

**MoPd KATALİZÖRLERİN ELEKTROLİZ SİSTEMİNDE VE  
DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİNDE ELEKTROT  
MALZEMESİ OLARAK KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

**Derya Dilek DEMİR**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Ramazan Solmaz**

**Eylül 2016  
Her hakkı saklıdır**

T.C.  
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MoPd KATALİZÖRLERİN ELEKTROLİZ SİSTEMİNDE VE  
DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİNDE ELEKTROT  
MALZEMESİ OLARAK KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Derya Dilek DEMİR**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. RAMAZAN SOLMAZ**

**EYLÜL 2016**

T.C.  
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MoPd KATALİZÖRLERİN ELEKTROLİZ SİSTEMİNDE VE  
DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİNDE ELEKTROT  
MALZEMESİ OLARAK KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Derya Dilek DEMİR**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 01.09.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.**

**Doç. Dr.  
Ramazan SOLMAZ  
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr. İbrahim Yasin  
ERDOĞAN  
Üye**

**Yrd. Doç. Dr.  
Feride AKMAN  
Üye**

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Doç. Dr. İbrahim Yasin ERDOĞAN  
Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'ına ve çalışmaların yürütülebilmesi için gerekli maddi desteği sağlayan Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: BAP-52-277-2015) ve TÜBİTAK'a (BİDEB 2210-C) teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren her türlü desteğini gördüğüm, insani değerlerini örnek edindiğim, tez eğitimimi onunla yapmaktan gurur duyduğum özellikle çalışmalarımda tecrübelerini sabırla paylaştığından ve en önemlisi kızım Elif'e göstermiş olduğu anlayış ve hoşgörüsünden dolayı saygıdeğer danışmanım, Sayın Hocam Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ'a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Her konuda desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşım Sayın Abdullah SALCI, Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanları ve SEM, EDX, XRD analizlerinde yapmış oldukları katkılar dolayısı ile Merkezi Laboratuvar personeline teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca bana yol gösteren, her düşüğümde elimden tutan, beni koşulsuz seven, her türlü konuda fedakarlık yapmaktan çekinmeyen, hayattaki her şeyin ilkinin bana öğreten, dualarını esirgemeyen ve tez çalışmam boyunca gerekli sabrı gösteren, kızıma ikinci bir anne olan canımdan çok sevdiğim annem Fidan Çinpolat ve babam Suphi Çinpolat'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımda benden desteğini esirgemeyen her konuda anlayış ve hoşgörü ile davranan hayat arkadaşım sevgili eşim Özkan Demir'e teşekkür ederim. Bu tez çalışmamı zamanından çaldığım canımdan çok sevdiğim biricik kızım Elif'e armağan ediyorum.

**Derya Dilek DEMİR**

**Bingöl 2016**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji Kaynakları .....	2
1.1.1. Yenilenemez Enerji Kaynakları.....	3
1.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	3
1.2. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi.....	4
1.2.1. Hidrojen Üretimi.....	6
1.3. Suyun Elektrolizi.....	6
1.3.1. Su Elektroliz Malzemeleri.....	8
1.3.1.1. Elektrolitler.....	8
1.3.1.2. Elektrot Malzemeleri.....	9
1.3.1.3. Diyaframlar.....	9
1.4. Hidrojen gazı üretiminde Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi.....	9
1.5. Çeşitli Ortamlarda Hidrojen Oluşum Reaksiyonları .....	11
1.5.1 Bazık Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu Mekanizması.....	12
1.6. Yakıt Pilleri.....	12
1.6.1. Doğrudan Metanollü Yakıt Pilleri (DMYP).....	14
1.7. Çalışmanın Amacı .....	15
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	17

3. METARYAL VE METOD .....	31
3.1. Materyal .....	31
3.2. Metod .....	32
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması .....	32
3.2.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması .....	32
3.2.3. Karbon Keçe Yüzeyine Katalizör Çöktürülmesi .....	34
3.2.4. Elektrokimyasal Ölçümler .....	37
3.2.4.1. Elektrotların Hidrojen Gazına Elektrokatalitik Etkilerinin İncelenmesi .....	38
3.2.4.2. Elektrotların Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkilerin Belirlenmesi .....	38
3.2.4.3. Elektrotların Karakterizasyonu .....	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	40
4.1. Elektrotların Karakterizasyonu .....	40
4.1.1. C Elektrotun Karakterizasyonu .....	40
4.1.2. Farklı pH'larda Hazırlanmış C/Mo Elektrotların Karakterizasyonu .....	41
4.1.3. Farklı Akımlarda Hazırlanmış C/Mo Elektrotların Karakterizasyonu .....	43
4.1.4. Farklı Miktarlarda Hazırlanmış C/Mo Elektrotların Karakterizasyonu .....	44
4.1.5. 5 mg Mo ve Pd Çöktürülmüş *C/Mo ve *C/Pd Elektrotların Karakterizasyonu .....	45
4.1.6. Farklı Oranlarda MoPd Kaplanmış C/Mo-MoPd Elektrotların Karakterizasyonu .....	46
4.2. Elektrotların Hidrojen Gazı Oluşumuna Katalitik Etkileri .....	48
4.3. Elektrotların Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkileri .....	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	66
KAYNAKLAR .....	69
ÖZGEÇMİŞ .....	74

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

C	: Karbon Keçe elektrot
*C/Mo	: 5 mg Mo çöktürülmüş karbon keçe elektrot
*C/Pd	: 5 mg Pd çöktürülmüş karbon keçe elektrot
C/Mo-Mo <sub>x</sub> Pd <sub>y</sub>	: Optimum koşullarda molibden-paladyum çöktürülmüş karbon keçe elektrot
C/Mo	: 1 g Mo/g C çöktürülmüş karbon keçe elektrot (optimum koşullar hariç)
HER	: Hidrojen çıkış reaksiyonu
DMYP	: Doğrudan metanollü yakıt pilleri
PEM	: Proton değiştiren membranlı yakıt pilleri
AFC	: Alkali yakıt pilli
EDX	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X Işınları Kırınımı
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
<i>E</i>	: Elektrot potansiyeli
<i>i</i>	: Akım yoğunluğu
<i>I</i>	: Akım
$\eta$	: Aşırı gerilim
<i>t</i>	: Zaman (s)
H	: Hidrojen atomu
V	: Volt
A	: Amper
mA	: Mili amper
$\Omega$	: Ohm
Z	: İmpedans

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Suyun elektrolizi için ideal çalışma koşulları.....	7
Şekil 3.1.	Kullanılan elektrotlar sırasıyla platin, karbon keçe geçirilmiş elektrot, elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrot görüntüleri .....	33
Şekil 3.2.	Elektrotların hazırlanma aşamaları sırasıyla karbon keçenin kesilmesi, yıkanarak petri kabına dizilimi ve etüvde kurutulması görüntüleri .....	33
Şekil 3.3.	Elektrotların kaplama düzeneği .....	37
Şekil 3.4.	Su banyosunda sabit sıcaklık altında alınan elektrokimyasal ölçüm düzeneği .....	38
Şekil 4.1.	Kaplanmamış C elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat (b) büyütülmüş SEM görüntüleri.....	40
Şekil 4.2.	Kaplanmamış C (a), pH 3 (b), 4 (c), 5 (d), 6 (e) ve 7'de (f) 10 mA akım uygulanarak 1 g Mo/g C kaplanmış C/Mo elektrotların SEM görüntüleri .....	42
Şekil 4.3.	Kaplanmamış C (a), pH 6'da 10 mA (b), 50 mA (c) ve 100 mA akım (d) uygulanarak 1 g Mo/g C kaplanmış C/Mo elektrotların SEM görüntüleri .....	43
Şekil 4.4.	pH 6'da 50 mA akım uygulanarak 0,1 g Mo/g C (b) ve 1 g Mo/g C kaplanmış C/Mo elektrotların SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.5.	10 mA akım uygulanarak 5m g Mo/g C (b) ve 5mg Pd/g C kaplanmış *C/Mo ve *C/Pd elektrotların SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.6.	10 mA akım uygulanarak 5m g Mo/g C (b) ve 5mg Pd/g C kaplanmış *C/Mo ve *C/Pd elektrotların metal dağılımları (EDX haritalama görüntüsü).....	45
Şekil 4.7.	C/Mo-Mo <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> (a), C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub> (b) C/Mo-Mo <sub>25</sub> Pd <sub>75</sub> (c) ve C/Mo-Mo <sub>0</sub> Pd <sub>100</sub> elektrotların SEM görüntüleri.....	46



Şekil 4.8.	C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub> elektrotun EDX spektrumu ve katalizör yüzeyinde Mo ve Pd metallerinin dağılımı (EDX haritalama).....	47
Şekil 4.9.	Kaplanmamış C (○), 10 mA akım uygulanarak 5 mg Mo, Pd/g C metal çöktürülmüş *C/Mo (Δ) ve *C/Pd elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri .....	49
Şekil 4.10.	Kaplanmamış C (○), C yüzeyine 5 mg Pd/g C metal çöktürülmüş *C/Pd (Δ) ve 1 g Mo/g C ince Mo filmi modifiye edilmiş C/Mo yüzeyine 5 mg Pd/gC çöktürülmüş C/Mo-Mo <sub>0</sub> Pd <sub>100</sub> elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri.....	50
Şekil 4.11.	Kaplanmamış C (○), pH 3 (Δ), pH 4 (■), pH 5 (◆), pH 6 (●) ve pH 7'de (□) 10 mA akım uygulanarak 1 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo katodik akım potansiyel eğrileri .....	50
Şekil 4.12.	Kaplanmamış C (○), pH 6'da 10 mA (◆), 50 mA (●) ve 100 mA (■) akım uygulanarak 1 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri.....	51
Şekil 4.13.	Kaplanmamış C (○), pH 6'da 50 mA akım uygulanarak 0,1 g Mo/g C (■) ve 1 g Mo/g C (●) çöktürülmüş C/Mo elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri.....	52
Şekil 4.14.	Kaplanmamış C (○), C/Mo-Mo <sub>100</sub> Pd <sub>0</sub> (■), C/Mo-Mo <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> (□), C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub> (●), C/Mo-Mo <sub>25</sub> Pd <sub>75</sub> (◆), C/Mo-Mo <sub>0</sub> Pd <sub>100</sub> (Δ) elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri.....	53
Şekil 4.15.	C/Mo-Mo <sub>100</sub> Pd <sub>0</sub> (■), C/Mo-Mo <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> (□), C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub> (●), C/Mo-Mo <sub>25</sub> Pd <sub>75</sub> (◆), C/Mo-Mo <sub>0</sub> Pd <sub>100</sub> (Δ) elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri (Küçük eğri, doğrudan C yüzeyine 5 mg Mo veya Pd/g C çöktürülmüş *C/Mo ve *C/Pd elektrotların -1,40 V potansiyeldeki eğrilerini göstermektedir) .....	56
Şekil 4.16.	Volkan eğrisi.....	58
Şekil 4.17.	C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub> elektrotun -200 mV aşırı gerilim altında akım yoğunluğunun zamanla değişimi, 86400 s elektrolizden sonra alınmış SEM ve EDX haritalama görüntüleri .....	59
Şekil 4.18.	C elektrotta 0,1 M KOH (a) ve 1 M CH <sub>3</sub> OH içeren 0,1 M KOH (b) çözeltilerinde 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları .....	60

Şekil 4.19.	*C/Pd, *C/Mo, C/Mo <sub>100</sub> Pd <sub>0</sub> ve C/Mo-Mo <sub>0</sub> Pd <sub>100</sub> elektrotlarda 0,1 M KOH + 1 M CH <sub>3</sub> OH çözeltisinde 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	61
Şekil 4.20.	C/Mo <sub>100</sub> Pd <sub>0</sub> , C/Mo-Mo <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub> C/Mo-Mo <sub>25</sub> Pd <sub>75</sub> C/Mo-Mo <sub>0</sub> Pd <sub>100</sub> elektrotlarda 0,1 M KOH + 1 M CH <sub>3</sub> OH çözeltisinde 100 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	62
Şekil 4.21.	C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub> elektrotta 0,1 M KOH + 1 M CH <sub>3</sub> OH çözeltisinde 10, 25, 50, 100, 200 ve 300 mV s <sup>-1</sup> tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	63
Şekil 4.22.	C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub> ve C/Mo-Mo <sub>100</sub> Pd <sub>0</sub> elektrotların +1,0 V'ta elde edilen Nyquist eğrileri .....	64
Şekil 4.22.	C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub> , C/Mo-Mo <sub>100</sub> Pd <sub>0</sub> ve C elektrotların 1 M CH <sub>3</sub> OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde metanol oksidasyonunun gerçekleştiği potansiyelde (+1,00 V) akım değerinin zamanla değişimi.....	64

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Hidrojenin özellikleri.....	5
Tablo 1.2.	Çalışma Sıcaklığı ve Elektrolite Göre Sınıflandırma.....	13
Tablo 4.1.	Katalizör yüzeylerinin EDX ile belirlenen kimyasal bileşimleri.....	48
Tablo 4.2.	Farklı pH'larda, akımlarda ve miktarlarda Mo çöktürülmüş C/Mo elektrotların katodik akım-potansiyel eğrilerinden -1,60 V potansiyelde ( $i_{-1,60}$ ) okunan akım yoğunlukları.....	53
Tablo 4.3.	Elektrotların katodik akım-potansiyel eğrilerinden -1,60 V potansiyelde ( $i_{-1,60}$ ) elde edilen akım yoğunlukları.....	54

# **MoPd KATALİZÖRLERİNİN ELEKTROLİZ SİSTEMİNDE VE DOĞRUDAN METANOLLÜ YAKIT PİLLERİNDE ELEKTROT MALZEMESİ OLARAK KULLANIMLARININ İNCELENMESİ**

## **ÖZET**

Bu çalışmada C yüzeyine elektrokimyasal olarak Pd (\*C/Pd), değişik pH'larda, kaplama akımlarında ve miktarlarda Mo (C/Mo) ve belirlenen optimum koşullarda Mo-modifiye edilmiş C/Mo yüzeyine değişik oranlarda MoPd çöktürülmüş C/Mo-Mo<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> elektrotlar hazırlanarak değişik teknikler ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan elektrotların yüzey yapıları yüzey analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Elektrotlar 1 M KOH çözeltisinde katot olarak kullanılmış ve hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri incelenmiştir. Bu amaçla elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve akım-potansiyel teknikleri kullanılmıştır. Elektrotlar ayrıca 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde anot olarak kullanılmış ve değişik elektrokimyasal teknikler ile metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri belirlenmiştir. Katalitik aktivitesi en yüksek olan elektrotun kararlılığı zamanla test edilmiştir. SEM görüntüleri Mo ve MoPd elektrotların yüzey alanının oldukça geniş olduğunu, EDX ölçümleri Pd metalinin yüzeye homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Elde edilen elektrokimyasal sonuçlara göre C yüzeyinin ince bir Mo filmi ile kaplanması ile substratın elektrokatalitik etkisi artmış ve Pd çöktürme için daha iyi bir substrat malzemesi oluşturmuştur. C/Mo yüzeyine çok az miktarda Pd çöktürülmesi ile katalitik etki artmıştır. Mo ve Pd'nin bir arada çöktürülmesi ile oluşan sinerjistik etki ile hidrojen oluşumu için daha iyi katot ve etanol elektrooksidasyonu için daha iyi anot elde edilmiştir. En yüksek etkinlik, 50:50 oranında molibden ve paladyum iyonlarını içeren banyo çözeltisinde çöktürülmüş Mo-modifiye C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotta elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Karbon Keçe, Molibden-Paladyum, Elektroliz, Hidrojen Enerjisi, Doğrudan Metanollü Yakıt Pilleri

# INVESTIGATION OF MoPd CATALYSTS AS ELECTRODE MATERIALS FOR ELECTROLYSIS AND DIRECT METANOL FUEL CELLS

## ABSTRACT

In this study, Pd (\*C/Pd) and Mo (C/Mo) at various pHs, deposition current densities and amounts (C/Mo) were electrochemically deposited over a C substrate. MoPd binary deposits with various ratios were electrochemically deposited over the C/Mo which was obtained at optimum conditions. The surfaces of the catalysts were examined by surface analysis techniques. The prepared electrodes were used as cathode in 1 M KOH solution and their hydrogen evolution activities were investigated. Additionally, their catalytic activity against metanol electrooxidation was investigated in 0.1 M KOH solution in the presence of 1 M CH<sub>3</sub>OH. The time-stability of the best electrode was also tested in the operation conditions. SEM images showed that Mo and MoPd-modified electrodes have large surface area, and EDX results indicated that Pd almost homogeneously distributed over the surface. Electrochemical studies showed that the modification of C by a thin Mo film enhances electrochemical activity of the substrate. In this way, a very suitable substrate for Pd deposition was obtained. The deposition of a small amount of Pd over the Mo-modified C enhances its activity. CO-deposition of Mo and Pd results with a better cathode for hydrogen evolution and better anode for the methanol electrooxidation reaction. The best activity for both of these reactions was obtained at the C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>.

**Keywords:** Carbon Felt, Molybdenum-Palladium, Electrolysis, Hydrogen Energy, Direct Methanol Fuel Cells

## 1. GİRİŞ

İnsanoğlu, tarih boyunca kurduğu medeniyetlerde yaşamını sürdürmek, refah seviyesini artırmak için canlıların yaşam kaynağı olan enerjiyi kullanarak bunu gerçekleştirmiştir. Toplumların gelişmesi için vazgeçilmez unsurların başında gelen enerjiye yönelik genel ihtiyacın belirlenmesi, elde edilmesi, dönüştürülmesi sonucunda uygarlıklar enerjide bir planlama yapmak zorunda kalmışlardır. Bu planlamalar sonucunda özellikle gelişmiş uygarlıklar enerjide tek bir kaynağa muhtaç olmak dışında farklı enerji kaynaklarına yönelerek yaşam standartlarını artırmak ve diğer uluslar üzerinde söz sahibi olmak için enerjiyi bir araç olarak kullanmışlardır.

Günümüzde farklı enerji türleri üzerinde detaylı araştırmalar ve incelemeler yapma zorunluluğu insanoğlunun dünyada en büyük enerji kaynağı olan ancak sınırlı olarak bulunan ve dünya genelinde enerji üretiminin %85'ini karşılayan fosil yakıtların milletler arası çekişmeler sonucunda fiyatların sürekli değişmesinin yanı sıra insan sağlığı ve çevreye zararlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu zorunluluk sonucunda hidrojen enerjisi çok amaçlı olarak kullanılması, taşınmasındaki kolaylık, çevre ve insan sağlığı açısında etkilerin az olmasının yanı sıra maliyetinin düşük olması alternatif enerjiler içerisinde ön plana çıkmıştır (Veziroğlu ve Barbir 1992). Kömür doğal gaz gibi fosil yakıtların ile birlikte su ve havadan da üretilen hidrojen gazından elde edilen bu enerji doğal olmayıp sentetik olarak üretilen bir yakıttır. Fosil yakıtların sınırlı olmasından dolayı yeryüzünde sınırsız olarak bulunduğu kabul edilen suyun elektrolizi sonucu hidrojen gazı elde edilmesi en uygun yöntemdir. Ancak suyun elektrolizinde anodik ve katodik reaksiyonlar ve elektroliz hücresinde oluşan dirence bağlı yüksek aşırı gerilimler sonucu hidrojen gazı üretimi maliyeti çok yüksek olmaktadır. Bu amaçla elektro katalitik hidrojen gazı üretiminde elektrot reaksiyonların gerilimini düşürerek hidrojen gazı eldesi için uygun materyal ve koşullar oluşturmaya yönelik araştırmalar son yıllarda çok hızla devam etmektedir (Rosalbino vd 2007). Suyun elektrolizinde kullanılmak için geliştirilen elektrotların istenilen düşük aşırı gerilimi göstermesi için asidik ve bazik çözeltiler

kullanılmaktadır. Asidik çözeltilerin iletkenliği yüksek olmasına rağmen korozif ve birçok metali çözdüklerinden dolayı hidrojen gazı üretiminde yapılan elektrot türün sınırlandırmaktadır. Bu nedenle bazik çözeltiler daha çok çalışma ortamı olarak kullanılmaktadır (Kardaş vd 2003).

Suyun elektrolizinde hidrojen oluşum reaksiyonu teknolojik önemi olan bir reaksiyondur. Bu tür sistemler için düşük aşırı gerilime sahip, ucuz, elektrik iletkenliği fazla, elektrokimyasal kararlılığı yüksek, yüzey alanı fazla olan elektrot malzemelerine ihtiyaç vardır. Elektro katalitik etkinin yanı sıra elektroliz olayı durduğu sırada zamanla korozyon sonucu aktivitesini kaybetmemesi için yapılan elektrotun korozyon direncinin de çok yüksek olması gerekir. Yukarıda sayılan nedenlerden dolayı hidrojen gazı üretiminde katalitik elektrot yapmak için hidrojen oluşum reaksiyonu değişik elektrotlarla çalışılmaktadır.

### **1.1. Enerji Kaynakları**

İnsanoğlu enerjii tüketmesinin sonucunda her gün dünya atmosferinde bir yüzyıl daha kalabilecek karbondioksit salınımına sebep olmaktadır. Atmosferin karbondioksit içeriğinin artması sonucu gezegenimize ciddi zararları olacak küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Küresel ısınmaya sebep olan fosil yakıtların kaynağı sınırlı olduğundan dolayı bu enerji kaynakları yenilenemez enerji kaynakları sınıfına girmektedir. İnsanoğlu dünya için küresel bir tehdit olan bu olayın önüne geçmek ve enerjiye olan bağlılığını sürdürebilmek için alternatif enerji araçlarına yönelmiştir. Bunlar içerisinde güneş, rüzgar, dalga, hidroelektrik, jeotermal ve hidrojen enerjisi gelmektedir. Doğada sürekli olarak bulunan bu kaynakların en önemli özelliği yenilenebilir olması ve çevre ve insan sağlığına herhangi bir zararlarının olmamasıdır. Enerji, enerji kaynakları ve bunların elde edilmesi bugüne kadar olduğu gibi bundan sonraki süreçlerde de uygarlıklar için temel bir sorun olma özelliğini sürdürecektir. Bu sorundan doğacak zararları minimuma indirmek için yukarıda sayılan alternatif enerji kaynaklarında gün geçtikçe çeşitli teknolojik gelişmeler yaşanmaktadır. Yapılan bilimsel araştırmalar sonucunda gelecek yıllarda bugün elde edilen enerjiden daha fazlası yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebileceği insanlık için pek uzak bir ihtimal olarak görülmemektedir (Url-1 2016).

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

Dünya üzerinde katı sıvı ve gaz formunda olan bu yakıtlar maden kömürü, petrol türevleri ve doğalgaz olmak üzere üç farklı şekilde bulunurlar. Maden kömürü doğada katı halde bulunan bir organik kaya türüdür. Maden kömürü, organik maddelerin yerin büyük kıvrımları boyunca çukurlara birikmesi sonucu oluşan basınç etkisiyle milyonlarca yıl içinde oluşmaktadır. Bu enerji kaynağında daha çok karbon ve bir kısmı karbona bağlı hidrojen yanı sıra oksijen, azot ve az miktarda kükürt ve külü oluşturan inorganik maddelerdir. Petrol ise, deniz, göl ve akarsularda canlılığını kaybeden organik atıklar oksijen içeriği az, göl veya durgun delta yataklarında bu organik atıklar kum, kil ve mineral gibi taneciklerle birlikte yığılarak çökelerek karbürleri oluştururlar. Toprağın derinliklerinde oluşan bu yapılar suların etkisiyle ayrışarak hidrokarbon vermesi ve bunların yüksek basınç altında sıvılaşmasıdır. Petrol yeryüzüne çıkarıldığında kükürtlü, azotlu ve inorganik çamurdan ayrıştırılarak yakıtlar elde edilir. Elde edilen bu yakıtlar dünya enerji kaynaklarında en çok kullanılan fosil yakıtlar olarak adlandırılmaktadır. Doğada kaynağı sınırlı olan bu yakıtlar hızla tüketilmektedir. Dünya’da sadece bazı bölgelerde bulunan, yanma ürünlerinin insan ve çevre sağlığına zararlı olması, fiyatın değişen şartlara göre değişmesi gibi olumsuz etkileri bulunmaktadır (Boylu 2014). Yakılarak enerji elde edilen fosil yakıtlar çevreye karbon ve kükürt oksitler, poli-nükleer aromatik hidrokarbonlar birincil kirleticiler ve olefinler, aldehitler, bazı aerosoller gibi ikincil kirleticilerin salınmaktadır. Bu kirleticiler sonucu hava kirliliğinin çevre üzerinde bölgesel ve küresel etkileri olmaktadır. Küresel ölçekte, başta karbondioksit olmak üzere, sera gazlarının yol açtığı ve yukarıda bahsedilen küresel ısınma sayılabilir (Ültanır 1998). Bölgesel ölçekte ekolojik dengenin bozulması, göller ve karasuların asitlik derecelerinin artması, ormanların tahrip olması en önemli belirtileridir.

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

Sanayi devriminden bu yana yeryüzünde sınırlı bulunan fosil enerji kaynakların kullanarak yapılan enerji tüketimi hızla artmıştır. İnsanoğlu tarih boyunca kurduğu uygarlıkların tükettiği enerji son iki yüzyılda tüketilen enerji miktarına hemen hemen ulaştığı varsayılmaktadır. Enerjideki bu hızlı tüketim fosil yakıt olarak bilinen kömür, petrol, doğal gaz kullanımı, son derece küçük bir zaman diliminde büyük miktarlarının tüketilmesine sebep olmuştur. Bilim insanları bu yüzyıllarda enerji ihtiyacı olarak sadece



fosil yakıtların kullanıldığı yüzyıllar olarak tarihe geçeceğini iddia etmektedir. Fosil kaynakların tüketilmesinden sonra insanlık binlerce yıl sonrası için kullanmak üzere farklı enerji kaynaklarına yönelecektir. Sanayi devrimi ile birlikte insanların artan yaşam kalitesinin bozulmaması için enerji arayışlarında çeşitli alternatifler düşünülmektedir. Buna bağlı olarak geliştirilmesi düşünülen ideal bir enerji yakıtı çevre dostu, kolayca taşınabilen, temiz, tükenmeyecek, birim kütle başına elde edilen kalori değeri yüksek, güvenli kullanım çeşitli enerji türlerine rahatlıkla dönüşebilen, karbon içermeyen çok hafif ve en önemlisi ekonomik olması tercih edilmektedir. (Tatlı 1999; Çınar 2010, Boylu 2013). Yukarıda sayılan özellikleri tek başına içeren hidrojen enerjisi, güneş ile birlikte en uygun enerji kaynağıdır. Bu ikili, bilim insanları tarafından gelecek nesiller için en önemli yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir.

