

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİNGÖL POLENİ VE CEVİZ YAPRAĞININ BAKIR YÜZEYİNDE KENDİ
KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI FİMLERİNİN OLUŞTURULMASI:
ELEKTROLİZ VE YAKIT PİLİ UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Yeşim AYDIN DURSUN

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ

BİNGÖL-2023

T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİNGÖL POLENİ VE CEVİZ YAPRAĞININ BAKIR YÜZEYİNDE KENDİ
KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI FİMLERİNİN OLUŞTURULMASI:
ELEKTROLİZ VE YAKIT PİLİ UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

Yeşim AYDIN DURSUN

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ

BİNGÖL-2023

**BİNGÖL POLENİ VE CEVİZ YAPRAĞINDIN BAKIR YÜZEYİNDE KENDİ
KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI FİLMLEİNİN OLUŞTURULMASI:
ELEKTROLİZ VE YAKIT PİLİ UYGULAMALARI**

Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ danışmanlığında, Yeşim Aydın DURSUN tarafından hazırlanan bu çalışma 28/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Fizikokimya Bilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan :	İmza :
Üye :	İmza :
Üye :	İmza :
Üye :	İmza :
Üye :	İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun// tarih ve/.....
nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Zafer ŞİAR
Enstitü Müdürü

Bingöl poleni filminin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmalarının bir kısmı tezi yazanın da proje ekibinde yer aldığı 2017K124000-BÜBAP ve PİKOM-Arı.2018.006 projelerinin çıktılarını geliştirilerek desteklenmiştir.
Proje No: PİKOM-Arı.2018.006, 2017K124000-BÜBAP

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖNSÖZ

Bingöl Üniversitesi Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı tarafından finanse edilen, Yükseköğretim Kurulu tarafından koordine edilen Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BÜBAP) tarafından uygulanan Üniversitelerin Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşması Programı kapsamında “Arı ve Arı Ürünleri” ile “Ekonomik Değer Yüksek Bitkilerin Tespiti ve Değerlendirilmesi” ana başlıklarında pilot üniversitedir. Bu tez çalışması da bu kapsamda gerçekleştirilmiştir. Bingöl poleni filminin hazırlanması ve karakterizasyonu çalışmalarının bir kısmı tezi yazanın da proje ekibinde yer aldığı 2017K124000-BÜBAP ve PİKOM-Arı.2018.006 projelerinin çıktılarını geliştirilerek elde edilmiştir. BÜBAP ve proje ekibine teşekkür ederim. Akademik yolculuğum boyunca yönlendirmeleri, geri bildirimleri, bilgi ve deneyimlerinin yanında öğrenme arzusu ve sınırsız sabrını da örnek aldığım saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ’a çok teşekkür ederim. Tez çalışmamdaki tez izleme komitesi üyeleri değerli hocalarım Prof. Dr. İbrahim Yasin ERDOĞAN ve Doç.Dr. Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN’e destekleri ve yol gösterici yönlendirmeleri için çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmaların yapılması ve karakterizasyon ölçümlerini yapabilmem için sunmuş oldukları olanaklardan dolayı Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, Sağlık Bilimleri Fakültesi İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü ile Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı yönetimi ve çalışanlarına çok teşekkür ederim. Tez çalışmamda polen ekstraksiyonlarının yapımında yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Halil İbrahim GEÇİBESLER ve Arş. Görevlisi Mehmet TUNÇ’a çok teşekkür ederim. Filmlerin karakterize edilmesinde yardımlarıyla tezime destek sağlayan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Sinan Bayındır’a çok teşekkür ederim. Bu süreçte destek olan arkadaşım Handan YÜKSEL’e çok teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince destekleri ile yanımda oldukları için aileme, eşim Dr. Öğr. Üyesi İnan DURSUN’a ve beni başarabileceğime inandıran güçlü karakteri ve azmiyle yanımda olan oğlum Yusuf Kağan DURSUN’a sonsuz teşekkür ederim.

Yeşim AYDIN DURSUN

Bingöl 2023

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen.....	2
1.2. Hidrojenin Tarihçesi.....	2
1.3. Hidrojen Enerjisi.....	3
1.3.1. Hidrojenin Kullanım Alanları.....	5
1.3.2. Hidrojen Üretimi.....	5
1.3.2.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi.....	6
1.3.2.2. Elektroliz Yöntemi ile Hidrojen Üretimi.....	6
1.3.2.3. Termokimyasal Yöntem ile Hidrojen Üretimi.....	7
1.3.2.4. Güneş Hidrojen Sistemleriyle Hidrojen Üretimi.....	7
1.3.2.5. Fotoelektrokimyasal Yöntem ile Hidrojen Üretimi.....	7
1.3.2.6. Fotobiyolojik Yöntemle Hidrojen Üretimi.....	8
1.3.2.7. Güneş Pili Sistemleri.....	8
1.3.3. Hidrojenin Depolanması.....	8
1.3.3.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanması.....	8
1.3.3.2. Karbon Nanotüpler.....	9
1.3.3.3. Sıvı Hidrojenin Depolanması.....	9
1.3.3.4. Hidrokarbonlar.....	9
1.3.3.5. Metal Hidritler Şeklinde Depolanması.....	9
1.4. Yakıt Pilleri.....	10
1.4.1. Yakıt Pilinin Tarihsel Gelişim Süreci.....	11
1.4.2. Yapısı ve Çalışma Prensipleri ile Yakıt Pillerinin İncelenmesi.....	12
1.4.2.1. Alkali Yakıt Pilleri.....	13

1.4.2.2. Polimer Membranlı Yakıt Pilleri.....	14
1.4.2.3. Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri.....	14
1.4.2.4. Erimiş Karbonat Yakıt Pili.....	15
1.4.2.5. Fosforik Asit Yakıt Pili.....	16
1.4.2.6. Katı Oksit Yakıt Pili.....	17
1.5. Kendi Kendine Biriken Tek Tabaklı Filmler (SAM).....	18
1.6. Ceviz Yaprağı (<i>Junglans Regia</i>).....	21
1.7. Polen.....	22
1.8. Çalışmanın Amacı.....	23
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Materyal.....	35
3.2. Yöntem.....	36
3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması.....	36
3.2.1.1 Bakır Elektrot.....	36
3.2.1.2.TGA ve FT-IR Analizlerinde Film Oluşturmak İçin Kullanılan Bakır Elektrotlar.....	37
3.2.1.3. Yüzey Analiz Tekniklerinde Kullanılan Bakır Elektrotlar.....	38
3.2.1.4. Platin Elektrot.....	38
3.2.1.5. Referans Elektrot.....	38
3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması.....	39
3.2.2.1. SAM Filmleri Hazırlama Çözeltileri.....	39
3.2.2.2. Nitrik Asit Çözeltisi.....	39
3.2.2.3. Yıkama Çözeltisi.....	39
3.2.2.4. Yakıt Pili Test Çözeltisi.....	40
3.2.2.5. Elektroliz Test Çözeltisi.....	40
3.2.3. SAM Filmlerin Karakterizasyonu.....	40
3.2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopu.....	40
3.2.3.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi.....	40
3.2.3.3. Temas Açısı Ölçümleri.....	40
3.2.3.4. Atomik Kuvvet Mikroskopu.....	41
3.2.3.5. ATR-FTIR Spektroskopisi ile yüzey analizleri.....	41
3.2.3.6. Termogravimetrik Analiz.....	41
3.3. SAM Film Kaplı Çalışma Elektrotlarının Hidrojen Gazı Oluşumuna ve	

Metanol Elektrokoksidasyonuna Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesi.....	41
3.3.1. Bulk Elektroliz.....	41
3.3.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi.....	42
3.3.3. Katodik Akım Potansiyel Eğrileri.....	42
3.3.4. Dönüşümlü Voltametri	42
3.3.5. Kronoamperimetri.....	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1.SAM Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	43
4.1.1. Farklı Çözücülerde Cu/CY-SAM Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	43
4.1.2. Farklı Çözücülerde Hazırlanmış Cu/CY-SAM Elektrotların Metanol Elektrokoksidasyonuna Katalitik Etkileri.....	47
4.1.3. Farklı Çözücülerde Hazırlanmış Cu/CY-SAM Elektrotların Elektroliz Uygulamaları.....	49
4.1.4. Farklı Sürelerde Cu/CY-SAM Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	53
4.1.5. Farklı Film Oluşum Sürelerinde Hazırlanan Cu/CY-SAM Elektrotların Metanol Elektrokoksidasyonuna Katalitik Etkileri.....	58
4.1.6. Farklı Film Oluşum Sürelerinde Hazırlanan Cu/CY-SAM Elektrotların Elektroliz Uygulamaları İçin Zaman Optimizasyonu	59
4.1.7. Farklı Derişimlerde Cu/CY -SAM Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	63
4.1.8. Cu/CY-SAM Elektrotların Metanol Elektrokoksidasyonuna Katalitik Etkileri.....	67
4.1.9. Farklı Derişimlerde Hazırlanmış Cu/CY-SAM Elektrotların Elektroliz Uygulamaları	68
4.1.10. Cu/CY-SAM-Ni Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi.....	71
4.2. Cu/CY-SAM/Ni Elektrotunun Metanol Elektrokoksidasyonuna Katalitik Etkisinin İncelenmesi.....	77
4.3. Cu/CY-SAM/Ni Modifiye Elektrotun Hidrojen Gazı Oluşumuna Katalitik Etkisinin İncelenmesi.....	79
4.4. Cu/CY-SAM ve Cu/CY-SAM-Ni Elektrotunun Zamanla Metanol Elektrokoksidasyon Performansının İncelenmesi.....	84

4.5. Cu/CY-SAM ve Cu/CY-SAM-Ni Elektrotlarının Zamanla Hidrojen gazı Oluşum Performansının İncelenmesi.....	85
4.6. Cu/BP-SAM Filmlerin Karakterizasyonu.....	88
4.7. Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni Elektrotların Metanol Elektroksidasyonuna Katalitik Etkilerinin İncelenmesi.....	94
4.8. Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM-Ni Elektrotların Metanol Elektroksidasyon Performansının Zamanla Değişimi.....	96
4.9. Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni Modifiye Elektrotların Hidrojen Gazı Oluşumuna Katalitik Etkisinin İncelenmesi.....	97
4.10. Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM-Ni Elektrotların Hidrojen gazı Oluşum Performanslarının Zamanla Değişimi.....	104
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	107
6. KAYNAKLAR.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	121

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CY	: Ceviz Yaprağı
BP	: Bingöl Poleni
SAM	: Kendiliğinden Oluşturulan Tek Katman
Pt	: Platin
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskopu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
b_c	: Katodik Tafel Eğimi
(α)	: Yük Transfer Katsayısı
<i>CPE</i>	: Sabit Faz Elemanı
n	: Faz Kayması, Ideallikten Sapmanın Bir Ölçüsü
R	: Direnç
R_p	: Polarizasyon direnci
i_{-200}	: -200 mV Katodik Aşırı Gerilimdeki Akım Yoğunluğu
$-i_{50}$: Akımın 50 mA cm ⁻² Olduğu Aşırı Gerilim
v	: Tarama Hızı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Hidrojen Enerji Sistemi (Torunoğlu Gedik, 2015).....	4
Şekil 1.2.	Hidrojen üretim yöntemleri (Çimen, 2006).....	6
Şekil 1.3.	Yakıt pillerinin tarihsel gelişim süreci (Dawson, 2011).....	11
Şekil 1.4.	Yakıt pili reaksiyonları ve çalışma düzeneği (Çakar, 2011).....	12
Şekil 1.5.	Polimer membranlı yakıt pili (Akyalçın, 2015).....	14
Şekil 1.6.	Doğrudan metanol yakıt pili (Yıldırım2011).....	15
Şekil 1.7.	Erimiş karbonat yakıt pili mekanizması (Okur, 2012).....	16
Şeki 1.8.	Fosforik asit pil çalışma mekanizması (Kavas, 2008).....	17
Şekil 1.9.	Katı oksit yakıt pili çalışma mekanizması (Timurkutluk, 2007).....	18
Şekil 1.10.	SAM film oluşum mekanizması (Singh et al.,2020).....	20
Şekil 3.1.	Bakır elektrotların hazırlanması.....	37
Şekil 3.2.	1 cm çapındaki bakır elektrot.....	37
Şekil 3.3.	3 mm çapındaki bakır elektrot.....	38
Şekil 4.1.	Kaplanmamış bakır elektrot için 1000x ve 10000x büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.2.	Kaplanmamış Cu elektrotun EDX spektrumu (Solmaz, 2016).....	44
Şekil 4.3.	1000 ppm CY içeren su (a), etanol (b) ve metanol (c) çözeltilerinde 24 saat bekleme sonucunda Cu yüzeyinde hazırlanmış CY-SAM filmlerin 1000x ve 10000x büyütmelelerde alınmış SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.4.	1000 ppm CY içeren su (a), etanol (b) ve metanol (c) çözeltilerinde 24 saat bekleme sonucunda Cu yüzeyinde hazırlanmış CY-SAM filmlerin iki (2D) ve üç (3D) boyutlu AFM görüntüleri.....	45
Şekil 4.5.	1000 ppm CY içeren su (a), etanol (b) ve metanol (c) çözeltilerinde 24 saat bekleme sonucunda Cu yüzeyinde hazırlanmış CY-SAM filmlerin EDX spektrumları ve EDX-haritalama görüntüleri.....	46
Şekil 4.6.	Kaplanmamış Cu elektrotta 0,1 M KOH (—) ve 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH (—) çözeltilerinde 0,5 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edile dönüşümlü voltagramları.....	47
Şekil 4.7.	Kaplanmamış Cu (—), su (—), etanol (—) ve metanol (—) içeren ortamlarda	

	hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotlarda 1,0 M metanol içeren 0,1 M KOH içerisinde 0.05 V s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	48
Şekil 4.8.	Etanol (—), su (—) ve metanol (—) çözücülerinde hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotların bulk elektroliz eğrileri.....	49
Şekil 4.9.	Cu (Δ), metanol (●),su (○) ve etanol (◆) içeren çözücülerde hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de -200mV katodik aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist (a) ve log <i>f</i> - log <i>Z</i> (Bode) (b) eğrileri.....	50
Şekil 4.10.	Kaplanmamış Cu (Δ), etanol (◆),su (○) ve metanol (●) içinde hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotların yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri.....	52
Şekil 4.11.	1000 ppm CY içeren metanol içinde 2 saat (a) 6 saat (b), 12 saat (c), 24 saat (d), 48 saat (e), 72 saat (f) ve 96 saat (g) sonra oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotlar ile kaplanmamış Cu (h) elektrotun 1000x ve 10 000x büyütmelede alınmış SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.12.	1000 ppm CY içeren metanol içinde 2 saat (a), 6 saat (b), 12 saat (c), 24 saat (d), 48 saat (e), 72 saat (f) ve 96 saat (g) sonra oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotların 2D ve 3D boyutlu AFM görüntüleri.....	56
Şekil 4.13.	1000 ppm CY içeren metanol içinde 2 saat ,6 saat, 12 saat, 24 saat, 48 saat, 72 saat ve 96 saat sonra oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotların elektrotların yüzeylerinin EDX spektrumları ve EDX-haritalama görüntüleri.....	57
Şekil 4.14.	Kaplanmamış Cu elektrot (—) ile 1000 ppm CY içeren metanol içerisinde2 saat (—),6 saat (—), 12 saat (—), 24 saat (—),48 saat (—),72 saat(—) ve 96 saat (—) sonra oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotların 1,0 M metanol içeren 0,1 M KOH içerisinde 0.1 V s ⁻¹ tarama hızı ile elde edilmiş dönüşümlü voltamogramları.....	59
Şekil 4.15.	1000 ppm CY içeren metanol içerisinde 2 saat (—), 6 saat (—), 12 saat (—),24 saat (—), 48 saat (—), 72 saat (—) ve 96 saat (—) sonunda hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotların 6 M KOH çözeltisinde eld edilen bulk elektroliz eğrileri.....	60

- Şekil 4.16. Metanol, 1000 ppm; Kaplanmamış bakır (◆) ile 1000 ppm CY içeren metanol içerisinde 2 saat (○),6 saat (□)12 saat (☆),24 saat (●),48 saat (■),72 saat (▲) ve 96 saat (*) sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların 6 M KOH çözeltisinde -200 mV katodik aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist (a) ve $\log f - \log Z$ (Bode) (b) eğrileri..... 61
- Şekil 4.17. Kaplanmamış bakır (◆) ile 2 saat (○),6 saat (□), 12 saat (☆),24 saat (●),48 saat (■), saat (■) ve 96 saat (▲) sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri..... 63
- Şekil 4.18. 1000 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c), 750 ppm (d) ve 1000 ppm (e) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma süresi sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların yüzeylerinin 1000x ve 10 000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri..... 64
- Şekil 4.19. 1000 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c), 750 ppm (d) ve 1000 ppm (e) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma süresi sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların yüzeylerinin 2D ve 3D boyutlu AFM görüntüleri..... 65
- Şekil 4.20. 1000 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c), 750 ppm (d) ve 1000 ppm (e) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma süresi sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların yüzeylerinin EDX spektrumları ve EDX-haritalama görüntüleri..... 65
- Şekil 4.21. Kaplanmamış Cu elektrot (—) ile 1000 ppm (—),750 ppm (—) 500 ppm (—) ve 250 ppm (—) ve 100 ppm (—) CY içeren metanol içerisinde 24 saat sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotlarda 1,0 M metanol içeren 0,1 M KOH içerisinde 0,1 V s⁻¹ tarama hızında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar..... 67
- Şekil 4.22. 1000 ppm (—), 750 ppm (—), 500 ppm (—),250 ppm (—) ve 100 ppm (—) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların bulk elektroliz eğrileri..... 68
- Şekil 4.23. Kaplanmamış bakır (◆) ile 100 ppm (□), 250 ppm (*),500 ppm (○),750 ppm (▲) ve 1000 ppm (●) CY içeren metanol içinde 24 saat sonunda hazırlanmış elektrotların -200 mV katodik aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist diyagramları (a) ve $\log f - \log Z$ (Bode) (b)eğrileri..... 69
- Şekil 4.24. Kaplanmamış bakır (◆) ile 100 ppm (□), 250 ppm (*),500 ppm (○),750

	ppm (▲) ve 1000 ppm (●) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma sonunda hazırlanan elektrotların yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri.....	71
Şekil 4.25.	Kaplanmamış Cu (a), Cu/CY-SAM (b), Cu/CY-SAM-Ni (x1000 ve x10000) (c), elektrotların SEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.26.	Kaplanmamış bakır Cu (a), Cu/CY-SAM (b) ve Cu/CY-SAM/Ni (c) elektrot yüzeylerinin AFM görüntüleri.....	73
Şekil 4.27.	CY-SAM/Ni ile modifiye edilmiş bakır yüzeyinin EDX spektrumu ve EDX haritalama görüntüleri.....	73
Şekil 4.28.	Kaplanmamış Cu (a), Cu/CY-SAM (b) ve Ni biriktirilmiş Cu/CY-SAM/Ni (c) elektrotların temas açıları.....	74
Şekil 4.29.	Ceviz yaprağında (<i>Juglans regia L.</i>) bulunan organik maddeler (Skaltsa et al., 2016).....	75
Şekil 4.30.	Ceviz yaprağı (<i>Juglans regia L.</i>) ekstraktı ve Ceviz yaprağı (<i>Juglans regia L.</i>) kaplı bakır elektrotun FTIR spektrumları.....	76
Şekil 4.31.	Cu/CY-SAM film kaplı elektrotun termogravimetre (TGA) eğrisi.....	77
Şekil 4.32.	Elektrotların anot performansı; Cu (—), Cu/CY-SAM (—) ve Cu/CY-SAM/Ni (—) elektrotların 1 M KOH+1 M CH ₃ OH içerisinde elde edilen CV'leri (v: 0.10 V s ⁻¹).....	78
Şekil 4.33.	Cu/-CY-SAM/Ni elektrotta 0,1 M KOH + 1 M CH ₃ OH çözeltisinde 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV s ⁻¹ tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	78
Şekil 4.34.	Cu/CY-SAM/Ni (—) ve Cu/CY-SAM (—) elektrotların 100 mA cm ² katodik akım yoğunluğu uygulanarak elde edilen bulk elektroliz eğrileri.....	79
Şekil 4.35.	Kaplanmamış Cu (○), Cu/CY-SAM (□) ve Cu/CY-SAM /Ni (●) elektrotların 6 M KOH çözeltisi içerisinde 298 K'de akım-potansiyel (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri (b).....	80
Şekil 4.36.	Kaplanmamış Cu (○), Cu/CY-SAM (□) ve Cu/CY-SAM /Ni (●) kaplı elektrotların 6M KOH çözeltisi içerisinde 298 K'de elde edilen Nyquist (a) ve log <i>f</i> - log <i>Z</i> (Bode) (b) diyagramları.....	83
Şekil 4.37.	Cu/CY-SAM/Ni elektrotun -100 mV (○), -200 mV(●) ve -300 mV (■) katodik aşırı potansiyelde 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen Nyquist (a) ve log <i>f</i> - log <i>Z</i> (Bode) (b) diyagramları.....	84

Şekil 4.38.	Cu (—), Cu/CY-SAM (—) ve Cu/CY-SAM/Ni (—) elektrotların 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisindeki kronoamperometri eğrileri.....	85
Şekil 4.39.	-200 mV aşırı potansiyel altında 24 saat boyunca yapılan elektroliz öncesi (○) ve sonrası (●) Cu/CY-SAM (a) ve Cu/CY-SAM-Ni (b) elektrotlarının yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri.....	86
Şekil 4.40.	Cu/CY-SAM/Ni'nin -1.50 V'de 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen Nyquist (a) ve log <i>f</i> - log <i>Z</i> (Bode) (b) grafikleri; uzun süreli elektrolize başlamadan önce (○) ve 24 saatlik elektrolizden sonra (●).....	87
Şekil 4.41.	Kaplanmamış Cu (a), BP-SAM kaplanmış Cu (b) ve Ni-çöktürülmüş BP-SAM/Ni-modifiye edilmiş Cu (c) elektrotların SEM görüntüleri (x1000 ve x10 000) (Solmaz vd., 2022).....	89
Şekil 4.42.	Kaplanmamış Cu (a) ve 1000 ppm BP içeren sulu çözeltide 24 saat bekletme sonunda hazırlanan Cu/BP-SAM (b), ve Ni-modifiye edilmiş Cu/BP-SAM/Ni (c) yüzeylerinin 2D ve 3D boyutlu AFM görüntüleri (Solmaz vd., 2022).....	90
Şekil 4.43.	Cu/BP-SAM ve Ni-çöktürülmüş Cu/BP-SAM/Ni-modifiye bakır yüzeylerinin EDX spektrumu ve EDX haritalama görüntüleri (Solmaz vd., 2022).....	91
Şekil 4.44.	Cu (a), BP-SAM ile modifiye edilmiş Cu (b) ve Ni modifiye BP-SAM/Ni ile modifiye edilmiş Cu (c) elektrotların temas açıları (Solmaz vd., 2022).....	92
Şekil 4.45.	BP özütü ve BP-SAM filminin FTIR (KBr) spektrumları (Solmaz vd., 2022).....	93
Şekil 4.46.	Cu/BP-SAM elektrotunun termogravimetre (TGA) eğrisi.....	93
Şekil 4.47.	Kaplanmamış Cu elektrotta 0,1 M KOH (—) ve 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH (—) içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltagramları (a), kaplanmamış Cu, BP-SAM modifiye edilmiş Cu ve Ni ile modifiye BP-SAM/Ni kaplı Cu elektrotların 1 M CH ₃ OH + 0,1 M KOH içerisinde elde edilen dönüşümlü voltagramları (b) (298 K°C, <i>v</i> : 0,10 V s ⁻¹).....	95
Şekil 4.48.	0,1 M KOH + 1 M CH ₃ OH çözeltisi içerisinde 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV s ⁻¹ tarama hızlarında Cu/BP-SAM/Ni elektrotun dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.....	95

