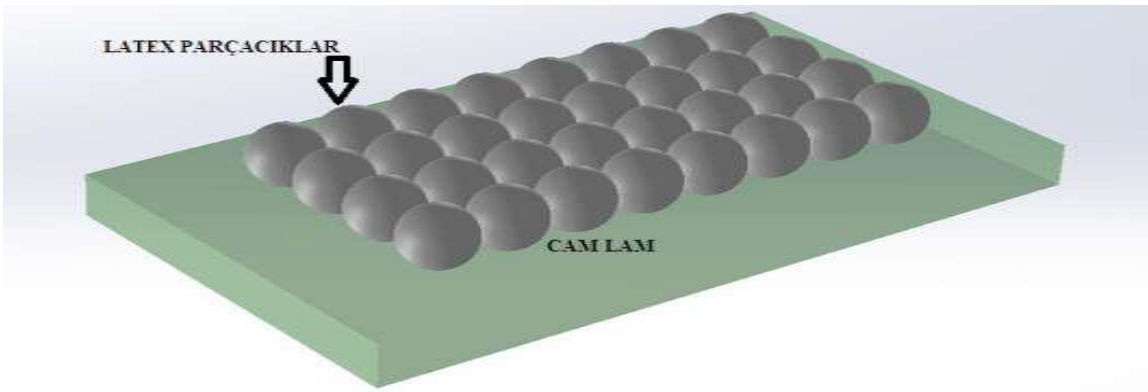
Şekil 3.1. İletim derleme düzeneği ekipmanları

İlk olarak %0,8 derişiminde ve 1 $\mu\text{m/s}$ hızında 1600, 1200, 800 ve 400 nm büyüklüğünde sülfat latex parçacıklar kullanılarak yüzeyler oluşturulmuştur. Şekil 3.1'teki deney düzeneği kurularak, iki cam slayt arası açı 23-24° olarak ayarlanmıştır. İki cam slayt arasındaki açı latex parçacıkların düzenli bir alan oluşturması için önemli bir parametredir. Şekil 3.1'te gösterildiği gibi hareketli düzenek üzerine cam slayt yapıştırılmış ve stage üzerine yapıştırılan cam slayt üzerine spor yardımıyla 23°'lik açıyla diğer bir cam slayt tutturulmuştur. Latex parçacıkların cam slayt üzerine yapışması için cam slaytın hidrofilik olması gerekir. Latex parçacıkların düzenli bir alan oluşturması için cam slaytların temiz olması gerekir. Cam slaytları temizlemek için kromik asit çözeltisinde bekletilmiş ve daha sonra saf su ile yıkanarak kullanılmıştır. Mikro pipet yardımıyla cam slayt üzerine latex parçacıklar damlatılmıştır.



Şekil 3.3. Sülfat latexlerin cam slayt üzerine damlatılması

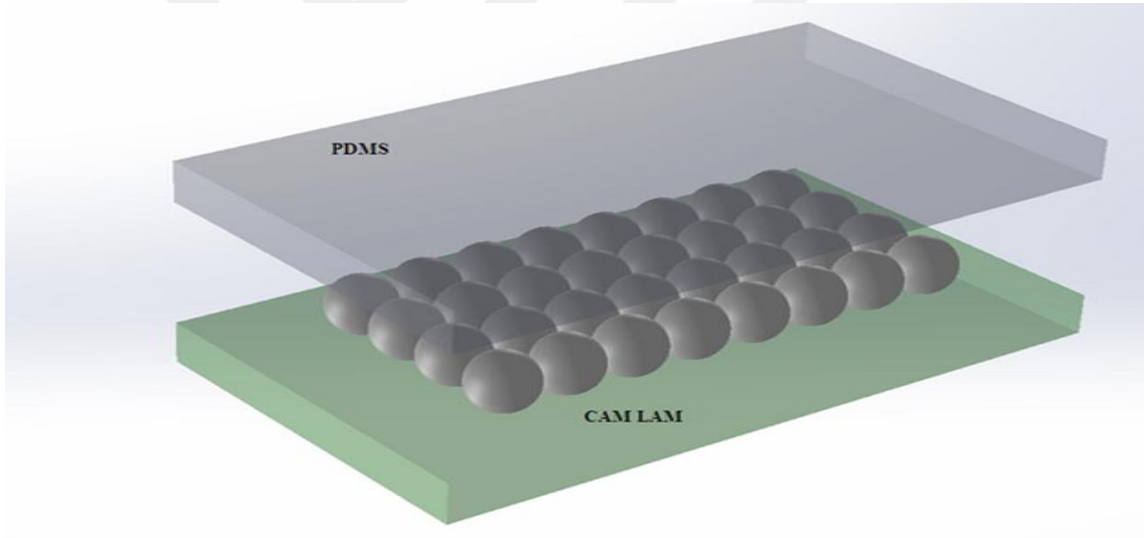
Şekil 3.3'te sülfat latexlerin cam slayt üzerine damlatılması görülmektedir. Toplam eklenecek hacim $40 \mu\text{L}$ olmak üzere $36 \mu\text{L}$ saf su ve $4 \mu\text{L}$ %8'lik sülfat latex parçacıkları karıştırılarak son derişim olarak %0,8 latex parçacık derişimi elde edilmiştir. Hazırlanan karışım Şekil 3.3'te görüldüğü gibi yüzeye damlatılarak iletim derleme cihazı ile belirli bir hızda cam slayt üzerine biriktirilmiştir. Hareketli düzenek belirli bir hızda gider iken en arkada kalan kısımdan zamanla kuruyarak yüzeye paketlenmektedir. Düzenek ve üstüne yapıştırılan cam slayt sol yöne doğru hareket ederken, üstündeki spora tutturulan cam slayt ise hareketsizdir. Fakat, alttaki cam slayt sağ tarafa doğru hareket ettikçe, sabit olan cam slayt sağ tarafa hareket eder. Bundan dolayı iki camın slaytın soluna paketlenme olur.



Şekil 3.4. İletim derleme yöntemiyle latex parçacıkların cam lam yüzeye biriktirilmesi

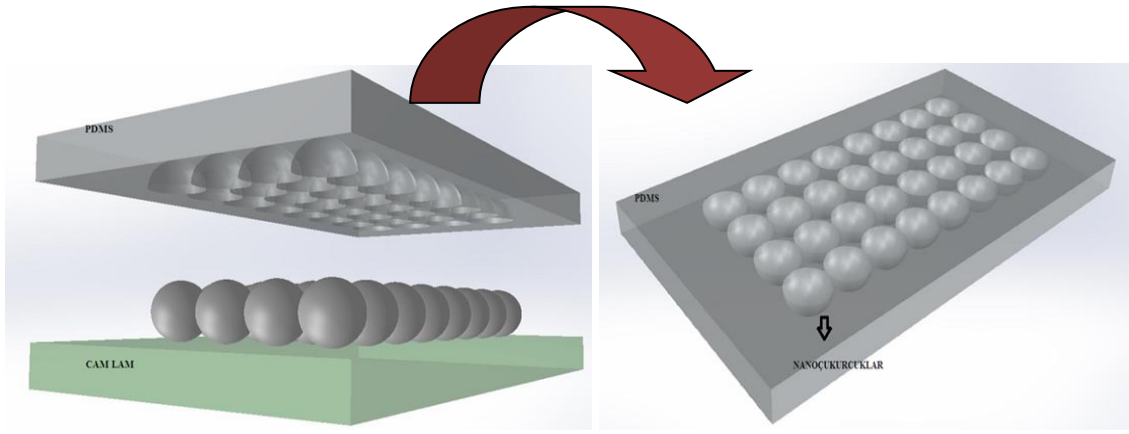
Şekil 3.4’de paketlenme işlemi tamamlandıktan sonra latex parçacıklarından oluşan ince film yüzey görülmektedir. Öncelikle tezin ilk aşaması, latex parçacıkların yüzeye homojen ve düzenli bir şekilde biriktirilmesidir. İstenen homojen ve düzenli yüzey Şekil 3.4’de gösterildiği gibi olması gerekmektedir.

Hazırlanmış olan latex parçacıkları cam slayt üzerinden sökülebilmesi için kalıp olarak PDMS kullanılmıştır. Farklı boylarda hazırlanan Latex parçacıkları cam yüzeyine PDMS ve hızlı polimerleşmenin sağlanabilmesi için %10 oranında başlatıcı konulduktan sonra hava kabarcıklarının oluşmaması için çok dikkatli bir şekilde karışıldı hazırlanan PDMS cam slaytları üzerin dökülerek hızlı kurumasını sağlamak için etüvde 70°C olacak şekilde 1 saat bekletilmiştir. Hazırlanan nanoküre litografi ile yumuşak litografi yüzeyden çok dikkatli bir şekilde kaldırıldı Şekil 3.5’te görülmektedir.



Şekil 3.5. Yüzeye düzenli bir şekilde biriktirilen latex parçacıklar üzerine PDMS dökülerek 70°C’de etüvde 1 saat bekletilerek polimerleşmesi

Polimerleşmeden sonra PDMS cam slayttan dikkatli bir şekilde söküldüğünde, homojen dağılmış farklı büyüklükteki latex parçacıkların olduğu bölgelerde farklı boyutunda nanoçukurcuklar oluşturulmuştur Şekilde 3.6 gibi oluşturulmuştur.



Şekil 3.6. Farklı boyutlarda hazırlanmış olan latex parçacıkların PDMS yüzeyine geçtikten sonra görüntüsü



Üstte oluşturulan sert ve dayanıklı Ni filmi Çalışma elektrotu hazırlandı

Şekil 3.7. Elektrotun hazırlanma aşamaları

PDMS iletken olmadığından elektrokimyasal olarak metal kaplanması mümkün değildir. Bu nedenle hazırlanmış olan PDMS kalıpların (nanoçukurların) elektrokimyasal ölçümler için iletken hale getirilmesi gerekir. PDMS kalıpların yüzeyi, PVD tekniği ile yaklaşık 10 nm Cr ile kaplanarak iletken hale getirilmiştir. Bu şekilde iletken hale getirildikten sonra elektrokimyasal olarak yaklaşık 4 μm Ag kaplanmıştır. Kaplanan gümüş nanokubbeler (AgNDs) PDMS üzerinde çok ince film şeklinde olduğu için mekanik olarak daha dayanıklı Ni ile kalınlaştırılarak levha haline getirilmiştir. Bu şekilde metal film PDMS üzerinden daha kolay bir şekilde sökülüştür. PDMS yüzeyinden sökülükten sonra üzerindeki Cr film uygun kimyasallarla yıkanarak yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Yüzeyden Cr metalinin tamamen uzaklaştığı film yüzeyinin EDX analizi ile tespit 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. Nanokubbe elektrotların hazırlama aşamaları Şekil 3.7. verilmektedir.