## 1.2. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi

Kokusu, rengi ve tadı, saydam ve havadan oldukça 14,4 kez oldukça hafif zehirsiz bir gaz olan hidrojen ilk olarak 1776 yılında Henry Cavendish'in yaptığı çalışmalar sonucunda keşfedilmiştir (Mert 2012). Bu yıllarda yanma özeliği de keşfedilen bu elemente "su doğuran" manasına gelen ismi Antoine Lavoisier vermiştir. Yıldızlarda ve güneşte gerçekleşen termonükleer patlamaların yaydığı ışınların analiz edilmesi sonucu bu gök cisimlerin yaklaşık %90'ında hidrojen olduğu düşünülmektedir. Fosil yakıtlar ve bilenen diğer enerji yakıtlarına kıyasla hidrojenin birim kütesinin ısı değeri en fazla olan yakıt olarak gösterilmektedir (Klug vd 2001). -252,77°C'da sıvı halde bulunan hidrojenin birim hacminin ısı değeri ise 10,2 MJ/m<sup>3</sup> tür ve petrolün %28'i kadardır. Metal hidrürlerin kütleli enerji içeriği 2-0 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hidrürlerin hacimsel enerji içeriği 12,6-14,3 MJ/m<sup>3</sup> ile gaz ve sıvı hidrojenden büyüktür. Sanayi devriminden bu yana uygarlıklar arası rekabetin artmasından dolayı insanoğlunun enerjiye ihtiyacı artmış ve bunun sonucunda sınırlı olan fosil yakıtlara alternatif enerji arayışına geçilmiştir. Petrol krizlerinden dolayı piyasada dalgalı fiyatlara sahip olan ve aynı zamanda canlı hayatını tehdit eden toksik maddelerin fosil yakıtların yanması sonucu çevreye salınmasıyla yenilenemez enerji kaynakların yerini alacak alternatif yakıtların bulunması gerekmektedir. Hidrojen enerjisi, petrol yakıtlarından daha verimli ve ısı, patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanılabilen aynı zamanda toksik atıkları olmayan bir enerji kaynağıdır (Ültanır 1997). İnsanoğlunun refah seviyesinin artmasıyla birlikte dünyada kullanılan araç sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle hidrojenin diğer

yakıtlara oranla kendi kendine tutuşma sıcaklığı oldukça yüksektir (1 atm basınçta 847-867 K). Ayrıca oktan sayısının yüksek olması, hidrojenin daha çok Otto ilkesi (içten yanmalı) ile çalışan motorlar için daha uygun bir yakıt olacağı kabul edilmektedir (Url-2 2016). Benzin-hava karışımının kullanıldığı içten yanmalı motorlardaki alev hızı hidrojenin yanması sonucu elde edilen alev hızının yaklaşık 4 kat altındadır. Ancak birim hacim başına düşen ısı değeri diğer yakıtlar dikkate alındığında hidrojenin ısı değeri düşük görülecektir. Bu durum motorların gücünü düşürmektedir. Hidrojenin bir diğer avantajı difüzyon katsayısının öteki enerji kaynaklarına oranla yüksek olması kâğıt, kumaş, kauçuk vb. malzemelerden ve platin, demir, çelik gibi bazı metallere difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Hidrojenin bu özelliği depolanmasında bazı sorunlar oluşturmaktadır. Hidrojen enerji olarak kullanılmasının yanı sıra amonyak, metil alkol sentezi, yağların katılaşması ve yağlardan alkol eldesi, ilaç sanayisi, metal ısı birleşimde, kaynak alevi dışında metal sanayide metallere indirgenmesi, metal hidrürlerin hazırlanması gibi alanlarda oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Aşağıdaki tabloda hidrojen elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri sırasıyla gösterilmiştir

Tablo 1.1. Hidrojenin özellikleri (Çelik 2006)

Sembol	H
<b>Atom Numarası</b>	1
<b>Proton ve Elektron Sayısı</b>	1
<b>Nötron sayısı:</b>	0
<b>Elektron Dizilişi</b>	1s <sup>1</sup>
<b>Erime Noktası</b>	-259,14 °C
<b>Kaynama Noktası (1 atm)</b>	-252,87 °C
<b>Yoğunluk, sıvı (b.pt)</b>	0,071 kg/L
<b>Spesifik Isı (b.pt)</b>	3,41 J/gm °C
<b>Yoğunluk, gaz (b.pt.,1 atm)(15 oC, 1 atm)</b>	0,0852 kg/m <sup>3</sup>
<b>Isıl kapasite</b>	14,32 Joule/kg K
<b>Spesifik ağırlık, gaz (Hava:1)</b>	0,07
<b>Kritik Sıcaklık</b>	-239,9 °C
<b>Kritik Basınç</b>	12,8 atm

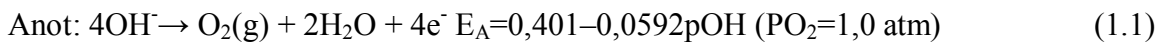
### 1.2.1. Hidrojen Üretimi

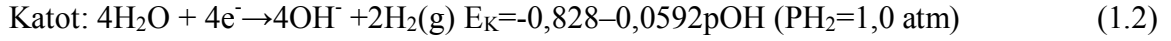
Hidrojen tüm evrende bolca bulunan ve maddelerin önemli bir kısmını teşkil eden bir malzemedir. Ancak dünya atmosferinde oldukça az bulunmaktadır. Hidrojen enerjisinden yararlanması için özellikle hidrojenin üretilmesi gerekir. Fosil enerji kaynaklarından ve sudan yararlanarak üretilen sentetik bir yakıttır. Ancak fosil kaynaklar yenilenemez olduğundan dolayı bunlardan hidrojen üretilmesi uygun değildir. Aynı zamanda çevre ve insan sağlığına zararlı olan fosil yakıtlardan alternatif olarak sudan hidrojenin temiz bir şekilde üretilmesi en doğru seçim olacaktır (Url-3 2016). Hidrojen üretiminde en yaygın kullanılan bazı yöntemler aşağıda verilmiştir.

- Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi
- Suyun Elektrolizi
- Termokimyasal Yöntem
- Güneş-Hidrojen Sistemi
- Fotokimyasal Yöntem
- Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler
- Foto Biyolojik Sistemler

### 1.3. Suyun Elektrolizi

Son yıllarda, saf hidrojene olan ihtiyacın artmasından dolayı elektrolit hidrojen üretimine olan ilgi artmaktadır. Bu proste elde edilen hidrojenin maliyeti doğalgazlar, naftanın kısmen oksidasyonu veya yeniden düzenlenmesi ile üretilen hidrojenden fazla olmasından dolayı elektrolit hidrojen üretimi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Hidrojene olan talebin sürekli artmasından dolayı hidrojen üretimindeki maliyeti sürekli sorun olmuştur. Maliyetle ilgili bu sorunun aşılması için elektroliz sistemlerinin son derece verimli çalışmalarının ihtimalleri incelenerek, sudan hidrojen üretimi için düşük maliyetli verimi yüksek çalışma hücreleri ve araçları tasarlanmaktadır. Genel olarak kuvvetli elektrolit ve alkali ortamlarda elektrolit hidrojen üretimi sırasında anot ve katot reaksiyonlarında sırasıyla oksijen ve hidrojen gazı oluşmaktadır. Bu elektrokimyasal reaksiyon;

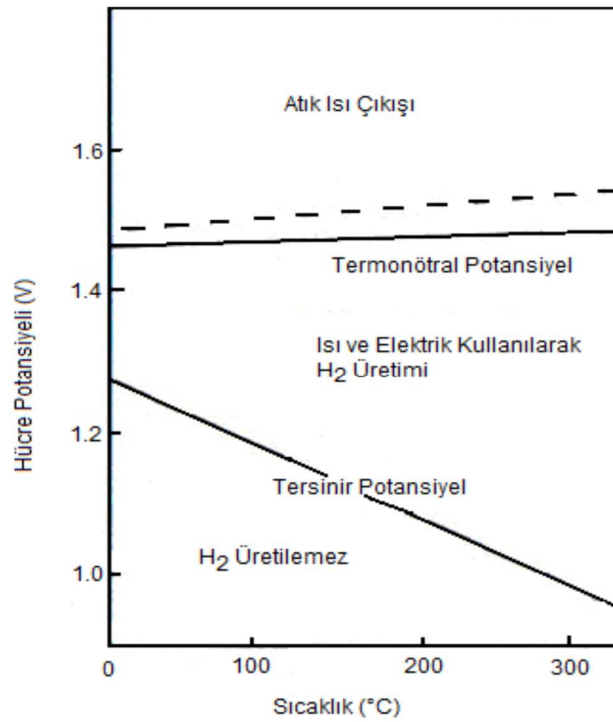




Toplam tepkime;



Yukarıdaki eşitliklerde pH değeri dikkate alınmadan suyun hidrojen ve oksijene ayrışması için 25 °C'deki  $E_A - E_K$  değeri için en düşük voltaj 1,229 V olarak belirlenebilir.



Şekil 1.1. Suyun elektrolizi için ideal çalışma koşulları (Mcauliffe 1980)

Elektrotun bulunduğu çözeltinin aktivitesi bir bütün olmadığı için deneysel olarak 1,229 V ve 1,481 V'lara hidrojen üretimi imkânsızdır. Bu potansiyele tersinir potansiyeller denir. Şekil 1.2'de gösterilen tersinir potansiyellerin dışındaki bölgelerin ilkinde yavaş yavaş gerçekleşmeye başlar, üçüncüsünde ise elde edilen atık ısı sayesinde hidrojen üretimi başlar. (Mcauliffe 1980). Deneysel olarak sudan direkt hidrojen üretimi için yüksek potansiyeller uygulanmalıdır. Ayrışma potansiyelin artmasıyla birlikte sistemde var olan özellikle difüzyon direnci artış göstererek enerjinin bir kısmını ısıya dönüştürdüğünden sonuç olarak kayıp enerji miktarı artmaktadır. Bu tür sistemlerde

tersinir potansiyelin üstünde uygulanan potansiyeller aşağıdaki denklemde gösterilen aşırı gerilimler sayesinde artmaktadır. Bu denklem;

$$E = E_{tr} + \eta_A + \eta_K + iR \quad (1.4)$$

Sırasıyla,  $\eta_A$  ve  $\eta_K$  anodik ve katodik aşırı gerilimleri göstermektedir. Burada  $i$  devreden geçen akım,  $R$  ise çözeltinin ve elektrotların elektriksel direncini göstermektedir. ( $E_{tr}$  : Suyun termo nötral elektroliz potansiyeli) sistemde meydana gelen aşırı gerilimler çözelti ve elektrottan kaynaklanan dirençler suyun elektrolizi için uygulanması gereken potansiyelin artmasına sebep olmaktadır. Düşük potansiyelde ve yüksek verimde hidrojen elde etmek için performans verimi yüksek elektrotların kullanılması ile bu problem ortadan kaldırılmaktadır. Bu potansiyeli düşürmek için akım yoğunluğu yüksek ve gerçek yüzey alanı ile karakterize edilen elektrot malzemelerin kullanılması gerekmektedir.

### 1.3.1. Su Elektroliz Malzemeleri

#### 1.3.1.1. Elektrolitler

Bu sistemlerde elektrolit olarak kullanılan çözeltilerin iletkenliğinin çok yüksek olması, kirliliğe sebep olmamaları ve korozi olmamaları gerekmektedir.  $H_2SO_4$  çözeltisinin iletkenliği yüksek olmasına rağmen elektrotları korozyona uğratmasından dolayı tercih edilmemektedir. Diğer elektrolit çözeltiler olan NaOH ve KOH genel olarak suyun elektrolizi için kullanılmaktadır. Ancak karbondioksit çözünürlüğü NaOH'da yüksek olmasından dolayı karbondioksit çözünürlüğü elektrot yüzeyinde birikerek elektrotu kirlendirir ve iletkenliğin düşmesine sebep olur. KOH çözeltisinin olduğu elektrotun karbondioksit adsorpsiyonu çok az olduğundan dolayı elektrotun aktivitesi daha yüksek olur. Bundan dolayı KOH'in elektrolit olarak kullanılması daha çok tercih edilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda göreceli olarak % 20 NaOH ve % 28 KOH çözeltilerinde yüksek iletkenlik görülmektedir. Elektrolitlerin seçilmesinde önemli olan diğer parametreler ise bunların yüksek saflıkta olması korozi etki oluşturacak başka iyonların içermemesi ve belli sıcaklık arasında çalışması gerekmektedir. Özellikle bu tür iyonların anot olarak kullanılan elektrotun aşınmasına sebep olmaktadır. Elektrolitin iletkenliği ve suyun elektrolizinin verimi sıcaklık artışı ile artar. Günümüzde KOH hücreleri için 60 – 80 °C sıcaklık aralıkları kullanılmaktadır (Ohta 1979; Bockris 1981; Solmaz 2009).

### 1.3.1.2. Elektrot Malzemeleri

Bu malzemelerin yüksek korozyon direnci, düşük hidrojen aşırı gerilimi, tekrarlanabilir olması gerekmektedir. Sistemde katot olarak kullanılan bu malzemelerin yüzey davranışları da çok önemlidir (Vielstich 2003). Hidrojen aşırı gerilimin bağlı olduğu yüzey davranışların geliştirilmesi için çeşitli metotlar geliştirilip uygulanmaktadır.

### 1.3.1.3. Diyaframlar

Elektrolit sistemlerinde üretilen hidrojen ve oksijenin karışmasını engellemek için anot ve katot elektrotları arasında küçük gözeneklere sahip, iletkenliği düşürmeyen, gazların difüzyonunu düşüren diyaframlar kullanılmaktadır. Diyaframların gaz kabarcıkların tercihli olarak tutulmasından dolayı çözeltilerden kaynaklanan direncin azalmasına sebep olmaktadır. Bu sistemlerde diyafram olarak daha çok pamuk ile desteklenen torba ve etek amanyat kullanılmaktadır. Bu diyaframların ömürleri çok yüksektir. Yüksek saflıkta hidrojen ve oksijen elde edilmesine olanak sağlarlar.

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

Bir elektroliz hücresinde elektrotlar aracılığı ile oluşturulan devreye dışarıdan herhangi bir akım uygulanmadan ölçülen sistemin potansiyeline denge potansiyeli denir. Devreden akım geçişine izin verildiğinde çeşitli polarizasyonlar nedeniyle elektrot potansiyelinde değişimler meydana gelmeye başlar. Bir devre elemanı olan elektrotun denge potansiyeli ile akım geçtikten sonra elektrotun polarizasyon nedeni ile meydana gelen potansiyel arasındaki farka aşırı gerilim denir ve ( $\eta$ ) ile gösterilir. Burada katodik aşırı gerilim her zaman daha negatife kayarken, anodik aşırı gerilim ise her zaman pozitif değere kaymaktadır. Elektroliz sisteminde metal çözelti ara yüzeyinde meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları aslında sıralı olarak takip edilen birçok reaksiyonun toplamından oluşmaktadır. Sistemde aşırı gerilimin oluşmasının sebebi genel olarak bu reaksiyonlardan herhangi birinin yavaşlanmasından kaynaklanmaktadır. Bu reaksiyonların yavaşlanmasında sistemde bulunan, aktivasyon ya da yük transferi gerilimi, derişim (konsantrasyon) gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimin sebep olduğunu söyleyebiliriz. (Bockris ve Reddy 1970; Üneri

1978). Toplam aşırı gerilim bunların toplamından elde edilir ve aşındaki eşitlikte gösterilmektedir.

$$\eta = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega \quad (1.5)$$

Burada, aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi,  $\eta_a$  direnç aşırı gerilimi,  $\eta_\Omega$ , difüzyon aşırı gerilimi,  $\eta_d$  'dır. Kristal aşırı gerilimi,  $\eta_k$  'dır. Elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden olduğu aşırı gerilime ise "reaksiyon aşırı gerilimi",  $\eta_r$ , olarak gösterilmektedir (Solmaz 2009). Aşırı gerilim elektrolit çözeltisinin derişimine, eklenen katkı maddelerine, uygulanan akım yoğunluğuna ve sıcaklığa bağlıdır. Elektrolit sisteminde devamlı bir şekilde ayrışmayı gerçekleştirmek için iki elektrot arasında uygulanan en düşük gerilime ayrışma gerilimi denir.

Bir elektrot tersinir denge potansiyelinde hareket etmesi için elektrot yüzeyinde gerçekteşen reaksiyonların tüm aşamaları ile hızlı olarak meydana gelmesi gerekmektedir. Eğer bu durumda herhangi bir reaksiyonun yavaşlanması durumunda veya başka bir reaksiyon sonucu farklı ürünün oluşursa denge oluşmaz ve elektrot tersinir davranmaktan çıkar. Hidrojen aşırı gerilimine sebep olan etkenler araştırılırken hidronyum iyonların elektrot yüzeyine gelmesi ve reaksiyon sonucu gaz haline dönüşüncüye kadar olan aşama çok önemlidir. Bu aşamalarda ne tür bir etkinin hangi aşamayı etkilediği bilinmesi gerekmektedir. Çözeltide bulunan hidronyum iyonların elektrot yüzeyine gelip deşarj olmaları çeşitli aşamalarda gerçekteşmektedir. Bu aşamalar sırasıyla (Berkem 1993);

1. Difüzyon sonucu  $H_3O^+$  iyonların elektriksel çift tabakaya doğru ilerlemesi
2. Elektriksel çift tabakaya ulaşan  $H_3O^+$  iyonlarının elektroda transferi,
3. Elektrotta bulunan  $H_3O^+$  iyonlarının elektrottan bir elektron alarak atomik hidrojen haline gelmesi,
4.  $H^+$  iyonlarının elektrottan bir elektron alarak atomik hidrojen haline gelmesi,

(2), (3) ve (4) basamakları yük verme tepkimesini oluşturur ve şu şekilde ifade edilir;



(H atomu elektrot yüzeyinde adsorplanmıştır.)

5. Hidrojen atomlarından hidrojen moleküllerinin oluşması, şu iki yoldan olabilir;



(katalitik reaksiyon olarak adlandırılır)



(elektrokimyasal reaksiyon olarak adlandırılır.)

6. Hidrojen moleküllerinin desorpsiyonu (elektrottan kurtulması),

7. Hidrojen kabacıklarının oluşumu ve hidrojen moleküllerinin elektrottan gaz halinde yayılımı.

Yukarıdaki aşamaların tümü elektrotta uygun hızda olursa elektrot denge potansiyelinde hareket eder. Bu hidrojen oluşum aşamalarında herhangi biri sekteye uğrarsa reaksiyon tersinmez olur ve denge oluşmaz bunun sonucunda aşırı gerilim meydana gelmektedir. Bunu önlemek için eğer elektrokimyasal tepkimelerde elektrot çözelti ara yüzeyinde meydana gelen olaylara hâkim olmak gerekmektedir.

### 1.5. Çeşitli Ortamlarda Hidrojen Oluşum Reaksiyonları

Son yıllarda yapılan çalışmalarda hidrojen oluşum reaksiyonlarında aşırı potansiyel veya aşırı gerilimin etkisi birçok elektrot üzerinde incelenmektedir. Elektroliz sisteminde hidrojen elde edilmesinde bu elektrotların önemi çok fazladır. Elektrokimyasal sistemlerde elektrot çözelti ara yüzeyinde sıfır aktivasyon aşırı gerilimi, konsantrasyon aşırı gerilimi olmadığı sürece yüzeyde net akım geçiş yoğunluğu sınırsız olacağından böylece taşınmada sınırsız olacaktır. Hidrojen oluşum reaksiyonları hem asit hem de alkali çözelti içerisinde farklılık göstermektedir. Bu reaksiyonlar sırasıyla asit çözeltisi içerisinde ve alkali çözelti içerisinde aşağıda gösterilmektedir.

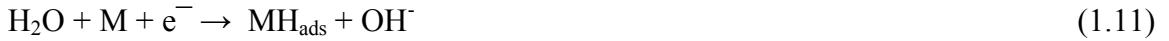




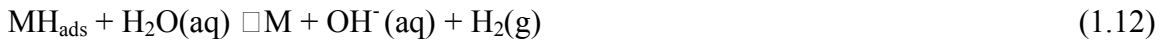
### 1.5.1. Bazik Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu Mekanizması

Son derece saf hidrojen elde edilmesi için kullanılan en iyi yöntem suyun elektrolizi yöntemidir. Bu yöntemde kullanılan elektrolitlerin en önemlisi yukarıda bahsedilen KOH avantajlarından dolayı daha çok kullanılmaktadır. HER; yukarıda bahsedilen çeşitli aşamalar sonucunda hidronyum iyonunun hidrojen gazına dönüşümünü içeren basamaklardan oluşmaktadır. Bazik ortamda HER aşamaları üç basamakta gerçekleşmektedir. (Krstajit vd 2001).

*i) Volmer Reaksiyonu ile hidrojenin elektrokimyasal olarak adsorplanması*



*ii) Heyrovsky Reaksiyonu ile elektrokimyasal desorpsiyon*



*iii) Tafel Reaksiyonu ile kimyasal desorpsiyon (Krstajit vd 2001).*



Tüm kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi yukarıdaki reaksiyonun kinetik davranışı hız belirleme basamağı ile karakterize edilmektedir. Bu reaksiyonun kinetiğini belirlemek için doğal olarak hız belirleme basamağının bilinmesi gerekmektedir. HER aşamaların gerçekleştiği elektrot çözelti ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların oluşumuna etki eden etmenlerin belirlenmesi gerekmektedir. Bunları belirlemek için genel olarak Tafel eğimleri, Tafel eğrileri ile Nyquist eğrileri kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra kullanılan elektrodun türü sayesinde HER aşamaları Volmer-Heyrovsky (VH) veya Volmer Tafel (VT) yolu üzerinden yürümektedir. Ni'in katot olarak kullanıldığı çalışmalarda özellikle bazik ortamda -1,2 ile -1,4 potansiyel aralıklarında tafel eğrileri tespit edilmiştir. Tafel eğrilerin belirlendiği potansiyellerde HER kinetiği yük transferi ile kontrol edilir.

### 1.6. Yakıt Pilleri

Kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayan elemanlara yakıt pilleri denir. Bu sistemlerde fosil yakıtların kullanılmasının yerinde herhangi bir yakıt ve

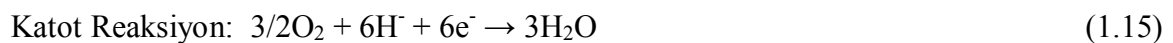
oksijen kullanılarak meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda enerji elde edilmesini sağlayan sistemlerdir. Bunlara ayrıca batarya olarak adlandırılır. Bu sistemlerde yakıt olarak daha çok hidrojenden yararlanılmaktadır. Son yıllarda metan, etanol, doğal gaz ve benzinin de kullanıldığı yakıt pilleri çalışmaları yapılmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu tür yakıt pili sistemlerinde oksijen ile hidrojenin yakılması sonucunda su elde edildiği için bu reaksiyonlarda yan ürün olarak herhangi bir kirlenici çıkışı olmamaktadır. Yakıt pillerin son yıllarda revaçta olmasının sebebi, çevre kirliliği, küresel ısınma ve yeryüzünde bulunan fosil yakıtların sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca dünya üzerinde enerji alanında var olan politik çekişmeler sonucunda insanoğlunun enerji arayışının bir ürünü olarak söyleyebiliriz (Solmaz 2009; Url-4 2013). Yakıt pillerini, sistemde kullanılan elektrotların türü, oksitleyicinin bileşimine, yakıtın sisteme dolaylı veya direkt yoldan verilmesine ve sistemin sıcaklığına bağlı olarak altı farklı grupta toplayabiliriz. Basit yapısı, yüksek verimi, çevre dostu çalışma özellikleri, doğrudan kullanılabilmesi ve metanolün kolay depolanabilir olması nedeniyle bu grup içerisinde daha çok Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili tercih edilmektedir. Son yıllarda DMYP sistemi üzerinde daha çok çalışma yapılan ve gelecekte de en çok kullanım faydalanabileceği düşünülen yakıt pilleri içerisinde önemli yer tutmaktadır (Solmaz 2009).

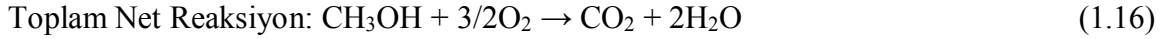
Tablo 1.2. Çalışma Sıcaklığı ve Elektrolite Göre Sınıflandırma (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2003)

Yakıt Pili Çeşidi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı(°C)
Alkali Yakıt Pili	KOH	50-90
Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili(PEM)	Polimer	0-125
Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili(DMFC)	Sülfürik Asit veya Polimer	50-120
Fosforik Asit Yakıt Pili(PAFC)	Orto Fosforik Asit	190-210
Erimiş Karbonat Yakıt Pili(MCFC)	Li/K Karbonat	630-650
Katı Oksit Yakıt Pili(SOFC)	Karışım	900-1000

### 1.6.1. Doğrudan Metanollü Yakıt Pilleri

Sıvı organik bir bileşik olan ve CH<sub>3</sub>OH şeklinde kimyasal formülü ile gösterilen metanol süspansiyon halinde safsızlıklar içermemesiyle birlikte, berrak ve su ile her oranda karışabilen bir alkol türüdür. Aynı zamanda bütün organik çözücülerde her oranda çözünebilen bir bileşiktir. Metanolün yakıt pili sistemlerinde yakıt olarak kullanılmasının diğer yakıtlara göre çok önemli avantajları bulunmaktadır. Özellikle diğer sıvı yakıtlar gibi istasyonlarda kullanılması önemli bir değişikliğe gerek duyulmadan yapılabilir. Benzin, mazot gibi az yer kaplamasına rağmen hidrojene kıyaslandığında daha iyi avantaja sahiptir. (Çelik 2009; Şahin 2012; Url-5 2014). Bu yakıt pili sisteminde anot elektrotta metanol-su karışımı kullanılırken, katot elektrotta ise oksijen kullanılmaktadır. Anot tarafında meydana gelen bir seri reaksiyonlar sonucunda metanol'ün parçalanmasıyla sırasıyla H<sup>+</sup> iyonu, elektronlar ve CO<sub>2</sub> meydana gelmektedir. Anot tarafında oluşan H<sup>+</sup> iyonları diğer ürünlerden ayrılıp seçici geçirgen özelliğe sahip polimer zardan katot tarafına geçmektedir. H<sup>+</sup> iyonlarının katoda geçmesiyle birlikte burada bulunan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşturmaktadır. Anot tarafında metanolün parçalanması sonucu oluşan elektronlar bir dış devre aracılığı ile katoda doğru gerilimin oluşmasını sağlaması sonucunda elektrik enerjisi elde edilmektedir. Bu sistemlerde uygulanan sıcaklık aralığının düşük olması, yakıtın depolanabilmesi gibi avantajlarından dolayı pratik uygulamalarda kullanılması daha uygun bulunmaktadır. Özellikle bu yakıt pilin boyutu çok küçük ve basittir. Metanolün depolanabilmesi nedeniyle endüstride kullanılan diğer yakıt pilleri ile kıyaslandığında DMYP'lerinin arabalarda ve taşınabilir portatif cihazlarda önemli avantajlarından bir tanesidir. (Çelik 2009; Url-5 2014). Bu sistemin çeşitli çalışma prensipleri bulunmaktadır. Bunların en önemlisi metanolün bir katalizör yüzeyinde yükseltgenerek karbondioksit ve elektron oluşturması bu sistemin temel çalışma prensiplerinden bir tanesidir. Ayrıca H<sub>2</sub>O anotta tüketilip katotta tekrar oluşmaktadır. Anoda meydana gelen H<sup>+</sup> iyonları katoda difüzenerek orada oksijenle birleşmesi sonucunda H<sub>2</sub>O oluşmaktadır. (Yıldırım 2011). DMYP'de yarı hücre ve toplam reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Url-5 2014):





### 1.7. Çalışmanın Amacı

Günümüzde ve gelecekte insanların enerjiye olan gereksinimleri artacaktır. Gelişmiş ve gelişmekte olan toplumların ilerleyen teknolojiyle birlikte enerji çalışmalarına önem artmış ve deneysel olarak birçok araştırma ve inceleme girişiminde bulunmuşlardır. Halen çalışmaları devam eden özellikle temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde hidrojen bilimin konusu olarak adını altın harflerle yazdırmayı başarmıştır. Son yıllarda önemi gün yüzüne çıkan hidrojen enerjisi üretimi için yapılan çalışmalarda uygun elektrot geliştirilmesi ve bu elektrotların yüksek katalitik etkinlik, düşük aşırı gerilim ve ekonomik açıdan ucuz olması için araştırmalar ve incelemeler yapılmaktadır. Kataliz yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için yüzey alanı geniş bir elektrot ile çalışmak çalışmanın verimini arttıracaktır. Hidrojen enerjisi üretimi için bilinen en iyi yöntemlerden birisi de suyun elektrolizi yöntemidir. Sudan hidrojen eldesi için kullanılan teknikler arasında basit yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntemde elektrik akımı kullanılarak su molekülleri elektrokimyasal olarak katotta hidrojen, anotta oksijene gazına ayrıştırılmaktadır. Fakat bu yöntemin maliyet açısından ekonomik olmayışı nedeniyle uygun elektrot geliştirilmesi gerekmektedir. Gün geçtikçe enerjiye olan ihtiyaç artmıştır ve bilim adamlarının ilgi odağı olmuştur.