Şekil 4.49.	Cu (—), Cu/BP-SAM (—) ve Cu/BP-SAM/Ni (—) elektrotların 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisindeki kronoamperometri eğrileri.....	96
Şekil 4.50.	1000 ppm BP içeren sulu çözeltide 24 saat bekletme sonunda hazırlanan Cu/BP-SAM (—) ve yüzeyine Ni çöktürülmüş Cu/BP-SAM/Ni (—) elektrotların 100 mA cm ⁻² akım yoğunluğunda elde edilen bulk elektroliz eğrileri.....	97
Şekil 4.51.	Kaplanmamış Cu (○), Cu/P-SAM (●) ve Cu/P-SAM-Ni (◆) elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen akım-potansiyel eğrileri (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri (b).....	98
Şekil 4.52.	Kaplanmamış Cu (○), Cu/BP-SAM (●) ve Cu/BP-SAM/Ni (◆) elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de -200 mV aşırı gerilimde elde edilen Nyquist (a) ve log <i>f</i> - log <i>Z</i> (Bode) (b) şekilleri.....	102
Şekil 4.53.	Cu/çözelti arayüzü (a), Cu/BP-SAM/çözelti ve Cu/BP-SAM/Ni/çözelti (b) arayüzleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları (Solmaz ve Kardaş , 2011; Solmaz vd., 2017; Demir vd., 2018).....	102
Şekil 4.54.	Cu/BP-SAM/Ni elektrotun 6 M KOH çözeltisinde -100 mV (○), -200 mV (●) ve -300 mV (◆) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist (a) ve log <i>f</i> - log <i>Z</i> (Bode) (b) eğrileri.....	104
Şekil 4.55.	Cu/BP-SAM (a) ve Cu/BP-SAM-Ni (b) elektrotlarının 6 M KOH çözeltisinde elektroliz öncesi (○) ve -200 mV aşırı gerilim altında 24 saat boyunca elektroliz yapıldıktan sonra (●) elde edilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri.....	105
Şekil 4.56.	Cu/BP-SAM/Ni elektrotun elektroliz öncesi (●) ve 24 saat elektroliz sonrası (○) 6 M KOH çözeltisinde 298 K'da -1.50 V potansiyelinde elde edilen Nyquist (a) ve log <i>f</i> - log <i>Z</i> (Bode) (b) eğrileri.....	106

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Hidrojenin özellikleri (Veziroğlu and Barbir, 1998).....	2
Tablo 1.2.	Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları (Dicks and Rand 2018).....	10
Tablo 1.3.	Yakıt pilleri çeşitleri ve karşılaştırılması.....	13
Tablo 4.1.	Farklı çözücülerde kaplanmış SAM filmlerin AFM analizlerinden belirlenen R_a değerleri.....	46
Tablo 4.2.	Farklı potansiyelerde Nyquist eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler.....	51
Tablo 4.3.	Akım potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler...	52
Tablo 4.4.	Farklı film oluşum sürelerinde CY-SAM kaplanmış Cu yüzeylerinin AFM analizlerinden belirlenen R_a değerleri.....	56
Tablo 4.5.	Farklı zamanlarda EIS verilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler.....	62
Tablo 4.6.	Yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	63
Tablo 4.7.	Farklı CY derişimlerinde oluşturulan SAM filmlerin AFM analizlerinden belirlenen ortalama R_a değerleri.....	65
Tablo 4.8.	Farklı derişimlerde Nyquist eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler.....	70
Tablo 4.9.	Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	71
Tablo 4.10.	Cu, Cu/CY-SAM, Cu/CY-SAM/Ni elektrotların AFM analizlerinden belirlenen ortalama R_a değerleri.....	73
Tablo 4.11.	Akım potansiyel ve Yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	81
Tablo 4.12.	Nyquist eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	82
Tablo 4.13.	-1.50 V potansiyelinde (η) elde edilen ve Nyquist grafiklerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler.....	87
Tablo 4.14.	Cu, Cu/BP-SAM, Cu/BP-SAM/Ni elektrotların AFM ölçümlerinden belirlenen ortalama R_a değerleri (Solmaz vd., 2022).....	89

Tablo 4.15.	Polarizasyon ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler	99
Tablo 4.16.	Kaplanmamış Cu, Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni elektrotların 6 M KOH çözeltisinde elde edilen EIS verilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler.....	103
Tablo 4.17.	-1.50 V potansiyelde elde edilen EIS verilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler.....	106

BİNGÖL POLENİ VE CEVİZ YAPRAĞININ BAKIR YÜZEYİNDE KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI FİMLERİNİN OLUŞTURULMASI: ELEKTROLİZ VE YAKIT PİLİ UYGULAMALARI

ÖZET

Bu çalışmada, Bingöl’de toplanan ceviz yaprağı (CY) ve Bingöl polenin (BP) Cu üzerinde kendi kendine biriken tek tabakalı ince filmleri oluşturulmuştur (Cu/CY-SAM ve Cu/BP-SAM). Filmlerin hazırlanmasında CY-SAM filmi için çözücü olarak metanol kullanılırken, BP-SAM filminin hazırlanmasında çözücü olarak su kullanılmıştır. İyice temizlenmiş Cu örnekler 24 saat 1000 ppm CY içeren metanollü ve 24 saat 1000 ppm polen içeren sulu çözeltilere ayrı ayrı daldırılarak metal yüzeyinde CY-SAM ve CY-BP-SAM filmler oluşturulmuştur. Elektroliz sisteminde hidrojen gazı oluşumu ve doğrudan metanollü yakıt pillerinde methanol elektrooksidasyonu reaksiyonlarına katalitik etkilerini daha da arttırmak için SAM filmlerin yüzeyine elektrokimyasal olarak çok az miktarda Ni çöktürülmüştür (Cu/CY-SAM/Ni ve Cu/BP-SAM/Ni). Bu şekilde hidrojen üretim reaksiyonundaki katalitik etkisi artırıldı. Metanol elektrooksidasyonu daha düşük potansiyellerde başladı ve reaksiyon hızında artış görüldü. Modifiye edilen elektrot yüzeyleri taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve temas açısı (CA) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Cu/CY-SAM, Cu/CY-SAM /Ni ve Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni elektrotlarelektroliz sisteminde 6 M KOH çözeltisinde hidrojen üretimi için katot, doğrudan metanollü yakıt pili uygulamaları için 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde anot olarak kullanılmıştır. Elde edilen bulgular, CY-SAM ve BP-SAM filmlerin Cu yüzeyine oldukça iyi ve homojen dağılımlı olarak tutunduğunu göstermiştir. Her iki film yüzeyine çöktürülen Ni yüzeyin tamamına ve oldukça homojen bir şekilde dağılmıştır. Hem organik film hem de metal-modifiye edilmiş elektrotlar çalışılan ortamda kararlı bir davranış göstermiştir. Cu yüzeyinin SAM filmleri ile modifiye edilmesi elektrokimyasal hidrojen gazı üretimini ve metanol elektrooksidasyonun performansını arttırmıştır. SAM filmlerin çok az miktarda Ni ile modifiye edilmesi, elektrotların katalitik performanslarını daha da arttırmıştır. Elde edilen bulgulardan, CY-SAM ve BP-SAM ince filmlerin elektrokatalitik malzeme üretimi için oldukça uygun oldukları ve gelecek için umut vadeci altlıklar olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kendiliğinden Biriken Tek Tabakalı Filmler, Hidrojen Üretimi, Elektroliz, Yakıt Pili, Bingöl Ceviz Yaprağı, Bingöl Polen, Arı Ürünleri.

FORMATION OF SELF-ASSEMBLED MONOLAYER FILMS OF BİNGÖL POLLEN AND WALNUT LEAF ON COPPER SURFACE OF: ELECTROLYSIS AND FUEL CELL APPLICATIONS

ABSTRACT

In this study, self-assembled monolayer thin films of walnut leaves (CY) and Bingöl pollen (BP) collected in Bingöl were formed on Cu (Cu/CY-SAM and Cu/BP-SAM). Methanol was used as the solvent for the preparation of the CY-SAM film, while water was used as the solvent for the preparation of the BP-SAM film. Cleaned Cu samples were immersed separately in 1000 ppm CY-containing methanol and 1000 ppm pollen-containing aqueous solutions for 24 hours to create CY-SAM and CY-BP-SAM films on the metal surface. In order to enhance their catalytic effects on hydrogen gas production in the electrolysis system and methanol electrooxidation reactions in direct methanol fuel cells, a very small amount of Ni was electrochemically deposited on the surface of SAM films (Cu/CY-SAM/Ni and Cu/BP-SAM/Ni). This increased their catalytic effect in the hydrogen production reaction. Methanol electrooxidation started at lower potentials, and an increase in reaction rate was observed. The modified electrode surfaces were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), atomic force microscopy (AFM), and contact angle (CA) techniques. Cu/CY-SAM, Cu/CY-SAM/Ni, Cu/BP-SAM, and Cu/BP-SAM/Ni electrodes were used as cathodes for hydrogen production in a 6 M KOH solution and as anodes for direct methanol fuel cell applications in a 0.1 M KOH solution containing 1 M CH₃OH. The results obtained showed that CY-SAM and BP-SAM films adhered to the Cu surface very well and homogeneously. The Ni deposited on both film surfaces covered the entire surface and was distributed quite evenly. Both the organic film and the metal-modified electrodes exhibited stable behavior under the studied conditions. Modification of the Cu surface with SAM films enhanced electrochemical hydrogen gas production and methanol electrooxidation performance. Modifying SAM films with a small amount of Ni further improved the catalytic performance of the electrodes. From the obtained findings, it has been demonstrated that CY-SAM and BP-SAM thin films are highly suitable for electrocatalytic material production and hold promise as substrates for future applications.

Keywords: Self-Assembled Monolayer Films Hydrogen Production, Electrolysis, Fuel Cell, Bingöl Walnut Leaf, Bingöl Pollen, Bee Products.

1. GİRİŞ

İnsanoğlu geçmişten günümüze ihtiyaçlarını gidermek için enerjiye ihtiyaç duymuştur ve bu ihtiyaçlarını çeşitli kaynaklardan gidermiştir. Doğalgaz, kömür ve petrol benzeri yakıtlar ihtiyaçlarını karşılamak için kullandıkları yakıtlara örnek gösterilebilir. Günümüzde enerji kaynaklarının büyük oranını oluşturan fosil yakıtların çevreye ve insanlara verdikleri olumsuz etkileri ve hızla tükenmeleri sebebi ile alternatif, yenilenebilir ve temiz enerjiyi elde edilebilecek kaynaklara yönelim olmaktadır. Bu yeni kaynakların geliştirilerek kullanılması için büyük bir talebin olduğu görülmektedir (Erdoğan, 2003).

Bilim insanları enerji ve elde edilen enerjinin güvenilir olması konusunda çalışmalar yapmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalarda enerjinin güvenirliğinin yanı sıra rezerv durumu ve sağlık üzerindeki etkilerinin de değerlendirilmesi gerekmektedir (Tamzok, 2005). Fosil yakıtların verdiği zararların önüne geçebilmek için yeni bir enerji kaynağı arayışı gündeme gelmiştir. Bu arayışlar sonucunda ortaya çıkan hidrojen gazının enerji taşıyıcısı olarak son zamanların en önde gelen konular arasında yerini almıştır (Barbir, 2003).

Enerji retimi ve kaybının önlenmesi konusunda ilgili yapılan çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bu alışmalar neticesinde yakıt pilleri ön plana çıkmaktadır. Yakıt pilleri hidrojen, doğalgaz, petrol ve metanol gibi yakıtların elektrokimyasal tepkime sonucunda başka bir basamağa gereksinim duymadan ortaya çıkan enerjiyi yüksek verim elde ederek ısı ve elektrik enerjisine dönüştürmede kullanılmaktadır. Yenilenebilir enerji sistemlerinin yeterli enerji bulunmadığında tkenebilirliği ve ekonomik olarak düşünüldüğünde, yakıt pillerinin farklı türlerinin olması ve gereksinim duyulan enerjiyi devamlı olarak temin edilebilmesi bu tür enerji kaynaklarını ön plana çıkararak avantaj sağlamaktadır (Kwok et al., 2019).