3.2.2. Elektrot Karakterizasyonu

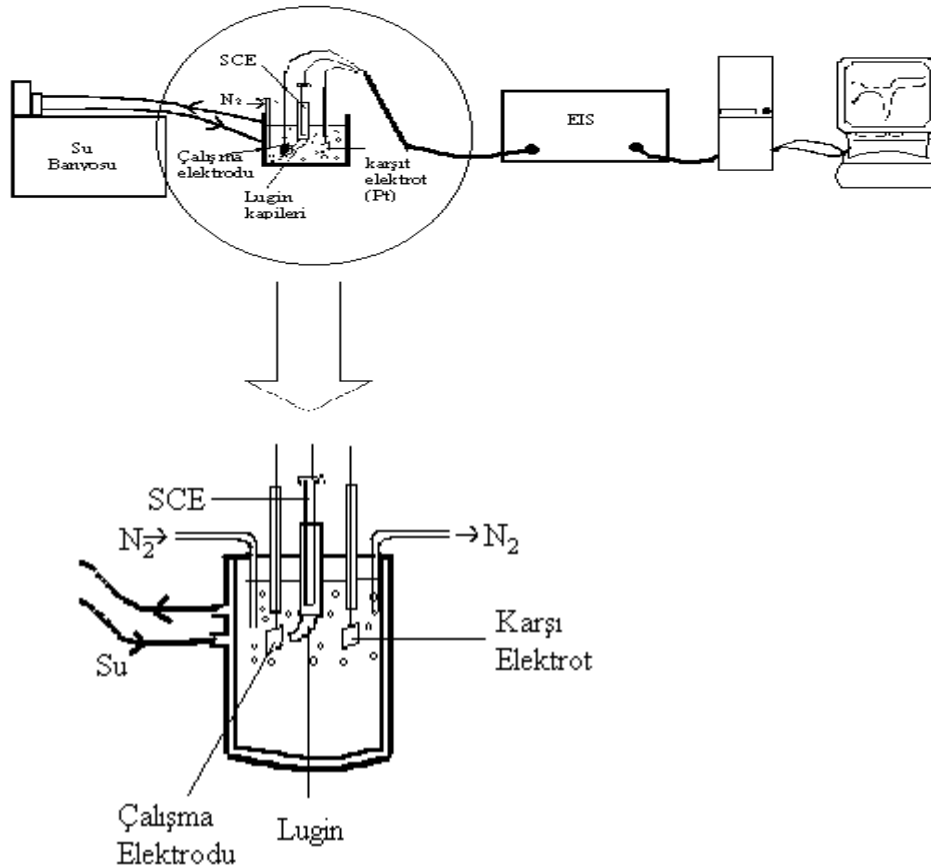
Cam slayt üzerine biriktirilmiş 3D latex parçacıklar, PDMS üzerinde oluşturulmuş nanoçukurlar ve üç boyutlu AgNDs yapıların yüzeyleri tarama elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile incelenmiştir. Kubbelerin yükseklik ve genişlik analizleri AFM ile analiz edilmiştir.

Hazırlanan AgNDs elektrotlar elektrokimyasal olarak ta karakterize edilmiştir. Bu amaçla elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de 100 mV s^{-1} tarama hızı ile dönüşümlü voltamogramları alınmış, hidrojen ve oksijen çıkış potansiyeller, hidrojen gazı çıkış hızı ve metalin redoks davranışları incelenmiştir.

3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Üç elektrot tekniğinden yararlanılarak hazırlanan kubbelerin hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri 6 M KOH çözeltisinde çalışılmış ve parçacık boyutunun değişmesi ile hidrojen gazı oluşum verimi belirlenmiştir. Hazırlanmış olan elektrotlar yüzeylerini temizlemek için multi-current potansiyel tekniği (CP) elektrot yüzeyi alanı hesaplanır ve

hesaplanan akım 1 saat uygulanarak yüzey temizlenir. Bu amaçla katodik akım-potansiyel eğrileri alınır, alınan katodik eğrinin anodik potansiyelini diğer bir değişle hidrojen çıkışının olduğu noktadaki potansiyellerinde (-1,3 V, -1,4 V, -1,5 V, -1,6 V) impedans spektroskopisi (EIS) alınır, daha sonra -1,5 ile 0,7 aralığın da CV alınır. Karşılaştırma amacı ile aynı deneyler Ag elektrot ile de yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, AgND elektrotların hidrojen oluşum reaksiyonunu son derece hızlandırdığını göstermiştir. AgNDs elektrotların katalitik etkisi parçacık boyutlarına bağlı olarak değişmiştir. Ni kalınlaştırma deneyleri ise iki elektrot tekniği ile yapılmıştır. Nikel ile kalınlaştırma işleminde çözelti olarak nikel banyosu kullanılmıştır. Anot elektrot olarak nikel katot ise çalışma elektrotu kullanılmıştır. Bütün deneyler 25°C’de yapılmış ve sıcaklık su banyosu ile kontrol edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.8’de verilmiştir.

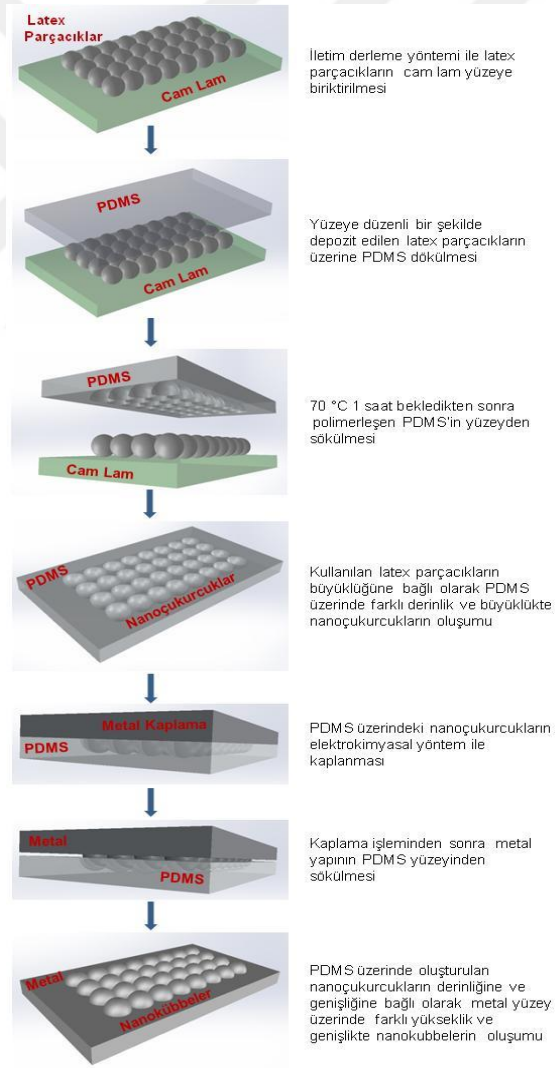


Şekil 3.8. Deney düzeneği (Solmaz 2004)

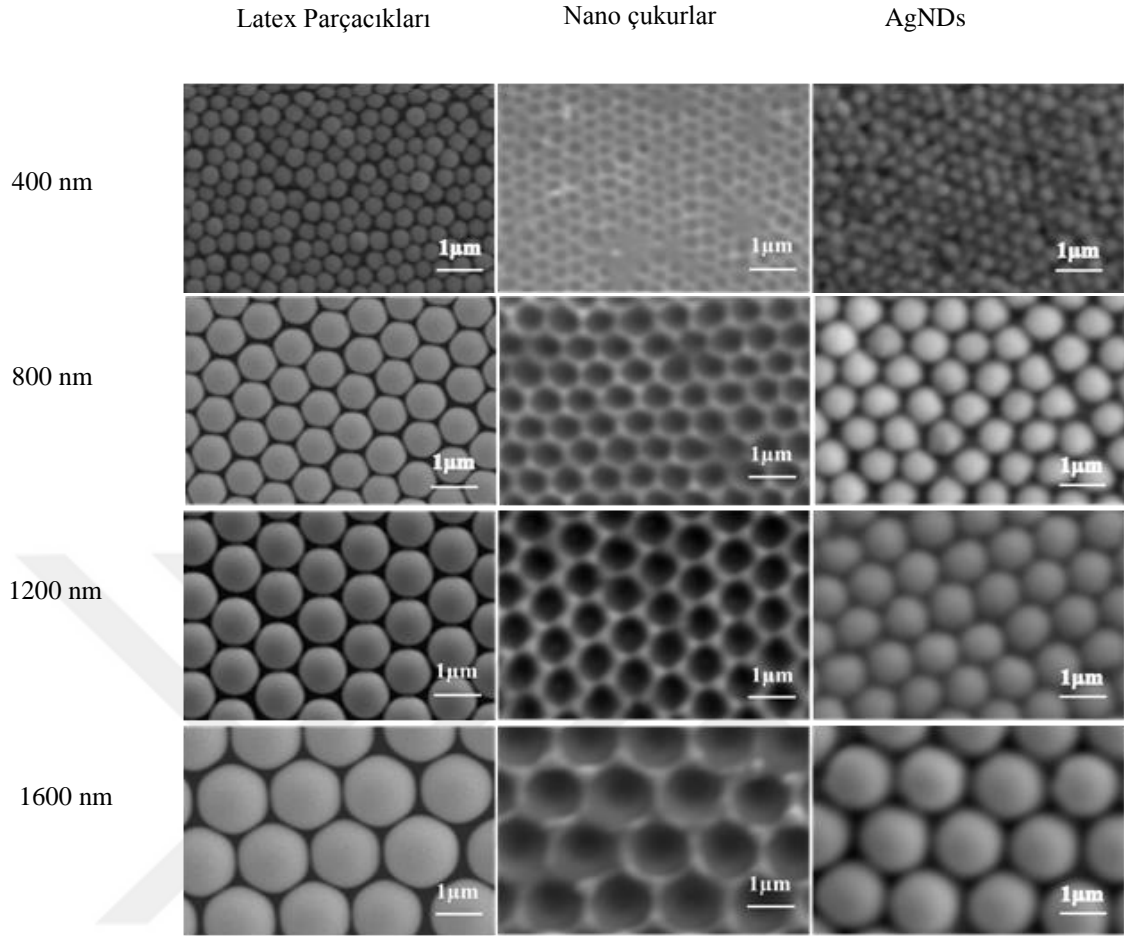
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrotların hazırlanması ve Karakterizasyonu

AgNDs elektrotların hazırlanması Bölüm 3’te detaylı bir şekilde verilmiştir. AgNDs yapıların hazırlanması aşağıda şematik olarak özetlenmiştir.