Çağımızda yapılan araştırmalara göre hidrojenin birinci sırada bir enerji yakıtı olarak kullanımı düşüncesi yakıt pillerinin enerji dönüştürücüleri olarak kullanılmasını gündeme getirmiştir. Hidrojen enerjisi kadar önemli olan bu yakıt pilleri yüksek verimle çalışan basit yapılarının olması, kolay taşınabilmeleri ve çevreye olumsuz etkilerinin olmayışı nedeniyle çalışma konusu olmuştur. Günümüzde en çok incelenmesi yapılan yakıt pillerinin başında Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (DMYP) gelmektedir. Doğrudan Metanollü Yakıt Pili teknolojinin yeterince gelişmesiyle birlikte elektronik cihazlarda, askeri araçlarda, cep telefonlarında, iletişim araçlarında ve daha birçok değişik alanlarda kullanılacaktır. Doğrudan Metanollü Yakıt Pili yüksek bir verimle çalışarak sürekli bir şekilde metanolü elektrige dönüştürebilmektedir. Bu yakıt pilinin kullanımı ileri derecede teknoloji gerektirdiğinden kullanımı henüz yeteri kadar yaygınlaşmamıştır. Doğrudan Metanollü Yakıt Pilinin kullanımını arttırmak için ekonomik, zamanla kararlı, yüksek verim sağlayan elektrotların geliştirilmesi gerekmektedir.

Yukarıda sözü geçen araştırmalardaki ortak amaç maliyeti düşük, çevreye zarar vermeyen, zamanla kararlı olup uzun ömürlü kullanılabilen ve sürekliliği sağlanan yüksek katalitik etkinliğe sahip hidrojen gazı üretimi için uygun elektrotlar geliştirmektir. Bu çalışmada oldukça geniş yüzey alanına sahip karbon keçe elektrot olarak tercih edilmiştir. Bunun yanı sıra karbon keçe dayanıklılığı, iyi elektrik iletimi, ısı iletimi ve hafif oluşu nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Ayrıca kullanılan karbon keçe elektrotun yüzeyi Mo, Pd ve MoPd alaşımlar ile kaplanması elektrotun katalitik etkinliğini arttırmıştır. Deneysel çalışmalarda karbon keçe katot olarak kullanılmış ve yüzeyi farklı pH'larda, akımlarda, miktarlarda Mo çöktürülerek en uygun Mo çöktürme koşulları belirlenmiştir. Optimum koşullarda kaplanmış Mo yüzeyi daha sonra Pd ve değişik oranlarda MoPd ikili alaşımı ile modifiye edilmiştir. Elektrotlar farklı akım ve miktarlarda hazırlanan kaplama banyolarında C keçe yüzeyine Mo, Pd ve MoPd birlikte çöktürülmüştür. Geliştirilen elektrotların alkali suyun elektrolizinde hidrojen üretimine elektrokatalitik etki 1 M KOH'de değişik elektrokimyasal teknikler ile yapılmıştır. Hazırlana elektrotlar ayrıca anot olarak kullanılmış ve 0,1 M KOH+1 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisi içerisinde metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri belirlenmiştir. Bu amaçla dönüşümlü voltomogramlar, EIS ve kronoamperometri tekniklerinden yararlanılmıştır. Hem katot, hem de anodun çalışma koşullarındaki kararlılıkları ayrıca belirlenmiştir.

Çalışmadaki genel amaç hidrojen gazı üretimi ve metanol elektrooksidasyonu için katalitik etkinliği yüksek, aşırı gerilimi düşük, zamanla dayanıklı ve kararlı, ekonomik açıdan maliyeti düşük, sağlığa ve çevreye olumsuz etkisi olmayan uygun elektrot geliştirilmesidir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Paunovic vd (2009), ticari olarak kullanılmakta olan çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) platin grubuna girmeyen d-grubu elektrokatalizörler için substrat olarak kullanılmışlardır. MWCNT asidik ortamda saflaştırılarak ya da katalizör ile modifiye edilerek hidrojen gazı oluşumu için daha etkin hale getirilmeye çalışılmıştır. Numuneler DTA/TGA, raman ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile karakterize edilmiştir. Yapı değişimleri FT-IR ve SEM ile incelenmiştir. Hazırlanan elektrotun karbon siyahı gibi geleneksel karbon içerikli substratlara göre daha iyi bir malzeme olduğu belirlenmiştir. Aktivasyon/saflaştırma uygulaması amorf karbon fazı yapıdan uzaklaştırmıştır. Hazırlanan elektrotlarda yüzey alanı arttırılmış ve katalitik etki daha etkin yapılmıştır. Referans olarak seçilen sabit bir akım yoğunluğunda yeni hazırlanmış MWCNT'lerde aşırı gerilim aktive edilmiş olanda daha yüksektir. Metal çöktürülmüş elektrotta aşırı gerilim geleneksel Vulcan XC-72 elektrotta yakın veya ondan daha iyidir. Artan etkinlik partikül boyutunun azalması ve yüzey alanının artmasına bağlanmıştır. Co çöktürülmüş yüzeye TiO<sub>2</sub> ilave edildiğinde katalizörün adsorpsiyon yeteneğini arttırmakta ve sinerjistik etki göstermektedir. C kaynağı olarak MWCNT ilavesi ile yüzey alanını arttırmaktadır.

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 metalleirnin doğrudan elektrot olarak kullanılmaları yerine yüzey alanı arttırılmış metaller üzerine çöktürülmesi ile hem katalitik etki arttırılacağı hem de maliyetin düşürebileceği gösterilmiştir.

Huang vd (2011), karbon kâğıdı üzerine elektrokimyasal olarak paladyum nanopartiküller çöktürülmüş ve Mikrobiyal elektroliz hücrelerinde hidrojen gazı üretimini kolaylaştırmak için kullanılmıştır. Pd nanopartikül çöktürülmüş karbon kâğıdı, çöktürülen kütle başına aktiviteleri kıyaslandığında ticari olarak kullanılan Pt çöktürülmüş elektrotta 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 yapıli yüzey morfolojisi ile açıklanmıştır.

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 veya platinde elde edilen veriler ile kıyaslanmıştır. Polarizasyon ve impedans 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 etkinliğı 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.

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

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

Boylu (2014), Cu, Mo (C/Cu, C/Mo) karbon keçe elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Cu ve Mo için en uygun kaplama akımı ve metal miktarı optimizasyonları yapılmıştır. Belirlenen en uygun koşullarda daha sonra bu iki metalin farklı oranlarındaki alaşımları hazırlanmıştır (C/MoCu). Hazırlanan katalizörler SEM ve EDX ile karakterize edilmiştir. Değişik elektrokimyasal teknikler kullanılarak geliştirilen elektrotların 1 M KOH çözeltisinde hidrojen oluşum reaksiyonu hızına etkileri belirlenmiştir. Deneysel veriler C yüzeyinin Cu veya Mo ile modifiye edilmesinin elektrotların hidrojen oluşum reaksiyonunu hızlandırdığını göstermiştir. Ancak, bu iki metalin bir arada çöktürülmesi reaksiyon hızını alaşımın bileşimine bağlı olarak son derece arttırmıştır. En yüksek katalitik etkiye sahip elektrot kaplama çözeltisinde molibden ve bakır iyonlarının mol oranının 1:0,1 olduğu durumda hazırlanan elektrotta elde edilmiştir. En iyi katalitik etkiye sahip C/MoCu elektrot elektroliz sisteminde katot olarak kullanılmış ve uzun süreli elektroliz deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler bu elektrotun zamanla oldukça kararlı olduğunu göstermiştir.

Smiljanic vd (2014), poly Pt yüzeyi Pd ve Rh tuzlarının asidik çözeltisine değişik sürelerde muamele edilerek kimyasal olarak Pd ve Rh ile kaplanmıştır. Modifiye edilmiş yüzeyler atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve dönüşümlü voltametri (CV) ile karakterize edilmiş ve 0,1 M NaOH çözeltisinde hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri çalışılmıştır. Pd/Pt ve Rh/Pt yüzeyleri Pt'ye göre daha iyi katalitik etki göstermektedir. Bu etki, Pt metalinin üzerine çöktürülmüş Pd ve Rh parçacıkları ile güçlü sinerjistik elektronik etki yapması ile açıklanmıştır. Bu elektronik etki adsorplanmış H ara ürünleri arasındaki bağ enerjisini düşürerek hidrojen çıkış reaksiyonu (HER) aşırı gerilimini azaltmaktadır. Pd ve Rh çözeltileri içerisinde  $E_{ocp-t}$  takibi ile Pt yüzeyinde bu metallerin kaplanma süresinin doygunluğa ulaştığı nokta belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler bu süre daldırılan iki metalinde en iyi etkinlik göstermektedir. Daha kısa süreli daldırmalarda etkinlik düşüktür. Daha uzun süreli daldırmalarda ise katalitik etkide önemli bir artış olmamıştır. Tafel ölçümleri her üç elektrotunda düşük aşırı gerilimlerde 60, 53 ve 52 mV dec<sup>-1</sup>'lik bir eğim, yüksek aşırı gerilimlerde ise yaklaşık 120 mV dec<sup>-1</sup> bir Tafel eğimi göstermektedir. Düşük aşırı gerilimlerde reaksiyon Volmer-Tafel, yüksek aşırı gerilimlerde ise Volmer-Heyrovsky mekanizması üzerinden yürümektedir. Rh-modifiye elektrotlar daha yüksek katalitik etki göstermektedir. AFM ölçümleri bu metalin



daha iyi yüzeye dağıldığı, Pd'nin rastgele dağıldığı ve bu nedenle Pt ile daha iyi sinerjistik etki gösteremediği belirlenmiştir.

Chorbadzhiyska vd (2014), karbon keçe üzerinde elektrokimyasal olarak farklı oranlarda PdAu çöktürülmüş, taramalı 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. Pd<sub>50</sub>Au<sub>50</sub> 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.

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 AgNO<sub>3</sub>'ün sulu çözeltilerine farklı sürelerde daldırılmıştır. Ayrıca ortama NH<sub>4</sub>F ilave edilerek F<sup>-</sup>'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 AgNP çöktürülmüş elektrotta en iyi etkinlik elde edilmiş ve etkinliği neredeyse platinden yüksek çıkmıştır. Modifiye elektrotların yüksek etkinliği Ti yüzeyinde AgNPs erin bulunması ile açıklamıştır. Yüzeyde AgNPs bulunması aktif merkezlerin sayısını arttırmaktadır. Ayrıca, Ag ile Ti etkileşimi katalitik etkinliğin artmasına katkı yapmaktadır. SEM ölçümleri koşullara bağlı olarak farklı boyutlarda, bazen kümelenmiş halde AgNPs oluştuğunu göstermiştir. 0,1 M AgNO<sub>3</sub> te küresel ve bir birinden ayrılmış ve homojen olarak dağılmıştır. Bu derişimde birkaç kümelenme gözlenmiştir. Derişim daha da arttırıldığında kümelenme artmıştır. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve F<sup>-</sup> iyonlarının korozif etkilerinden dolayı, AgNPs yüzeye yeterince

tutunamamaktadır. Bu iyonlar pasif Ti filmini çözdüklerinden Ti' u aktif hale getirerek gümüş iyonlarının indirgenmesini sağlamaktadır.

Tang vd (2015), paslanmaz çelik üzerinde PdNiMo alaşımı 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'i 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 ilaves 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 süpürme 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 metallere sahip metallere sol tarafında bulunan boş veya yarı dolu d orbitalleirne sahip metaller sağ tarafta bulunan dolu d orbitallerine sahip metaller ile alaşım yapıldığında HER için sinerjistik etki artar. Volmet reaksiyonu indirgenme 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 arttırır. 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.

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

González-Buch vd (2016), Au nano partikülleri ile modifiye edilmiş Ni amkroporoz elektrotların alkali ortamda hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri Tafel ve ESI teknikleri ile incelenmiştir. Yüzey alanının artırılması ile elektrotun etkinliği artmaktadır. Yüzeyin Au-NPS ile modifiye edilmesi katalitik etkiyi daha da arttırmıştır. Makrogözenekli Ni kaplamalar Woods banyosunda yüksek akım uygulanarak galvanostatik olarak paslanmaz çelik yüzeyine hazırlanmıştır. Au-NPs sodyum nitrat ile kimyasal indirgenme yöntemi ile hazırlanmış ve makroporoz substratın Au-NPs kolloid çözeltisi ile muamele edilerek yüzeye çöktürülmüştür. Deneyler %30 KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda yapılmıştır. Zview 3.0 programı ile simülasyonlar yapılmıştır. SEM ölçümleri Au-NPS lerin yüzeye homojen dağıldıklarını göstermiştir. NPS lerin yüzeye kimyasal olarak kaplanması yüzey morfolojisini değiştirmemektedir. Uzun süreli daldırma işlemleri de uygulanmış. Au yüzey bileşimi EDX ile %0,88 olarak belirlenmiştir. Ancak asidik ortamda korozyon dolayısı ile daha fazla Au'nun substrat

yüzeyine çöktürülmesi gerçekleştirilememiştir. Polarizasyon eğrileri tipik Tafel davranışı göstermiştir. Bu davranış hidrojen oluşumunun kinetik kontrollü olduğunu göstermiştir. Katodik Tafel sabitleri  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ 'e yük transfer katsayıları da 0,5 değerine olup reaksiyonun Volmer-Heyrovsky mekanizması üzerinden gerçekleştiğini göstermiştir. Au-NPs modifiye edilmiş elektrotlarda en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu ve en düşük aşırı gerilim olduğu belirlenmiştir. EIS ölçümlerinden pürüzlük faktörü ve bu faktörler kullanılarak gerçek yüzey alanı belirlenmiştir. Akım yoğunlukları modifiye elektrotun yüksek katalitik etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Nyquist eğrileri biri potansiyele bağımlı olmayan yüksek frekans bölgesinde diğeri de potansiyele bağlı düşük frekans bölgesinde olan iki loop göstermiştir. Düşük frekans bölgesindeki loopun direnci ve çift tabaka kapasitansı potansiyel ile azalmıştır. Bu davranış yük transferi ile ilgilidir. Modifiye elektrotta aktivasyon enerjisinin azalması bu elektrotun yüksek etkinliğini göstermiştir.

Xu vd (2016), Ni-Mo alaşımının elektrokimyasal çöktürülmesi mekanizmasını çalışmıştır. Sabit potansiyel altında yapılan çöktürme işlemleri, ortamda  $\text{MoO}_4^{2-}$  bulunmasının Ni çöktürme potansiyelini düşürdüğünü ve Ni-Mo ikili alaşımı çöktürme akım etkinliğinin saf Ni'den daha düşük olduğunu göstermiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri ortamdaki  $\text{Ni}^{2+}$  derişiminin artması ile Ni-Mo çökmesinin zorlaştığını,  $\text{MoO}_4^{2-}$  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.

Solmaz vd (2016), yüzey alanı arttırılmış NiZn-Raney elektrotlar üzerine değişik miktarlarda Pd çöktürerek KOH çözeltisinde hidrojen üretimine elektrokatalitik etkileri belirlenmiştir. Bu amaçla, daha kararlı ve yüksek katalitik etkiye sahip elektro elde etmek için öncelikle Cu yüzeyine ince bir Ni filmi (yaklaşık  $10 \mu\text{m}$ ) elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Bu filmin üzerine kalınlığa bağlı olarak Zn miktarı değişecek şekilde ikili NiZn kaplamalar yine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Hazırlanan Cu/Ni/NiZn elektrot öncelikle gaz çıkışı azalıncaya kadar 1 M KOH çözeltisine, daha sonra 1 gün boyunca %30'luk NaOH çözeltisinde bekletilerek yüzeydeki Zn çözülmüştür. Bu şekilde

elektrotun yüzey alanı arttırılmıştır. Yüzey alanı arttırılan elektrot değişik sürelerde özel olarak hazırlanmış Pd çözeltisi ile muamele edilerek farklı miktarlarda Pd kimyasal olarak yüzeye çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotun alkali ortamdaki hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri değişik elektrokimyasal teknikler ile incelenmiştir. Elektrotlar SEM, EDX ve XRD ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, alkali çözelti ile muamele edilmiş Cu/Ni/NiZn elektrotunun yüzey alanının oldukça arttığını ve Pd metalinin bütün miktarlarda yüzeyde hemen hemen homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Elektrotun hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkisi çöktürülen Pd miktarı ile değişmektedir. Pd-modifiye elektrotun elektroliz sistemindeki uzun süreli testleri elektrotun oldukça kararlı olduğunu göstermiştir. Cu/Ni/NiZn-Pd elektrotunun yüksek katalitik etkisi, elektrotun geniş yüzey alanı, metallerin sinerjistik etkisi ve Pd metalinin yüksek katalitik etkisi ile açıklanmıştır. Pd metali H atomunu oldukça iyi adsorplamaktadır. H-H oluşumundan sonra molekülün yüzeyden ayrılmasını ise Ni metali kolaylaştırmaktadır. Dolayısı ile bu iki metalin bir arada çöktürülmesi katalitik etkiyi arttırmaktadır.

Ma vd (2010), farklı kimyasal bileşimlere sahip Pt-MoO<sub>x</sub>/C elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri incelemiş ve elde ettikleri sonuçları Pt/C katalizörü ile kıyaslamışlardır. Pt-MoO<sub>x</sub>/C katalizörü MoO<sub>x</sub>/C yüzeyine Pt'nin çöktürülmesi ile hazırlanmıştır. Katalizörler XRD, XPS, EDX ve TEM ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Pt'nin substrat üzerinde oldukça homojen dağıldığını göstermiştir. Birim Pt kütlesi başına bütün Pt-MoO<sub>x</sub>/C katalizörleri metanolü Pt/C'ye göre daha iyi yükseltmektedir. Katalizörlerin farklı katalitik etkiler Pt ve MoO<sub>x</sub>/C arasındaki etkileşimin farklı olması ile açıklanmıştır. Elde ettikleri sonuçlara göre az miktarda Mo oksitlerin katalizör içerisinde bulunması önerilmiştir.

Telli (2011), grafit elektrot üzerinde değişik kaplama akım yoğunluklarında ve sürelerde Ni kaplamış ve hazırladığı elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini incelemiştir. Ni için belirlenen en iyi koşullarda Ni ve Zn farklı oranlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan NiZn ikili kaplamaları daha sonra derişik NaOH çözeltisinde belirli bir süre bekletilerek yüzeyindeki daha aktif çinko metali çözülerek uzaklaştırılmıştır. Böylece elektrotun yüzey alanı önemli ölçüde arttırılmıştır. Yüzey alanı arttırılmış NiZn üzerine

daha sonra çok az miktarlarda Pd, Pt, Ag ve Ru metalleri çöktürülmüştür. Katalizörlerin yüzeyleri SM ve EDX ile incelenmiştir. Elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri KOH çözeltisinde değişik elektrokimyasal teknikler ile belirlenmiştir. Elde ettiği deneysel veriler hazırlanan elektrotların metanol elektrooksidasyonuna elektrokatalitik etkileri grafit yüzeyine kaplanan katalizörün türüne, metal bileşimlerine, kaplamada uygulanan akım yoğunluğuna ve kaplama süresine bağlı olmaktadır. En iyi etkinlik C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotlarda elde edilmiştir.

Telli vd (2011), yüzeyi ikili NiZn alaşımı ile kaplanmış (Pt/NiZn) ve daha sonra aktif Zn çözülerek yüzey alanı arttırılmıştır. Geliştirilen elektrotlar alkali çözeltide metanolün elektrooksidasyonunda katalizör anot materyali olarak test edilmiştir. Hazırlanan elektrotlar değişik yüzey analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Elektrotların katalitik etkileri ise elektrokimyasal teknikler ile belirlenmiştir. VBu amaçla değişik tarama hızları ve ve sıcaklıklarda CV ölçümleri yapılmıştır. Metanolün yükseltgendiği belirli potansiyellerde ise EIS ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen veriler, yüzey alanı arttırılmış NiZn kaplamanın metanol oksidasyonunu oldukça katalizlediğini göstermiştir.

Şahin (2012), elektrokimyasal olarak bakır yüzeyine farklı akımlarda ve sürelerde nikel çinko NiZn kaplamalar hazırlamış ve sonrasında yüzeydeki, daha aktif çinko metali derişik NaOH çözeltisi ile muamele ederek uzaklaştırmıştır. Böylece elektrotun yüzey alanı önemli ölçüde arttırılmıştır. Yüzey alanı arttırılmış elektrot üzerine daha sonra Co metali çöktürülmüştür. Elektrotlar SEM, EDX ve AFM ile karakterize edilmiştir. Ni(Zn)Co elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini değişik elektrokimyasal teknikler kullanarak alkali ortamda incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre Ni(Zn)Co elektrotun metanol oksidasyon katalitik etkisi kaplama esnasında uygulanan akım yoğunluğuna ve kaplama kalınlığına bağlı olmaktadır. Ni(Zn)Co elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisi NiZn'den daha yüksektir. Uzun süreli elektrokimyasal ölçümler elektrotun zamanla kararlı olduğunu göstermiştir.

Döner (2012), doktora çalışmasında grafit elektrot üzerine NiCdZn, NiCd, Ni ve Cd kaplamalarını elektrokimyasal olarak hazırlamıştır. Katalizörlerin yüzeyleri XPS, SEM, AFM ve EDX teknikleri ile incelemiştir. Hazırladığı elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini KOH çözeltisinde değişik elektrokimyasal

teknikler kullanarak incelemiştir. Çalışmada, kaplamada uygulanan akım yoğunluğu, süresi ve metallerin kimyasal bileşiminin metanol oksidasyonuna etkileri incelenmiş olup bütün bu parametrelerin metanol elektrooksidasyonunun hızına etki ettiğini rapor etmiştir. NiCdZn kaplanmış elektrotun yüzeyindeki Zn kimyasal olarak yüzeyden çözülmüş ve geniş bir yüzey alanı elde edilmiştir. Bu şekilde geliştirilen elektrot bu reaksiyon için yüksek katalitik etki göstermiştir.

Kuznetsov vd (2012), galvanik yer değiştirme metodu ile hazırlanmış Pd(Mo) elektrotlarda çözülmüş karbondioksitin adsorplanması ve elektrooksidasyonu çalışılmıştır. Elde edilen bulgular Pd(Mo) elektrotun bu amaç için oldukça etkin olduğunu göstermiştir. Elektrotun etkinliği hemen hemen Pt-Mo/C elektrotun etkinliğine yaklaşmaktadır. Pd(MO) elektrotun katalitik etkisi Mo'den daha iyi çıkmıştır. Bu elektrotun yakıt pillerinde ve organik reaksiyonlarda kullanılabileceği önerilmiştir.

Lim vd (2012),  $MoO_x$  (MO) modifiye edilmiş Pd çöktürülmüş aktif C elektrotlar hazırlanarak alkali ortamda metanol ve etanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi incelenmiştir. Pd nanopartikül çöktürülmüş  $MoO_x/C$  katalizörü metanol ve etanol elektrooksidasyonunu Pd/C elektrota göre yaklaşık %35 oranında daha iyi katalizlemektedir. Karşılaştırmak amacı ile  $MoO_x$  çöktürülmüş Pd/C elektrotlarda hazırlanmış, ancak bu şekilde hazırlanmış elektrotun katalitik etkisi Pd- $MoO_x/C$  elektrot kadar iyi çıkmamıştır. Pd- $MoO_x/C$  elektrotun yüksek katalitik etkisi Pd- $MoO_x/C$  içindeki Pd'nin geniş aktif yüzeyine ve CO veya CO-benzeri ara ürünlerin yükseltgenmesini sağlayan C yüzeyindeki metal oksit ( $MoO_x$ ) varlığı nedeni ile CO zehirlenmesine karşı yüksek direnç göstermesi ile açıklanmıştır.

Yan vd (2013), karbon yüzeyinde değişik çaplarda molibden karbid sentezlenmiş (C-MoC) ve üzerine Pd partükülleri çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotlar alkali ortamda etanol elektrooksidasyonu için katalizör olarak kullanılmıştır. Vulkan XC-72 karbon üzerine çöktürülmüş Pd ile kıyaslandığında (Pd/C), Pd çöktürülmüş MoC'nin önemli avantajları olduğu belirlenmiştir. Bunlardan birincisi MoC üzerinde daha küçük çaplı Pd partükülleri oluşmaktadır. İkincisi, MoC ile Pd arasında sinerjistik etki oluşması ile daha iyi katalitik etki elde edilmiştir. Üçüncüsü ise Daha yüksek elektrokimyasal kararlılıktır.

Bu özellikler Pd/C-MoC elektrotu yakıt pili katalizörü olarak oldukça kararlı, aktif ve ekonomik yapmaktadır.

Solmaz (2013), karbon keçe üzerine ince bir Ni filmi kapladıktan sonra elde ettiği C/Ni yüzeyine çok az miktarlarda Ir ve NiIr (1:1) çöktürerek katalitik yüzeyli elektrotlar elde etmiştir (C/Ni-NiIr). Elde ettiği elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi oda sıcaklığında 1 M KOH çözeltisinde EIS ve CV teknikleri ile incelemiştir. Elde ettiği verilere göre C yüzeyinin ince bir Ni filmi ile kaplanması elektrotun etkinliğini arttırmaktadır. C/Ni yüzeyine çok az miktarda Ir ve NiIr çöktürüldüğünde etkinlik önemli ölçüde artmaktadır. Özellikle NiIr çöktürülmüş elektrotta metallerin sinerjistik etkisi ile reaksiyon hızını önemli ölçüde katalizlenmektedir.

Hassan vd (2014), proton değişimli membran yakıt pillerinde anot olarak molibden karbid temelli elektrotların aktivitesi, kararlılığı ve CO toleransı incelenmiştir. Bu amaçla ultrasonik metod kullanılarak karbon destekli molibden-karbid Mo<sub>2</sub>C/C elektrotlar hazırlanmıştır. Formik asit indirgenme metodu ile Pt ve PtMo nanopartikülleri hazırlanan Mo<sub>2</sub>C/C yüzeyine çöktürülmüştür. Karbit temelli elektrokatalizörlerin aktiviteleri karbon desteklenmiş PtMo ve Pt elektrotlar ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Pt ve PtMo destekli Mo<sub>2</sub>C/C elektrot PtMo desteklenmiş karbondan daha kararlı ve yüksek etkinlik göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler metanol elektrooksidasyonu sırasında Mo'in kısmen çözünerek katot tarafına geçtiğini göstermiştir. Mo<sub>2</sub>C/C temelli elektrotların yüksek kararlılıkları ve etkinlikleri Mo<sub>2</sub>C/C yüksek çözünme direnci ve metal partiküllerle iyi etkileşimi ile açıklanmıştır. Anotun kararlılığı molibden karbidin kullanılması ile geliştirilebileceği önerilmiştir.