1.1. Hidrojen

Hidrojen tatsız, renksiz ve kokusu olmayan iki atomdan oluşan ve normal koşullarda bir gaz olup yoğunluğu standart basınç ve sıcaklıkta $0,08376 \text{ kg/m}^3$ 'ür. Havanın yoğunluğu ile karşılaştırıldığında yoğunluk olarak 14 kat düşük olduğu görülmektedir. Hidrojen $1,00794 \text{ g/mol}$ atom kütesine sahip ve en hafif element olup, $20,28 \text{ K}$ 'den düşük sıcaklıklarda sıvı olarak bulunmaktadır. Birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Bu değer benzinin ısıl değerinin 3 katından daha yüksektir (Barbir, 2003). Hidrojenin temel özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Hidrojenin özellikleri (Veziroğlu and Barbir, 1998)

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	kg/m^3	0,0838
Moleküler Ağırlığı	Amu (Atomic mass Unit)	2
Yüksek Isıl Değeri	MJ/kg	141,9
Düşük Isıl Değeri	MJ/kg	119,9
Kaynama Sıcaklığı	K	20,3
Sıvı Yoğunluğu	kg/m^3	70,8
Kritik Sıcaklık Noktası	K	32,94
Kritik Basınç Noktası	Bar	12,84
Kritik Yoğunluk Noktası	kg/m^3	31,4
Kendiliğinden Tutuşma sıcaklığı	K	838

Kararlı yapıya sahip olan hidrojen, elementlerin birçoğu ile bileşik oluşturabilecek özelliktedir. Reaktifliğinin yüksek olması metal sanayisinde, amanyok sentezinde ve petrol arıtımında kullanımına olanak sağlarken bu alanlar haricinde enerji alanında da büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir (Zang et al., 2016).

1.2. Hidrojenin Tarihçesi

İsviçreli Paracelsus hidrojeni 1500 yıllarında bulmuştur. Lemory 1700 tarihlerinde havayla karışan hidrojenin patlamayla yandığını ortaya koymuştur. Cevendish, 1781 yılında havayla hidrojenin birleşmesi sonucunda yanma ürünü olarak suyun açığa çıktığını

deneyle bulmuştur. Antoine Laurent de Lavoisier hidrojenin adlandırılmasını yapmıştır (Tezcan, 2003). Metallerin asit ile tepkimeye girmesi sonucu elde edilen hidrojen 19. yüzyılın başlarında, yani endüstri devriminin başlamasıyla kömür-su-gaz tepkimeleri elde edilmiştir. Elektroliz ile elde edilmesi ise 20 yy içerisinde gerçekleşmiştir (Aydemir, 1998).

1.3. Hidrojen Enerjisi

Ekonomik olarak büyümeyi destekleyen ve bununla birlikte toplumsal refahı sağlayan temel unsur enerji olarak kabul edilir. Bölgesel ve küresel alanlarda kirliliğe sebep olan faktörlerdeki artış çevresel sorunlar kapsamına girmektedir. Dünya çapında iklim değişikliğine sebep olan ve bunun yanında birçok çevre sorununun da meydana gelmesine neden olan temel etmen enerjinin kullanımındaki, üretimindeki ve dönüştürülmesindeki sorunlardan ortaya çıkmaktadır (Dinçer, 2020).

Günümüzde insanların enerji kaynağına yönelik arayışları enerji taşıyıcısı olan ve CO₂ açığa çıkmasına sebep olmayacak hidrojene yönelik olmuştur (Dinçer, 2020). Hidrojen elektrik enerjisine çevrilebilen, yanma özelliği iyi olan hafif bir maddedir. Bu özellikleri ile hidrokarbon yakıtların yerini alabilecek özellikteki enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır (Veziroglu, 2002).

Hidrojen enerjisi doğada kendiliğinden üretilebilen bir yakıt olmadığından birincil olarak nitelendirilen su, biyokütle ve fosil yakıt gibi enerji kaynaklarından yararlanılarak üretimi sağlanan sentetik bir yakıttır. Hidrojen üretimine elektroliz, atık gazları saflaştırma, foto ve termokimyasal süreç benzeri üretim teknolojileri örnek verilebilir (Ün, 2003). Hidrojen enerji sistemi Şekil 1.1’de verilmiştir (Torunoğlu Gedik, 2015).

Hidrojenin eldesinde suyun elektrolizi yöntemi en kullanılabilir yöntemler arasında yer almaktadır. Su ucuz, doğada bol miktarda bulunan, hidroliz tekniği olarak düşük maliyete sahip ve yanma sonucunda zehirli gazların ortaya çıkmaması sebebiyle çok fazla tercih edilmektedir. Suyun hidrolizi yöntemi ile hidrojen gazının daha az enerji harcanarak eldesi ve metal çözelti arayüzeyinde çok düşük potansiyelde hidrojeni indirgeyebilecek elektrotların geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır (Derya, 2016).



Şekil 1.1. Hidrojen Enerji Sistemi (Torunoğlu Gedik, 2015)

Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımının avantajları aşağıda verilmiştir;

- Hidrojen enerji kaynaklarından herhangi birisinin kullanımı sonucu üretilebilmektedir.
- Yüksek verimli elektrik enerjisine dönüştürülebilir.
- Hidrojen sıvı, gaz ve metal hidrit halinde depolanabilmektedir.
- Hidrojen uzak mesafelere taşınabilmektedir.
- Hidrojen güvenilirlik olarak diğer yakıtlarla kıyaslandığında yangın ve zehirlenme tehlikesi daha azdır.
- Hidrojen üretiminde tehlike arz edecek bir ürün çıkışı gözlemlenmez. Yanan hidrojenin ortama atık olarak su çıkmasıdır (Tezcan Ün, 2003).

Enerji taşıyıcısı hidrojenin dezavantajları aşağıda sıralanmıştır;

- Önemli dezavantajları içinde sıralanabileceklerden biride yüksek maliyettir.
- Sıvı formdan gaz formuna geçişinde kayıp meydana gelmektedir.
- Kullanımı için yeterli bilgi ve ileri düzeyde bir teknoloji gerekmektedir.
- Sıvı formda taşınabilmesi için sıcaklığın düşük ve basıncın yüksek olması gereklidir (Oğlu ve Kızı, 2022).

1.3.1. Hidrojenin Kullanım Alanları

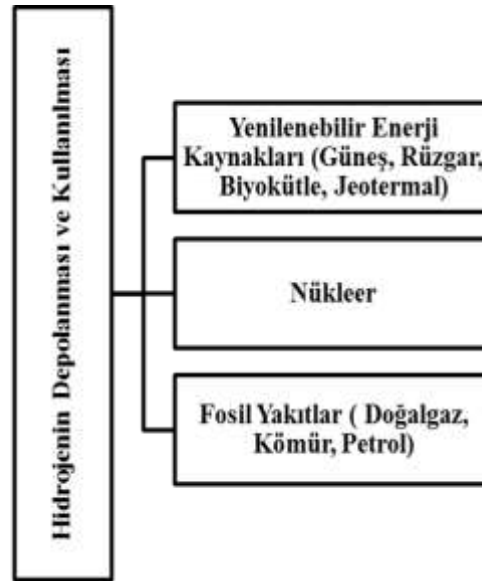
Hidrojen enerjisinden birçok alanda faydalanılmaktadır. Elektrik üretici olarak, evlerimizi ısıtmada ve araçlarda yakıt olarak farklı kullanımları bulunmaktadır. Yine bu alanların yanında yanmalı motorlarda da direkt kullanılabilir. Yakıt olarak hidrojen kullanılan yakıt pillerinin yanma ürünü olarak su ortaya çıkmaktadır (Tutar ve Mehmet, 2011).

Gerekli koşulların sağlanması halinde sıvı veya gaz formunda kullanıma uygundur. Hidrojen kullanımı ile çalışan birçok araç otomobil üreticileri tarafından geliştirilmiştir. Hidrojen yakıldığında benzine oranla daha verimli ve bu verimliliğin yanında çevreye zarar vermemektedir. Kirliliğe sebebiyet vermemesi için benzin, metanol ve doğalgaz gibi maddeler ile karıştırılarak kullanılabilir (Kükreler, 2007).

Hayatımızda yeri oldukça önemli olan yakıt pilleri elektrik üretmek, ısınmak gibi alanlarda tercih edilmektedir. Yakıt hücrelerinin kullanıma yönelik artan talep ve başarı kullanım alanının genişlemesini sağlamıştır. İnsanlar çalışma alanlarında ve evlerde de faydalanmaktadır (Tezcan Ün, 2003).

1.3.2. Hidrojen Üretimi

Enerji sınıflandırılırken yenilenemez ve yenilenebilir şeklinde sınıflandırma yapılmaktadır. Nükleer enerji ve fosil yakıtlar yenilenemez enerji kaynakları şeklinde sınıflandırılırken biyokütle, rüzgâr, jeotermal, güneş enerjisi yenilenebilir kaynaklar olarak sınıflandırılmaktadır (Acar ve Dinçer, 2019). Şekil 1.2’de enerji eldesi için yararlanılan hidrojen üretim yöntemleri verilmektedir.



Şekil 1.2. Hidrojen üretim yöntemleri (Çimen, 2006)

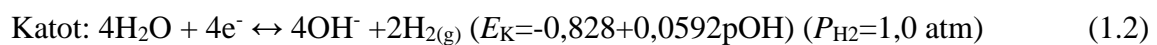
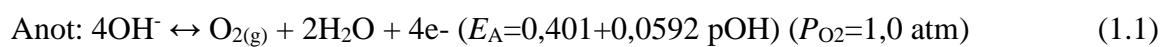
1.3.2.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Dünyada hidrojen üretimi için kullanılan fosil yakıtlar üretimin neredeyse tamamını karşılamaktadır. Elektrik ise fosil yakıtların tükenirliği sebebiyle alternatif olarak kullanılacak kaynaklar arasında görülmektedir. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi için buhar reformasyon tekniği kullanılmaktadır. Bu teknikte yaklaşık olarak 800-900°C sıcaklıkta ve 2,5 MPa basıçta meydana gelerek saf hidrojen elde edilir. Bu teknikte hafif hidrokarbon olarak nitelendirilen doğalgaz kullanılmaktadır ancak ağır hidrokarbonların kullanımı ile de hidrojen elde edilebilmektedir (McCay and Shafiee, 2020).

1.3.2.2. Elektroliz Yöntemi ile Hidrojen Üretimi

Elektrolizin gerçekleşeceği hücre elektrolit çözeltisi ve bu çözeltiliye iki elektrotun daldırılması ile oluşmaktadır. Anot kısmı pozitif yükle yüklenir ve yükseltgenme gerçekleşir. Katot kısmı ise negatif yükle yüklenir ve indirgenme burada gerçekleşir. İyonlar elektroliz hücresi içerisinde zıt yüklü elektrotlara doğru hareket etmektedir ve katotta hidrojen açığa çıkarken anotta oksijen çıkmaktadır (Mert, 2012).

Elektroliz sonucunda oluşan elektrokimyasal tepkimeler;





Basıncın ve sıcaklığın normal olduğu koşullarda 1,229 V elektroliz için uygundur. Elektroliz uygulandığında yaklaşık olarak %70 oranında verim elde edilir fakat gelişen teknoloji ve yeni yöntemlerle bu verim %90 dolaylarına çıkmaktadır (Ohta, 1979).

1.3.2.3. Termokimyasal Yöntem ile Hidrojen Üretimi

Termokimyasal olarak hidrojen üretimi için termolizde kullanılan sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda suyun kimyasal bakımdan ayrılmasına olanak sağlar. Fakat kimyasallar sebebiyle ortaya çıkan kimyasal kirlilikler ve sıcaklığın fazla olması sebebiyle malzelerde korozyona sebebiyet vermektedir. Bu sebeple yöntemin geliştirilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır (Steinfeld and Palumbo, 2001).

1.3.2.4. Güneş Hidrojen Sistemleriyle Hidrojen Üretimi

Yöntemlerin birçoğunda güneş enerjisinin kullanımı ile hidrojenin elde edilmesi olasıdır. Ancak tercih edilen yöntemin bunlar içerisindeki en avantajlı yöntem olması gerekmektedir (Ayvaz, 1998).

Güneş enerjisinden yararlanılarak hidrojen eldesi çevresel ve ekonomik bakımdan avantajlar sağlamaktadır. Yapılan çalışmalar fosil yakıtların gün geçtikçe tükendiğini ve bunların yerini alabilecek olan hidrojenin üretiminin yapılması gerektiği ortaya koymaktadır. Hidrojen üretimi için güneş-hidrojen sistemleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaya başlamıştır. Ayrıca temiz ve güvenilir olması tercih sebebidir (Şenkaya, 2005).