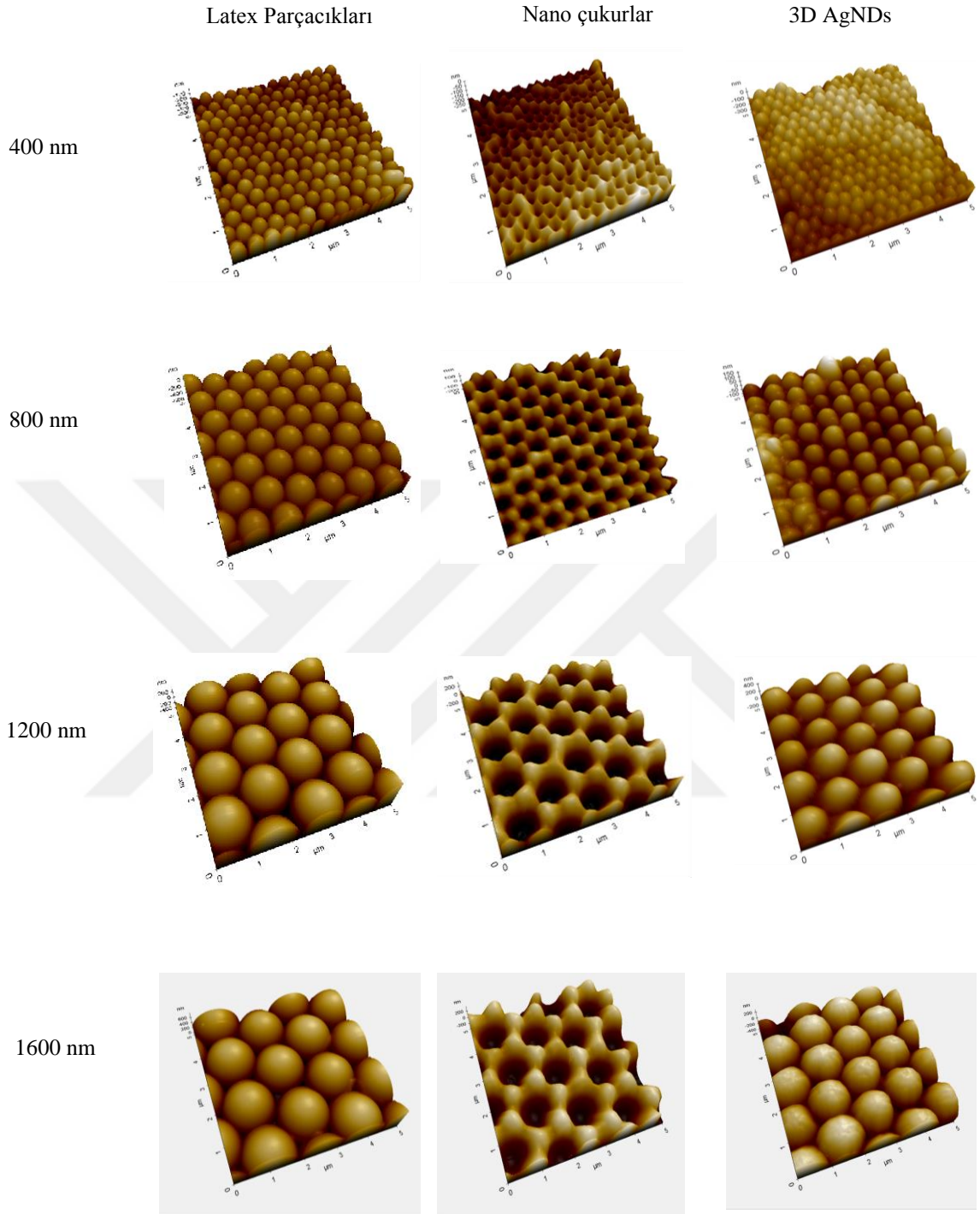


Şekil 4.1. Nanokubbelerin hazırlanma basamakları (Kahraman ve Solmaz, 114Z414 No’lu TÜBTAk Projesi)



Şekil 4.2. Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex parçacıkları, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve AgNDs yapıların SEM görüntüleri

Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex parçacıkları, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve üç boyutlu AgNDs yapıların SEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Elde edilen görüntülerden görülebileceği gibi değişik boyutlardaki latex parçacıkları cam slayt üzerinde son derece homojen, tek tabaka şeklinde ve sıkı bir şekilde dağılmıştır. Bununla birlikte parçacık boyutunun azalması ile yapıdan kaynaklanan etkenlerden dolayı bazı latex parçacıkların birinci tabakanın üzerine birikmiştir. Tek tabakalı olarak dizilmiş latex parçacıkları üzerine PDMS dökülerek kalıp haline getirilmesi ve sonrasında sökülerek organik çözücü ile yıkanması sonucu PDMS kalıp üzerinde değişik çaplarda ve neredeyse tamamen homojen dağılımlı nano çukurlar oluşmuştur. Aynı boyutta latexlerin kullandığı yapılardaki çukurların çapları birbirine eşittir. Çok düşük çaplarda latex parçacıkları kullandığında ise nanoçukurların bir kısmının bozuldu, parçacıkların çok küçük olmaları nedeni ile diplerine de polimerin girmesi sonucu çukurların bir kısmı olmuştur.

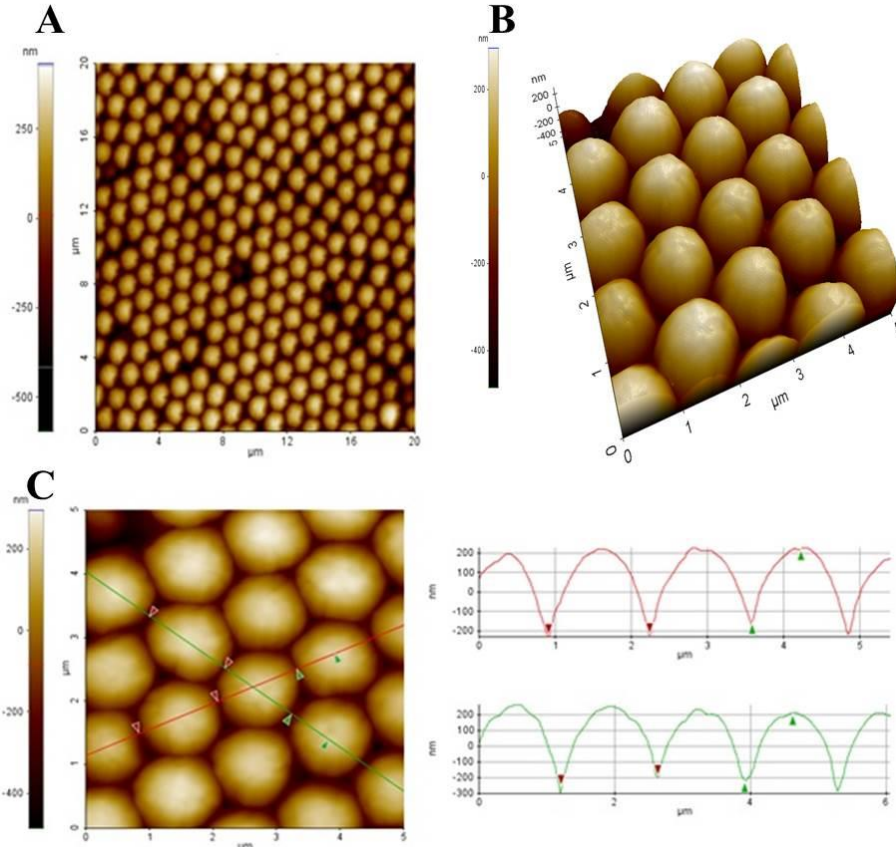


Şekil 4.3. Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex parçacıklar, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve AgNDs yapıların 3D boyutlu AFM görüntüleri (tarama alanı: $5\mu \times 5\mu$)

Elde edilen nanoçukurlar Ag ile doldurulduğunda bütün boyutlardaki çukurlarda 3D Ag nanoyapılar oluşmuştur. Oluşan nano yapıların kalitesi başlangıçta kullanılan latex parçacıkları boyutuna bağlı olarak değişmiştir. En kaliteli 3D AgNDs yapılar 1200 nm

latex parçacıkları kullanıldığında elde edilmiştir. Bu yapılarda gerçek yüzey alanı son derece arttığından ve elektrokatalizin de bir yüzey işlemi olmasından dolayı elektroliz ile hidrojen gazı üretimi için son derece avantajlar sağlamaktadır.

Aynı yüzeylerin 3D boyutlu AFM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Elde edilen görüntülerden bütün boyutlardaki latex parçacıkları yüzeyde son derece iyi bir şekilde hazırlandığı, son derece sıkı ve homojen bir şekilde dağıldığı görülmekte olup SEM görüntüleri ile son derece paralellik göstermektedir. Üzerlerine PDMS dökülerek polimerleştirilmesi ve sonrasında sökülerek yıkanması sonucu bütün yapılarda nano çukurlar oluşturduğu görülmektedir. Aynı latex parçacıklarının kullanıldığı yapılarda çukurlar hemen hemen eşit çap ve derinliklerde oluşmuştur. SEM görüntülerinden de daha önce gösterildiği gibi, bu çukurların Ag metali ile doldurulması ile homojen dağılımlı ve eşit büyüklüklerde 3D AgNDs yapılar elde edilmiştir.