Cai vd (2014), galvanik yer değiştirme metodu ile Cu@PdCu/C hazırlanmış ve etanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi incelenmiştir. Pd/C referans elektrot ile kıyaslanışında Cu@PdCu/C elektrotta etanol elektrooksidasyonu oldukça hızlanmaktadır. Elektrotun artan etkinliği Pd ve Cu arasındaki sinerjistik etki ile açıklanmıştır. Bu elektrotun zamanla kararlılığı ve CO zehirlenmesine karşı direnci oldukça yüksektir.

Işık (2015), Cu, Mo (C/Cu, C/Mo) karbon keçe elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Cu ve Mo için en uygun kaplama akımı ve metal miktarı optimizasyonları



yapılmıştır. Belirlenen en uygun koşullarda daha sonra bu iki metalin farklı oranlarındaki alaşımları hazırlanmıştır (C/MoCu). Hazırlanan katalizörler SEM ve EDX ile karakterize edilmiştir. Elektrotlar 0,1 M KOH + 1 M metanol çözeltisinde anot olarak test edilmiş ve metanol oksidasyonuna elektrokatalitik etkileri belirlenmiştir. Bu amaçla CV, EIS kronoamperometri gibi değişik elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Elde edilen veriler C yüzeyinin çok az miktarda Cu veya Mo ile kaplanmasının alkali çözeltide metanol elektrooksidasyon reaksiyonunu hızlandırdığını göstermiştir. Reaksiyonun hızı bu iki metalin ikili MoCu alaşımı hazırlandığında çok daha artmıştır. MoCu alaşımının elektrokatalitik etkisi kaplamanın metal bileşimine bağlı olarak değişim göstermiştir. En yüksek reaksiyon hızı, kaplama çözeltisinde molibden ve bakır iyonlarının mol oranının 1:0,1 olduğu C/MoCu elektrotta olmuştur. En yüksek etkinliğe sahip bu elektrotun kararlılığı uzun süreli testlerde oldukça iyi olduğu rapor edilmiştir.

Döner vd (2015), bakır üzerine CuZn ikili kaplaması elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Elde edilen elektrot derişik alkali çözelti ile muamele edilerek yüzeydeki daha aktif Zn kimyasal olarak çözülmüş ve uzaklaştırılmıştır. Böylece elektrotun yüzey alanı arttırılmıştır. Hazırlana elektrotun alkali ortamdaki metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler Cu, Cu/Cu ve diğer literatür bulgular ile kıyaslanmıştır. Sonuçlar yüzey alanı arttırılmış Cu/CuZn elektrotun alkali ortamda metanol elektrooksidasyonunu önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir.

Haoa vd (2016), termokimyasal indirgenme yöntemi uygulanarak MoO<sub>3</sub> yardımı ile indirgenmiş grafen oksit yüzeyine (RGO) Pt nanopartikülleri homojen bir şekilde çöktürülmüştür. MoO<sub>3</sub> RGO yüzeyine çöktürülen Pt nanopartüküllerin boyutlarını önemli ölçüde düşürme etkisi yapmıştır. Hazırlanan Pt-MoO<sub>3</sub>/RGO katalizörü CO zehirlenmesine karşı oldukça direnç göstermiş ve ayrıca metanol elektrooksidasyonu aktivitesini arttırmıştır. MoO<sub>3</sub> oranının değişmesi ile çöktürülen Pt nanopartüküllerinin boyutu ve elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi değişmektedir. Çalışma kapsamında MoO<sub>3</sub> optimum miktarı da belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Pt-MoO<sub>3</sub>/RGO elektrotunun bu amaçla ticari Pt ile kıyaslandığında daha etkin ve zehirlenmeye karşı olumlu olduğunu göstermiştir.

Calderon vd (2016), sodyum bor hidrür indirgenmesi ile aynı miktarda (%25 g/g) fakat farklı oranlarda (1:1, 1:2) paladyum-nikel karbon siyahı üzerinde çöktürülmüştür (PdNi/CB). XRD ölçümleri Pd ve Ni'in alaşım oluşturduğunu ve TEM ölçümleri kristal yapıdaki PdNi alaşımının birkaç nm boyutunda ve yüzeyde homojen dağıldığını göstermiştir. CO testleri, hazırlana alaşımın karbon üzerine Pd çöktürülmüş C/Pd elektrotta göre karbon monoksit'e karşı daha toleranslı olduğunu göstermiştir. Alaşım içerisinde Ni bulunmasının CO zehirlenmesini azaltarak elektrotun metanol elektrooksidasyon kinetiğini arttırmıştır. En düşük etkinlik Pd/CB elektrotta elde edilmiştir. En iyi etkinlik 1:2 oranında PdNi/CB elektrotta elde edilmiştir. Literatürde verilen Pt/C elektrotlar ile kıyaslandığında doğrudan metanollü yakıt pillerinde pratik uygulamalarda kullanılabilmesi için Pd<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>/C elektrotunda daha fazla iyileştirmelerin yapılması gerektiği önerilmiştir.

Chowdhury vd (2016), hidrazin çözeltisi kullanılarak hidrotermal yöntemi ile tekli Pd, Cu ve değişik oranlarda PdCu alaşımları hazırlanmıştır. Alkali ortamda oksit içermeyen PdCu alaşımlarının sinerjistik etki göstererek metanol elektrooksidasyonuna karşı yüksek katalitik etki gösterdiği belirlenmiştir. Alaşımın katalitik etkisi, kimyasal bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Elde edilen sonuçların literatürdeki benzer Pd-Cu alaşımlarından daha iyi olduğu rapor edilmiştir. Pd'nin Cu ile alaşım yağılması ile %Pd band karakterinin azalarak elektrot yüzeyinde sinerjistik etki gösterdiği belirlenmiştir

Düşük bolluk oranı ve yüksek fiyatı nedeni ile Pt ticari olarak elektroliz sistemlerinde ve yakıt pillerinde kullanılamamaktadır. Mevcut veriler var olan platinin sadece otomotiv sanayinin %20'lik ihtiyacını karşıladığını göstermiştir. Dolayısı ile Pt nin bu amaçla kullanılmaması veya kullanımının azaltılması gerekmektedir. Bu da iki şekilde yapılabilir: (i) substrat veya katalizörün boyutu küçültülerek yüzey alanının artırılması, (ii) katalitik etkisi platin ile yarışabilecek çok bileşimli platin grubu dışındaki metallerin kullanılması.

Elektrokimyasal hidrojen gazı üretimi ve metanol elektrooksidasyonunda katot veya anot malzemesi olarak kullanılacak çok fazla sayıda çalışma literatürde mevcut olup bu çalışmaya en yakın olanlar yukarıda özetlenmiştir. Her iki reaksiyonu en iyi katalizleyen metal Pt'dir. Ancak Pt'nin pahalı olması ve metanol elektrooksidasyonunda CO'ü

tersinmez olarak adsorplaması ve bu nedenle zehirlenmesi nedeni ile pratik uygulamalarda kullanılamamaktadır. Pt grubu metalleri içerisinde yüksek performansa sahip bir diğer metal ise Pd'dur. Yüksek H adsorpsiyonu nedeni ile hidrojen çıkışı reaksiyonlarında arzu edilen sonuçlar elde edilememektedir. Ancak, yüksek H adsorpsiyonu (hidrojen çıkış reaksiyonunda birinci ve en önemli basamak) özelliği olan Pd metali, desorpsiyon özelliğini dengeleyecek ikinci bir metal ile alaşım yapılması bu dezavantajı giderebilecek ve arzu edilen katalitik etkilerin elde edilmesini sağlayabilecektir. Yukarıda da özetlendiği gibi bu reaksiyonu en iyi katalizleyecek ve Pt grubu metallere göre oldukça ucuz olan bir diğer metal de Mo'dir. İkili alaşım oluşturulması metanol elektrooksidasyonu için de önemli avantajlar sağlayabilir. Bu nedenle bu çalışmada daha önce literatürde ilk değişik oranlarda MoPd olacak şekilde C/Mo-MoPd elektrotlar hazırlanmıştır. C yüzeyinin öncelikle ince bir Mo filmi ile kaplanması substratın elektrokatalitik etkisini daha da arttırmıştır. Hazırlanan elektrotlar katot olarak elektroliz sisteminde hidrojen gazı elde edilmesinde ve ayrıca anot olarak metanol elektrooksidasyonunda kullanılmıştır.

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

**Kimyasallar:** KOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>OH, KCl, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O, MoSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ve PdCl<sub>2</sub>.

**Çözeltiler:** Hidrojen üretimi için çalışma çözeltisi 1 M KOH ve metanol elektrooksidasyonu için çalışma çözeltisi 1M CH<sub>3</sub>OH +1 M KOH.

**Kaplama Banyoları:** Kaplamada kullanılan metallerin tuzlarından belirlenen miktarlarda saf suda çözülerek değişik pH'larda ve metal oranlarında (ikili kaplamalarda) hazırlanmıştır Kaplama banyolarının detayları Bölüm 3.2.3'te detaylı olarak verilmiştir.

#### Çalışma Elektrotları:

1) *Karbon Keçe elektrot (C):* 10:5:0,3mm boyutlarında C'den kesilerek kullanılmıştır. Bu boyutlarda kesilen C'nin ortalama ağırlığı 0,0139 g'dır. Kullanılan C elektrotun elektriksel direnci 0,35 Ω cm<sup>-1</sup>'dir.

2) *\*C/Mo Elektrot:* Mo stok çözeltisinden C yüzeyine elektrokimyasal olarak çok az miktarda Mo metali çöktürülerek hazırlanmıştır.

3) *\*C/Pd Elektrot:* Pd kaplama banyosunda C yüzeyine elektrokimyasal olarak çok az miktarda Pd metali çöktürülerek hazırlanmıştır.

4) *C/Mo Elektrot:* Mo kaplama banyosunda, değişik pH'larda, akım yoğunluklarında ve kütlelerde elektrokimyasal olarak C yüzeyine Mo çöktürülerek hazırlanmıştır.

5) *C/MoPd Elektrot:* Değişik metal oranlarında Mo ve Pd tuzlarını içeren çözeltide sabit elektrokimyasal olarak Mo ve Pd'nin C yüzeyine bir arada çöktürülmesi ile hazırlanmıştır.

**Karşı Elektrot:** 10mmx10mmx0,1mm boyutlarında platin levha karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Toplam yüzey alanı 2 cm<sup>2</sup>'dir. Platin levhanın sadece dışarıda kalacak şekilde bağlantı kablosu poliester ile kaplanmıştır.

**Referans Elektrot:** Elektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak Ag,AgCl/Cl<sup>-</sup>, 3 M KCl kullanılmıştır.

**Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D):** Elektrokimyasal ölçümlerde ve hazırlanan elektrotların temizlenmesi için kullanılmıştır.

**Doğru Akım Kaynağı (RENKO GK-09304D):** C yüzeyine metal çöktürmelerde kullanılmıştır.

**Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL 6510):** Elektrotların yüzey yapılarının incelenmesinde kullanılmıştır.

**Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510):** Katalizörlerin yüzey bileşimlerinin ve metallerin yüzeydeki dağılımlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

**X ışınları kırınımı (XRD):** Elektrotların kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılmıştır (C'nin yapısından dolayı arzu edilen veriler elde edilememiştir. Bu nedenle çalışma kapsamında bu verilere fazla yer verilmemiştir).

**Kronometre:** Belirlenen kaplama sürelerini ölçmek için kullanılmıştır.

**Multimetre:** Sistemden geçen akımın hassaslığını ayarlama için kullanılmıştır.

**Manyetik Karıştırıcı:** Kaplamalarda çözeltinin karıştırılmasında kullanılmıştır.

**Etüv:** Karbon keçe elektrotları ve kullanılan cam malzemeleri kurutmak için kullanılmıştır.

**Su banyosu:** Deneysel çalışmanın yapıldığı ortamın sıcaklığı sabit tutmak için kullanılmıştır.

**Desikatör:** Çalışma elektrotlarının neme maruz kalmasını engellemek için kullanılmıştır.

## 3.2. Metod

### 3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Hazırlanan elektrotların elektroliz ile hidrojen üretimine etkileri 1 M KOH, metanol elektrooksidasyonu ölçümleri ise 0,1 M KOH + 1 M CH<sub>3</sub>OH içerisinde yapılmıştır. KOH çözeltisi, hesaplanan miktarda yüksek saflıkta kimyasaldan tartılarak destile su içerisinde çözülerek hazırlanmıştır. Metanol çözeltileri, orijinal yüksek saflıkta metanolden uygun hacimde alınarak 0,1 M KOH içerisinde çözülerek hazırlanmıştır.

### 3.2.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışma elektrotu olarak 0,3 cm kalınlığında karbon keçeden 1cmx0,5cm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır (Ortalama ağırlıkları 0,0139 g). Kesilen karbon keçe örnekleri saf su ile iyice yıkanıp 5 dakika saf suda bekletildikten sonra kurutma işlemi için 105 °C

sıcaklıktaki etüvde 1 saat bekletilmiş ve vakumlu desikatörde 30 dakika soğumaya bırakılmıştır. Kurutulan C elektrotlar paslanmaz çelik tele geçirilerek çalışma elektrotları hazırlanmıştır.



Şekil 3.1. Kullanılan elektrotlar sırasıyla platin, karbon keçe geçirilmiş elektrot, elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan elektrot görüntüleri



Şekil 3.2. Elektrotların hazırlanma aşamaları sırasıyla karbon keçenin kesilmesi, yıkanarak petri kabına dizilimi ve etüvde kurutulması görüntüleri

Elektrokimyasal ölçümlerde karşı elektrot olarak Pt levha kullanılmıştır. Pt elektrotlar 0,2cmx1cmx1cm boyutlarındaki Pt levhalara Pt teller tutturulduktan sonra iletkenliği sağlamak için bakır telle bağlanmış ve sadece Pt levha dışında elektrotun çözelti ile temas

edilecek alanları poliester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Karşıt elektrot bütün ölçümlerden önce 1:1(v/v) HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O çözeltisinde 5 dakika bekletilmiş ve saf sudan geçirilerek yıkanmıştır.

### 3.2.3. Karbon Keçe Yüzeyine Katalizör Çöktürülmesi

Elektrot yapımında geniş hacme sahip, hafif ve dayanıklı karbon keçe (C) substrat olarak kullanılmıştır. Elektrotun yüzeyine MoPd ikili alaşımları hazırlanmıştır. Bu amaçla çalışmanın başlangıcında doğrudan C yüzeyine 5 mg/g C olacak şekilde Pd ve Mo çöktürülerek (\*C/Pd ve \*C/Mo) elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

Her ne kadar çok geniş yüzey alanı, geniş boşluklar, iyi elektriksel iletkenlik, ucuz ve hafif oluşu gibi önemli avantajlara sahip olsa da C metalinin hidrojen gazı çıkışına ve metanol elektrokoksidasyonuna katalitik etkisi zayıftır. Buna karşın, önceki çalışmalarda örnekler de verildiği gibi çalışma kapsamında katalizör yapımında kullanılan Mo bu iki reaksiyon için de oldukça iyi bir katalizördür. Çok az miktarda (mg düzeyinde) metal çöktürüldüğünde C yüzeyinin tamamı metal ile kaplanamamakta ve C'nin büyük bir kısmı açıkta kalmaktadır. Dolayısı ile geniş yüzey alanının sadece metal çöktürülen küçük bir kısmı katalizör görevi görmektedir. Bu dezavantajı gidermek için daha önce Ni ve Cu temelli elektrotlarda uygulandığı gibi öncelikle C yüzeyi 1 g Mo/g C olacak şekilde ince bir Mo filmi ile kaplanmıştır. Elektrokimyasal olarak hazırlanan metal katalizörlerin katalitik etkileri kaplama koşullarına önemli ölçüde bağlı olduğundan öncelikle en uygun Mo kaplama için optimum koşullar belirlenmiştir. Bu amaçla;

(i) Farklı pH'lara ayarlanan Mo kaplama banyosunda (kaplama banyosunun bileşimi aşağıda verilmiştir) 10 mA sabit akım uygulanarak C yüzeyine 1 g Mo/g C olacak şekilde en uygun pH (pH= 6) belirlenmiştir. Bütün deneylerde yaklaşık 80 mL Mo kaplama banyosu kullanılmıştır. pH derişik HCl çözeltisi ile ayarlanmıştır.

(ii) Belirlenen en uygun pH'da (pH= 6) farklı akım yoğunlukları (10, 50 ve 100 mA) uygulanarak C yüzeyine 1 g Mo/g C olacak şekilde en uygun kaplama akımı belirlenmiştir.

(iii) Belirlenen en uygun pH (pH= 6) ve akımda ( $I= 50$  mA), C yüzeyine farklı miktarlarda Mo çöktürülerek en uygun metal miktarı belirlenmiştir (1 g Mo). Çöktürülen Mo miktarı arttıkça elektrotun katalitik etkisi artmıştır. Ancak, ekonomik boyutta düşünülerek 1 g Mo/g C metal miktarının kullanılmasına karar verilmiştir.

Belirlenen en uygun koşullarda ( $pH=6$ ,  $I= 50$  mA ve  $m_{Mo}= 1$  g Mo/g C) elektrokimyasal olarak hazırlanan 1 g Mo/g C yüzeyine teorik olarak Mo:Pd= 100:0, 25:75, 50:50, 25:100 ve 0:100 olacak şekilde çok az miktarda ve toplamları aynı (5 mg Mo+Pd/g C) Mo ve Pd bir arada çöktürülmüştür ( $C/Mo_xPd_y$  ( $x:y(\%)=100:0, 75:25, 50:50, 25:75$  ve  $0:100$ ).

Optimum koşullarda hazırlanmış C/Mo yüzeyinde değişik miktarlarda Pd çöktürülmüş ve en uygun miktarın 5 mg/g C olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle ikili MoPd ve Pd çöktürmeler bu miktarda yapılmıştır (Detaylar burada gösterilmemiştir).

Kullanılan kaplama banyolarının bileşimleri aşağıda verilmiştir.

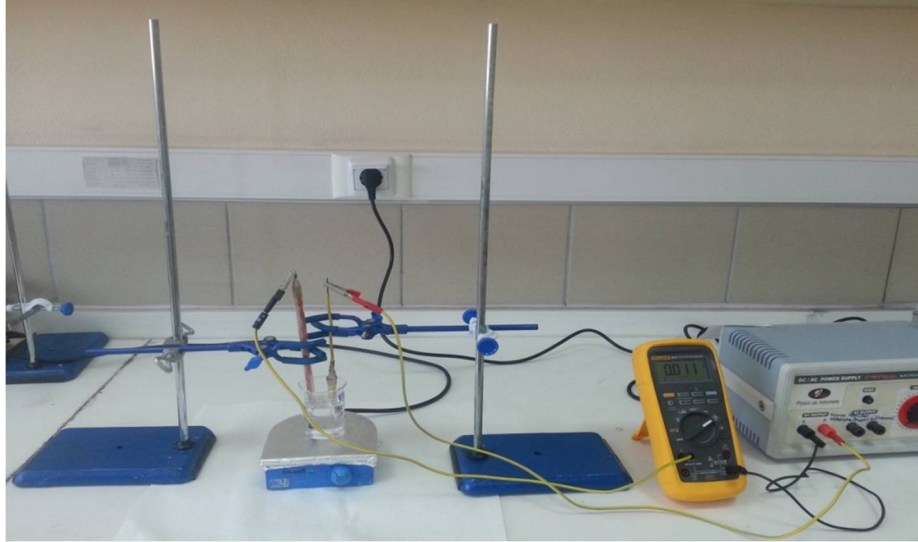
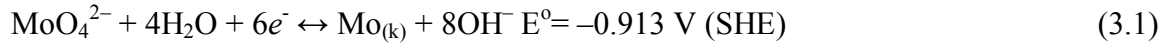
- 1) **Mo Kaplama Banyosu ve Kaplama Koşulları:** 1,0 M  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  + 0,2 M  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  olacak şekilde hazırlanmıştır. Kaplamalar oda koşullarında çözelti karıştırılarak yapılmıştır. Yaklaşık 80 mL Mo kaplama banyosu bir behere alınarak manyetik balık üzerine konulmuş, içerisine Pt anot ve C takılmış çelik elektrot katot olacak şekilde yerleştirilmiştir. İstenilen miktarda Mo çöktürülecek şekilde sabit akım (10, 50 veya 100 mA) Faraday yasalarından hesaplanan süre boyunca elektroliz sistemine uygulanarak C/Mo kaplamalar hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan elektrot C/Mo olarak adlandırılmıştır.
- 2) **Stok A:** 0,1 M KCl + 0,2 M  $Na_3C_6H_5O_7$
- 3) **Mo Stok:** 0,0351 g  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  100 mL Stok A içerisinde çözülerek hazırlanmıştır.
- 4) **Pd Stok:** 0,0232 g  $PdCl_2$  100 mL Stok A içerisinde çözülerek hazırlanmıştır.
- 5) **Mo Çöktürme Banyosu ve Çöktürme Koşulları:** Stok A dan 50 mL behere alınıp içerisine Pt anot ve C katot olarak yerleştirilmiştir. Doğru akım kaynağından 10 mA akım ayarlanmış ve çözelti içerisine daha önceden bir pipete konulmuş 0,5 mL Mo stok çözeltisinden 10 s de bir damla Mo çözeltisi damlatılmıştır. Çözelti içerisindeki molibden iyonlarının tamamının çöktüğünden emin olmak için elektrolize 30 dakika boyunca devam edilmiştir. Bu şekilde 5mg Mo/g C hazırlanmıştır. Bu elektrot bundan sonra \*C/Mo olarak isimlendirilmiştir.
- 6) **Pd Çöktürme Banyosu ve Çöktürme Koşulları:** Stok A dan 50 mL behere alınıp içerisine Pt anot ve 1g Mo/g C olacak şekilde C/Mo elektrot (veya kaplanmamış C elektrot) katot olarak yerleştirilmiştir. Doğru akım kaynağından 10 mA akım



ayarlanmış ve çözelti içerisine daha önceden bir pipete konulmuş 0,5 mL Pd stok çözeltisinden 10 s de bir damla Pd çözeltisi damlatılmıştır. Çözelti içerisindeki paladyum iyonlarının tamamının çöktüğünden emin olmak için elektrolize 30 dakika boyunca devam edilmiştir. Bu şekilde 5mg Pd/g C elektrot hazırlanmıştır. Bu elektrot bundan sonra \*C/Pd olarak isimlendirilecektir) veya 5mg Pd- 1g Mo/g C (Bu elektrot bundan sonra C/Mo-Mo<sub>0</sub>Pd<sub>100</sub> olarak isimlendirilmiştir.

- 7) MoPd Çöktürme Banyosu ve Kaplama Koşulları:** Stok A dan 50 mL behere alınıp içerisine Pt anot ve C/Mo katot olarak yerleştirilmiştir. Doğru akım kaynağından 10 mA akım ayarlanmış ve bir pipet içerisine daha önceden konulmuş, toplam 0,5 mL olacak şekilde farklı hacim oranlarında Mo Stok ve Pd stok çözeltilerinin karışımı (0,375 mL Mo Stok+0,125 mL Pd Stok, 0,250 mL Mo Stok+0,250 mL Pd Stok, 0,125 mL Mo Stok+0,375 mL Pd Stok ve 0,5 mL Pd Stok) 10 s de bir damla olacak şekilde damlatılmıştır. Çözelti içerisindeki molibden ve paladyum iyonlarının tamamının çöktüğünden emin olmak için elektrolize 30 dakika boyunca devam edilmiştir. Bu şekilde 5mg Pd+Mo/g C olacak şekilde hazırlanmıştır (C/Mo-MoPd). Bu şekilde hazırlanan elektrotlar çözelti içerisindeki metallerin mol oranlarına göre sırası ile C/Mo-Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub>, C/Mo-Mo<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> C/Mo-Mo<sub>25</sub>Pd<sub>75</sub> C/Mo-Mo<sub>0</sub>Pd<sub>100</sub> olarak isimlendirilmiştir.

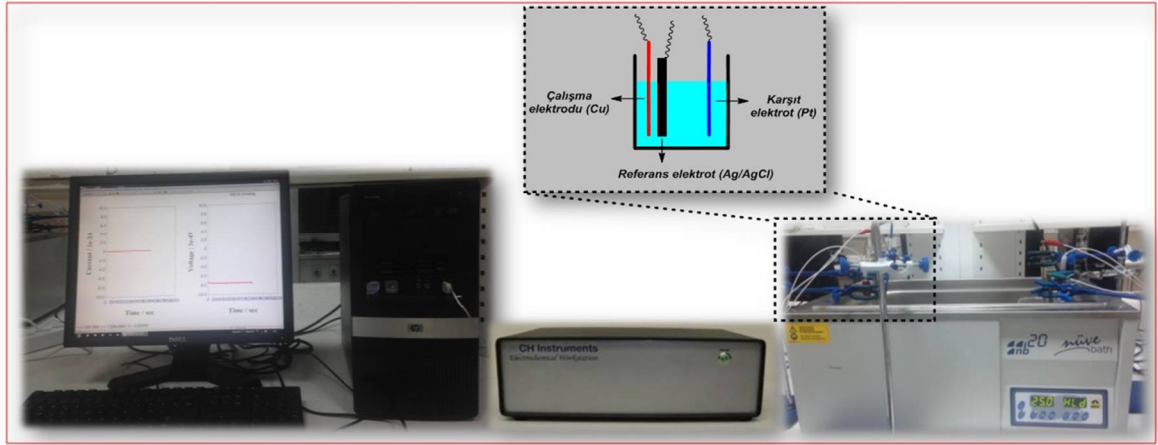
Eşitlik (3.1) ve (3.2)'de verildiği gibi Pd iyonlarının indirgenme potansiyeli çok daha yüksek olduğundan iki metal iyonlarını içeren bir ortamda elektroliz başladığında, yüksek indirgenme potansiyelinden dolayı başlangıçta daha çok Pd indirgenecek ve çökeltinin alt kısımları Pd ile zenginleşecektir. Zamanla Pd iyonlarının çözelti içerisinde azalması ile çökeltinin üst kısımları ise Mo ile zenginleşecektir. Ancak, bu çalışmada yukarıda detayları ile verilen yöntemle, elektroliz süresince iki metal iyonu karışımının damla damla çözelti içerisinde dökülmesi durumunda çözelti içerisindeki metal iyonları miktarları hemen hemen eşit tutulacağından MoPd çökeltisinin tamamı homojene yakın olacaktır. Ayrıca iki metal iyonlarının standart indirgenme potansiyelleri arasında büyük bir fark kaliteli MoPd ikili alaşımının çöktürülmesini zorlaştırmaktadır. Bu dezavantajların giderilmesi için kompleksleştirici olarak Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O ilave edilmiştir. Ortama kompleksleştiricilerin ilave edilmesi metallerin daha kararlı olmasını ve daha kontrollü bir şekilde indirgenmesini sağlayarak daha sağlam çökelti elde edilmektedir (Solmaz vd 2009; Solmaz vd 2010).