1.3.2.5. Fotoelektrokimyasal Yöntem ile Hidrojen Üretimi

Suyun tam olarak ayrışması için kullanılan fotoelektrokimyasal yöntemler en fazla tercih edilen yöntemlerdendir. Fiziksel bakımdan ayrı olan katotta ve anot hidrojen ve oksijen meydana gelir. Fotoelektrokimyasal yöntem için var olan bu eksiklikler elektron verici

nitelikteki çözeltilerin tercih edilmesi ile fotokatalitik hidrojen üretimi yapılmaktadır (Lee et al., 2019).

1.3.2.6. Biyolojik Yöntemle Hidrojen Üretimi

Biyolojik metot ile hidrojen üretimi iki farklı şekilde gerçekleştirilir. Bunlardan biri ışığa bağlı iken diğeri bağlı değildir. Fotofermantasyon içerikli olanlar ışığa bağlı olanlarken karanlık fotofermantasyon içerenler ışıktan bağımsızdır. Bu teknikte hidrojen eldesi için yeşil alg ve bakterilerin fotosentetik aktivite özelliğinden yararlanır (Poudyal et al., 2015).

1.3.2.7. Güneş Pili Sistemleri

Güneş enerjisinden yararlanılarak elde edilen bu enerjinin tercih edilme sebeplerine tükenmemesi, yeşil bir enerji kaynağı oluşu örnek gösterilebilmektedir. Akım üretimini sağlayan güneş pili yarı iletken bir devredir ve güneş ışınları emerek etki etmektedir. Güneş radyasyonunun soğurulması için güneş pillerinde birçok malzeme bulunur. Bu malzemelerden amorf silisyum ve fotovoltaiik teknolojiye yönelim gittikçe artmaya başlamıştır (Şahin ve Keskin, 2004). Bu sistemler geliştirilerek elde edilen düşük maliyetli piller endüstriyel amaçla kullanılmaya başlamıştır.

1.3.3. Hidrojenin Depolanması

Günümüzde enerji küresel olarak gücü temsil etmektedir. Enerjinin üretilmeside depolanmasıda önem verilmesi gereken hususlar olarak görülmektedir. Hidrojenin ne şekilde depolanacağı uygulamasına ve hangi boyutta olacağına göre çeşitli şekilde yapılmaktadır (Tarkowski, 2019). Hidrojen depolama çeşitleri aşağıda verilmiştir:

1.3.3.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanması

Yaygın bir şekilde kullanılan yöntemlerdendir. Basınçlı tanklara gaz formunda depolanır. Hacimsel olarak enerji yoğunluğunun düşük olması hafif bir gaz olmasından kaynaklanmaktadır. Basıncın oldukça yüksek oluşu tanklarda ağırlığa sebebiyet vermektedir ve buda hidrojen veriminde azalmaya sebep olmaktadır (Zhao et al., 2019).

1.3.3.2. Karbon Nanotüpler

Süper aktif grafit yüzeyine basınç altındaki hidrojenin depolanması esasına dayanmaktadır. Bu işlem için ortamın soğuk veya oda sıcaklığında olması sağlanmaktadır. Elde edilecek verimin artış göstermesi üzerine yapılan çalışmalara devam edilmektedir. Basıncılı olan tanklarda grafit bulunmaktadır (Panigrahi et al., 2018).

1.3.3.3. Sıvı Hidrojenin Depolanması

Sıvı formda hidrojenin depolanması uzun sürmektedir ve bu işlem sırasında zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu süreçte gerekli olan enerji hidrojen enerjisinin 1/3'dür. Genellikle uzay ile ilgili yapılam çalışmalarda yararlanılmaktadır. Sıvı şekilde yapılan depolama daha düşük basınçta gerçekleştirilmesi sebebiyle gaz halindeki depolamaya göre daha güvenilir olarak görülmektedir (Shi et al., 2019).

1.3.3.4. Hidrokarbonlar

Sıvı hidrojenden daha fazla miktarda hidrojen taşıyan etanol, metanol gibi hidrokarbonlu yakıtlardan metanol düşük emisyon oluşturur ve basit bir şekilde ayrışır. Bu şekilde herhangi bir dolum tesisi gerekmemektedir ve bu da yöntemin faydalarından biri olarak görülmektedir. Yöntemin olumsuz yönü ise araçlar için hidrojen dönüşüm sistemlerine ihtiyaç duyulmasıdır (Güvendiren ve Öztürk, 2003).

1.3.3.5. Metal Hidritler Şeklinde Depolanması

Hidrojeni emebilen özellikteki metaldir. Hidrojen molekülleri metal hidrit oluşumunda ayrışır ve metal kafesler içinde hidrojen atomları depolanır. Hidrojen basıncı, metalin sıcaklığı metalin hidrojeni emmesini etkileyen faktörlerdir. Depolanan hidrojenin beyaz eşyalarda, elektrikli otomobillerde kullanımına imkan sağlamaktadır (Manickam et al., 2019).

1.4. Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri hidrojen, doğalgaz, petrol ve metanol gibi yakıtların elektrokimyasal tepkime sonucunda başka bir basamağa gereksinim duymadan ortaya çıkan enerjiyi

yüksek verimle elektrik ve ısı enerjisine dönüştürmektedir. Yenilenebilir enerji sistemlerinin yeterli enerji bulunmadığında tükenebilirliği ve ekonomik olarak düşünüldüğünde, yakıt pillerinin farklı türlerinin olması ve gereksinim duyulan enerjiyi devamlı olarak temin edilebilmesi bu tür enerji kaynaklarını ön plana çıkarmaktadır (Kwok et al., 2019).

Akülerde ve pillerde depolardan enerji temin edildiği sürece elektrokimyasal tepkimeyle elektrik enerjisi dönüşümü sağlanır. Yakıt pillerinde üretilen enerjide elektrokimyasal reaksiyon sonucu elde edilir. Ancak, yakıt pillerinde yakıt temin edildiği sürece dönüşüm devam eder ve bu da yakıt pillerini diğerlerinden üstün kılar (Song et al.2014).

Yakıt pilleri için %40-45 arasında olan elektrik verimi atık ısının da kullanılması ile %70-80 değerlerine yükselmektedir (Mahamud et al., 2013). Yakıt pillerinin birçok yenilenebilir enerji kaynağından üstün yönleri olduğu gibi yeni kullanılan bir teknoloji olması avantajlarının yanında bazı dezavantajlarda sağlamaktadır. Tablo 1.2’de bu avantaj ve dezavantajlar verilmiştir (Dicks and Rand, 2018).

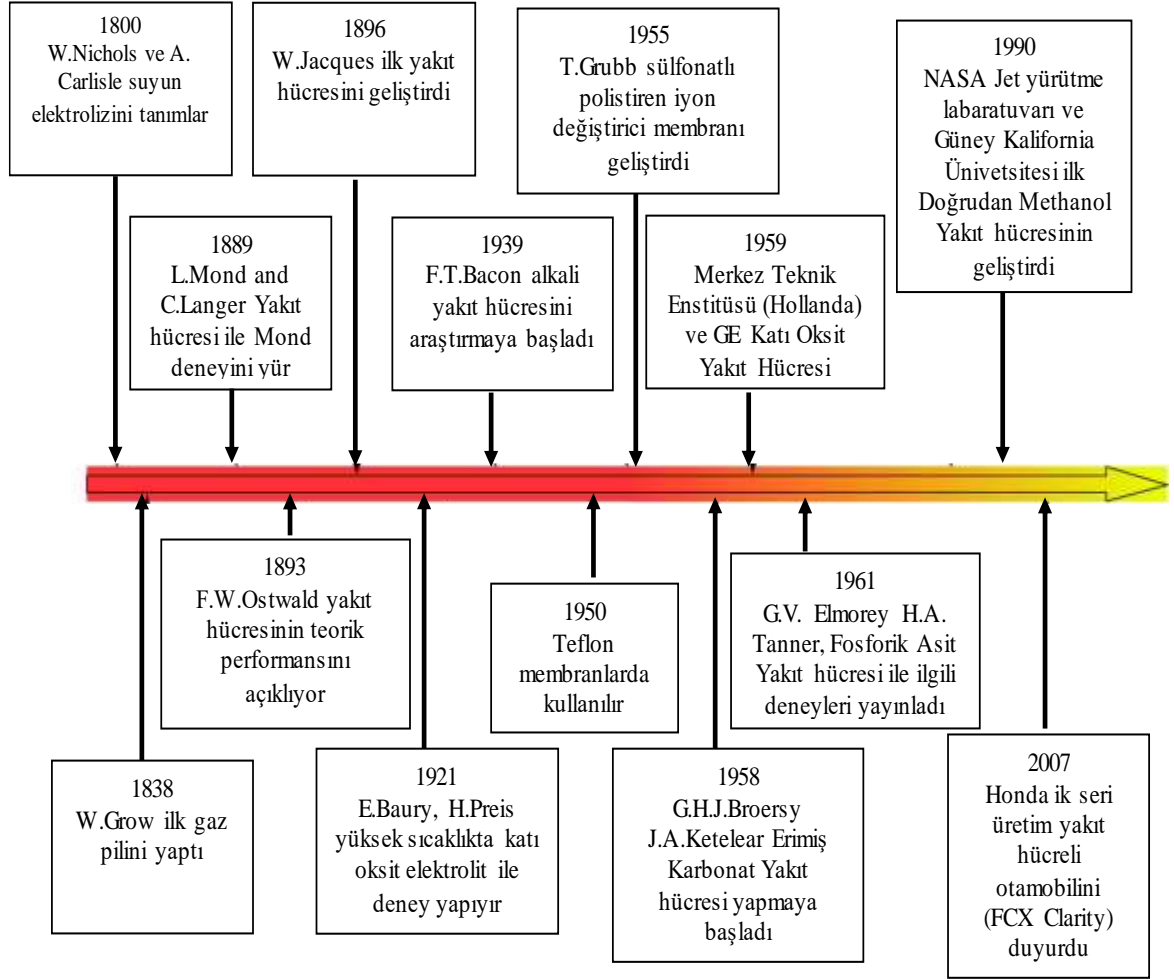
Tablo 1.2. Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları (Dicks and Rand 2018)

Avantajları bakımından yakıt pilleri	Dezavantajları bakımından yakıt pilleri
Dönüşüm veriminin yüksek olması (%40-60)	Kullanılan hidrojeni depolamada sıkıntı
Doğalgaz, hidrojen, metanol ve petrol gibi çeşitli yakıtları kullanabilme	Enerji maliyetinin yüksek olması
Zararsız emisyon yani atık ısının tekrar kullanılabilmesi	Boyut bakımından büyük yakıt pili sistemlerinin sorun olması

1.4.1. Yakıt Pili Tarihsel Gelişim Süreci

Yakıt pili ile yapılan çalışmanın ilki 1838 tarihinde Sir William Grove'nin H₂O₂ pili üzerine yaptığı çalışmadır. Suyun elektrolizinin ters reaksiyonu ile ilgili yaptığı çalışmada bu reaksiyon sonucunda sabit akım ve güç üretimini ortaya koymuştur. Yakıt pili ilk olarak 1958 tarihinde uzay gemilerinden Apollo, Gemini ve Space Shuttle için kullanılmıştır. 1980 yıllarında ise öne çıkan petrol sorunlarından dolayı hidrojen içerikli yakıt pilleri önem kazanmıştır. 2000 yıllarında ise kullanım alanlarının artış göstermesi,

düşük maliyet ve geniş bir alanda kullanımı için çalışmalara devam edilmiştir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2005). Yakıt pillerinin tarihsel gelişim süreci Şekil 1.3'te verilmiştir (Dawson, 2011).