Şekil 4.4. 1600 nm boyutlu latex parçacıkları kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların 2D (A) ve 3D (B) AFM görüntüleri ile yüzeyde belirli çizgiler boyunca yükseklik/çukurların dağılımları

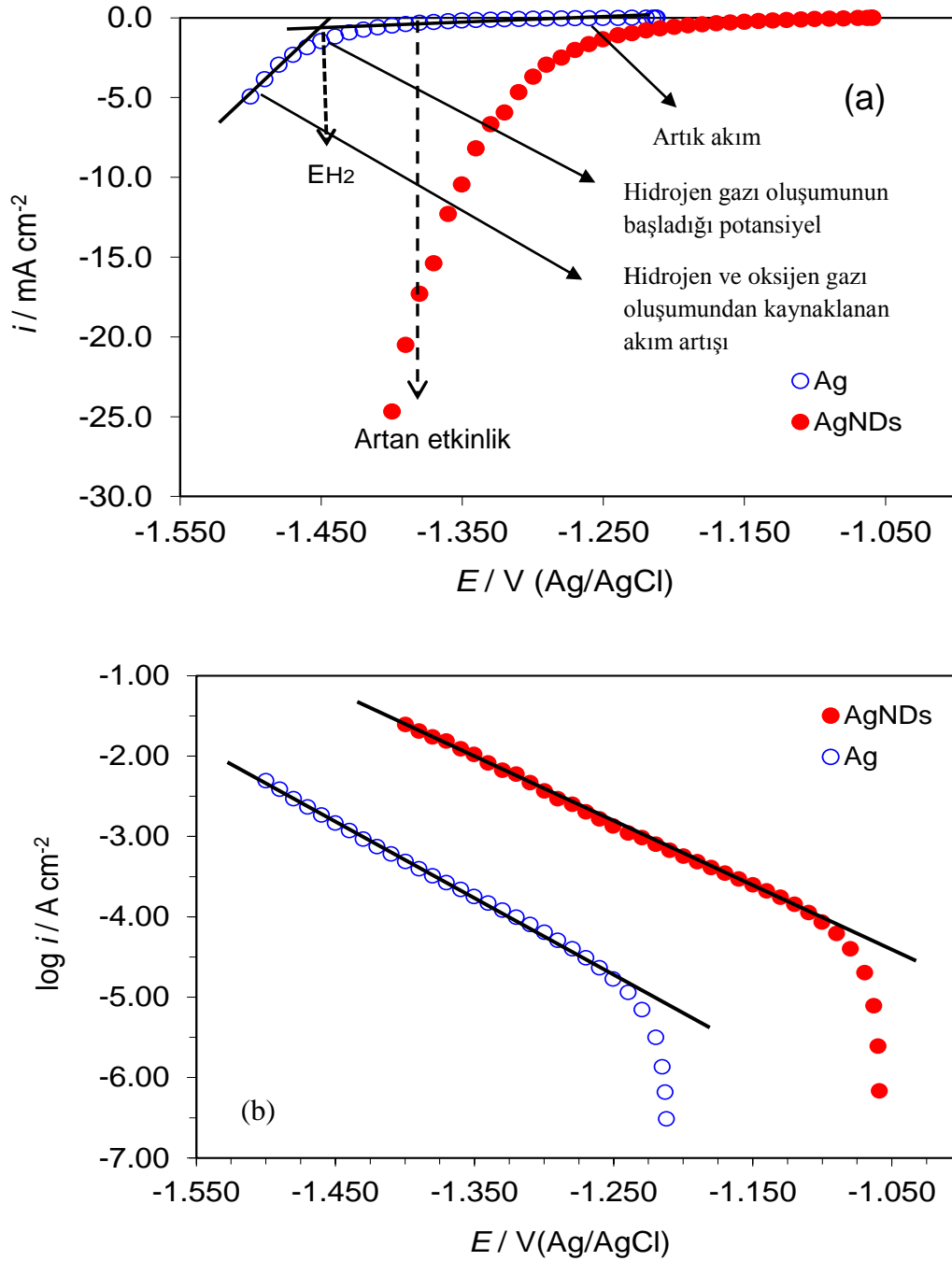
Cam slayt üzerine biriktirilmiş latex parçacıkları, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve üç boyutlu AgNDs yapıların yapı analizleri (derinlik ve genişlik) AFM ile yapılmıştır. 1600 nm boyutlu latex parçacıkları kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların 2D (A) ve 3D (B) AFM görüntüleri ile yüzeyde belirli çizgiler boyunca yükseklik/çukurların dağılımları Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4 (C)'den görülebileceği 3D AgNDs yapıların boyutlarının yüzeyde homojen bir şekilde dağılmaktadır. Benzer analizler diğer boyutlarda hazırlanmış nano yapılar için de yapılmış ve Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 1'de verilen veriler incelendiğinde, yüksek boyutlarda deneysel olarak hazırlanan nanokubbe boyutlarının teorik değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir. Düşük boyutlarda ise özellikle PDMS polimerinin çukurları doldurması veya parçacıkların tam olarak tek tabakalı dağılmamasından dolayı farklılıklar oluşmuştur.

Table 4.1. AFM analizlerinden belirlenen yapı analizleri

	400 nm	800 nm	1200 nm	1600nm
Latex boyutu (nm)	396,2±19,9	810,2±30,0	1220,6±20,7	1547,6±54,6
Latex yüksekliği (nm)	102,8±11,7	233,9±18,9	405,6±22,2	501,0±44,4
PDMS boyutu (nm)	370,4±17,4	750,7±17,1	1195,0±24,3	1535,1±29,2
PDMS yüksekliği (nm)	71,9±15,2	210,5±9,7	400,7±22,7	485,2±16,0
AgNDs boyutu (nm)	370,7±21,7	729,7±46,2	1150,7±24,7	1405,4±31,9
AgNDs yüksekliği (nm)	69,5±13,6	140,2±18,6	348,7±25,8	452,6±40,7

4.2. Elektrotların Hidrojen Gazı Üretimine Katalitik Etkileri

Hazırlanan nanokubbelerin hidrojen üretimine katalitik etkileri elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

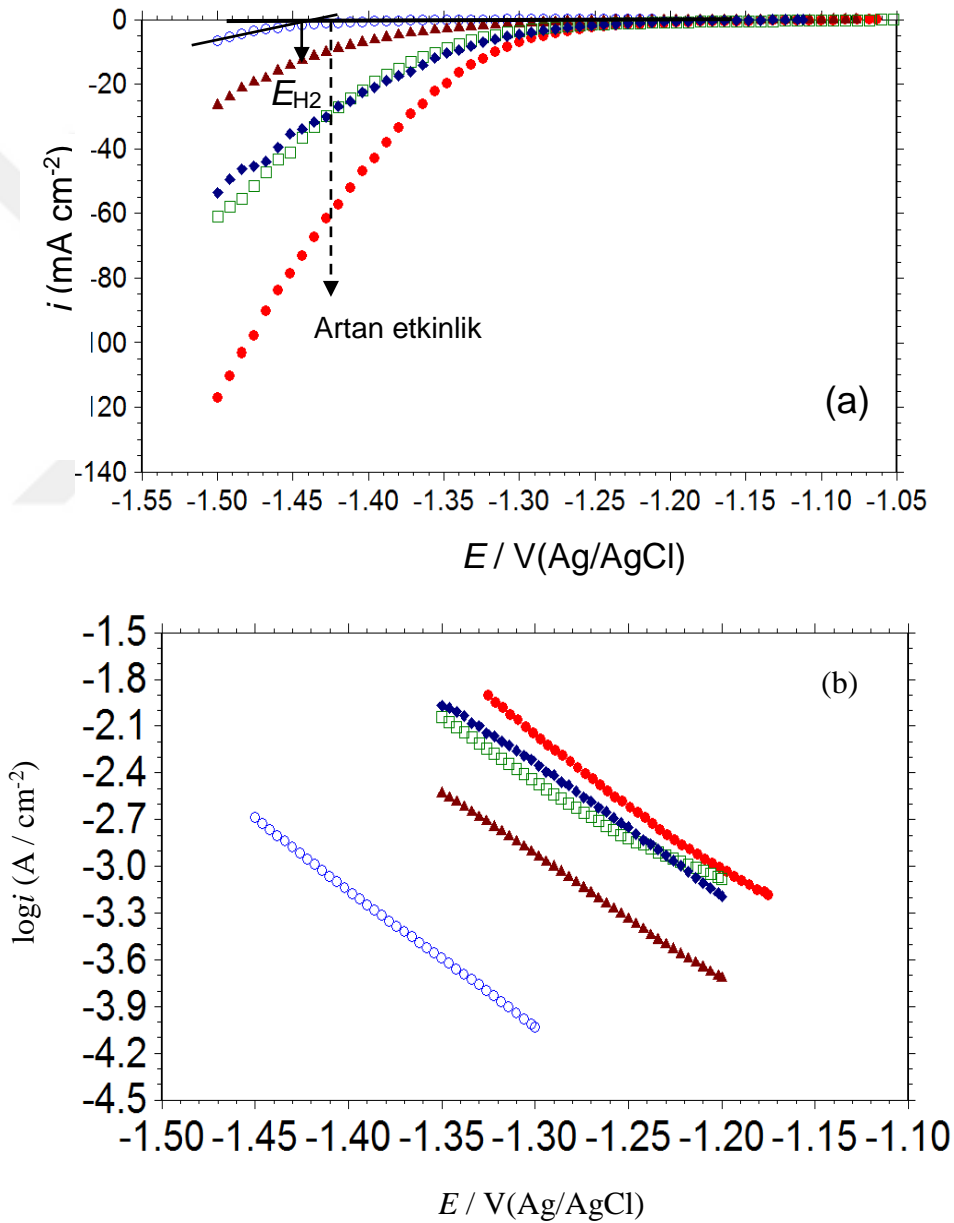


Şekil 4.5. Ag ve 1600 nm boyutlu latex parçacıkları kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapılarının akım-potansiyel (b) ve yarı-logaritmik akım-potansiyel, Tafel (b) eğrileri