Şekil 3.3. Elektrotların kaplama düzeneği

### 3.2.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerden önce çalışma elektrotu saf su ile hafifçe muamele edildikten sonra 1 M KOH çözeltisine daldırılıp sabit 100 mA/g C katodik akım 1800 s uygulanarak çalışma elektrotlarının yüzeyleri temizlenmiştir. Bu şekilde yüzeydeki olası oksitler indirgenmiş ve çıkan gaz yardımı ile kirlilikler uzaklaştırılmıştır. Böylece daha kararlı ve tekrarlanabilirliği yüksek yüzeyler oluşturulmuştur. Elektrokimyasal ölçümler 3 elektrot tekniği kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla geliştirilen elektrotlar çalışma elektrotu, Pt karşı elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır. Ölçümler bilgisayar kontrollü CHI 660D Galvanostat/Potansiyostat cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler atmosfere açık koşullar yapılmış ve çözelti sıcaklığı yaklaşık 298 K'de sabit tutulmuştur.



Şekil 3.4. Su banyosunda sabit sıcaklık altında alınan elektrokimyasal ölçüm düzeneği

### 3.2.4.1. Elektrotların Hidrojen Gazına Elektrokatalitik Etkilerinin İncelenmesi

Elektrotların elektroliz ile hidrojen üretimine elektrokatalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde yaklaşık 298 K'de ve atmosfere açık koşullarda çalışılmıştır. Bu amaçla EIS ve katodik akım-potansiyel eğrileri kullanılmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi bütün ölçümlerden önce çalışma elektrotlarının yüzeyi 100 mA/g C katodik akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Katodik akım potansiyel eğrileri içerisinde -1,80 V ile açık devre potansiyeli aralığında yapılmıştır. Ölçümler  $0,005 \text{ Vs}^{-1}$  tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Bu eğrilerden belirlenen ve hidrojen gazı çıkışının olduğu değişik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri yapılmıştır. EIS ölçümleri 100 KHz ile 0,01-0,1 Hz (düşük frekans uygulanan aşırı gerilim ve elde edilen sonuçlara göre değiştirilmiştir) frekans aralığında yapılmıştır. EIS ölçümlerinde uygulanan genlik 0,005 V'tur.

### 3.2.4.2. Elektrotların Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkilerinin Belirlenmesi

Dönüşümlü voltamogramlar (CV) 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  içeren 0,1 M KOH çözeltisinde oksijen ve hidrojen gazı çıkışının gerçekleştiği potansiyel aralığında değişik tarama hızlarında ( $10-300 \text{ mV s}^{-1}$ ) katodik potansiyellerden başlanarak değişik tarama hızlarında elde edilmiştir. Metanol elektrooksidasyonunun gerçekleştiği potansiyelde EIS ölçümleri yapılarak reaksiyon direnci hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Ayrıca, metanol elektrooksidasyonunun gerçekleştiği belirli bir sabit potansiyel sisteme uygulanmış ve geçen akım zamanla takip edilerek elektrotun kararlılığı belirlenmiştir.

### 3.2.4.3. Elektrotların Karakterizasyonu

C yüzeyine oluşturulan katalizörlerin yüzey görüntüleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. İkili MoPd kaplamaların yüzey bileşimleri ve metallerin yüzeydeki dağılımları enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. Alaşımların kristal yapıları X-Işınları Kırınımı (XRD) ile incelenmiştir. Ancak, karbon keçenin yapısından dolayı arzu edilen sonuçlar elde edilememiştir. Bu nedenle bu verilere detaylı bir şekilde yer verilmemiştir.

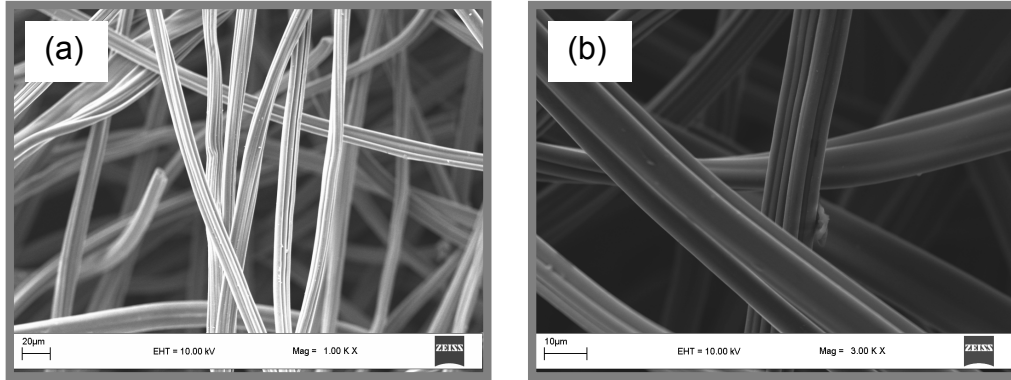
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Elektrotların Karakterizasyonu

\*C/Mo, \*C/Pd ve C/Mo-Mo<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> elektrotların hazırlanması Bölüm 3'te detaylı bir şekilde verilmiştir.

#### 4.1.1. C Elektrotun Karakterizasyonu

Genel olarak geçiş metallerinin hidrojen gazı üretimine elektrokatalitik etkileri karbon keçeden daha yüksektir. Bu nedenle çalışmada öncelikle C yüzeyine farklı pH'larda, akımlarda ve miktarlarda Mo çöktürülmüş (C/Mo) ve hidrojen gazı oluşumu için en uygun kaplama koşulları belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Kaplanmamış C elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat (b) büyütülmüş SEM görüntüleri (Gündoğdu 2011; Çağlayan 2013; Boylu 2014)

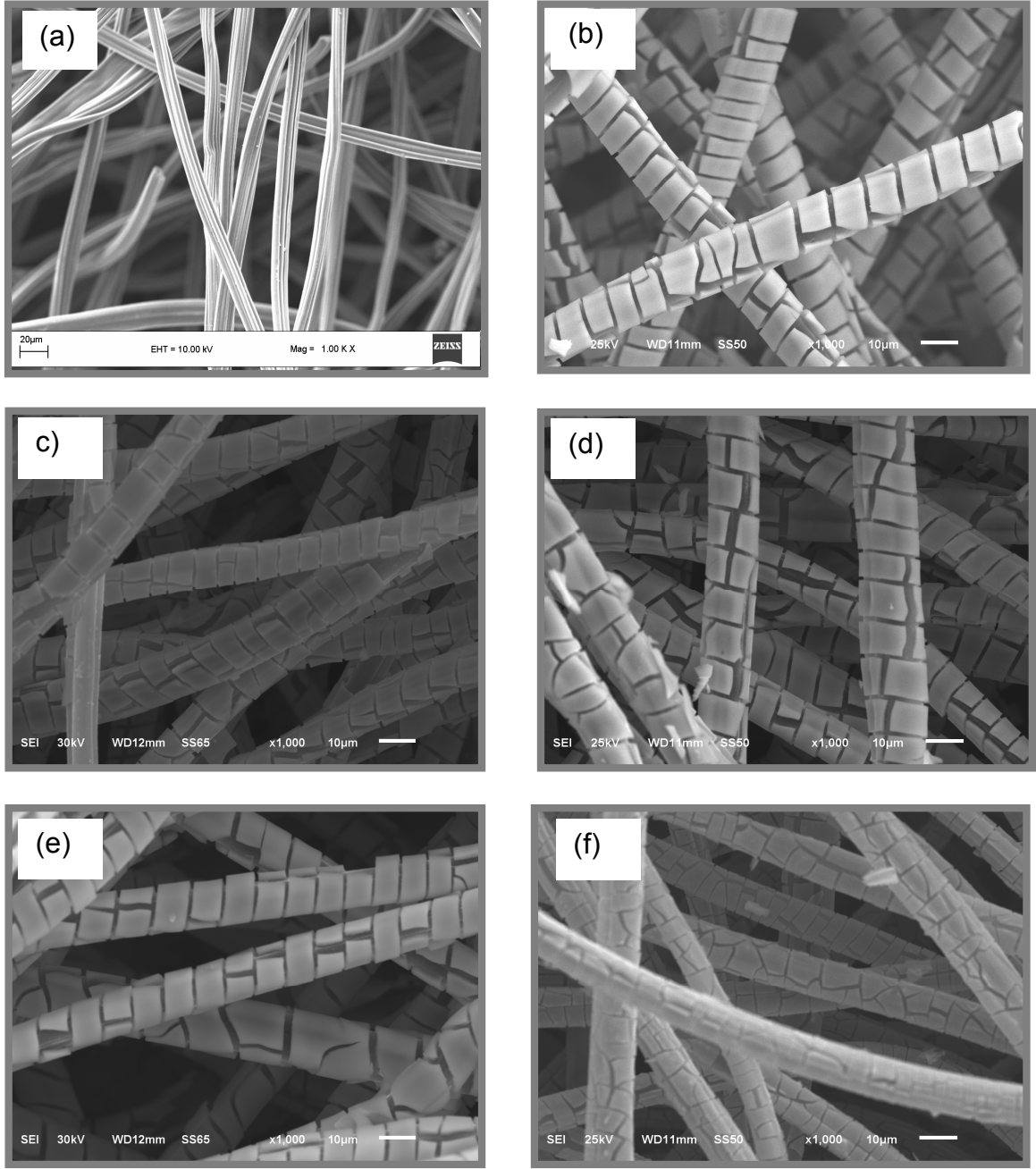
Katalizör çöktürülmemiş C elektrotun iki farklı büyütmede alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.1'de verilmiştir (Gündoğdu 2011; Çağlayan 2013; Boylu 2014). Şekilden de görüldüğü gibi C; lifli, uzun çubuklar şeklinde bir yapıya sahip olup oldukça geniş boşluklardan oluşmaktadır. Bu yapı, geniş yüzeyli elektrot yapımı için oldukça uygundur.

Şekil 4.1'den de açık bir şekilde görülebileceği gibi C elektrotun geniş boşluklara sahip olması iyonların katalitik bölgelere göçünü ve aynı zamanda yüzeyde oluşacak hidrojen gazı moleküllerinin elektrot yüzeyinden uzaklaşması için önemli bir avantaj sağlamaktadır. İyon ve kütle transferi kolay olabileceğinden sistemde daha düşük bir difüzyon direnci oluşacaktır. C'nin ucuz ve hafif olması diğer önemli avantajları olup bu substrat üzerine oluşturulacak ucuz, aktif ve kararlı katalizörler pratik uygulamalar için önemli bir katkı sunacaktır.

Her ne kadar çok geniş yüzey alanı, geniş boşluklar, iyi elektriksel iletkenlik, ucuz ve hafif oluşu gibi önemli avantajlara sahip olsa da C metalinin hidrojen gazı çıkışına ve metanol elektrokoksidasyonuna katalitik etkisi zayıftır. Buna karşın, Önceki çalışmalar bölümünde örnekler de verildiği gibi çalışma kapsamında katalizör yapımında kullanılan Mo bu iki reaksiyon için de oldukça iyi bir katalizördür. Çok az miktarda (mg düzeyinde) metal çöktürüldüğünde C yüzeyinin tamamı metal ile kaplanamamakta ve C'nin büyük bir kısmı açıkta kalmaktadır. Dolayısı ile geniş yüzey alanının sadece metal çöktürülen küçük bir kısmı katalizör görevi görmektedir. Bu dezavantajı gidermek için daha önce Ni ve Cu temelli elektrotlarda uygulandığı gibi (Boylu 2014) öncelikle C yüzeyi 1 g Mo/g C olacak şekilde ince bir Mo filmi ile kaplanmıştır. Elektrokimyasal olarak hazırlanan metal katalizörlerin katalitik etkileri kaplama koşullarına önemli ölçüde bağlı olduğundan öncelikle en uygun Mo kaplama için optimum koşullar belirlenmiştir. Bu amaçla; (i) Farklı pH'lara ayarlanan Mo kaplama banyosunda 10 mA sabit akım uygulanarak C yüzeyine 1 g Mo/g C olacak şekilde en uygun pH belirlenmiştir. (ii) Belirlenen en uygun pH'da farklı akım yoğunlukları (10, 50 ve 100 mA) aynı miktarda Mo çöktürülecek şekilde uygulanan ve en uygun kaplama akımı belirlenmiştir. (iii) Belirlenen en uygun pH ve kaplama akımında C yüzeyine farklı miktarlarda Mo çöktürülerek en uygun metal miktarı belirlenmiştir.

#### **4.1.2. Farklı pH'larda Hazırlanmış C/Mo Elektrotların Karakterizasyonu**

Farklı pH'lara ayarlanan Mo kaplama banyosunda 10 mA sabit akım uygulanarak C yüzeyine 1 g Mo/g C olacak şekilde C/Mo kaplamalar elde edilmiştir. Farklı pH'larda hazırlanan C/Mo elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.2. Kaplanmamış C (a), pH 3 (b), 4 (c), 5 (d), 6 (e) ve 7'de (f) 10 mA akım uygulanarak 1 g Mo/g C kaplanmış C/Mo elektrotların SEM görüntüleri

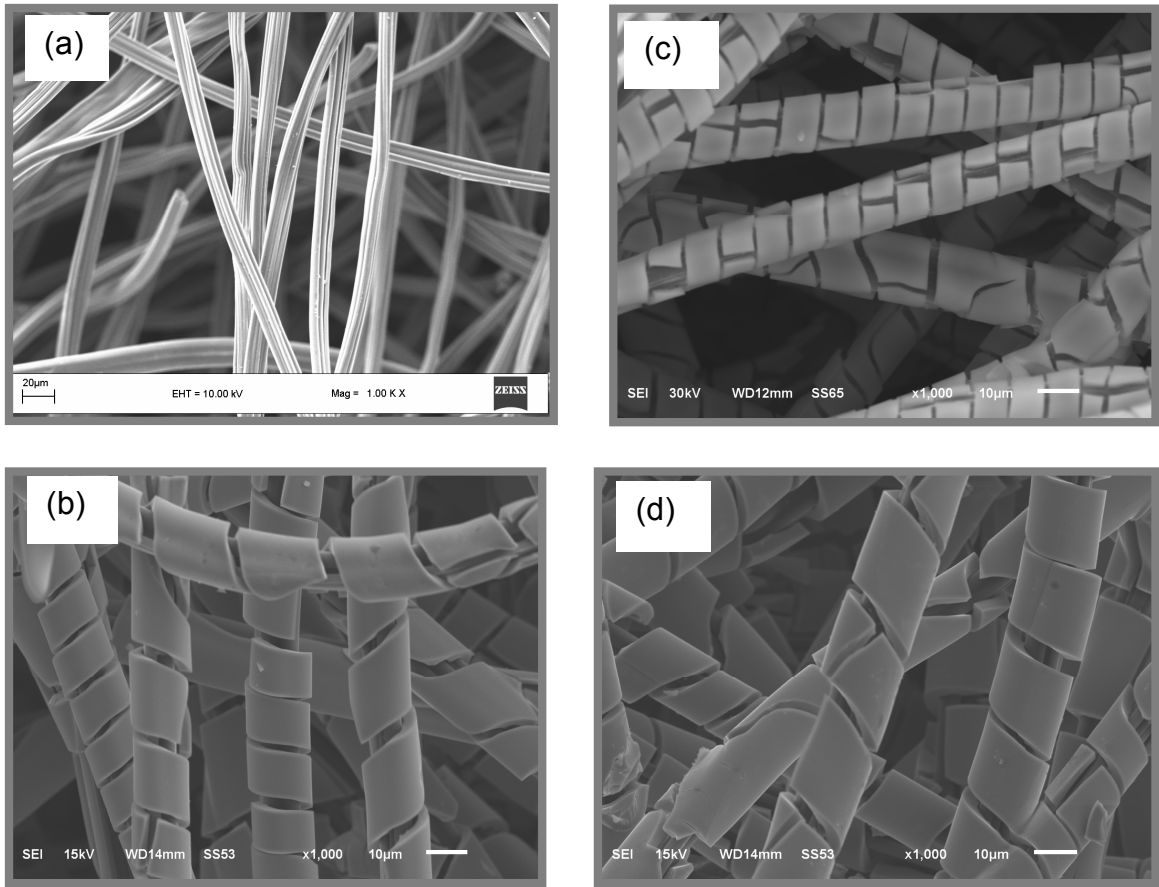
Elde edilen görüntülerden açık bir şekilde görüldüğü gibi bütün pH'larda C yüzeyinde ince, yüzeye iyi tutunmuş ve homojen Mo filmlerin oluştuğu görülmektedir. Kaplama sırasında C yüzeyinde aynı zamanda az miktarda hidrojen gazı çıkmasından dolayı Mo filmler kırılmaktadır. Bu yapı aynı zamanda yüzey alanını da arttırdığından hidrojen gazı üretimi için bir avantaj sağlamaktadır. Mo filmlerin yapısı pH ile çok az değişiklik

göstermiştir. Çok yüksek pH'larda Mo'in istenilen kalınlıkta Mo filmler elde edilememiştir.

Kataliz bir yüzey işlemi olduğuna göre yüzey yapısı ve genişliği bu reaksiyonlarda önemli rol almaktadır. Bu çalışmada incelenecek reaksiyonlar için en uygun yüzey yapısının pH 6'da olduğu SEM resimlerinden görülebilmektedir. Elektrokimyasal ölçümlerden pH 6'da elde edilen Mo kaplamaların en yüksek katalitik etkiyi gösterdiği belirlenmiştir. Bu nedenle, bundan sonraki kaplamalar pH 6'da yapılmıştır.

#### 4.1.3. Farklı Akımlarda Hazırlanmış C/Mo Elektrotların Karakterizasyonu

Bir önceki basamakta belirlenen en uygun pH'da (pH 6) elektroliz sistemine 1g Mo/g C olacak şekilde değişik akımlar uygulanarak akım optimizasyonu yapılmıştır. Bu koşullarda elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir.



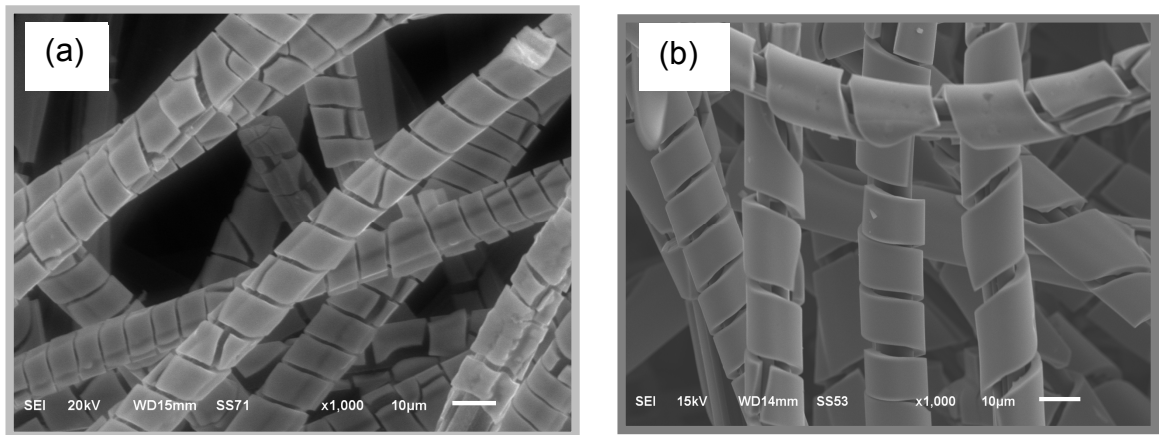
Şekil 4.3. Kaplanmamış C (a), pH 6'da 10 mA (b), 50 mA (c) ve 100 mA akım (d) uygulanarak 1 g Mo/g C kaplanmış C/Mo elektrotların SEM görüntüleri



Şekil 4.3'ten görüleceği gibi pH'nın aksine yüzey yapısı kaplama akımına önemli ölçüde bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak bütün akımlarda oluşturulan Mo kaplamalar elektrokatalizde en önemli parametrelerden bir tanesi olan yüzey alanını arttırmaktadır. En kaliteli kaplama pH 6'da 50 mA'de çöktürülmüş C keçe yüzeyinde olduğu Şekil 4.3-c'de verilen SEM görüntüsünden görülebilmektedir. 100 mA'den daha yüksek akımlar da denenmiş ancak pH 6'da daha yüksek akımlarda C yüzeyinde Mo iyonlarının indirgenmesi ile birlikte aşırı hidrojen gazı da olduğundan çıkan gaz kaplamaları büyük ölçüde yüzeyden uzaklaştırmıştır. Bu nedenle daha yüksek akımlarda ölçümler yapılmamıştır.

#### 4.1.4. Farklı Miktarlarda Mo Çöktürülmüş C/Mo Elektrotların Karakterizasyonu

Belirlenen en uygun pH'da (pH 6) ve akımda (50 mA) 0,1g Mo/g C ve 1g Mo/1g C çöktürülmüş C/Mo elektrotların yüzey görüntüleri Şekil 4.4'te verilmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinden görüldüğü gibi 0,1g Mo/g C çöktürülmüş C yüzeyi ince bir Mo filmi ile kaplanmaktadır. Kaplanmış kısımlarda belirli yerlerde çatlaklar oluşmaktadır. Yukarıda da açıklandığı gibi Mo miktarının artması ile yüzeyin tamamında homojen olarak ve sıkı bir şekilde tutunmuş, çatlaklardan oluşan Mo filmler oluşmaktadır. Bu yapı yüzey alanı ile doğrudan ilgili kataliz işlemlerinde oldukça avantaj sağlamaktadır. Genel olarak Mo miktarının artması ile reaksiyon hızı artmaktadır. Ancak, ekonomik boyut da düşünülerek Mo miktarı 1g Mo/g C ile sınırlandırılmıştır. Mo kaplamanın asıl amacı, yüzey alanının artırılması ve C'den daha yüksek katalitik etkiye sahip bir metal ile yüzeyin modifiye edilmesidir.

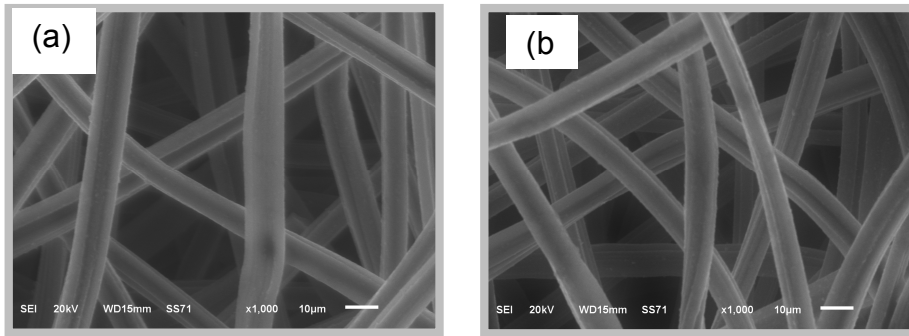


Şekil 4.4. (a) pH 6'da 50 mA akım uygulanarak 0,1 g Mo/g C (b) ve 1 g Mo/g C kaplanmış C/Mo elektrotların SEM görüntüleri

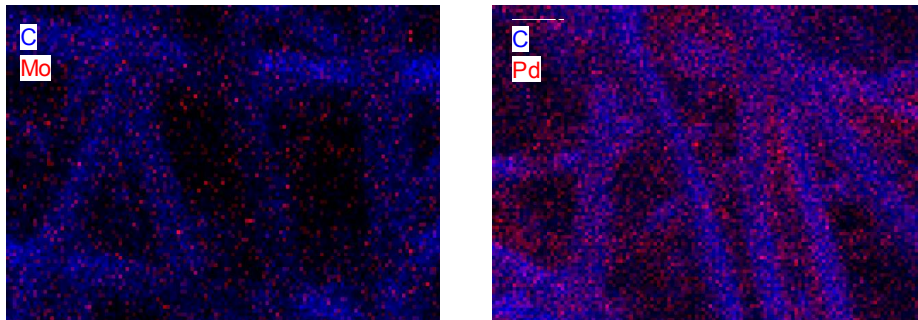
SEM görüntüleri ve elde edilen elektrokimyasal ölçümler bir arada değerlendirildiğinde elektrokatalizde en uygun Mo kaplamaların pH 6'da, 50 mA akım uygulanarak 1g Mo/g C çöktürülmüş elektrotta elde edilmektedir. Pd metali oldukça pahalı olduğundan ve bazik ortamlarda çözülmediğinden dolayı bu metal için optimizasyon çalışmaları yapılmamıştır. Ekonomik faktörlerden dolayı yüksek miktarlarda Pd kullanılarak hazırlanacak Pd temelli elektrotların pratik uygulamalarda kullanılamayacağı açıktır. Çalışmanın tamamında pahalı olduğundan bu metal mg düzeyinde çok az kullanılmıştır.

#### 4.1.5. 5 mg Mo ve Pd Çöktürülmüş \*C/Mo ve \*C/Pd Elektrotların Karakterizasyonu

C yüzeyine doğrudan 5mg Mo, Pd/g C çöktürülmüş \*C/Mo ve \*C/Pd elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Bu kadar düşük miktarda çöktürülmüş metal SEM cihazı ile tespit edilememiştir. Mo ve Pd'un yüzeye çöküp çökmediği ve yüzeydeki dağılımları EDX ile tespit edilmiştir. Şekil 4.6'da verilen EDX haritalama görüntülerinden görülebildiği gibi Mo ve Pd metalleri çok az miktarlarda ve yüzeye homojen olarak çöktürülmüştür.