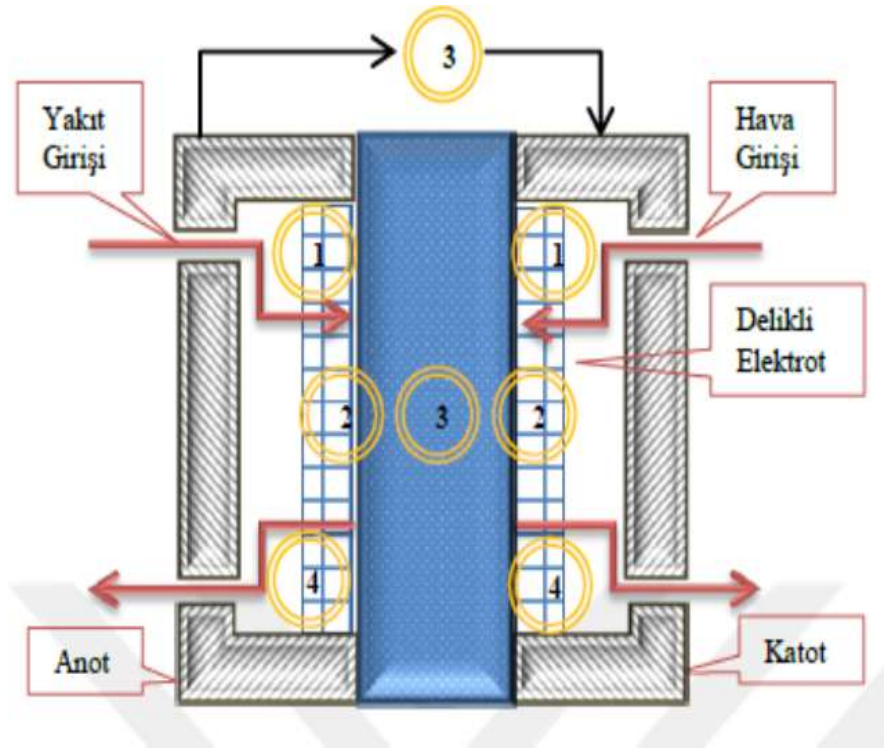


Şekil 1.3. Yakıt pillerinin tarihsel gelişim süreci (Dawson, 2011)

1.4.2. Yapısı ve Çalışma Prensipleri ile Yakıt Pillerinin İncelenmesi

Elektrokimyasal yollarla elektrik üreten cihazlar yakıt pilleri olarak adlandırılır. Yakıt pilleri anot, katot ve bu elektrotlar arasında bulunan elektrolitten meydana gelir. Elektrot tabakası içerisinde yer alan oksijen ve hidrojen bu iki uçta bulunan kanallar yardımı ile dağıtılmaktadır. Yakıt kısmının pilin anot elektrotuna, oksijenin ise katot elektrotuna giriş yapması sağlanır. Katalizör yardımı ile yakıt proton ve elektrona ayrışır. Yakıt pilinin içine farklı yollardan ilerleyen bu iki parça daha sonra proton elektrolitin içinden

geçmektedir (Akbulut, 2007). Yakıt pilinde meydana gelen reaksiyon ve çalışma prensibi Şekil 1.4’de verilmiştir.



Şekil 1.4. Yakıt pili reaksiyonları ve çalışma düzeni (Çakar, 2011)

- 1- Yakıt pilinde tepkimeye giren maddelerin aktarımı,
- 2- Elektrokimyasal tepkime,
- 3- Elektrolit yardımı ile iyonik, dış devre ile elektronik olarak iletim,
- 4- Ürünlerin pilden uzaklaştırılma işlemi (Çakar, 2011).

Hücre içerisinde ye alan elektrolitin çeşidi göz önüne alınarak yakıt pilleri için sınıflandırılma aşağıdaki şekilde yapılır;

- 1) Alkali Yakıt Pili
- 2) Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
- 3) Doğrudan Metanollü Yakıt Pili
- 4) Erimiş Karbonat Yakıt Pili
- 5) Fosforik Asit Yakıt Pili
- 6) Katı Oksit Yakıt Pili

Bu yakıt pilleri içerisinde fosforik asitli yakıt pilleri ticari olarak kullanılırken yine erimiş karbonat ve katı oksit yakıt pillerinin de ticari kullanım alanları mevcuttur. Ancak, maliyetleri yüksek olduğundan geniş bir kullanım alanına sahip değildir (O'Hayre, 2016). Yakıt pillerinin çeşitleri ve özellikleride Tablo 1.3'de özetlenmiştir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003).

Tablo 1.3. Yakıt pilleri çeşitleri ve karşılaştırılması

Yakıt Pili Türleri	Çözelti Türü	Çalışılan Sıcaklık °C
Polimer Elektrolit Membran	Polimer	0-125
Alkali	KOH	50-90
Doğrudan Metanol	H ₂ SO ₄ , KOH veya Polimer	50-120
Fosforik Asit	Orto Fosforik Asit	190-210
Katı Oksit	Stabilize Zirkonyum	900-1000
Erimiş Karbonat	Li/K Karbonat Karışımı	630-650

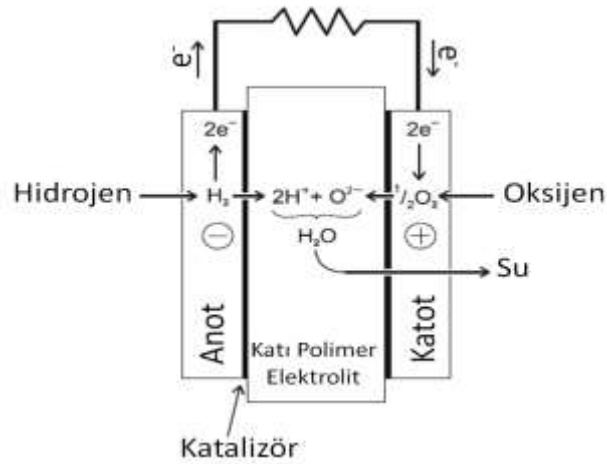
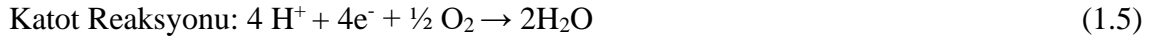
1.4.2.1. Alkali Yakıt Pilleri

Elektrolit olarak kullanılan KOH çözeltisi iletkenliği de sağlamaktadır. Katottan anoda doğru hareket eden iyonlar hidroksil iyonlarıdır. Ortalama olarak çalışılan sıcaklık 80°C olarak belirtilmiştir. Saf hidrojen yakıt olarak kullanılırken saf oksijen oksitleyici olarak tercih edilir. Elektrolitin CO₂ ile tepkimeye girmesi neticesinde pilin çalışması önemli ölçüde etkilenmektedir (Kavas, 2008).

1.4.2.2. Polimer Membranlı Yakıt Pilleri

Yakıt pillerinden polimer membranlı pillerde elektrolit katı polimerdir ve kullanılan polimer elektrot korozyonun meydana gelmesini önlemektedir. Yalıtıma gereksinim duyulmaması avantaj sağlarken yakıt reformunun sıcaklığın düşük olması nedeniyle mecburi olması olumsuz yönüdür. Verim olarak %60 civarında bir verim sağlamaktadır

(Bıyıkoğlu 2003; Başyazıcı, 2009; Şenol, 2006). Polimer membranlı yakıt pillerinde çalışma prensibi Şekil 1.5’de verilmiştir.

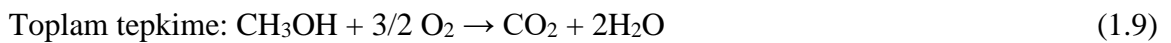
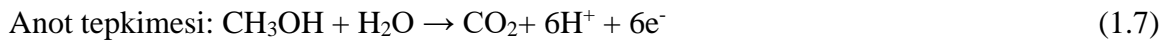


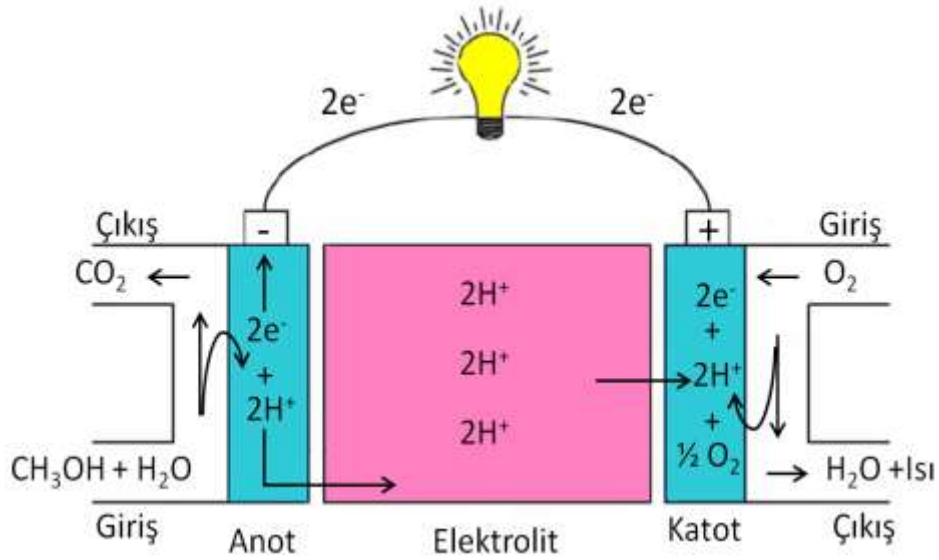
Şekil 1.5. Polimer membranlı yakıt pili (Akyalçın, 2015)

1.4.2.3. Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri

Polimer membranın elektrolit olarak tercih edildiği doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılan yakıt metil alkol, oksitleyici ise havadır. Çalışma sıcaklığı ise 50-120°C aralığındadır. Anot üzerinden katota doğru hareket eden hareketli iyonlar H⁺ iyonlarıdır (Şekil 1.6) (Rashad et al., 2017).

Doğrudan metanollü yakıt pillerinde meydana gelen tepkimeler eşitlik (1.7-1.9)’da verilmiştir.



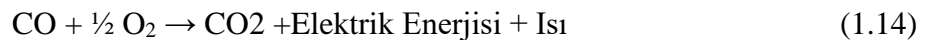
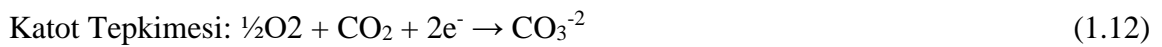
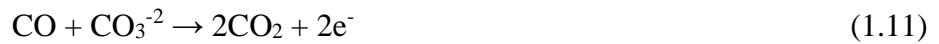
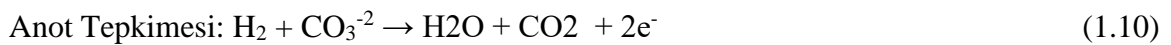


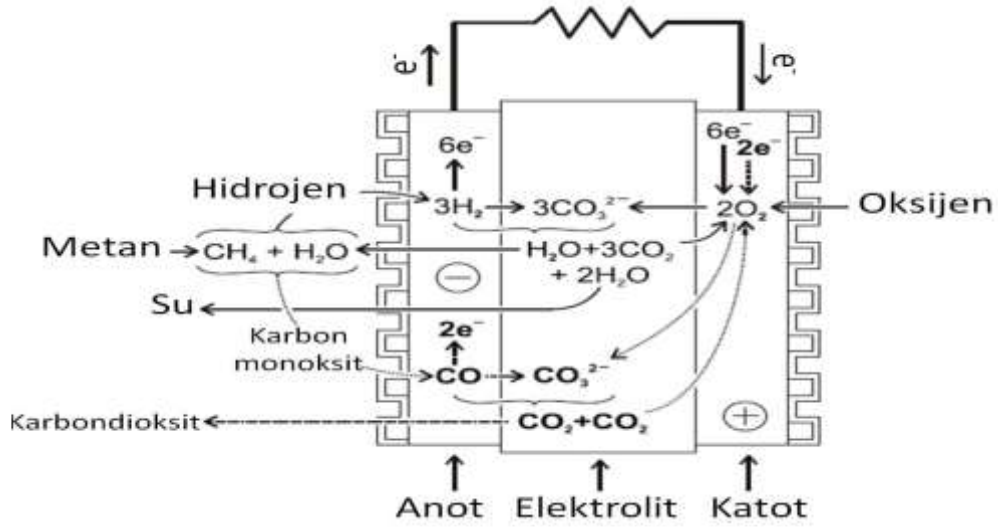
Şekil 1.6. Doğrudan metanollü yakıt pili (Yıldırım 2011)

1.4.2.4. Erimiş Karbonat Yakıt Pili

Elektrolit kullanımı için karbonat tuzu tercih edilmektedir. Verim olarak %45-60 arasındadır ve 600-700°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışılmaktadır bu çalışma sıcaklığı kojenerasyon için uyumluluk gösterirken sıvı olarak kullanılan karbonat tuzu korozif yapıda olduğundan sorun oluşmaktadır. Elektrik santrallerinde ticari olarak yararlanılmaktadır (Bıyıkoğlu 2003; Başyazıcı 2009).