Saf ve parlatılmış Ag ve 1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların akım-potansiyel ve yarı-logaritmik akım-potansiyel, Tafel eğrileri Şekil 4.5'te verilmektedir. Şekil 4.5a'da gösterildiği gibi yaklaşık -1,433 V'a kadar potansiyelin arttırılması ile önemli bir akım artışı olmamaktadır. Gözlenen çok düşük akım ise genellikle atık akım olarak adlandırılmakta olup çözeltideki türlerin elektrot yüzeyine hareketinden kaynaklanmaktadır. Bu potansiyelden itibaren uygulanan potansiyelin daha da arttırılması ile katotta hidrojen anotta da oksijen gazı çıkışı nedeni ile akımda artış gözlenmektedir. Bu potansiyel hidrojen oluşum potansiyeli veya suyun ayrışma potansiyeli (E_{H_2}) olarak adlandırılmaktadır. Aynı şekilde karşılaştırmalı olarak gösterilmiş 1600 nm-AgNDs elektrotta hidrojen gazı oluşumu potansiyelinin son derece düşük potansiyellere kaydığı ve uygulanan herhangi bir sabit potansiyelde hidrojen oluşum reaksiyonuna karşılık gelen akım yoğunluğunun oldukça arttığı görülmektedir. Bu elektrotta hidrojen oluşum potansiyeli 96 mV düşerek -1,337 V'a düşmüştür. Hidrojen oluşum potansiyeli veya suyun ayrışma geriliminin düşmesi aynı miktar hidrojen gazı üretimi için daha düşük enerji gerektiğini gösterir. Dolayısı ile saf Ag ile kıyaslandığında Ag metalinin nano yapı şeklinde hazırlanmasının hidrojen verimini arttıracaklarını ve hidrojenin bu yöntemle üretiminin maliyetini düşüreceğini gösterir (Chan vd, 2013). Saf Ag elektrot ile kıyaslandığında 1600 nm-AgNDs elektrotta -1,40 V potansiyelde hidrojen oluşum hızı ile orantılı olan (Ojani vd, 2013) akım yoğunluğu yaklaşık 30 kat artmıştır. Bu artış AgNDs elektrotta HER reaksiyonunun oldukça hızlandığını göstermektedir. Elektrotların aktif gerçek yüzey alanı ile doğru orantılı olan yük değişimi akım yoğunluğu (i_0) (Chen vd, 2017) yine bu elektrotta $0,0094 \text{ mA cm}^{-2}$ 'den $0,0405 \text{ mA cm}^{-2}$ 'ye yükselmiştir.

Şekil 4.6'da saf ve parlatılmış Ag ve değişik boyutlarda hazırlanmış 3D AgNDs elektrotların akım-potansiyel ve Tafel eğrileri verilmiştir. Elde edilen eğrilerden belirlenen bazı elektrokimyasal parametreler, hidrojen oluşum potansiyeli (E_{H_2}), yük transfer katsayısı (α), değişik potansiyellerdeki akı yoğunlukları ($i_{-1,30}$ - $i_{-1,40}$ - $i_{-1,50}$), yük değişimi akım yoğunlukları (i_0) ve katodik Tafel eğimleri (bc) hesaplanarak Tablo 2'de verilmiştir. Şekil 4.6 ve Tablo 4.2 incelendiğinde nano yapıli elektrotlarda hidrojen oluşum potansiyeli azalmakta ve belirli potansiyeldeki akım değerleri artmaktadır. Nano yağların hidrojen oluşumuna katalitik etkileri nano kubbelerin parçacık boyutuna önemli ölçüde bağlı olup en yüksek etkinlik 1200 nm-AgND elektrotta elde edilmiştir. Hidrojen

oluşum potansiyeli bu elektrotta 105 mV azalmıştır. Saf A ile kıyaslandığında bu elektrotta -1,40 V(Ag/AgCl) potansiyelde akım yoğunluğu 98.4% artmış olup bu boyutta hazırlanacak nanokubbelerde daha düşük elektrik enerjisi harcanarak son derece yüksek bir verimle hidrojen gazı üretilebileceğini göstermektedir. Bu elektrotta elde edilen yüksek HER etkinliği nanoyapılı elektrotun geniş yüzey alanı ile açıklanmıştır (Chambell vd, 2009). Benzer sonuçlar başak yapılı nikel nanoyapılarda (Ogihara vd, 2014) ve çömlek yapılarında nikel nano yapılarında (Yiv d, 2009) elde edilmiştir.



Şekil 4.6. Ag (○), 400 nm (▲), 800 nm (□), 1200 nm (●) and 1600 nm (◆) AgNDs elektrotların akım-potansiyel (a) ve yarı-logaritmik akım-potansiyel, Tafel (b) eğrileri

Table 4.2. Polarizasyon ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

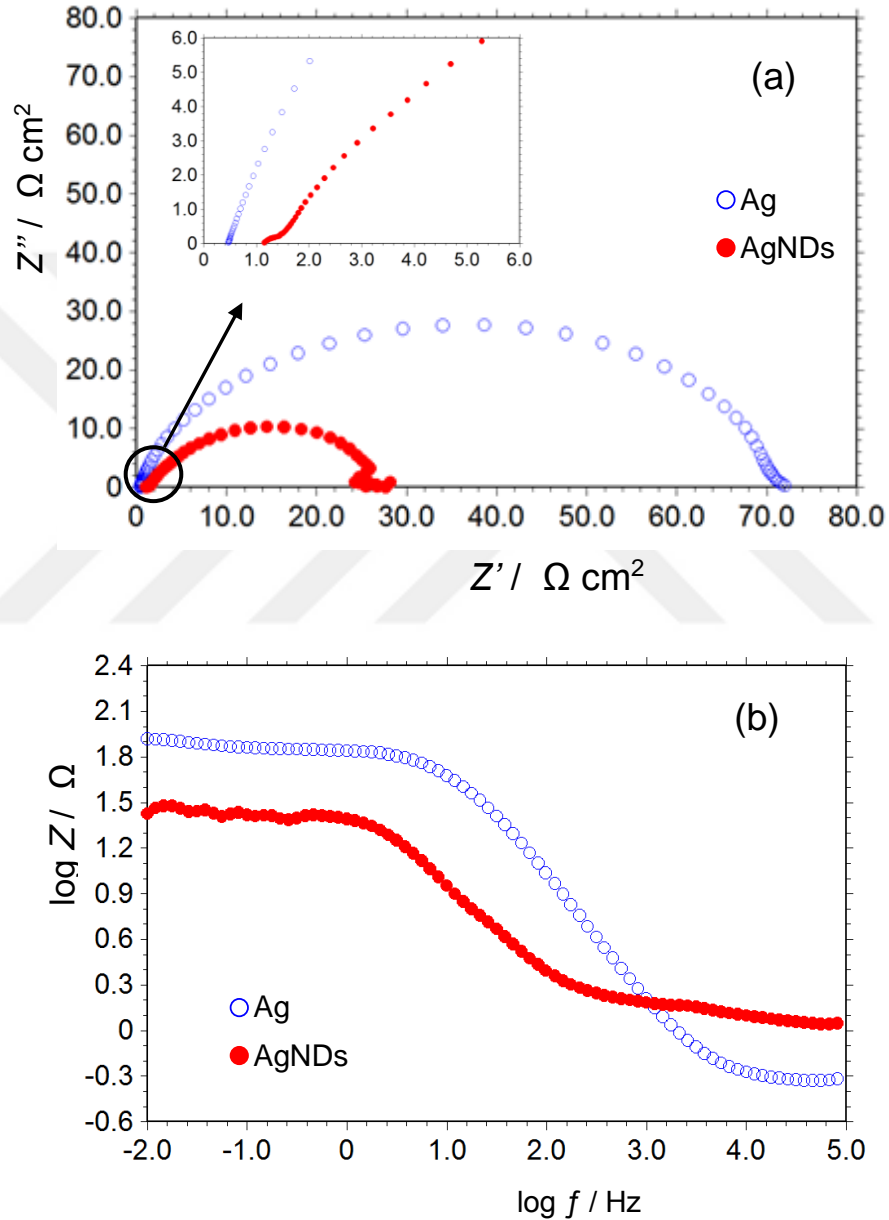
Elektrot	E_{H_2} (V) (vs. Ag/AgCl)	$i_{-1,30}$ (mA cm ⁻²)	$i_{-1,40}$ (mA cm ⁻²)	$i_{-1,50}$ (mA cm ⁻²)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)	α
Ag	-1,433	0,09	0,70	6,71	108	0,55
AgND 400nm	-1,376	1,20	6,53	26,55	125	0,47
AgND 800nm	-1,356	3,50	20,50	61,03	138	0,43
AgND 1200nm	-1,328	7,03	44,13	116,93	122	0,49
AgND 1600 nm	-1,337	4,65	20,73	53,53	114	0,52

Bazık ortamda hidrojen gazının aşağıda verilen üç basamak üzerinden gerçekleşebileceği kabul edilmektedir.