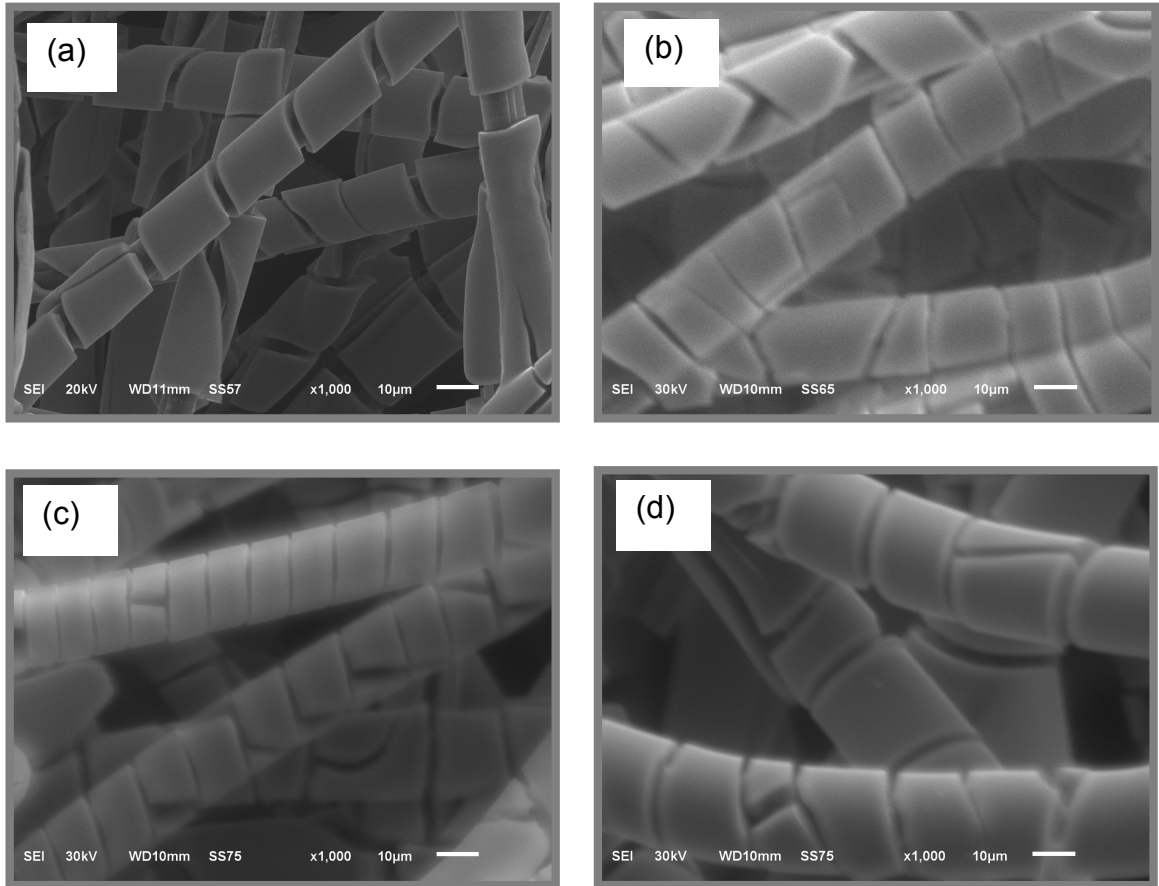
Şekil 4.5. 10 mA akım uygulanarak 5m g Mo/g C (b) ve 5mg Pd/g C kaplanmış(a) \*C/Mo ve \*C/Pd elektrotların SEM görüntüleri



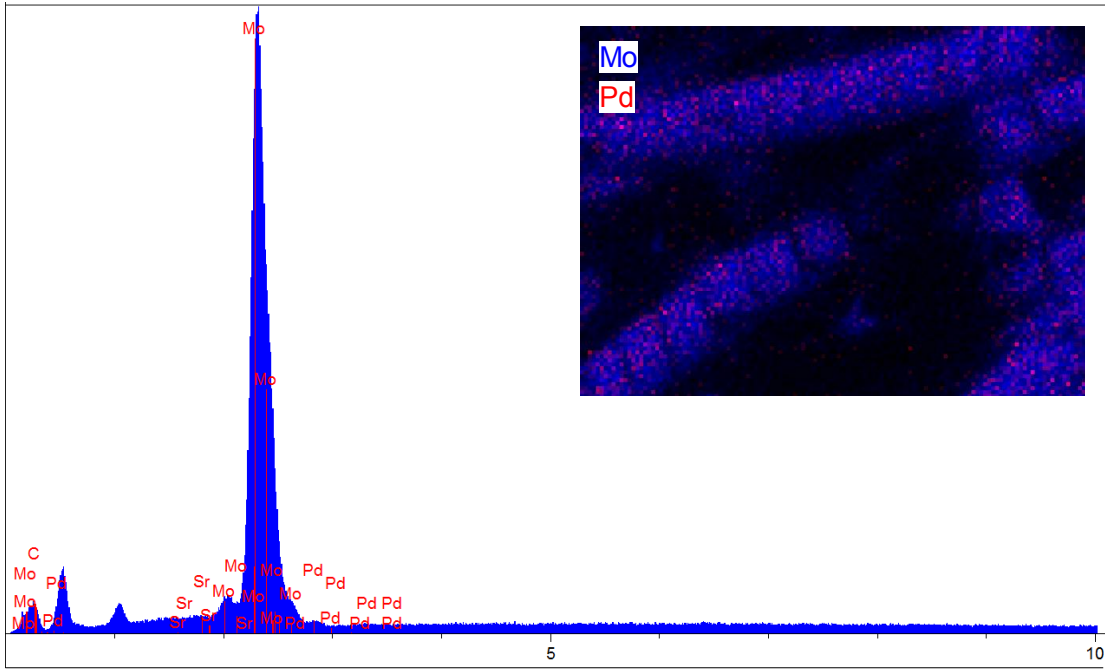
Şekil 4.6. 10 mA akım uygulanarak 5m g Mo/g C (b) ve 5mg Pd/g C kaplanmış \*C/Mo ve \*C/Pd elektrotların metal dağılımları (EDX haritalama görüntüsü)

#### 4.1.6. Farklı Oranlarda MoPd Kaplanmış C/Mo-MoPd Elektrotların Karakterizasyonu

Belirlenen en uygun koşullarda (pH 6,  $I = 50$  mA ve  $m_{Mo} = 1$  g Mo/g C) elektrokimyasal olarak hazırlanan 1 g Mo/g C yüzeyine çöktürme banyolarında Mo:Pd mol oranları teorik olarak 100:0, 25:75, 50:50, 25:100 ve 0:100 olacak şekilde çok az miktarda ve toplamı aynı (5 mg Mo+Pd/g C) Mo ve Pd bir arada çöktürülmüştür. Bu elektrotlar çözelti içerisindeki metallerin mol oranlarına göre sırası ile C/Mo-Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub>, C/Mo-Mo<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub>, C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>, C/Mo-Mo<sub>25</sub>Pd<sub>75</sub>, C/Mo-Mo<sub>0</sub>Pd<sub>100</sub> olarak isimlendirilmiştir (Optimum koşullar dışında 1g Mo/g C çöktürülmüş elektrotlar C/Mo olarak isimlendirilmiştir). Hazırlanan elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. C/Mo-Mo<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> (a), C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> (b) C/Mo-Mo<sub>25</sub>Pd<sub>75</sub> (c) ve C/Mo-Mo<sub>0</sub>Pd<sub>100</sub>(d) elektrotların SEM görüntüleri



Şekil 4.8. C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotun EDX spektrumu ve katalizör yüzeyinde Mo ve Pd metallerinin dağılımı (EDX haritalama)

SEM görüntüleri, bütün oranlarda MoPd ikili alaşım çöktürülmüş Mo-modifiye C elektrotların yüzeylerinin birbirine benzer olduğunu göstermektedir. Yüzeyler kataliz işlemleri için oldukça uygun olup geniş yüzey alanına sahiptir. Elektrokimyasal ölçümler C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotunun hem hidrojen gazı oluşumunu hem de metanol elektrooksidasyonu için en iyi katalizlediğini göstermiştir. Bu elektrotun EDX spektrumu ve yüzeydeki Mo ve Pd dağılımları (EDX haritalama) Şekil 4.8’de verilmiştir. SEM görüntülerinde ayırt edilemeyen çok az miktardaki Pd metali hem spektrumda hem de haritalamada net bir şekilde görülebilmektedir. Mo ve Pd metallerinin yüzeyde homojen dağılımları reaksiyonun bütün yüzeyde eşit şekilde gerçekleşmesi için son derece önemli avantajlar sağlamaktadır.

EDX ile Mo ve Pd metallerinin katalizör yüzeyindeki kimyasal bileşimleri belirlenmiş ve Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Katalizör yüzeylerinin EDX ile belirlenen kimyasal bileşimleri

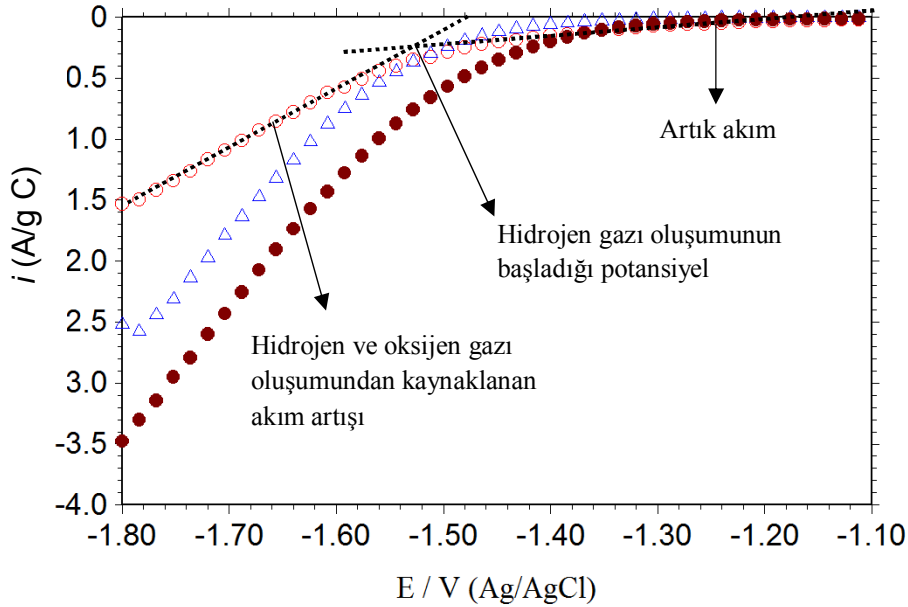
Elektrot	Mo (wt. %)	Pd (wt.%)
C/Mo-Mo <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub>	97,73	2,27
C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	97,11	2,89
C/Mo-Mo <sub>25</sub> Pd <sub>75</sub>	96,83	3,17
C/Mo-Mo <sub>0</sub> Pd <sub>100</sub>	95,63	4,37
*C/Mo-Mo <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	97,19	2,81

\* 86400 s elektrolizden sonra

#### 4.2. Elektrotların Hidrojen Gazı Oluşumuna Katalitik Etkileri

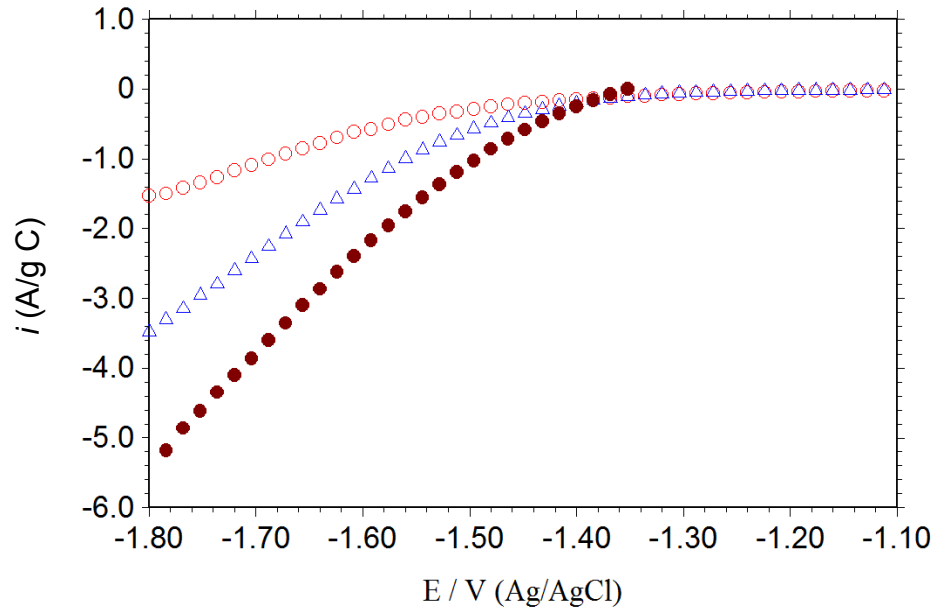
Çöktürme banyosunda 10 mA akım uygulanarak 5 mg Pd, Mo/g C çöktürülmüş \*C/Mo ve \*C/Pd elektrotların 1 M KOH çözeltisinde 25°C’de korozyon potansiyeli ile -1,80 V potansiyel aralığında 5 mV/s tarama hızı ile katodik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.9’da verilmiştir. Metallerin hidrojen gazı çıkışına katalitik etkilerini daha açık görebilmek için aynı koşullarda kaplanmamış C keçe elektrotun eğrileri de elde edilmiş ve aynı şekil üzerinde gösterilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde C elektrotta açık devre potansiyelinden itibaren katodik yöne (daha negatif potansiyeller) gidildiğinde yaklaşık -1,5 V’a kadar önemli bir akım artışı gözlenmemiştir. Bu aralıkta gözlenen akım, artık akım olarak bilinir. Artık akım, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmediği ancak potansiyel uygulandığında elektriksel alanda iyonların göçünden kaynaklandığı kabul edilmektedir. Anotta oksijen ve katotta hidrojen gazı oluşumunun başlaması ile yaklaşık -1,5 V potansiyelden itibaren ani bir akım artışı olmaktadır. Gözlenen akım elektrokimyasal reaksiyonlarda alınıp verilen elektronlardan kaynaklandığından akım artışı hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun başladığını göstermektedir. Elde edilen akım bu reaksiyonun hızı ile doğru orantılıdır. Çünkü hidrojen iyonlarının hidrojen gazına indirgenmesi için elektronların alınması gerekmekte ve alınıp verilen elektronlar akımı oluşturmaktadır. Yani akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen akım ne kadar yüksek ise hidrojen gazı oluşumu da o kadar hızlı olur. C yüzeyine elektrokimyasal olarak çok az miktarda Mo çöktürüldüğünde (5mg Mo/g C), hidrojen gazının oluşmaya başladığı potansiyel (ayırışma gerilimi) daha düşük (katodik) potansiyellerde başlamakta yani

hidrojen iyonlarının elektron olarak hidrojen gazına dönüşümü kolaylaşmaktadır. Bu sonuç, \*C/Mo elektrotun katot olarak kullanıldığı elektroliz sisteminde aşırı gerilimlerin önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Aşırı gerilimin azalması hidrojen üretimi dışında fazladan harcanan (ısı enerjisi olarak ortama akar) enerjinin de azaldığını göstermektedir.

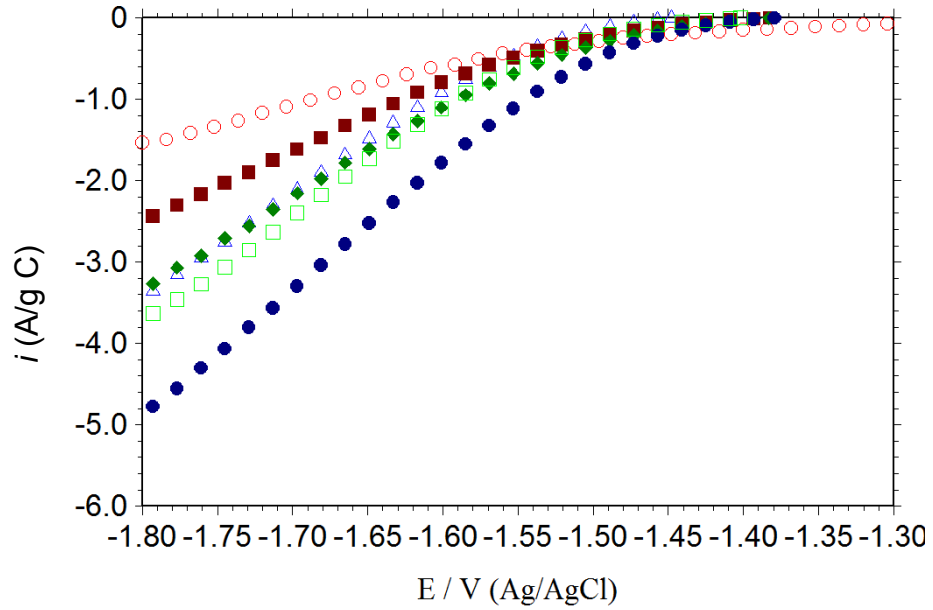


Şekil 4.9. Kaplanmamış C (○), 10 mA akım uygulanarak 5 mg Mo, Pd/g C metal çöktürülmüş \*C/Mo (Δ) ve \*C/Pd(●) elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri

C metalinin hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi diğer geçiş metalleri ile kıyaslandığında düşüktür. Buna karşın, Önceki Çalışmalar bölümünde örnekler de verildiği gibi çalışma kapsamında katalizör yapımında kullanılan Mo bu reaksiyon için oldukça iyi bir katalizördür. Çok az miktarda Mo çöktürüldüğünde C yüzeyinin tamamı metal ile kaplanamamakta ve C'nin büyük bir kısmı açıkta kalmaktadır. Dolayısı ile geniş yüzey alanının sadece metal çöktürülen küçük bir kısmı katalizör görevi görmektedir. Bu dezavantajı gidermek için daha önce Fe ve Cu temelli elektrotlarda uygulandığı gibi (Boylu 2014; Çağlayan 2013) öncelikle C yüzeyi 1 g Mo/g C olacak şekilde ince bir Mo filmi ile kaplanmıştır. Mo-modifiye edilen C yüzeyine daha sonra Pd tek başına ve Mo ile ikili alaşımları çöktürülmüştür. Doğrudan C yüzeyine ve pH 6'da 50 mA akım uygulanarak 1 g ince bir Mo filmi çöktürülmüş C/Mo yüzeyine Pd çöktürülmüş elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir.

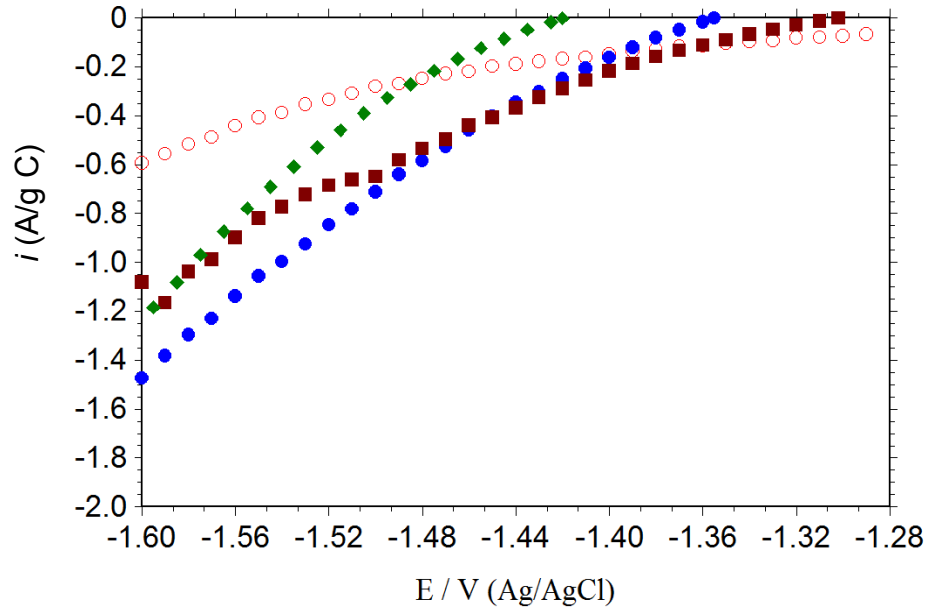


Şekil 4.10. Kaplanmamış C ( $\circ$ ), C yüzeyine 5 mg Pd/g C metal çöktürülmüş \*C/Pd ( $\Delta$ ) ve 1 g Mo/g C ince Mo filmi modifiye edilmiş C/Mo yüzeyine 5 mg Pd/gC çöktürülmüş C/Mo-Mo<sub>0</sub>Pd<sub>100</sub>( $\bullet$ ) elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri



Şekil 4.11. Kaplanmamış C ( $\circ$ ), pH 3 ( $\Delta$ ), pH 4 ( $\blacksquare$ ), pH 5 ( $\blacklozenge$ ), pH 6 ( $\bullet$ ) ve pH 7'de ( $\square$ ) 10 mA akım uygulanarak 1 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo katodik akım potansiyel eğrileri

Şekil 4.10'dan açık bir şekilde görülebileceği gibi doğrudan C yüzeyine çöktürmek yerine ince bir Mo filmi ile modifiye edilmiş C/Mo yüzeyine Pd çöktürüldüğünde çok daha yüksek bir etkinlik elde edilebilmektedir. Bu nedenle Pd ve ikili Pd metalleri doğrudan C yüzeyine değil Mo-modifiye edilmiş C/Mo substrat üzerine çöktürülmüştür.



Şekil 4.12. Kaplanmamış C (○), pH 6'da 10 mA (◆), 50 mA (●) ve 100 mA (■) akım uygulanarak 1 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri

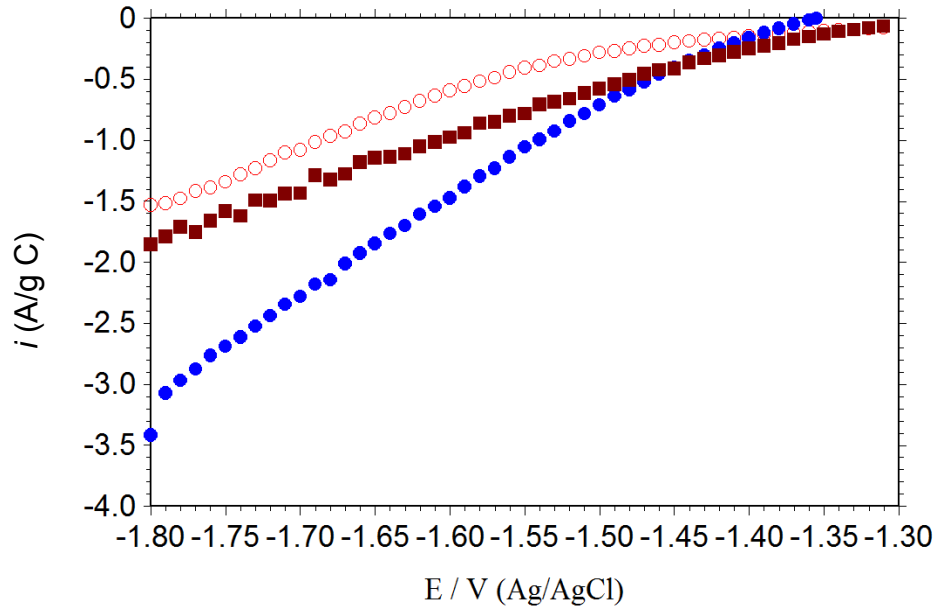
Pd ve MoPd çöktürmek için kullanılacak C/Mo substratın yüzey özellikleri ve katalitik etkileri kaplama koşullarına önemli ölçüde bağlı olduğundan öncelikle en uygun Mo kaplama için optimum koşullar belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle pH optimizasyonu yapılmıştır. Değişik pH'larda elektroliz sistemine 10 mA akım 1g Mo/C kaplanacak şekilde hazırlanan C/Mo elektrotların akım potansiyel eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Elde edilen verilerden belirli bir potansiyelde hidrojen çıkış reaksiyonu ile doğru orantılı olan akım değerleri kıyaslandığında en katalitik elektrot pH 6'da elde edilmektedir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda Mo kaplamalar pH 6'da hazırlanmıştır.

Belirlenen en iyi pH'da (pH 6) değişik kaplama akımları uygulanarak 1 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri Şekil 4.12'de verilmektedir. Elde edilen eğrilerden x ekseninde verilen belirli sabit bir potansiyelde y eksenindeki akım değerlerinin büyüklükleri kıyaslandığında en etkin elektrotun 50 mA akımda elde edildiği görülmektedir. Daha geniş kaplama akım değerleri test edilmiş ancak 100 mA'den daha yüksek akımlarda katotta Mo iyonlarının indirgenmesi ile birlikte aynı anda hidrojen gazı da oluştuğundan, oluşan aşırı hidrojen gazı Mo'in kaplamasını önlemekte veya Mo filmini yüzeyden atmaktadır. 10 mA'in altındaki



akımlarda ise istenilen kalınlıkta Mo filmleri oluşturulamamıştır. Dolayısı ile bundan sonraki çalışmalarda pH 6'da 50 mA akım uygulanarak Mo filmler elde edilmiştir.

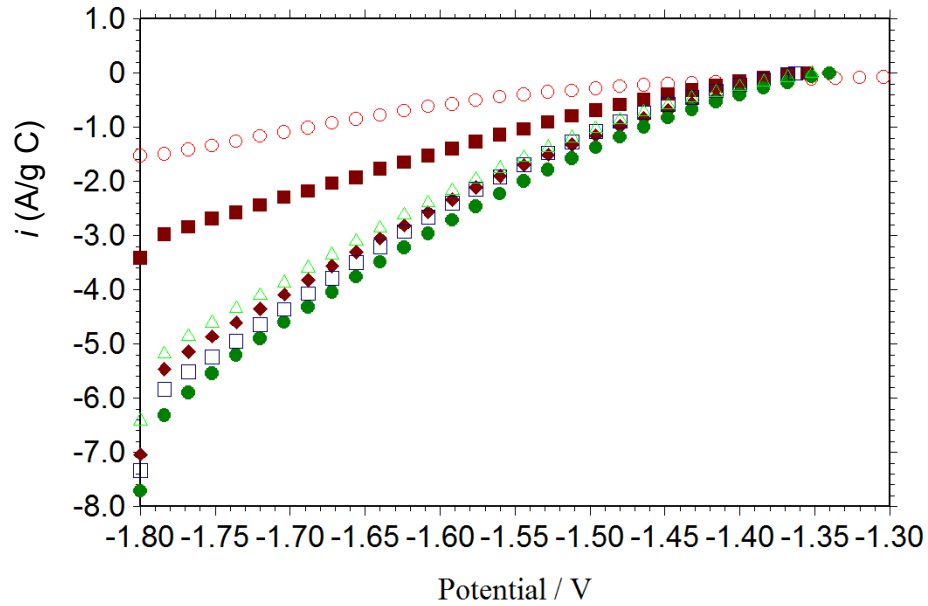
Katalizörün yüzey yapısı ve katalitik özelliklerini belirleyen bir diğer önemli özellik ise katalizör miktarlarıdır. Belirlenen en uygun pH ve akımda değişik miktarlarda Mo filmi C yüzeyine kaplanarak hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri incelenmiştir. Elde edilen veriler, çöktürülen Mo miktarı arttırıldıkça C/Mo elektrotun katalitik etkisinin arttığını göstermiştir. En yüksek katalitik etki 1 g Mo/g C çöktürülmüş elektrotta elde edilmiştir. Elektrotun maliyeti de düşünülerek Mo miktarı daha fazla arttırılmamıştır. Ayrıca, C yüzeyine çok fazla metal çöktürüldüğünde C içerisindeki boşluklar kapanacak, elektroliz sisteminde difüzyon aşırı gerilimi artacak ve ayrıca elektrotun gerçek yüzey alanı azalacaktır. 0,1 g Mo/g C ve 1 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.13'te verilmiştir. Çöktürülen Mo miktarının artması ile elektrotun katalitik etkisindeki önemli artış, katalizör miktarı, yüzey alanı ve ayrıca SEM görüntülerinden de görüleceği gibi çöktürülen Mo filminin kalitesinin artması ile açıklanabilir.



Şekil 4.13. Kaplanmamış C (○), pH 6'da 50 mA akım uygulanarak 0,1 g Mo/g C (■) ve 1 g Mo/g C (●) çöktürülmüş C/Mo elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri

Tablo 4.2. Farklı pH'larda, akımlarda ve miktarlarda Mo çöktürülmüş C/Mo elektrotların katodik akım-potansiyel eğrilerinden -1.60 V potansiyelde ( $i_{-1,60}$ ) okunan akım yoğunlukları

pH	Uygulanan akım (mA)	Çöktürülen Mo miktarı (g/g C)	$i_{-1,60}$ (mA/g C)
3	10	1	907
4	10	1	788
5	10	1	1094
6	10	1	1248
<b>*6</b>	<b>*50</b>	<b>*1</b>	<b>*1474</b>
6	50	0,1	978
6	100	1	1081
7	10	<b>1</b>	1103



Şekil 4.14. Kaplanmamış C (○), C/Mo-Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub> (■), C/Mo-Mo<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> (□), C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> (●), C/Mo-Mo<sub>25</sub>Pd<sub>75</sub> (◆), C/Mo-Mo<sub>0</sub>Pd<sub>100</sub> (Δ) elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri

Elektrotların elektrokatalitik etkileri değerlendirilirken, hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun gerçekleştiği potansiyellere denk gelecek şekilde ya aynı aşırı gerilimdeki akım yoğunlukları veya aynı akım yoğunluğundaki aşırı gerilimler kıyaslanır. Akım yoğunluğu ne kadar yüksek veya aynı akım yoğunluğundaki aşırı gerilim ne kadar düşük

ise elektrotun katalitik etkisi de o kadar yüksektir. Bu nedenle alkım-potansiyel eğrilerinden hidrojen gazının oluştuğu -1.60 V potansiyelde,  $i_{-1,60}$  okunan akım yoğunlukları kıyaslamak amacı ile Tablo 4.2’de verilmiştir

Tablo 4.3. Elektrotların katodik akım-potansiyel eğrilerinden -1.60 V potansiyelde ( $i_{-1,60}$ ) elde edilen akım yoğunlukları

Elektrot	$i_{-1,60}$ (mA/g C)
C	595
*C/Mo	812
*C/Pd	1351
C/Mo-Mo <sub>100</sub> Pd <sub>0</sub>	1474
C/Mo-Mo <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub>	2524
<b>C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub></b>	<b>2841</b>
C/Mo-Mo <sub>25</sub> Pd <sub>75</sub>	2449
C/Mo-Mo <sub>0</sub> Pd <sub>100</sub>	2882

\* C yüzeyine doğrudan 5 mg Mo veya Pd/g C çöktürülmüş elektrotlar

Şekil 4.10-4.13 ve Tablo 4.2’de özetlenen veriler kıyaslandığında, çok az miktarda Pd ve MoPd çöktürmek için en uygun substrat pH 6’da, 50 mA akım uygulanarak 1 g Mo/g C çöktürülmüş C/Mo elektrottur. Bu nedenle Pd ve ikili MoPd alaşımları bu koşullarda hazırlanan Mo-modifiye edilmiş C substrat üzerine çöktürülerek elektrokatalizörler hazırlanmıştır. Elde edilen bulgular SEM görüntüleri ile uyum içerisindedir. Genel olarak en yüksek etkinlik yüzey yapısı en gözenekli ve homojen elektrotlarda elde edilmiştir. C ile kıyaslandığında Mo-modifiye elektrotların yüksek katalitik etkileri Mo’in bilinen katalitik yapısı ve bölüm 4.1’de verilen yüzey yapılarının gözenekli olması ile açıklanmıştır.