Erimiş karbonat yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyon eşitlik (1.10-1.14)'te verilmiştir.





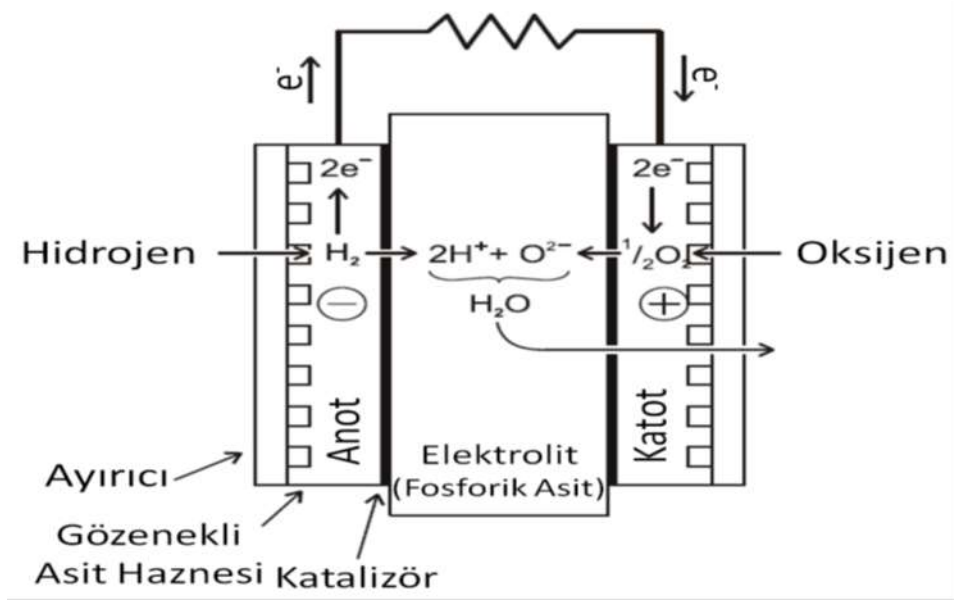
Şekil 1.7. Erimiş karbonat yakıt pili mekanizması (Okur, 2012)

1.4.2.5. Fosforik Asit Yakıt Pili

Bu tür yakıt pilinde elektrolit olarak fosforik veya sülfürik asit tercih edilmektedir. Çalışma sıcaklığı ortama olarak 200°C'dir. Oksitleyici olarak hava kullanılırken yakıt olarak ise hidrokarbon gazlar tercih edilir. Katalizör olarak platin kullanımı sorun oluşturmaktadır. Çünkü platin 200°C'de CO zehirlenmesine duyarlıdır (Rashad et al., 2017).

Fosforik asit yakıt pillerinde meydana gelen tepkimeler (denklem 2.15-1.17)'de verilmiştir.

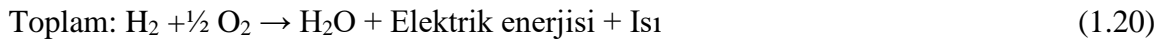


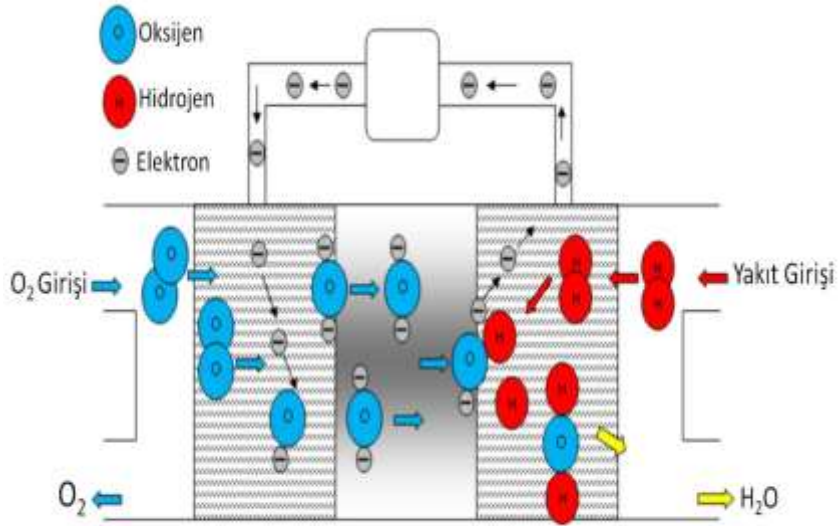


Şeki 1.8. Fosforik asit pil çalışma mekanizması (Kavas, 2008)

1.4.2.6. Katı Oksit Yakıt Pili

Elektrolit olarak zirkonyum oksit gibi oksitler kullanılmaktadır. Katı oksit yakıt pilleri 500-1000°C sıcaklık aralıklarında çalışarak yüksek reaksiyon hızına ulaşırlar. Verimleri %45-60 aralığında değişen bu yakıt pilleri endüstride kullanılmaktadır. Çalışma mekanizması aşağıda denklem 1.18-1.20'de görülmektedir (Murugesamoorthi et al., 1993; Kordes and Simader, 1998).





Şekil 1.9. Katı oksit yakıt pili çalışma mekanizması (Timurkutluk, 2007)

1.5. Kendi Kendine Biriken Tek Tabaklı Filmler

Metal yüzeyinde kendi kendine biriken SAM filmler, yoğun ve düzgün bir şekilde düzenlenmiş ince yapılı organik filmler olarak tanımlanırlar. SAM filmlerin kolaylıkla yüzeye bağlanmaları çeşitli uygulama alanları sunmaktadır. SAM filmler korozyona karşı koruma şeklinde potansiyel olarak uygulama alanına sahiptir (Salcı and Solmaz, 2018). Nano boyutta olan SAM filmler sahip oldukları bu özellikten dolayı çalışılan yüzeye farklı bir özellik kazandırır ve bu özellikleri sayesinde SAM alanında yapılan çalışmalara uygulama fırsatı tanırken SAM yapısının aydınlatılmasına olanak sağlamaktadırlar (Gürten, 2014).

Yöntem ilk olarak Zizmanın 1946 tarihinde metal yüzeyindeki ısınabililiği değiştirebilmek amacıyla kullanılmaya başlamıştır. Daha sonra 1983 yarihinde Nuzzo ve Alara tarafından altın yüzeyi üzerine di-n-alkil disülfidlerin adsorbe edilebileceğini orta koymuştur. Böylelikle SAM filmi yaygınlaşmaya ve kullanım alanı artmaya başlamıştır (Prashar, 2012; Watson et al., 2015).

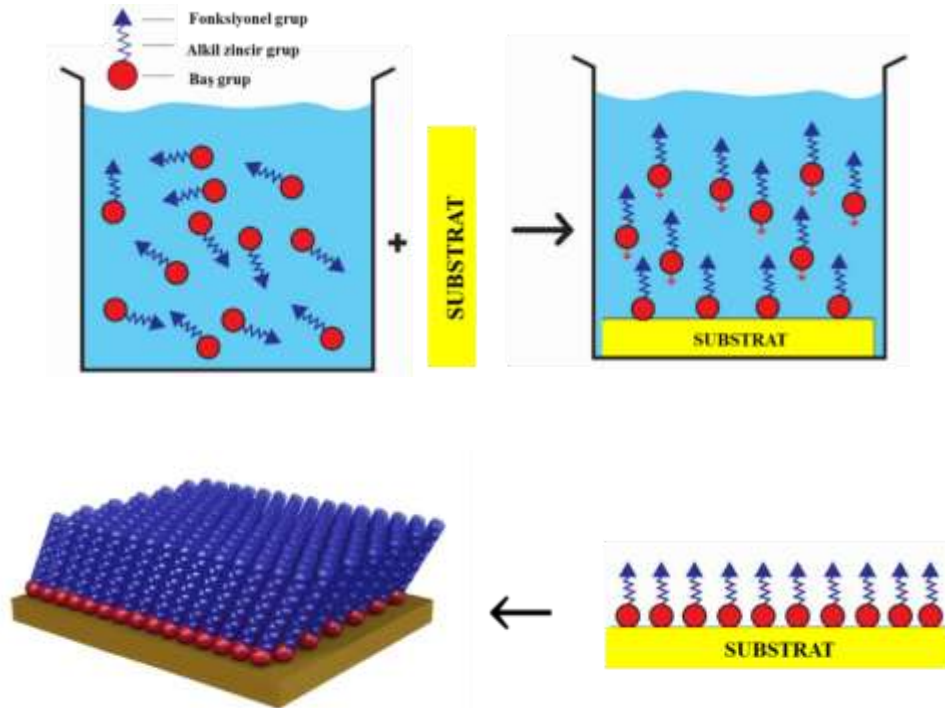
Metal yüzeyinde adsorplanma sağlayarak yüzeyde kendiliğinden birikip koruyucu film oluşmasını sağlayan organik ihibitörler vardır. Metal yüzeyinde azot, kükürt ve oksijen atomlarını bulunduran moleküllerin daha iyi adsorbe oldukları literatürlerde yer almaktadır (Khaled, 2010; Amin and Ibrahim, 2011; Fuchs–Godec et al., 2013).

SAM yönteminin geniş bir alanda kullanımına olanak sağlayan özellikleri;

- Herhangi bir donanım gerektirmeden kolaylıkla film hazırlanıyor olması,
- Yüzey özelliklerinin istenildiği gibi oluşturulabilmesi,
- Komplike yapıların meydana gelmesine imkan sağlayabilmesi,
- Yapılacak olan ikinci bir modifiye işleme katkıda bulunabilmesi (Mahapatro, 2015; Schreiber, 2000).

Kendiliğinden biriken tek tabakalı filmlerin kullanılabileceği alanlar;

- Mikroelektronik cihazlarda,
- Yakıt hücreleri,
- İyon pilleri,
- Korozyonu önlemede,
- Sensör uygulamaları,
- Moleküler olarak düzenli olmaları sebebiyle elektro optik cihazlar için kullanılabilmektedir (Kaymak, 2010).



Şekil 1.10. SAM film oluşum mekanizması (Singh et al.,2020)

Sıralı bir şekilde olan moleküller 3 kısımdan oluşmaktadır. Aktif baş grup, metal elektrot yüzeyine güçlü bir şekilde filmin adsorpsiyonunu sağlamaktadır. Kimyasal bağlarla elektrot yüzeyine bağlanarak filmin kararlılığı üzerine etki etmektedir. Alkil zincir kısmı olarak adlandırılan kısım ise filmin oluşma ve büyüme sürecinde etkilidir. Alkil zincir kısmı aynı zamanda yüzey özelliklerinin düzenlenmesi ve gelişmesini sağlayan kısımdır. Kuyruk kısmı olarak adlandırılan bölümü ise dış kısım ile ilgili yüzey özelliklerinin ve ikinci modifikasyonun sağlanıp sağlanmayacağını belirleyen bölümdür. Substrat ve adsorbanın arasında bulunan bağ yapmamış olan elektronlar Van der Waals kuvveti ve bağdaki uzunluk, bağın açısı olarak sıralanan molekül içi etkileşimler ile SAM'deki yapı ve yoğunlukta etkilidir ve böyle oluşmaktadır. Nano boyutta olan SAM filminin kullanım alanı oldukça geniştir ve film için tasarlama yapılabilir (Li, 2004).

Metal üzerinde oluşturulacak olan SAM için oluşum miktarını ve yapısını belirleyen deneysel faktörler mevcuttur. Bu faktörler sıcaklık, çözücünün türü, kullanılacak organik maddenin derişimi, ne kadar süre daldırma işlemine maruz kaldığı, filmin oluşacağı yüzeyin kirliliklerden arındırılması örnek verilebilir. SAM yapısı üzerine etki eden bu etmenlerin bazıları ile ilgili ne tür etkilerde bulunduğu deneyler ile ortaya konulmuştur (Ulman, 1996; Gürten, 2014).