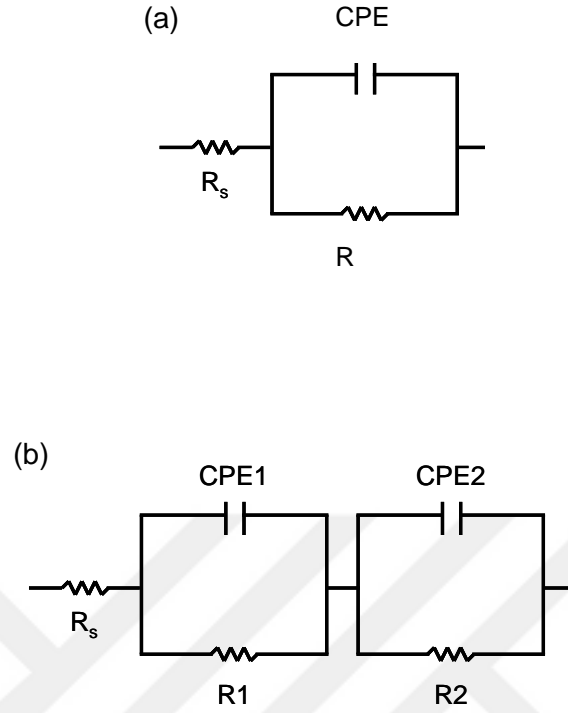


Burada M , elektrokatalitik elektrotu göstermektedir. Önerilen reaksiyon mekanizmalarına göre elektrot yüzeyinde hidrojen gazı oluşumu H atomlarının elektrot yüzeyine adsorplanarak $M-H$ (M : metal) oluşturması ile başlar. Bu mekanizmaya göre $M-H_{ads}$ oluşumu ne kadar yüksek ise (4.1) hidrojen oluşumunun 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 (Elumalai 2002; Navvaro-Flores 2005; Rosalbino 2005). Yani $M-H_2O$ bağının yeteri kadar güçlü, $M-H$ etkileşiminin de bir o kadar zayıf olması gerekmektedir. Hidrojen oluşum reaksiyonunun mekanizması ile katodik Tafel eğimleri ve yük transfer katsayıları yardımı ile belirlenebilmektedir. Tablo 4.2’de verilen değerlere bakıldığında katodik Tafel eğimleri

120 mV dec⁻¹'e yakın olup (108 ile 138 mV dec⁻¹ aralığında) karşılık gelen yük transfer katsayıları ortalama 0,5 dolayındadır. Bu veriler Ag ve AgNDs elektrotlarda HER mekanizmasının 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).



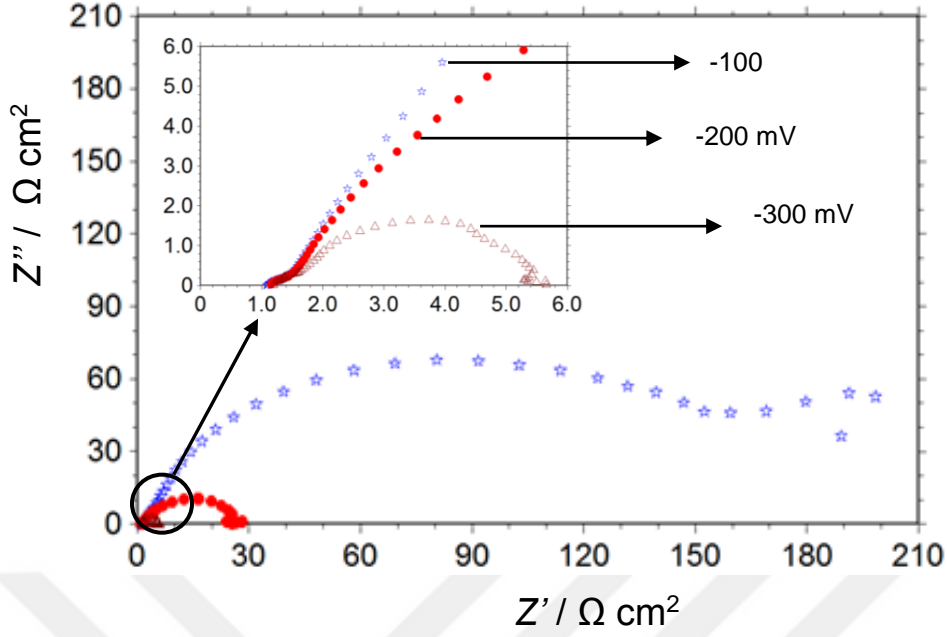
Şekil 4.7. Ag ve 1600 nm boyutlu latex parçacıkları kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların -200 mV aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri



Şekil 4.8. Ag/çözelti (a) ve AgNDS/çözelti (b) arayüzlerine karşılık gelen eşdeğer devre elemanları

Parçacık boyutunun azalması ile Tafel eğimlerinin bir miktar artması ise küçük porlarda hidrojen gazı kabarcıklarının birikmesi ile açıklanabilir. Tafel eğrilerinin hemen hemen paralel olması ve Tafel sabitlerinin bir birine yakın olması HER reaksiyonunun elektrotlarda aynı olduğunu desteklemektedir.

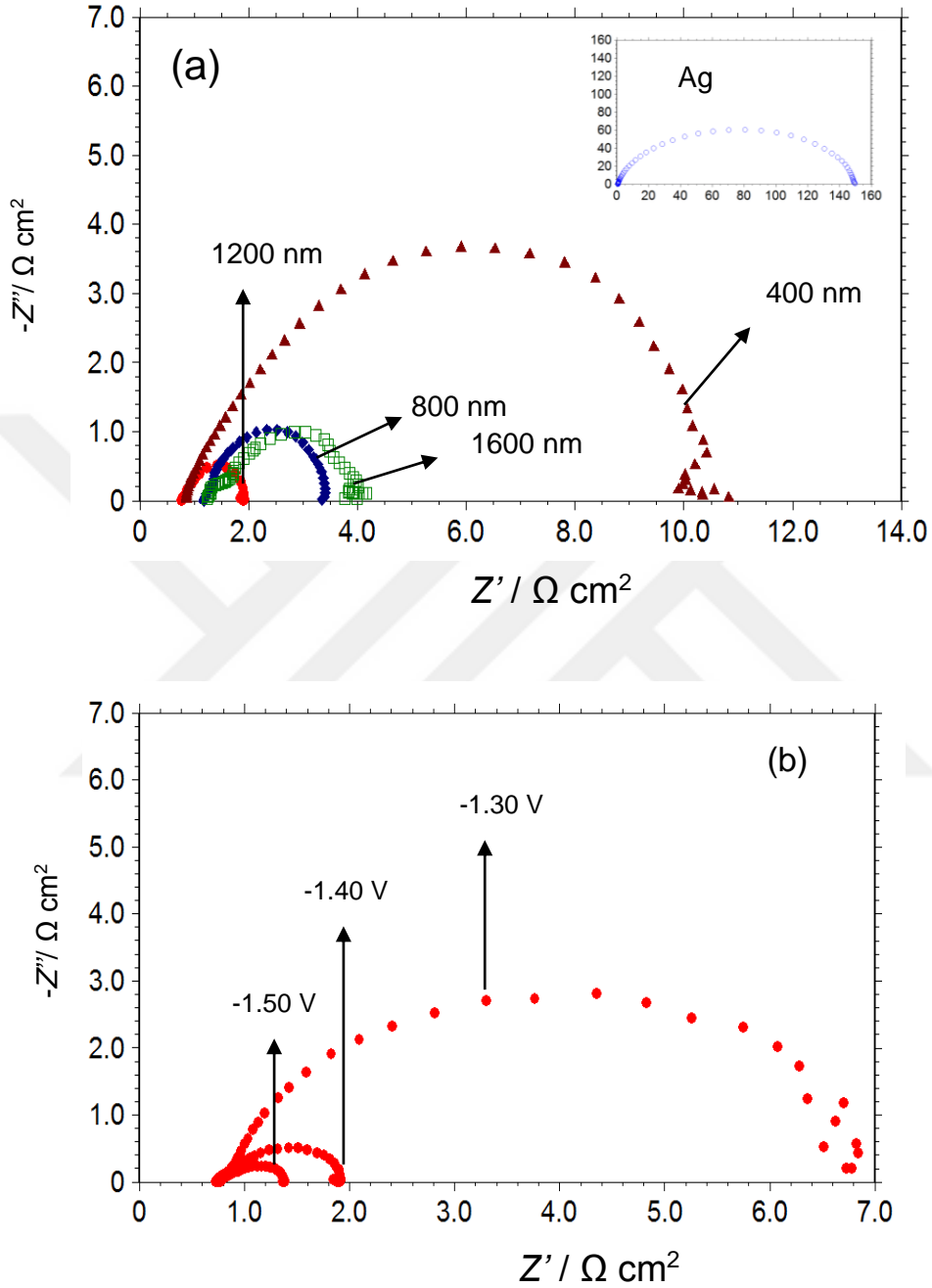
Ag ve 1600 nm boyutlu latex partiküller kullanılarak hazırlanmış AgNDS yapıların -200 mV aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist (b) ve Bode (b) eğrileri Şekil 4.7’de verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde saf Ag elektrotta Nyquist eğrisinde sadece bir basık yarım daire oluşmuş, karşılık gelen Bode diyagramında ise sadece bir sabit faz elementi ortaya çıkmıştır. Bu davranış HER reaksiyonunun bu elektrotta yük transfer kontrollü olduğunu gösterir. Nanoyapılı elektrotun Nyquist eğrisinde ise biri yüksek frekans bölgesinde diğeri orta ve düşük frekanslarda olmak üzere iki yarım daire oluşmuştur. Bu davranış genellikle gözenekli yüzeyde ortaya çıkmaktadır (Qian d, 2015; Losiewicz vd, 2005; Krstajić vd, 2008. Elde edilen deneysel EIS verileri Şekil 4.8’de verilen elektriksel eşdeğer devre elemanları kullanılanlarına uydurulmuş ve bazı teorik elektrokimyasal parametreler hesaplanmıştır Tablo 4.3.