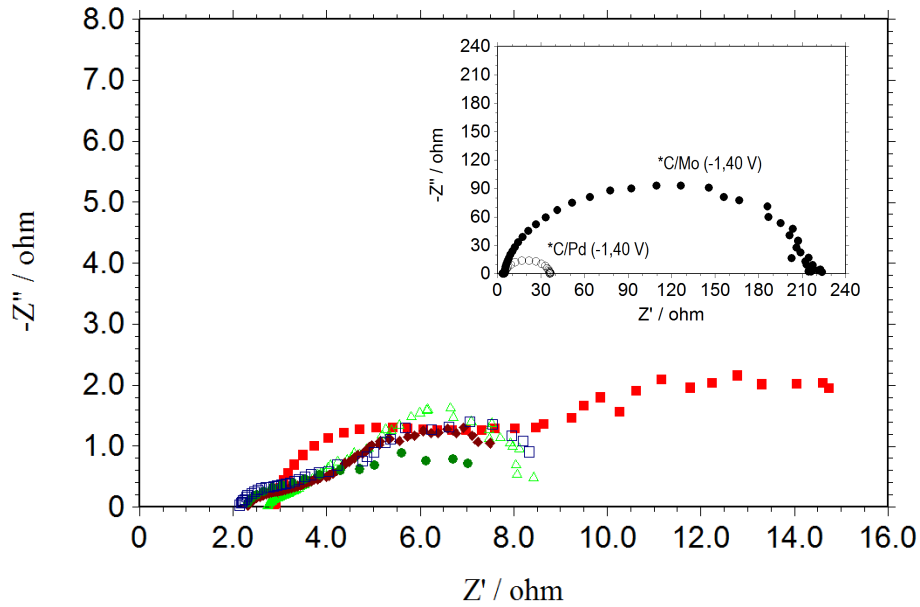
En uygun koşullarda hazırlanmış C/Mo yüzeyinde değişik oranlarda MoPd çöktürülmüş C/Mo-MoPd elektrotları katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.14’te, bu eğrilerden hidrojen gazının oluşumuna karşılık gelen sabir bir potansiyelde (-1,60 V) elde edilen akım yoğunlukları Tablo 4.3’te verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile doğrudan C yüzeyine

aynı miktarda Mo veya Pd çöktürülmüş \*C/Mo ve \*C/Pd elektrotların verileri de aynı Tabloda verilmiştir. C ve Mo-modifiye edilmiş C/Mo ile kıyaslandığında, 5 mg Pd çöktürülmüş C/Mo-Mo<sub>0</sub>Pd<sub>100</sub> elektrotta hidrojen gazı kinetiği oldukça artmıştır. Bununla birlikte bütün MoPd alaşım elektrotlarda katalitik etki daha da artmaktadır. En yüksek etkinlik 50:50 oranında (banyo bileşimi) Mo ve Pd çöktürülmüş C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotta oluşmaktadır. Pd içeren elektrotlardaki katalitik artış, Pd'un yüksek hidrojen adsorplama yeteneğine ve katalitik etkisine bağlanmıştır (Chorbadzhiyska vd 2014; Pierozynski vd 2015). Saf Pd tek başına katot olarak kullanıldığında H atomlarını çok güçlü tuttuğundan hidrojen çıkış reaksiyonunun ikinci basamağı olan desorpsiyon reaksiyonunun hızını düşürmektedir. Bu nedenle tek başına arzu edilen kinetiği verememektedir. Ancak, Mo üzerine veya Mo ile birlikte çöktürüldüğünde özellikle Mo/Mo oksitler desorpsiyon reaksiyonunu kolaylaştırmaktadır. Pd ve Mo arasında oluşabilecek muhtemel sinerjistik etki, yüksek etkinliğin bir diğer nedenidir (Tang vd 2015). Şekil 4.7'de verilen SEM görüntülerinde görülebileceği gibi bu elektrotlar oluşan çatlaklar ve dolayısı ile daha geniş yüzey alanı birim kütle başına daha fazla hidrojen gazı oluşumuna katkı sağlamaktadır. Şekil 4.8'de verildiği gibi Pd metalinin bütün yüzeye homojen dağılması, reaksiyonun C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotunun bütün yüzeyinde hemen hemen eşit bir şekilde gerçekleşmektedir.

EIS yönteminde elektrotlara küçük genlikli A.C. akım uygulanarak yüzey yapısı önemli ölçüde değiştirilmeden metalin çalışılan koşullardaki direnci ve yüzey yapısı ile ilgili çok daha doğru bilgiler edinilebilmektedir. Bu yöntem ile metal/çözelti ara yüzeyinin polarizasyon direnci, kaplama veya film direnci, yük transfer direnci ve difüzyonuna karşı gösterilen dirençler hakkında önemli bilgiler elde edilebilmektedir. (Erbil 1987; Erbil ve Dehri 2000). Bu yöntem ile elde edilen veriler ile katalizörün gözenekliliği vb hakkında da bilgi verir (Hitz 2001).

Şekil 4.15'te farklı oranlarda MoPd çöktürülmüş C/Mo-MoPd elektrotların 100 mV katodik aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri gösterilmiştir. Kıyaslamak amacı ile doğrudan C yüzeyine 5 mg Mo veya Pd/g C çöktürülmüş \*C/Mo ve \*C/Pd elektrotların 100 mV aşırı gerilime yakın bir potansiyel olan -1,40 V potansiyeldeki eğrileri aynı koşullarda elde edilmiş ve aynı grafik üzerinde gösterilmiştir (\*C/Mo ve \*C/Pd elektrotlarda katodik bölgede hidrojen gazından önce geniş bir potansiyel aralığında oksijen gazı da gözlemlendiğinden aşırı gerilim yerine hidrojen gazının oluştuğu

potansiyelerde EIS ölçümleri yapılmıştır). Bu teknikte genel olarak elde edilen Nyquist eğrilerinin çapı yani x eksenini kestiği noktalar arasındaki fark, elektrot yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun direncini verir. Direnç ne kadar düşük ise katalizör yüzeyinde hidrojen iyonları o kadar kolay elektron alarak gaza dönüşmekte yani reaksiyon çok daha kolay gerçekleşmektedir. Elde edilen EIS sonuçları Şekil 4.14 ve Tablo 4.3 ile kıyaslandığında akım-potansiyel ölçümleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.15. C/Mo-Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub> (■), C/Mo-Mo<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> (□), C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> (●), C/Mo-Mo<sub>25</sub>Pd<sub>75</sub> (◆), C/Mo-Mo<sub>0</sub>Pd<sub>100</sub> (Δ) elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri (Küçük eğri, doğrudan C yüzeyine 5 mg Mo veya Pd/g C çöktürülmüş \*C/Mo ve \*C/Pd elektrotların -1,40 V potansiyeldeki eğrilerini göstermektedir)

Bütün Nyquist eğrileri biri yüksek frekans bölgesinde diğeri düşük frekans bölgesinde olmak üzere iki yarım daireden oluşmaktadır. Eğriler yaklaşık olarak (x ekseninde) 2 Ω dolayından başlamakta olup bu direnç çözelti direncine karşılık gelmektedir. SEM görüntülerinde de gösterildiği gibi C oldukça geniş boşluklardan oluşmaktadır. Dolayısı ile çözeltinin elektrotun iç kısımlarına doğru difüzyonu biraz zor olduğundan çözelti direnci de biraz yüksek çıkmaktadır. Çözelti direncine karşılık gelen yaklaşık 2 Ω'dan itibaren (x eksenini) gözlenen birinci yarım daire (yüksek frekans bölgesi) genellikle elektrot gözenekliliği ve yüzey pürüzlüğü ile açıklanmakta olup bu yapıdaki elektrotlarda gözlenmektedir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen ikinci yarım daire (x ekseninde, daha yüksek direnç bölgesindeki eğri) hidrojen gazı oluşum kinetiğine karşılık (yük transfer direnci) gelmektedir. Eğrilerden de görüldüğü gibi C yüzeyinin ince bir Mo filmi

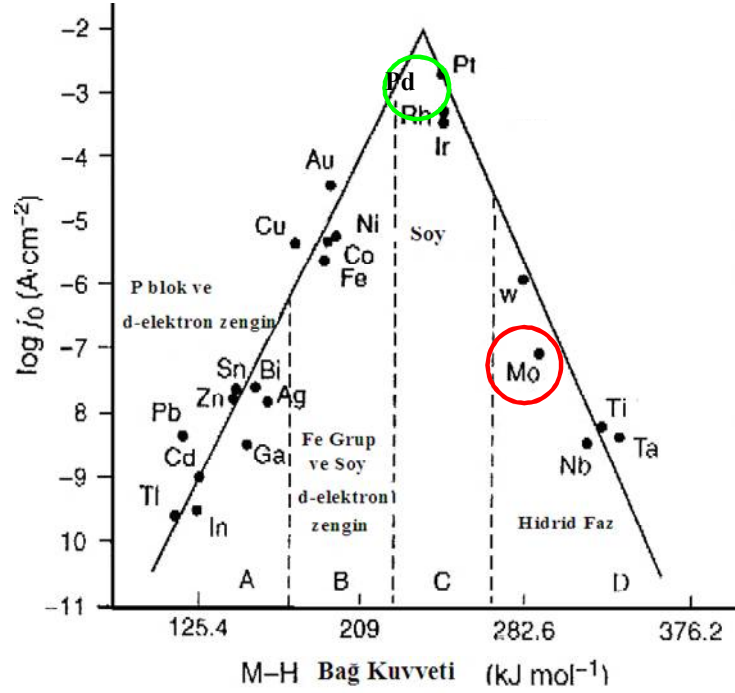
ile modifiye edildikten sonra Pd çöktürülmesi durumunda daha yüksek katalitik etkiye sahip elektrotlar elde edilmektedir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinde de gözleendiği gibi, MoPd ikili alaşımlarda daha düşük dirençler oluşmaktadır. En düşük direnç C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotta elde edilmiştir. Bu sonuç, elektroliz ile hidrojen gazı elde edilmesinde bu elektrotun kullanılması durum daha düşük direnç oluşacaktır. Bu durumda, aynı miktar hidrojen gazı daha az elektrik harcanarak elde edilecektir.

Alkali ortamda hidrojen gazı oluşum reaksiyonu aşağıda verilen 3 basamakta oluştuğu kabul edilmektedir.



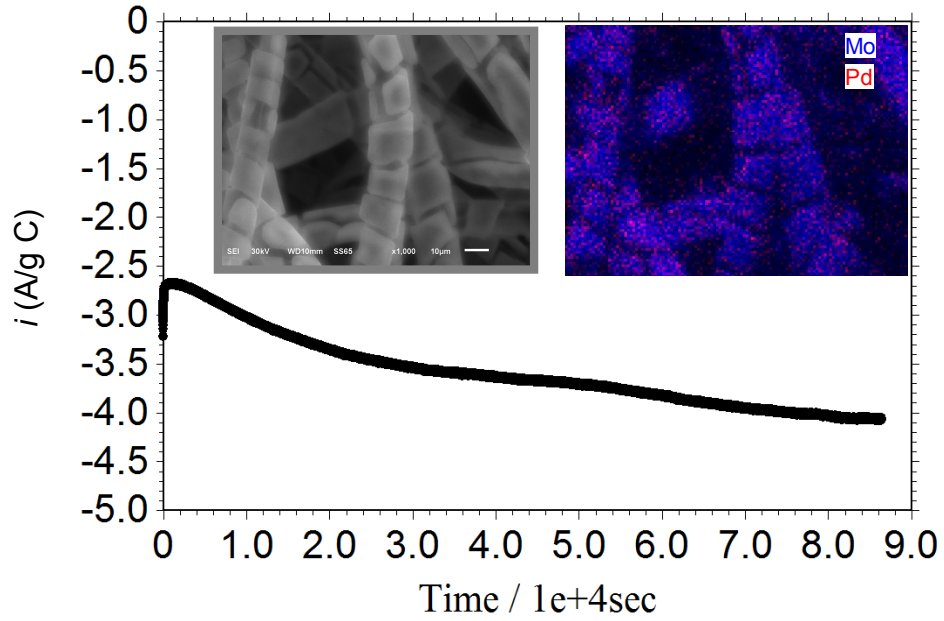
(4.1)-(4.2) reaksiyonlarına göre *M*-H (*M*: metal) oluşumu ile hidrojen indirgenmesi başlamaktadır. Eşitlik (4.1) uyarınca hidrojen gazı oluşum hızlı hidrojen adsorpsiyon serbest enerjisi ile doğru orantılı olmalıdır. Bununla birlikte, bu reaksiyonun hızlı olması bir sonraki basamakta gerçekleşecek hidrojen desorpsiyonunu zorlaştırır. Dolayısı ile bir elektrokatalizör yüzeyinde hidrojen oluşum reaksiyonunun hızlı olması için elektrotun hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon reaksiyonlarının hızını dengelemelidir (Navvaro-Flores 2005; Elumalai 2002; Rosalbino 2005). Bazı metallerde gerçekleşen  $2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2$  yük değişimi akım yoğunlukları *M*-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.16'te verilmektedir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafikten de, görüldüğü gibi *M*-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu ( $i_0$ ) önce artmakta sonra azalmaktadır (Solmaz 2009).

Mo'nin ve Pd metalinin yük değişim akım yoğunluğu yüksek ve *M*-H bağ enerjileri orta büyüklüktedir. Elde edilen deneysel bulgular, Mo ve Pd bir arada çöktürüldüğünde hazırlanan elektrotların hidrojen gazı üretimine katalitik etkisi, bu iki metal tek başına çöktürüldüğünde elde edilen elektrotların katalitik etkisinden çok daha yüksek olduğunu göstermektedir. Dolayısı ile MoPd çöktürülmüş elektrotun yüksek etkinliği elektrotların yüzey alanının artması ve Mo ile Pd arasındaki sinerjistik etki ile açıklanabilir (Solmaz vd 2012; Solmaz, 2013).



Şekil 4.16. Volkan eğrisi

Pratik uygulamalar için elektrotun katalitik etkisinin zamanla azalmaması gerekmektedir. Hidrojen gazı üretimi için en etkin olduğu belirlenen C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotunun katalitik etkisinin zamanla değişimi elektroliz sistemine -200 mV arı gerilim altında 86400 s boyunca test edilmiştir. Elektrotun etkinliğindeki değişim başlangıç ve 86400 s saat sonunda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin kıyaslanması ile Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Elektrotun katalitik etkisi, elektrolizin başlangıcında ilk 60 sn azalmış ve sonrasında tekrar artmıştır. Başlangıçtaki akım düşüşü yüzeydeki oksitlerin indirgenmesi veya başlangıçta oluşan gaz taneciklerinin yüzeyi kapatması ile açıklanabilir. Zamanla çıkan gazın elektrot yüzeyindeki olası kirlilikleri veya korozyon ürünlerini sökerek temizlemesi ile hidrojen gazı oluşum hızı artmaktadır. 86400 s sonunda elektrotun katalitik etkisi hemen hemen sabit kalmaktadır. 86400 s sonra alınan SEM görüntüsü, elektrolize başlamadan önceki SEM görüntüsü (Şekil 4.7b) ile kıyaslandığında yüzeydeki filmin oldukça dayanıklı olduğu ve zamanla yüzeyde herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Dolayısı ile elektrokatalitik etki yanında elektrotun fiziksel kararlılığının da son derece yüksek olduğu söylenebilir. Tablo 4.1'de de verildiği gibi 86400 s elektrolizden sonra Pd'nin yalnızca %2,8'i azalmıştır. Dolayısı ile alaşımın ve Pd metalinin elektroliz süresinde önemli ölçüde çözünmediği ve yüzeyden ayrılmadığı açık bir şekilde görülmektedir.



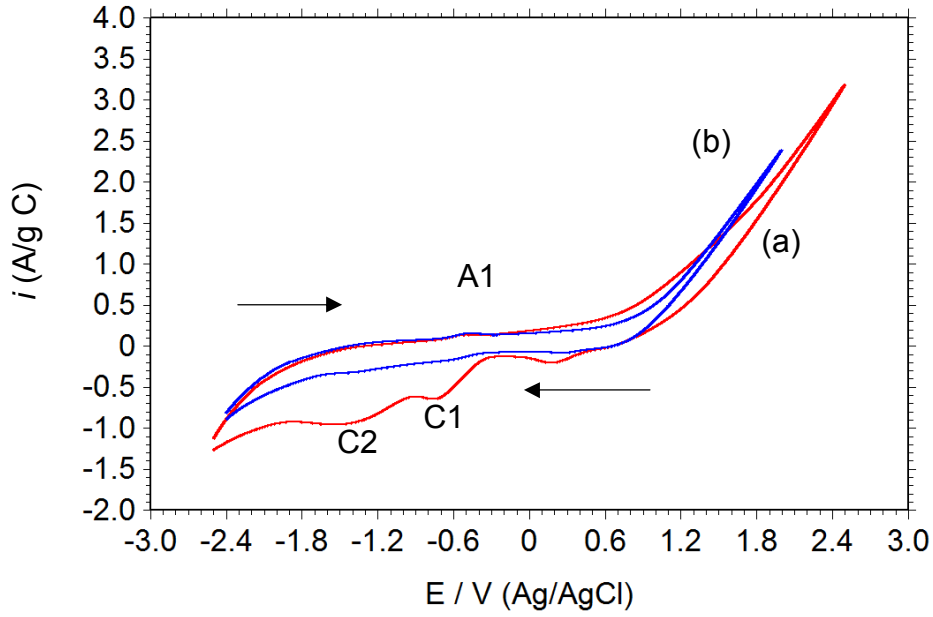
Şekil 4.17. C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotun -200 mV aşırı gerilim altında akım yoğunluğunun zamanla değişimi, 86400 s elektrolizden sonra alınmış SEM ve EDX haritalama görüntüleri

### 4.3. Elektrotların Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkileri

Literatür çalışmaları, karbonun metanol elektrooksidasyonu için etkin bir metal olmadığını göstermiştir. Grafit yüzeyinin Ni, Cu veya Cd gibi geçiş metaller ile kaplanması ile metanol etkinliğinin artırılabilirdiği belirlenmiştir (Döner 2012; Işık 2015) Literatür verileri Mo'nin bu amaç için oldukça verimli olduğunu göstermiştir (Ma vd 2010; Kuznetsov vd 2012; Lim vd 2012; Yan vd 2013; Hassan vd 2014; Haoa vd 2016). Bu nedenle hafif, ucuz ve geniş yüzey alanına sahip C yüzeyi bir önceki bölümde detaylı bir şekilde verilen koşullarda ince bir Mo filmi ile kaplanmış (1g Mo/g C) ve daha sonra bu yüzeye Mo ve Pd'nin değişik oranlarında alaşımları çok az miktarlarda çöktürülerek DMYP'de kullanılabilir anot malzemeleri hazırlanmıştır.

Kaplanmamış C elektrotun metanol içeren ve içermeyen 0,1 M KOH çözeltisinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (CV) Şekil 4.18'de verilmiştir.





Şekil 4.18. C elektrotta 0,1 M KOH (a) ve 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH (b) çözeltilerinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Elde edilen voltamogram incelendiğinde; metanol içermeyen ortamda ileri yönde tarama sırasında yaklaşık -0,60 V dolayında (A1) bir adet zayıf anodik pik, geri yönde taramada ise yaklaşık -0,70 V (C1) ve -1, 50 V' ta (C2) olmak üzere 2 adet katodik pik oluşmaktadır. Anodik yönde yaklaşık 0,6 V potansiyelden itibaren gözlenen hızlı akım artışı ise elektrot yüzeyinde oksijen gazı çıkışına karşılık gelmektedir (Pourbaix 1966; Işık 2015). Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

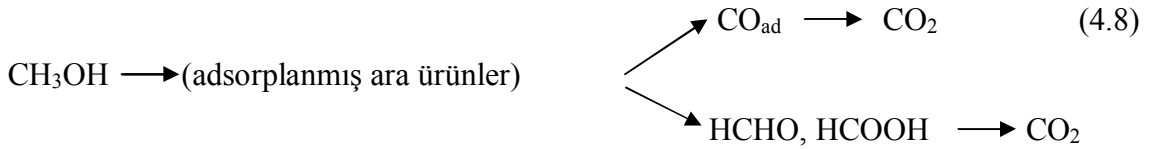


Alkollü ortamda elde edilen eğri incelendiğinde, anodik yönlü tarama sırasında metanol oksidasyonu pikinin aynı potansiyelerde oksijen gazı çıkışının da gerçekleşmesi nedeni ile çakışmaktadır. Bu nedenle metanol oksidasyon piki net olarak tam olarak ayrılmamıştır. Ancak, alkolsüz ortam ile kıyaslandığında, yaklaşık aynı potansiyelden itibaren anodik potansiyelerde akımın artması ve +1,40 V'tan sonra daha yüksek akımların oluşması (oksijen ve metanole karşılık gelen toplam akım) metanolün yükseltgendiğini göstermektedir (Yong-Ping ve ark. 2007; Döner 2012; Işık 2015).

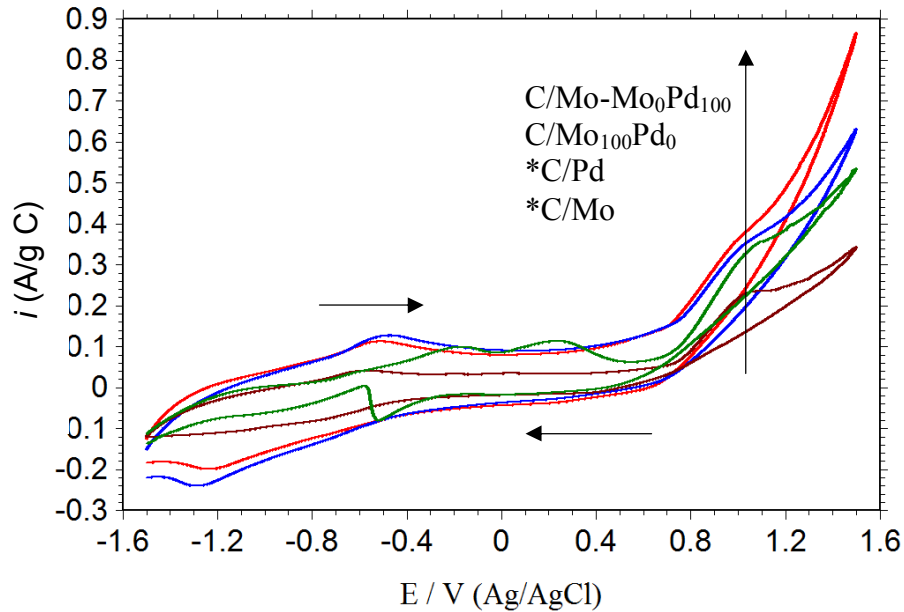
Anotta metanol oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Solmaz 2009);



Bu tepkimenin birkaç basamak üzerinden gerçekleştiği belirtilmiştir (Breither vd 1969).



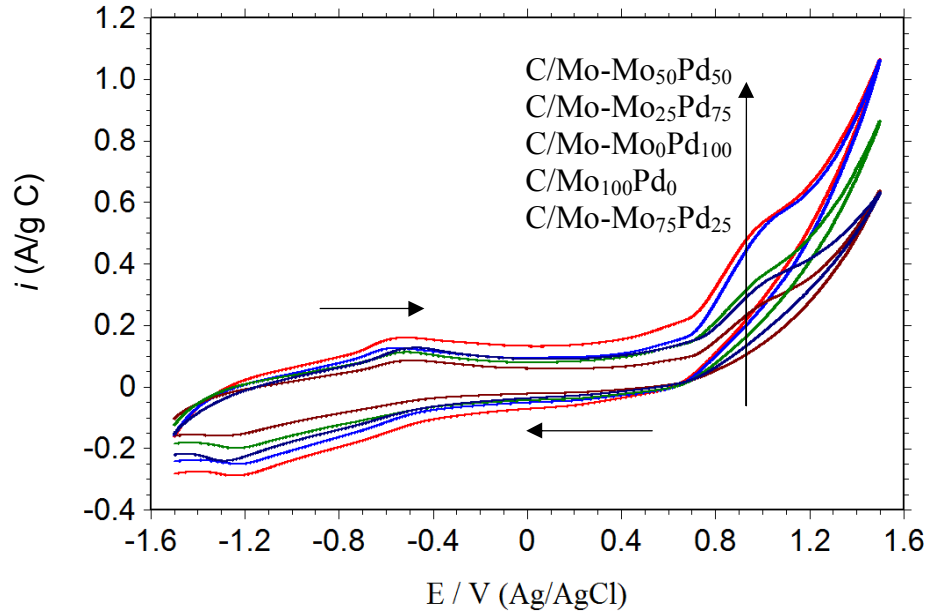
Bununla birlikte literatür verileri metanol elektrooksidasyonunun çoğu zaman çok daha kompleks bir şekilde ilerlediğini göstermiştir.