Şekil 4.9. 1600 nm boyutlu latex parçacıklarını kullanarak hazırlanmış AgNDs yapıların değişik aşırı gerilimlerde elde edilmiş Nyquist eğrileri

Burada *CPE* sabit faz elementi, n , faz kayması ve R metal/çözelti ara yüzeyindeki toplam dirençtir. Deneysel verilerin teorik devreye daha iyi uyumu için çift tabaka kapasitans yerine bu çalışmada *CPE* kullanılmıştır. Nano yapılı elektrotlarda CPE_1-R_1 yüksek frekans bölgesine, CPE_2-R_2 düşük frekans bölgesine karşılık gelmektedir. Genel olarak Nyquist eğrilerinin çapı dirence karşılık gelmektedir. Şekil 4.7 ve Tablo 4.3'ten de görülebileceği gibi nano yapılı elektrotta Nyquist eğrisinin çapı ve karşılık gelen direnç son derece azalmıştır. Bu azalma, AgNDs elektrotta hidrojen gazı oluşumu sırasında daha düşük bir direnç oluştuğu yani hidrojen üretiminin daha kolay olduğunu göstermektedir. *CPE* değerinin bu elektrotta daha yüksek olması çözelti ile temas eden gerçek yüzey alanının daha yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile bu elektrotta gözlenen yüksek HER etkinliği elektrotun gerçek yüzey alanının artması ile açıklanmıştır. Bu elektrotta farklı aşırı gerilimlerde elde edilmiş Nyquist eğrileri Şekil 4.9'da verilmiştir. Elde edilen eğrilerden de görülebileceği yüksek frekans bölgesindeki yarım dairenin çapının ve karşılık gelen direncin hemen hemen aynı kaldığı buna karşın orta ve düşük frekans bölgesindeki ikinci yarım dairenin çapı ve direncinin uygulanan potansiyelin artması ile düşmüştür. Potansiyelden bağımsız birinci yarım daire HER mekanizması ile ilgili olmayıp elektrotun gözenekliliğine karşılık gelmektedir (Jafarian vd, 2007; Herraiz-Cardona vd, 2011; Losiewicz vd, 2004; Krstajićvd, 2008). Potansiyelin artması ile *CPE* değerinin düşmesi yüksek potansiyellerde 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).



Şekil 4.10. Ag (○), 400 nm (▲), 800 nm (□), 1200 nm (●) and 1600 nm (◆) AgNDs elektrotların Nyquist eğrileri (a) ve 1600 nm boyutlu latex parçacıkları kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların potansiyellerde elde edilmiş Nyquist eğrileri (b) eğrileri

Table 4.3. Değişik potansiyelerde Nyquist eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreleri

Working Electrodes	E (mV)	CPE_1 ($\times 10^{-6}$) ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n_1	R_1 (Ωcm^2)	CPE_2 ($\times 10^{-6}$) ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n_2	R_2 (Ωcm^2)	R (Ωcm^2)
Ag	-1,30	244,79	0,86	1367				1367
	-1,40	180,35	0,87	148,7				148,7
	-1,50	98,84	0,94	7,88				7,88
AgND 400 nm	-1,30	1259	0,78	1,62	987,85	0,85	41,38	43,00
	-1,40	486,12	0,86	1,27	404,16	0,93	8,22	9,49
	-1,50	234,59	0,90	1,88	172,64	0,99	2,00	3,88
AgND 800 nm	-1,30	17403	0,68	1,90	1713	0,99	14,99	16,89
	-1,40	29176	0,94	0,002	1032,7	0,94	2,13	2,13
	-1,50	62,17	0,99	0,04	1291,5	0,92	1,08	1,12
AgND 1200 nm	-1,30	5963,6	0,74	0,25	1473,5	0,98	5,82	6,07
	-1,40	1934,9	0,83	0,20	7218,4	0,99	0,92	1,12
	-1,50	1241,9	0,99	0,13	7188,8	0,99	0,46	0,59
AgND 1600 nm	-1,30	245,0	0,92	0,35	2374,9	0,85	12,30	12,65
	-1,40	55,80	0,89	0,36	1387,1	0,89	2,39	2,78
	-1,50	112,64	0,92	0,52	1063,1	0,92	1,11	1,63

Ag ve değişik boyutlardaki AgNDs elektrotlarda -1,40 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.10a'da bu eğrilerden belirlenen elektrokimyasal parametreler tablo 4.3'te verilmiştir. Bütün boyutlardaki Ag nano yapıları elektrotlarda yukarıda 1600 nm boyuttaki nanokubbeler için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen eğriler ve Tablo verileri parçacık boyutunun artması ile direncin dolayısı ile hidrojen oluşum etkinliğinin arttığı 1200 nm'de maksimuma ulaştıktan sonra tekrar düştüğü belirlenmiştir. Düşük boyutlardaki düşük etkinlik, SEM ve AFM görüntülerinden de gösterildiği gibi yapıların düzenli oluşmaması ve aşırı miktarda oluşan hidrojen kabarcıklarının gözenekleri daha fazla tıkamış olabileceği ile açıklanmıştır. 1200 nm ile kıyaslandığında 1600 nm'de daha

düşük HER aktivitesinin gözlenmesi ise parçacık boyutunun daha büyük olması nedeni ile bu elektrotun gerçek yüzey alanının daha düşük olması ile açıklanmıştır. Bir diğer neden ise 1200 nm'de daha düzenli nano yapıların oluşmasıdır. -1,40 V potansiyelde saf Ag ile kıyaslandığında 1200 nm boyutlu AgNDs elektrotta direnç %99,6 azalmıştır. Yine en yüksek CPE değeri bu elektrotta oluşmuştur. Bu veriler 1200 nm boyutta AgNDs elektrotun hidrojen üretiminde kullanıldığında daha düşük direnç oluşacağını ve dolayısı ile daha düşük elektrik enerjisi harcanarak daha yüksek verimle hidrojen gazı üretileceğini göstermektedir. EIS verileri polarizasyon verileri ile son derece uyumlu çıkmıştır.

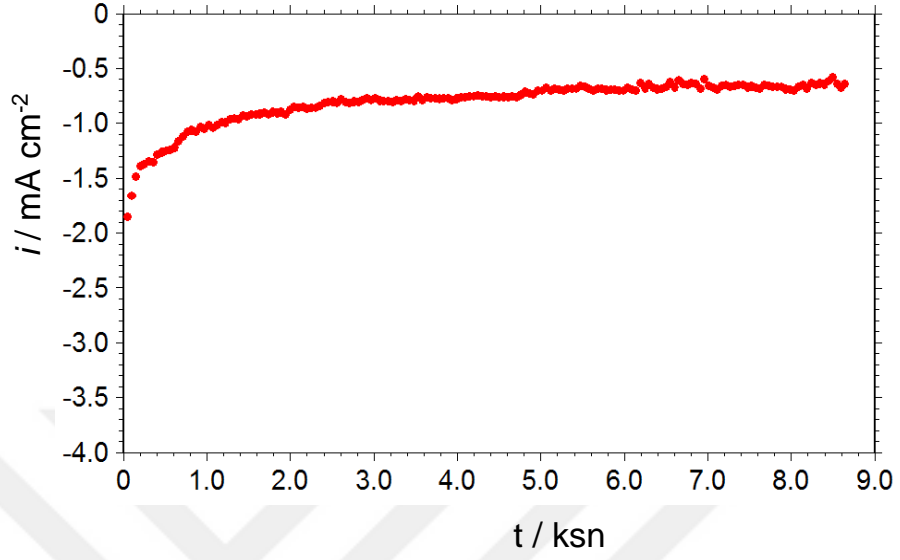
Potansiyelin etkisini belirlemek amacı ile en iyi elektrot olan 1200 nm AgNDs elektrotta farklı potansiyellerde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4-10b'de verilmiştir. Elde edilen bulgular yukarıda 1600 nm AgNDs için elde edilen veriler ile son derece uyumlu olup yüksek frekans bölgesinde yüzey gözenekliliğine karşılık gelen potansiyelden bağımsız, HER aktivitesine karşılık gelen orta ve düşük frekanslarda ikinci yarım daireler oluşmuştur.

Elektrotların porozite faktörleri (R_f) CPE değerleri kullanılarak literatürde verilen yöntemle göre hesaplanmıştır (Shervedani ve Madram 2005; Solmaz vd 2009; Shervedani ve Lasia 1999; Wu vd 2004). Tablo 4.3'te verilen CPE değerler kullanılarak saf Ag 400 nm, 800 nm, 1200 nm ve 1600 nm AgNDs için R_f değerleri sırası ile 8, 123, 100, 291 ve 173 olarak hesaplanmıştır. Dolayısı ile AgNDs elektrotların yüksek HER aktiviteleri yüzey yapıları ve daha geniş gerçek yüzey alanları ile açıklanmıştır.

4.3. Elektrotların Kararlılığı

Pratik uygulamalar için elektrotun katalitik etkisinin zamanla azalmaması gerekmektedir. Hidrojen gazı üretimi için en etkin olduğu belirlenen 1600 nm AgNDs elektrotunun katalitik etkisinin zamanla değişimi elektroliz sistemine -250 mV aşırı gerilim uyulanarak 86400 s boyunca test edilmiştir. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin zamanla değişimi Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Aşırı hidrojen çıkışı nedeni ile hidrojen gaz kabarcıklarının gözenekleri tıkanması nedeni ile elektrolizin başlangıcında akım yoğunluğunda bir miktar düşük gözlenmiş ve sonrasında hemen hemen sabit kalmıştır. Yaklaşık ilk 10 dakikadan sonra 86400 s boyunca elektrotun katalitik etkisi hemen hemen sabit kalmaktadır.

Dolayısı ile AgNDs elektrotun zamanla oldukça iyi bir elektrokatalitik kararlılığa sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 4.11. 1600 nm boyutlu latex parçacıkları kullanılarak hazırlanmış AgNDs yapıların -250 mV aşırı gerilimde akım yoğunluğunun zamanla değişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada daha ucuz, basit yöntemler kullanılarak ve yapıştırıcı tabaka kullanmadan sadece plazmonik metallere oluşan farklı boyutlarda gümüş nanokubbeler hazırlanmış ve alkali suyun elektrolizinde katot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu amaçla nanoküre litografi ile yumuşak litografi bir arada kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan latex parçacıkların büyüklüğüne bağlı olarak hazırlanan farklı derinlik ve genişlikte nanoçukurcuklar, daha basit ve ucuz yöntem olan elektrokimyasal kaplama ile doldurularak farklı yükseklik ve genişlikte plazmonik nanokubbeler elde edilmiştir. Hazırlanan nanokubbeler taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile karakterize edilmiştir. AgNDs elektrotların hidrojen gazı üretimine elektrokatalitik etkileri 6 M KOH çözeltisinde 298 K sıcaklıkta elektrokimyasal yöntemler ile incelenmiştir. En etkin elektrotun elektroliz koşullarında zamanla elektrokimyasal kararlılığı kronoamperometri tekniği ile incelenmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen en önemli bulgular ve öneriler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Nanoküre litografi ile yumuşak litografi ve elektrokimyasal kaplama teknikleri bir arada kullanılarak yapışkan bant kullanılmadan daha basit ve ucuz bir yöntem ile Ag nano kubbeler elde edilebilmektedir.
- Latex parçacıkların boyutları değiştirilerek farklı boyutlarda AgNDs yapılar elde edilebilmektedir.
- Latex parçacıkların cam slayt üzerinde homojen, tek tabakalı ve sıkı bir şekilde düzenlenmişlerdir. Buna bağlı olarak yine PDMS kalıp yüzeyinde homojen ve eşit boyutlarda nano çukurcuklar oluşturulmuştur. Nano çukurcukların

elektrokimyasal yöntemle Ag çöktürülmesi ile oldukça düzgün yapılı, eşit büyüklükte ve yüzeye son derece iyi tutunmuş AgNDs yapılar hazırlanmıştır. AgNDs elektrotların hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri nano kubbelerin boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Çalışılan boyutlarda en yüksek etkinlik 1200 nm çaplı latex parçacıkların kullanılarak hazırlanmış AgNDs elektrotta elde edilmiştir.

- Saf Ag elektrot ile kıyaslandığında nano yapılarda hidrojen gazı daha düşük potansiyelerde oluşmaya başlamaktadır. Dolayısı ile aynı miktarda hidrojen gazı nano yapılı elektrotlarda daha düşük elektrik enerjisi harcanarak daha yüksek bir verimle elde edilmiştir.
- Aynı potansiyelde saf Ag elektrotla kıyaslandığında nano yapılı elektrotlarda daha yüksek akım yoğunlukları oluşmuştur. Dolayısı ile bu elektrotlarda hidrojen gazı oluşum hızı daha yüksektir.
- EIS ölçümleri AgND elektrotlarda hidrojen gazı oluşum reaksiyonunun direncinin %99'dan fazla azaldığını göstermiştir. Bu sonuç yine bu elektrotlarda hidrojen gazının daha düşük bir dirençle yani daha hızlı oluştuğunu göstermiştir.
- Bütün elektrotlarda hidrojen gazı oluşum reaksiyonu Volmer-Hyrovsky mekanizmasına uymakta Volmer reaksiyonu kontrollüdür.
- Saf Ag elektrot ile kıyaslandığında nanoyapılarda reaksiyon mekanizması değişmemiştir.
- AgNDs yapılam yüksek HER aktivitesi, yüzeyin düzgün yapısı ve özellikle gerçek yüzey alanının artması ile açıklanmıştır.
- AgNDs elektrotların elektroliz ortamındaki elektrokimyasal kararlılığı oldukça yüksektir.

Elde edilen deneysel bulgulardan;

Çalışmada uygulanan yöntem ile latex parçacıkların boyutu değiştirilerek istenilen büyüklüklerde nano kubbeler hazırlanabileceği ve yöntem basit ve ucuz olmasından dolayı pratik uygulamalar için sanayide uygulanabileceği önerilmiştir. Ayrıca, 1200 nm-AgND elektrotun yüksek ve kararlı hidrojen oluşum aktivitesi nedeni ile bu elektrotun elektroliz sisteminde katot malzemesi olarak kullanılabilceği önerilmiştir.



KAYNAKLAR

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

Amin MA, Fadlallah SA, Alosaimi GS (2014) In situ aqueous synthesis of silver nanoparticles supported on titanium as active electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 19519-195-40

Amin MA, Fadlallah SA, Alosaimi GS, Kandemirli F, Saracoglu M, Sabine Szunerits, Rabah Boukherroub (2016) Cathodic activation of titanium-supported gold nanoparticles: An efficient and stable electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 41: 6326-6341

Badawy WA, Feky HE, Helal NH, Mohammed HH (2013) Cathodic hydrogen evolution on molybdenum in NaOH solutions, *International Journal of Hydrogen Energy* 38: 9625-9632

Behroo N, Ghaffarinejad A, Sadeghi N (2016) Ag/Cu nano alloy as an electrocatalyst for hydrogen production, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 782: 1–8

Campbell FW, Belding SR, Baron R, Xiao L, Compton RG (2009) The hydrogen evolution reaction at a silver nanoparticle array and a silver macroelectrode compared: changed electrode kinetics between the macro- and nanoscales, *J. Phys. Chem. C* 113: 14852–14857

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

Chen W-F, Wang C-H, Sasaki K, Marinkovic, c 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

Chorbadzhiyska E, Mitov M, Hristov G, Dimcheva N, Nalbandian L, Evdou A, Hubenova Y (2014) Pd-Au Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction at Neutral pH, *International Journal of Electrochemistry* Volume, Article ID 239270, 6 pages

Dehri İ, Erbil M (2000) The Effect of Relative Humidity on the Atmospheric Corrosion of Defective Organic Coating Materials With a new Approach: An EIS Study, *Corrosion Science* 42: 969-978

Erbil M (1987) Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, *Doğa Tr. Kim. D.* 11, 3, 100-111 (The Determination of Corrosion Rates by the AC Impedance Tecnique)

Erbil M (2002) Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği İle Ölçümü ve Uygulamaları, VII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitabı, Eskişehir, s.29

Herraiz-Cardona EO, Va'zquez-Go'mez L, Pe'rez-Herranz V (2011) Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy* 36: 11578-11587

Herraiz-Cardona I, Ortega E, Va'zquez-Go'mez L, Pe'rez-Herranz V (2012) Double-template fabrication of three-dimensional porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 2147-2156

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

Huang Y-X, Liu X-W, Sun X-F, Sheng G-P, Zhang Y-Y, Yan G-M, Wang S-G, Xu A-W, Yu H-Q (2011) A new cathodic electrode deposit with palladium nanoparticles for cost-effective hydrogen production in a microbial electrolysis cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 36: 2773-2776

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: 1686-169

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

Krstajić NV, Jović VD, Gajić-Krstajić LJ, Jović BM, Antozzi AL and Martelli GN (2008) Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes

for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(14): 3676-3687

Kubisztala J, Budnioka A, Lasia A (2007) Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder, *International Journal of Hydrogen Energy* 32: 1211–1218

Li A, Hu Y, Yu M, Liu X, Li M (2017) In situ growth of MoS₂ on carbon nanofibers with enhanced electrochemical catalytic activity for the hydrogen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy* 42: 9419–9427

Losiewicz B, Budniok A, Rowinski E, Lagiewka E, Lasia A (2004) The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy* 29: 145-157

Monolayer palladium supported on molybdenum and tungsten carbide substrates as low-cost hydrogen evolution reaction (HER) electrocatalysts (2013) *International Journal of Hydrogen Energy* 38: 5638-5644

Navvaro-Flores E, Chong Z, Omanovic S, Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe (2005) electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226: 179-197

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

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, Kowalski IM (2014) Hydrogen evolution at catalytically-modified nickel foam in alkaline solution, *Journal of Power Sources* 271: 231-238

Pierozynski B, Kowalski IM (2013) Hydrogen Evolution Reaction at Pd-Modified Nickel-Coated Carbon Fibre in 0,1 M NaOH Solution, *Int. J. Electrochem. Sci*, 8: 7938–7947

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

Qian X, Hang T, Shanmugam S, Li M (2015) Decoration of Micro-Nanoscale Noble Metal Particles on 3D Porous Nickel Using Electrodeposition Technique as Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Electrolyte, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7: 15716–15725

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 Compounds* 429: 270–275

Shervedani RK, Madram AR (2007) Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni₆₂Fe₃₅C₃ cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 53: 426–433

Shervedani RK, Torabi M, Yaghoobi F (2017) Binder-free prickly nickel nanostructured/reduced graphene oxide composite: A highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions, *Electrochimica Acta* 244: 230–238

Shervedani RK and 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

Smiljanić M, Srejić I, Grgur B, Rakočević Z, Štrbac S (2013) Catalysis of hydrogen evolution on different Pd/Au(1 1 1) nanostructures in alkaline solution, *Electrochimica Acta* 88: 589–596

Solmaz R (2004) Değişik Metal Elektrotlarla Elektrokimyasal yolla asidik ve bazik ortamlarda hidrojen gazı eldesi, Yüksek lisan Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

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: 2089–94

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

Tang J, Zhao X, Zuo Y, Ju P, Tang Y (2015) Electrodeposited Pd-Ni-Mo film as a cathode material for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica Acta* 174: 1041–1049

Türkmen Ü (2006) Değişik Elektrotların (Fe, Fe/Ni, Fe/Ni-Zn, Fe/Ni-Al) Hidrojen Gazı eldesine etkilerinin araştırılması, Yüksek lisan Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Wu G, Li N, Dai CS, Zhou DR (2004) Electrochemical preparation and characteristics of Ni–Co–LaNi₅ composite coatings as electrode materials for hydrogen evolution, *Materials Chemistry and Physics* 83(8)-(2-3): 307-314

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

Xu C, Zhou J-b, Zeng M, Fu X-L, Liu X-J, Li J-M (2016) Electrodeposition mechanism and characterization of Ni–Mo alloy and its electrocatalytic performance for hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 38: 13341-13349

Yang C, Gao MY, Zhang QB, Zeng JR, Li XT, Abbott AP (2017) In-situ activation of self-supported 3D hierarchically porous Ni₃S₂ films grown on nanoporous copper as excellent pH-universal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Nano Energy* 36: 85–94

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

Yu X, Wang M, Wang Z, Gong X, Guo Z (2016) 3D multi-structural porous NiAg films with nanoarchitecture walls: high catalytic activity and stability for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica Acta* 211: 900–910

Zheng Z, Li N, Wang C-Q, Li D-Y, Zhu Y-M, Wu G (2012) Ni–CeO₂ composite cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte, *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 13921-13932

http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSekt%C3%B6r%20Raporu%2FTP_HAM_PETROL-DOGAL_GAZ_SEKTOR_RAPORU__2015.pdf (erişim tarihi 09.09.2017)

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Ankara'ın Bâla ilçesinde doğdum. İlkokulu ve Ortaokulu Balgat İlk Öğretim ve Lise öğrenimini Ömer Seyfettin Lisesinde tamamladım. 2009 yılında kazandığım Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2013 yılında mezun oldum. 2013-2014 yılları arasında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi-Eğitim Fakültesi Pedagojik formasyon aldım. Bunu takiben 2014 yılında Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisansımı yapmaya başladım.