Şekil 4.19. \*C/Pd, \*C/Mo, C/Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub> ve C/Mo-Mo<sub>0</sub>Pd<sub>100</sub> elektrotlarda 0,1 M KOH + 1 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

Hidrojen çıkış reaksiyonunda yapıldığı gibi, Pd ve MoPd ikili alaşımlarının doğrudan C mi yoksa ince bir Mo filmi ile (1g Mo/g C) modifiye edilmiş C/Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub> (C/Mo) yüzeyine mi çöktürülmesinin daha avantajlı olduğunu görmek için öncelikle doğrudan C yüzeyine çok az miktarda (5mg/g C) Pd ve Mo çöktürülmüş ve metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde CV ölçümleri yapılmıştır. Aynı miktarda Pd Mo-modifiye edilmiş keçe elektrot üzerine de çöktürülerek ölçümler yapılmıştır. Kıyaslama amacı ile Pd çöktürülmemiş modifiye C/Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub> (C/Mo) elektrotta da ölçümler yapılmıştır. Elde edilen eğriler Şekil 4.18'de verilmektedir. Şekil 4.19'den de görülebileceği gibi \*C/Mo

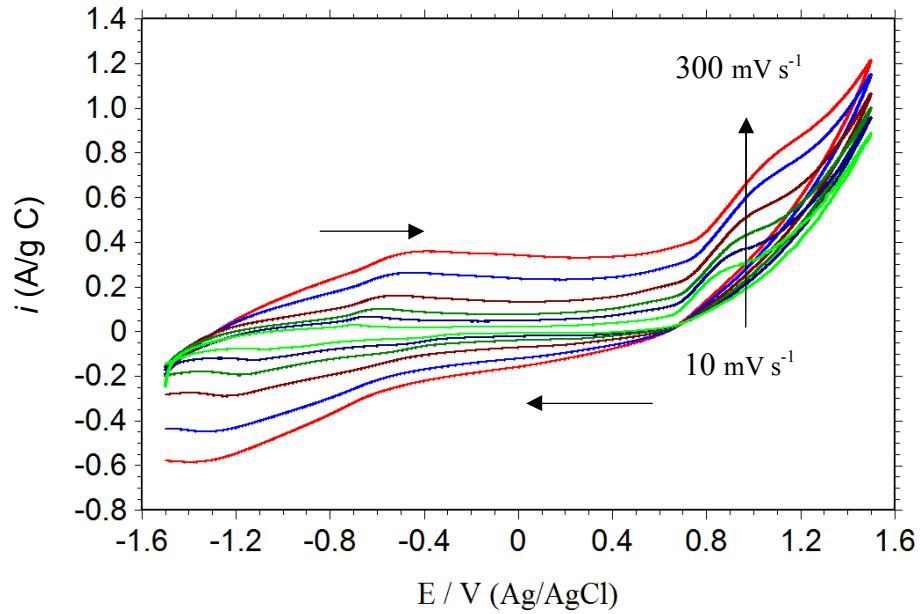
elektrot ile kıyaslandığında \*C/Pd elektrotta metanol elektrooksidasyonu daha kolay (düşük potansiyelerde) başlamaktadır. \*C/Mo elektrotta metanol elektrooksidasyonu başlama potansiyeli +0,75 V iken bu değer Pd çöktürülmüş elektrotta (\*C/Pd) +0,70 V'a düşmüştür. Metanol oksidasyon piklerindeki akım yoğunlukları kıyaslandığında (yaklaşık 1,0 V'ta) \*C/Pd elektrotta metanolün daha iyi yükseltgendiği (daha yüksek pik akımı) görülmektedir. C yüzeyine çöktürülen Mo miktarı 5 mg/g C'den (\*C/Mo) 1 g/g C'ye (C/Mo) yükseltildiğinde hem metanol yükseltgenmesi daha düşük potansiyellere kaymakta hem de pik akım yoğunluğu artmaktadır. Katalitik etkideki bu artış, C yüzeyinde artan kataliz miktarı ve SEM görüntülerinden de gösterildiği gibi artan yüzey alanı ile açıklanabilir. C/Mo yüzeyine aynı miktarda Pd çöktürüldüğünde hem C/Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub> (C/Mo) hem de doğrudan Pd çöktürülmüş \*C/Pd elektrotlardan daha iyi bir katalitik etki gözlenmiştir. Elde edilen bulgularda, metanol elektrooksidasyonunu iyi katalizlediği bilinen ancak oldukça pahalı olan Pt, Pd, Ru gibi pahalı platin grubu metallerinin doğrudan substrat üzerine çöktürülmek yerine, bu reaksiyon için iyi bir katalitik etkiye sahip ve daha ucuz Mo gibi bir metal ile modifiye edilmiş yüzeylere çöktürülmesi önerilmektedir.



Şekil 4.20. C/Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub>, C/Mo-Mo<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub>, C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>, C/Mo-Mo<sub>25</sub>Pd<sub>75</sub>, C/Mo-Mo<sub>0</sub>Pd<sub>100</sub> elektrotlarda 0,1 M KOH + 1 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisinde 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

Değişik oranlarda MoPd çöktürülmüş C/Mo elektrotların 0,1 M KOH + 1 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.20'da verilmiştir. Elde edilen

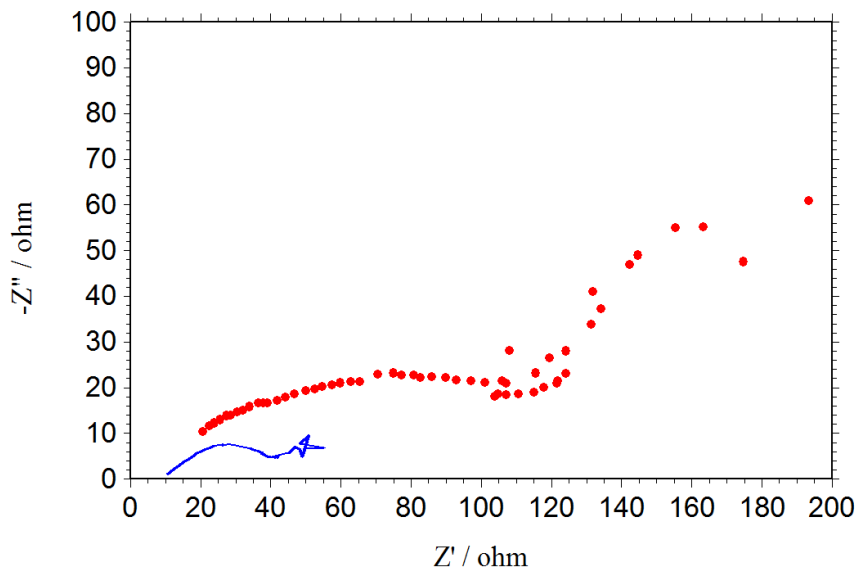
veriler Mo ve Pd'nin bir arada çöktürülmesinin metanol elektrooksidasyonunu önemli ölçüde arttırdığını göstermektedir. Katalitik etkideki değişim metal oranlarına önemli ölçüde bağlıdır. En yüksek katalitik etki 50:50 mol oranlarında molibden ve paladyum içeren MoPd çöktürme banyosunda hazırlanan C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotta gözlenmiştir. İkili alaşımlarda gözlenen yüksek katalitik etki iki metal arasında oluşan sinerjistik etki ile açıklanmıştır. Bu elektrotların geniş yüzey alanı (SEM görüntülerine bakınız) katalitik etkideki artışın önemli bir diğer sebebidir.



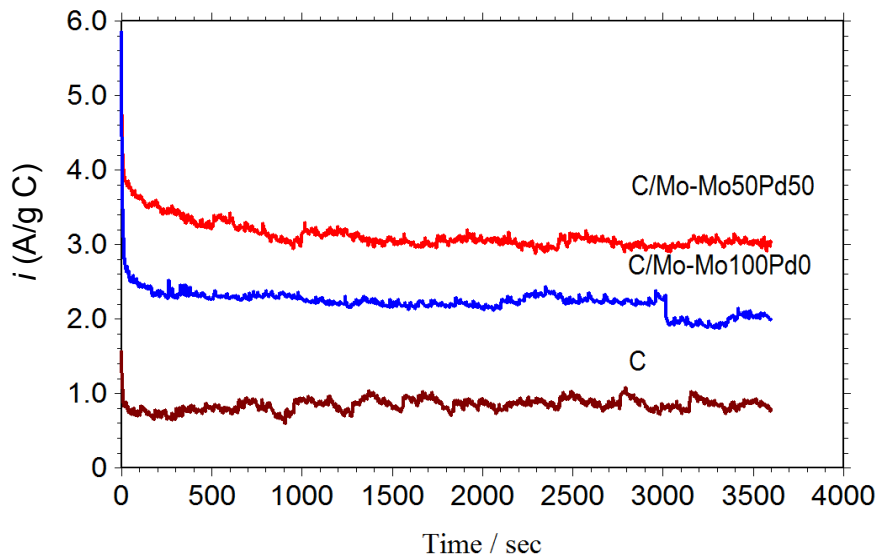
Şekil 4.21. C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotta 0,1 M KOH + 1 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisinde 10, 25, 50, 100, 200 ve 300 mV s<sup>-1</sup> tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotta 0,1 M KOH + 1 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisinde 10, 25, 50, 100, 200 ve 300 mV s<sup>-1</sup> tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.21'de verilmiştir. Elde edilen voltammogramlar incelendiğinde tarama hızının artması ile metanol oksidasyonuna karşılık gelen pik akım yoğunluklarının doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Tarama hızının artması ile pik potansiyelleri de kaymaktadır. Bunun nedeni tarama hızıyla elektron transferi hızlanarak IR düşüşü daha fazla meydana geldiği içindir (Abdel Rahim ve ark, 2004). Yüksek tarama hızlarında elektron transferi daha kolay gerçekleştiğinden metanol oksidasyon hızı da artmaktadır Tarama hızının artmasıyla akım değerlerinin artması olayın difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (Telli 2011).

50:50 oranında MoPd çöktürülmüş C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotun CV eğrilerinden belirlenen metanol oksidasyon pikinde (+1,0 V) elde edilen Nyquist eğrisi Şekil 4.22'd verilmiştir. Kıyaslamak amacıyla MoPd modifiye edilmemiş elektrotun da aynı koşullarda eğrisi elde edilmiş ve aynı grafikte verilmiştir. Nyquist eğrileri CV ölçümleri ile paralellik göstermektedir. C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotun çok düşük bir direncin gözlenmesi bu elektrotta metanol oksidasyonunun daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Her iki eğride düşük frekans bölgesinde doğrusal bir lupun gözlenmesi, bu elektrotlarda metanol oksidasyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22. C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> ve C/Mo-Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub> elektrotların +1,0 V'ta elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.23. C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>, C/Mo-Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub> ve C elektrotların 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde metanol oksidasyonunun gerçekleştiği potansiyelde (+1,00 V) akım değerinin zamanla değişimi

Metanol elektrooksidasyonunda anot olarak kullanılan ve yüksek katalitik etkiye sahip elektrotlar da dahil elektrotların çoğu ara ürün olarak oluşan CO'ı tersinmez bir şekilde adsorplamakta ve zamanla zehirlenmektedir. Bu nedenle DMYP'de en önemli hususlardan bir tanesi anot olarak kullanılacak elektrotun zamanla etkinliğini koruyabilmesidir. Pratik uygulamalar için elektrotun katalitik etkisinin zamanla azalmaması gerekmektedir. Metanol oksidasyonu için en etkin olduğu belirlenen C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotun elektrotunun katalitik etkisinin zamanla değişimi sistemine +1,00 V (Ag/Ag/Cl) potansiyelde 3600 s boyunca test edilmiş ve elde edilen eğri Şekil 4.23'de verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile C/Mo-Mo<sub>100</sub>Pd<sub>0</sub> ve C elektrotların aynı koşullardaki eğrileri aynı grafikte verilmiştir. Elde edilen eğri incelendiğinde akım değerinin elektolizin başlangıcında çok az miktarda düştüğü ve zamanla hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar bu elektrotun doğrudan metanollü yakıt pilinde anot olarak kullanılması durumunda oldukça kararlı olacağını ve katalitik etkisinin zamanla hemen hemen değişmeyeceğini göstermektedir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, gelecekte hayatımızın önemli birer parçası olabilecek iki önemli reaksiyon; hidrojen gazı çıkışı ve metanol elektrooksidasyonu reaksiyonlarındaki düşük reaksiyon kinetiği, maliyet ve yüksek aşırı gerilim gibi bazı dezavantajların giderilmesi amacı ile hem anot hem de katot olarak kullanılabilen yüksek etkinliğe sahip, kararlı ve ucuz yeni elektrot geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla geniş yüzey alanına sahip C'nin yüzeyi öncelikle farklı pH'larda, akımlarda ve miktarlarda Mo çöktürülerek uygun C/Mo elektrot hazırlanmıştır. En iyi koşullarda hazırlanan C/Mo yüzeyine Pd ve değişik oranlarda MoPd ikili alaşımlar çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotlar katot olarak kullanılmış ve hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri, anot olarak kullanılmış ve metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri incelenmiştir.

Hidrojen gazı oluşumu ölçümlerinden elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- C yüzeyine çok az miktarlarda Pd veya Mo çöktürüldüğünde elektrotun hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkisi artmaktadır. Aynı miktarda Mo ve Pd çöktürülmüş elektrotlarda \*C/Pd daha iyi katalitik etkiye sahiptir.
- Mo kaplamaların hidrojen aktivitesi pH ile önemli ölçüde artmaktadır. pH 3, 4, 5, 6 ve 7'de hazırlanan Mo kaplamalarda yapılan ölçümlerde bu amaç için en uygun Mo kaplamanın pH 6'da oluşturulduğu belirlenmiştir. pH 3'ün altında ve 7'nin üzerinde istenilen kalitede Mo çöktürülemediği görülmüştür.
- Sabit pH'da 10, 50 ve 100 mA akımda hazırlanan C/Mo kaplamalarda hidrojen aktivitesi en uygun C/Mo'nun 50 mA akımda hazırlandığı belirlenmiştir. 10 mA'in altında arzu edilen kalınlıkta Mo kaplanamamıştır. 100 mA'in üzerindeki akımlarda

kaplama esnasında Mo iyonlarının indirgenmesi sırasında aşırı hidrojen gazı da oluştuğundan kaplamalar istenilen kalınlıkta elde edilememiş/yüzeyden atmıştır.

- Aynı pH ve kaplama akımında, çöktürülen Mo miktarı arttıkça elektrotun hidrojen aktivitesi artmıştır. Elektrotun maliyeti de göz önünde bulundurularak çöktürülen Mo üst miktarı 1g/g C ile sınırlandırılmıştır.
- Aynı miktar Pd doğrudan C yüzeyine ve belirlenen en uygun koşullarda Mo ile modifiye edilmiş C/Mo yüzeyine çöktürülerek elektrokimyasal aktiviteleri incelendiğinde, Mo-modifiye edilmiş yüzeye Pd'nin çöktürülmesinin elektrotun aktivitesini daha fazla arttırdığı belirlenmiştir. Bu nedenle hidrojen çıkışı için oldukça aktif olan ancak çok pahalı Pd metalinin doğrudan substratlar üzerine çöktürmek yerine daha ucuz ve aktif Mo gibi geçiş metalleri ile modifiye edildikten sonra elde edilen geniş yüzey alanı üzerine çöktürülmesinin daha uygun olacağı önerilmiştir. Bu şekilde hazırlanan elektrotlarda aynı miktar hidrojen daha az elektrik harcanarak elde edilmekte veya aynı elektrik kullanılarak daha fazla hidrojen üretilmektedir.
- Pd metali değişik oranlarda Mo ile alaşım şeklinde çöktürüldüğünde çok daha aktif elektrotlar elde edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan MoPd alaşım çöktürülmüş Mo-modifiye elektrotların katalitik etkileri alaşımın metal oranına önemli ölçüde bağlıdır. En yüksek etkinlik C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotta elde edilmiştir.
- En uygun koşullarda hazırlanmış ve en etkin C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotu elektroliz sisteminde zamanla hem elektrokimyasal katalitik etkisinin hem de fiziksel dayanıklılığını korumaktadır. Dolayısı ile uzun süreli elektrolizlerde pratik uygulamalar için bu elektrot önerilebilir.

Metanol elektrooksidasyonu ölçümlerinden elde edilen sonuçlar ve öneriler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- C yüzeyine çok az miktarlarda Pd veya Mo çöktürüldüğünde metanol elektrooksidasyonu hem daha düşük potansiyellerde başlamış hem de daha yüksek



oksidasyon akım yoğunlukları elde edilmiştir. Bu sonuçlar, hem Mo hem de P'nin C'den daha etkin olduğunu göstermiştir.

- C yüzeyindeki Mo miktarının artırılması ile elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi artmaktadır.
- Aynı miktar Pd doğrudan C yüzeyine ve belirlenen en uygun koşullarda Mo ile modifiye edilmiş C/Mo yüzeyine çöktürülerek metanol elektrooksidasyon aktiviteleri incelendiğinde, Mo-modifiye edilmiş yüzeye Pd'nin çöktürülmesinin elektrotun aktivitesini daha fazla arttırdığı belirlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan elektrotta metanol elektrooksidasyonu daha kolay gerçekleşmektedir.
- Pd metali değişik oranlarda Mo ile alaşım şeklinde çöktürüldüğünde elektrotların metanol elektrooksidasyon aktiviteleri önemli ölçüde artmıştır. Alaşım çöktürülmüş elektrotları etkinliği MoPd oranına önemli ölçüde bağlıdır. Bu reaksiyonu en iyi C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotunun katalizlediği belirlenmiştir.
- C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotu doğrudan yakıt pillerinde anot olarak kullanıldığında elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi zamanla hemen hemen sabit kalmıştır.
- Metanol elektrooksidasyonun daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği, zamanla kararlı ve Pt grubu metallere göre çok daha ucuz olması nedeniyle bu çalışmada hazırlanan C/Mo-Mo<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> elektrotunun yakıt pillerinde anot olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

## KAYNAKLAR

Amin, MA., Fadlallah, SA., Alosaimi, GS., “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, 2014.

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

Barbir, F., “Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier”. *Energy*, 34:3, 308-312, 2008.

Berkem, AR.,. “Elektrokimya” Final Ofset A.Ş. İstanbul Berkem, A.R., 1984.

Berkem, AR., 1993” *Elektrokimya*, Fatih Yayınevi, İstanbul.

Bockris, JO’M., Reddy, AKN., “Modern Electrochemistry”, Plenum Press, New York, 1432, 1977.

Bockris, JO’M., Veziroğlu TN., “Asolar Economy For U.S.A.”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 8: 323-340, 1983.

Boylu, S., “Cu-Mo çöktürülmüş karbon keçe elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve hidrojen gazı üretimine katalitik etkilerinin incelenmesi,” (Yüksek Lisans Tezi, Danışman Doç. Dr. Ramazan Solmaz), Bingöl, 2014.

Cai, J., Zeng, Y., Guo Y., , “Copper@palladium–copper core–shell nanospheres as a highly effective electrocatalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media”, *Journal of Power Sources*, 270: 257-261, 2014.

Calderon, JC. Nieto-Monge, M.J. Perez-Rodríguez, S. Pardo, Rafael Moliner, J.I. Lazaro M.J. , “Palladium–nickel catalysts supported on different chemically-treated carbon blacks for methanol oxidation in alkaline media”, *International Journal of Hydrogen Energy*, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.121>.

Chorbadzhiyska, E., Mitov, M., Hristov, G., Dimcheva, N., Nalbandian, L., Evdou, A., Hubenova, Y., “Pd-Au Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction at Neutral pH”,

International Journal of Electrochemistry, Article ID 239270, 6 pages  
<http://dx.doi.org/10.1155/2014/239270>, (2014).

Chowdhury, SR., Mukherjee, P., Bhattacharya, SK., “Palladium and palladium–copper alloy nano particles as superior catalyst for electrochemical oxidation of methanol for fuel cell applications”, International Journal of Hydrogen Energy, In Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.239>.

Dehri, İ., Erbil, M., “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, 2000.

Döner, A., “Nikel Kadmiyum kaplı grafit elektrotta metanol oksidasyonunun araştırılması”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana 2012.

Döner, A., Solmaz, R., Kardaş, G., “Fabrication and characterization of alkaline leached CuZn/Cu electrode as anode material for direct methanol fuel cells”, Energy, 90: 1144-1151, 2015.

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

González-Buch, C., Herraiz-Cardona, I., Ortega, EM., Mestre, S., Pérez-Herranz, V., “Synthesis and characterization of Au-modified macroporous Ni electrocatalysts for alkaline water electrolysis”, International Journal of Hydrogen Energy, 41: 764-772, 2016.

Hao, Y., Wanga, X., Zhenga, Y., Shenb, J., Yuana, J., Wanga, A., Niud, L., Huang, S., “Uniform Pt nanoparticles incorporated into reduced graphene oxides with MoO<sub>3</sub> as advanced anode catalysts for methanol electro-oxidation”, Electrochimica Acta, 198: 127–134, 2016.

Hassan, A., Antonio, V., Alejo, P., Edson, ATC., “Molybdenum carbide-based electrocatalysts for CO tolerance in proton exchange membrane fuel cell anodes”, Electrochimica Acta, 142: 307–316, 2014.

Hitz, C., Lasia, A., “Experimental Study and Modeling Of Impedans Of The HER On Porous Ni Electrodes”, J. Electroanalytical Chemistry, 500: 213–212, 2001.

Işık, M., “Doğrudan metanollü yakıt pillerinde kullanılmak üzere bakır içerikli anot malzemelerinin geliştirilmesi”, (Yüksek Lisans Tezi, Danışman Doç. Dr. Ramazan Solmaz), Bingöl, 2015.

Karcı, İ., “Karbon keçe üzerine Ni ve NiCo çöktürerek hidrojen gazı çıkışına etkilerinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 2010.

Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M., “Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(11): 1213-1218, 2003.

Kelly, TG., Hunt, ST., Esposito, DV., Chen, JG., “Monolayer palladium supported on molybdenum and tungsten carbide substrates as low-cost hydrogen evolution reaction (HER) electrocatalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 5638-5644, 2013.

Klug, H., Faass, R., “Cryoplane: Hydrogen Fuelled Aircraft- Status and Challenges”, *Air and Space Europe*, 3(3/4): 252, 2001.

Krstajic, N., Popovic, M., Grgur, B., Vojnovic, M., Sepa, D., “On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution Part I. The mechanism”, *J. Electroanalytical Chemistry*, 512: 16–26, 2001.

Kuznetsov, VV., Kavyrshina, KV., Podlovchenko, BI., “Carbon Monoxide Adsorption and Electrooxidation at a Pd(Mo) Electrode Prepared by Galvanic Displacement”, *Mendeleev Commun.*, 22: 206–207, 2012.

Lim, EJ., Kim, HJ., Kim, WB., “Efficient electrooxidation of methanol and ethanol using MoO<sub>x</sub>-decorated Pd catalysts in alkaline media”, *Catalysis Communications*, 25: 74–77, 2012.

Ma, L., Zhao, X., Si, F., Liu, C., Liao, J., Liang, L., Xing, W., “A comparative study of Pt/C and Pt–MoO<sub>x</sub>/C catalysts with various compositions for methanol electro-oxidation”, *Electrochim Acta*, 55: 9105–9112, 2010.

Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Kirov, Y., “Stable and inexpensive electrodes for the hydrogen evolution reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 11484-11495, 2013.

Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., Rosen, M.A., “On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs”, *Renew Sust Energ Rev*, 9: 255-271, 2005.

Momirlana, M., Veziroğlu, T.N., “The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet”, *Int J Hydrogen Energy*, 2005.

Ohta, T., “Solar Hydrogen Energy Systems”, Pergamon Press, 35-58, 1979.

Paunovic P., Dimitrov, AT., Popovski, O., Slavcheva, E., Grozdanov, A., Lefterova, E., Petrushevski, G., Jordanov, SH., “Effect of activation/purification of multiwalled carbon

nanotubes (MWCNTs) on the activity of non-platinum based hypo-hyper d-electrocatalysts for hydrogen evolution”, *Materials Research Bulletin*, 44: 1816–1821, 2009.

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

Rosalbino, F., Delsante, S., Borzone, G., Angelini, E., “Correlation of microstructure and catalytic activity of crystalline Ni-Co-Y alloy electrode for hydrogen Reaction in alkaline solution”, *Journal of Alloys And Compounds*, 429: 270-275, 2007.

Smiljanic, M., Rakocevic, Z. Maksic, Strbac, AS., “Hydrogen Evolution Reaction on Platinum Catalyzed by Palladium and Rhodium Nanoislands”, *Electrochimica Acta*, 117: 336–343, 2014.

Solmaz, R., “Değişik Metal Elektrotlarla Elektrokimyasal Yolla Asidik Ve Bazik Ortamlarda Hidrojen Gazı Eldesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Adana, 2004.

Solmaz, R., “Hidrojen eldesi ve Metanol Elektrooksidasyonu için Katalitik Elektrot Geliştirilmesi”i, *Doktora Tezi (Tez Danışmanı Gülfeza Kardaş)*, Adana, 2009.

Solmaz, R., Kardaş, G., “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, 2011.

Solmaz, R., “Electrochemical preparation and characterization of C/Ni-NiIr composite electrodes as novel cathode materials for alkaline water electrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 2251-2256, 2013.

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

Şahin, EA., “Nikel-kobalt kaplı bakır elektrotta metanol oksidasyonunun araştırılması”, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2012.

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

Tatlı, G., “Güneş Enerjisinden Hidrojen Yakıtı Eldesi için Sistem Geliştirilmesi” *Yüksek Lisans Tezi*, Adana, 1993.

Telli, E., “Nikel çinko kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisinin araştırılması” Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

Telli, E., Solmaz, R., Kardaş, G., “Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt/NiZn Electrode in alkaline medium”, Russian Journal of Electrochemistry, 47: 811-818, 2011.

Url-1, [https://tr.wikipedia.org/wiki/Enerji\\_kaynaklar%C4%B1](https://tr.wikipedia.org/wiki/Enerji_kaynaklar%C4%B1) (Erişim Tarihi: 20.08.2016).

Url-2, <http://www.bilgiustam.com/hidrojen-enerjisinin-konutlarda-kullanimi/> (Erişim Tarihi: 20.08.2016)

Url-3, <http://www.bilgiustam.com/hidrojen-nasil-elde-edilir/> (Erişim Tarihi: 20.08.2016).

Url-4, <http://www.gazi.edu.tr/~enyilmaz/hidrojen>, Yakıt Hücreleri, (Erişim tarihi: 12.07.2013).

Url-5, [www.host.nigde.edu.tr/hytem](http://www.host.nigde.edu.tr/hytem) (Erişim tarihi: 2014).

Ültanır, MÖ., “Temiz enerji olarak hidrojen yakıtı ve teknolojisi”, Türkiye 7. Enerji kongresi, teknik oturum tebliğleri, cilt 3, Ankara, 1997.

Üneri, S., “Elektrokimya”, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara, 1978.

Veziroglu, TN, Şahin, S., “21st Century’s energy: Hydrogen energy system”, Energy Conversion and Management, 49, 1820-1831, 2008.

Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, HA., “Fuel cells Fundamentals technology and applications”, England, 359-441, 2003.

Xu, C., , Zhou, J.b., Zeng, M., Fu, XL., Liu, XJ., Li, JM., “Electrodeposition mechanism and characterization of Ni–Mo alloy and its electrocatalytic performance for hydrogen”, International Journal of Hydrogen Energy 38:13341-13349, 2016.

Yan, Z., Xie, J., Shen, PK., Zhang, M., Zhang, Y., Chen, M., “Pd supported on 2–4 nm MoC particles with reduced particle size, synergistic effect and high stability for ethanol oxidation”, Electrochimica Acta, 108: 644– 650,2013.

Yu-Xi, H., Xian-Wei, L., Xue-Fei, S., Guo-Ping, S., Yuan-Yuan, Z., Guo-Ming, Y., Shu-Guang, W., An-Wu, X., Han-Qing, Y., “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, 2011.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1991 yılında Gaziantep'in Şehitkamil ilçesinde doğdu. İlkokulu Mehmet Akif İlköğretim Okulunda, Ortaokulu Şanlıurfa'nın Sırrın Ortaokulunda ve Lise öğrenimini Şanlıurfa Anadolu Osmangazi Lisesinde tamamladı. 2009 yılında kazandığı Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2013 yılında mezun oldu. 2013-2016 yılları arasında Fırat Üniversitesi Eğitim Fakültesi Bölümünden Formasyon sertifikasını alarak Bingöl'de Turgut Özal Ortaokulunda Fen Bilgisi Öğretmenliği yaptı. Bunu takiben 2013-2016 yılları içerisinde Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisansını yaptı.