SAM filminin oluşma süreci ve mekanizmasına çözücü türünün nasıl etki yaptığı net değildir ancak yapılan çalışmalarla filmin oluşumu üzerine çözücü türünün etkisi ile ilgili bilgiler mevcuttur. Kullanılan çözücü türü molekül yüzeyinin adsorpsiyonu düzenlemesini yapan dinamik denge üzerinde etkilidir (Zamborini and Crooks, 1998). SAM filminin oluşma üzerine etki eden etmenlerden bir tanesi sıcaklık olarak bilinmektedir. SAM filminin kinetiği ve yapısı üzerinde etkili olan sıcaklık 25°C üzerinde olan sıcaklıklardır ve bu sıcaklık yapıdaki kusurların giderilmesine etki etmektedir. SAM filmi oluşumunu etkileyen bir diğer faktör derişimdir. Filmin oluşumu ve derişim ters orantılıdır. Derişim düşük ise daldırma için beklenen zamanın arttırılması gerekmektedir (Ulman, 1996).

1.6. Ceviz Yaprağı (*Juglans Regia L*)

Kuzeydoğu ve Doğu Anadolu bölgelerinde doğal bir şekilde yetişen *Juglans regia L.* (Ceviz) (Juglandaceae) boyu 25-30 m, geniş taca sahip ve tüm bölgelerde yetişebilmektedir. *J. regia* yaprağı imparipennat ayrıca 22-35 cm, 5-9(11) yaprakçığı olan, eliptik-ovat ya da oblong-ovat, akuminat veya akutdüz, çoğunlukla tüye sahip değil ancak damarlarında tüy kümeleri bulunmaktadır (Yaltırık and Juglans, 1982; Townsend and Guest 1980; Phillipson, 1994). Ceviz ağaçları ülkemizin her bölgesinde yetişmektedir ve bu ceviz ağaçları içinde yer aldıkları yöre isimleri ile adlandırılan birçok türe sahiptir. Bunlardan bazılarına Şebin, Niksar, Kemah, Goynuk, Adilceviz, Bingöl, Bitlis cevizi örnek olarak verilebilir (Akça, 2005).

Juglandaceae ailesinden olan ceviz yaprağından hastalıkların tedavisinde yararlanılmaktadır (Mohammadi et al., 2012). Alternatif tıpta yararlanan ceviz yaprağından ülser, diyare, deri iltihaplanmalarında ve birçok hastalığın tedavisinde yararlanılmaktadır. Araştırmalar incelendiğinde ceviz yaprağı ile yapılan çalışmalarda açlık plazma glukozunu, kolesterolü ve hemoglobin A1C (hbA1C) seviyelerinin düşmesine sebep olurken yoğunluğu yüksek olan lipoprotein (HDL) seviyesinde artışa sebep olduğu gözlemlenmiştir (Mohammadi et al., 2012; Divband et al., 2010). Ceviz yaprağı ile yün, iplik ve pamuk renklendirme yapılarak kahverengi olarak boyama yapılabilir (Başer et al., 1986; Baytop 1989; Tabata et al., 1994).

Yaprakları kullanılan Ceviz (*Juglans regia L.*) bitkisinden elde edilen ekstraktların antimikobakteriyel, akarsidal, antiviral ve antihelmintik etkiler gösterdiği görülmektedir (Wang et al., 2007). Genç ve yeşil olan yaprakları juglon (5-hidroksi-1,4-naftokinon) bileşenini içermektedir ve içerdiği bu madde antioksidan ve antimikrobiyal olarak kuvvetli etki göstermektedir (Clark et al., 1990). Yapraklar flavonoidler ve fenolik bileşenleri de fazla miktarda içermektedir (Pulido et al., 2000).

1.7. Polen

Polen çiçekli yapıda olan bitkilerin erkek üreme organı olarak görev alır ve çiçeğin anten kısmında üretilir (Çankaya ve Korkmaz, 2008). Polenlerin dişicik tepesi olarak adlandırılan kısma rüzgar, yağmur ve böcekler gibi etkenlerle taşınması ile arılar gelişim

evrelerini tamamlarken tozlaşmanın oluşumu sağlanmış olur. Polenler rüzgar ve yağmur aracılığı ile taşınırken prüzsüz bir görünüme sahip iken hayvanlar aracılığı ile taşınanların yüzeyleri girinti ve çıkıntılara sahiptir ve bu hayvanların poleni taşıyarak dişicik tepesine ulaştırmasına olanak sağlamaktadır (Erdoğan ve Dodoloğlu, 2005).

Arı polenin yapısı kaynağına göre farklılık içerirken, su oranı %10-15, linolenik oranı %39, palmitik asit oranı %20 ve linoleik asit oranı %13, ayrıca ko-enzim veya 11 enzim içeren %51'den fazla çoklu doymamış yağ asidi ihtiva eder, proteince yüksek değere sahiptir (%25). Bununla birlikte esansiyel aminoasit çeşitleri, (%6) yağ, karbonhidrat (%35-61, genellikle fruktoz ve glikoz), vitamin, lipit, 28 farklı mineral ve karotenoidlere sahiptir (Capcarova et al., 2013; Şahinler, 2000).

Polen %0,7 vitamin içerirken, yağda eriyen vitaminlerden (A, E, D vitamin) %0,1 oranında ve B1, B2, B6 ve C vitaminleri ve pantotenik asit, nikotinik asit, folik asit ve biotininozitolden %0,6 oranında içermektedir (Roulston et al. 2000; Kedzia et al., 2005; Bogdanov 2019). Araştırmalar göz önüne alındığında 15-19 amino asit içerdiği ve bu amino asitler arasında en önde gelenlerin fenilalanin, triptofan, sistein, histidin, lizin, metiyonin, serin, arjinin, prolin, aspartik asit, lösin, izölösün, valin ve glutamin olduğu görülmüştür (Kedzia et al. 2005; Szczesnat 2006).

1.8. Çalışmanın Amacı

Dünya üzerinde yüzyıllardır devam eden enerji ihtiyacı fosil yakıtlardan karşılanırken bu tür yakıtların artan nüfusla beraber azalması maliyetinin artmasına sebep olmuştur. Fosil yakıtların yenilenebilir bir enerji kaynağı olmayışı, bunun yanında yanma ürünü olarak zehirli gaz açığa çıkması ile çevreye ve insan sağlığına verdiği zararlardan dolayı yeni enerji kaynakları arayışı ön plana çıkmıştır.

Çevreye ve sağlığa zararlı olmayan ve aynı zamanda ekonomik olması istenilen bir enerji kaynağı arayışı alternatif ve yenilenebilir enerji kaynağı olan hidrojen enerjisini gündeme getirmiştir. Hidrojen yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasının yanında sağlığa ve çevreye zarar vermemesi ile geleceğin enerjisi olmaya adaydır. Hidrojen birçok yöntemle elde edilirken elektroliz ile hidrojen eldesi en uygun yöntemlerdendir.

Doğrudan metanollü yakıt pillerinin anot reaksiyonunun meydana gelmesi için metanol oksidasyonu önemli bir reaksiyondur ve metanollü yakıt pilleri gelecekte kullanılabilir. Doğrudan metanollü yakıt pillerinde anoda metanol ve katoda oksijen verilir ve uygun katalizör seçimi yapılarak elektrik üretimi sağlanmaktadır. Burada katalizör olarak Pt kullanılması maliyeti arttıracığından bunun yerine uygun bir katalizör seçilmelidir. Bu noktada bizde çalışmamızda Bingöl bölgesine ait polen ve ceviz yaprağından uygun koşullarda hazırlanan çözeltiler ile Cu yüzeyinde doğaya ve insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde optimum şartlar altında hidrojen eldesi için bu elektrotun aktivitesinin artırılması ile yüzey kaplaması hedeflenmiştir. Yakıt pili uygulamaları için ise bu koşullar göz önüne alınarak çalışmada yakıt pili olarak kullanılacak bir katalizör oluşturularak maliyet olarak uygun aynı zamanda sağlık üzerinde de olumsuz etkiye sahip olmayan bir katalizör geliştirmeyi amaçlıyoruz.

Bingöl coğrafi özellikleri ve sahip olduğu çeşitli bitki örtüsü ve arıcılık sektöründeki çalışmaları ile önemli avantajlara sahip bir bölgemizdir. Bingöl bölgesinde ekonomiyi geliştirmek adına bölgenin sahip olduğu bu özelliklerden yararlanılması ile hem arı ürünlerinden olan polen bitkisini hem de Bingöl cevizini bu çalışmamızda kullanarak doğaya zararsız ve canlıların sağlığı üzerinde herhangi bir olumsuz etki yaratmayacak ve bu özelliklerinin yanında ekonomik bakımdan da avantaj sunacak bir çalışma amaçlanmıştır.

Çalışma kapsamında; Bingöl polenlerinden ve ceviz yaprağından doğal ve sağlıklı ince filmlerin hazırlanması, hidrojen üretimi için elektroliz sisteminde kullanılacak uygun katot geliştirilmesi, doğrudan metanollü yakıt pillerinde kullanılacak uygun anot malzemesi geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Asgari et al., (2023), Bu çalışmada, bakır altlık üzerine elektroliz yöntemle Ni-W-Mo-Co-P, Ni-Mo-Co-P, Ni-W-Co-P, Ni-W-Mo-P, Ni-Co-P, Ni-Mo-P, Ni-W-P ve Ni-P alaşımlı kaplamaların üretimi araştırılması yapılmıştır. SEM ve CV teknikleri ile elektrokimyasal testler yapılarak kaplamanın elektrokatalitik performansı üzerinde morfolojinin ihmal edilebilir bir etkisi olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, alaşım elementlerinin varlığı, kaplamanın içsel özelliklerini elektronik yapısını değiştirerek iyileştirmiştir. Elektrokatalitik stabilite, kronoamperometri, döngüsel voltametri ve aşamalı kronoamperometri testleri kullanılarak değerlendirilmiş ve NWMCP örneğinin iyi bir stabiliteye sahip dayanıklı bir elektrot üretimine katkı sağladığı görülmüştür.

Das et al., (2023), Bu çalışmada, bakır köpüğün nikel köpük (Nif@Cuf) üzerinde kontrollü ve optimize edilmiş koşullar altında elektrokimyasal olarak büyütüldüğü köpük mimarisinde etkili bir köpük çalışılmıştır. Bu bimetalik köpük, aktif malzemenin yanı sıra iletken alt tabaka olarak ikili bir rol üstlenir. Burada sentezlenen Nif@Cuf'un elektrokimyasal aktivitesi, suyun parçalanmasına yönelik performansını kontrol etmek ve analiz etmek için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Substratın mükemmel elektrokatalitik performansa sahip olduğu ve mükemmel kararlılıkla 10 mA cm²'lik bir akım yoğunluğunu için 1,6 V'luk bir potansiyele ulaştığı bulunmuştur. Dolayısıyla, katalizör tasarımına yönelik bu basit ama etkili yaklaşım, gelecekteki yenilenebilir enerji teknolojisi için uygulanan nanoyapılı elektrokatalizörün doğrudan büyümesi için daha fazla araştırılabilir.

Özkan, (2021), Bu çalışmada, katot malzemesi olarak kullanılmak üzere karbon, nikel, nikel (II) oksit (NiO) ve rutenyum içeren yeni katalizörler hazırlanmıştır. Nikel ve rutenyum, karbon yüzeyine elektrokimyasal olarak çöktürülmüş ve nikel (II) oksit eklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal performansları, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, döngüsel voltametri, kronoamperometri ve lineer tarama voltametri teknikleri kullanılarak test edilmiştir. Nikel ve rutenyum için en iyi çöktürme

sürelerinin sırasıyla 5 saniye ve 30 saniye olduğu, NiO için ise en iyi miktarın 0,5 mg olduğu bulunmuştur. Katalizörlerin yüzey karakterizasyonları SEM ve XRD ile gerçekleştirilmiştir. En iyi katalizör için SEM görüntüsü, nikel, nikel (II) oksit (NiO) ve rutenyumun karbon çubuk yüzeyine homojen olarak kaplandığını göstermektedir.

Feng et al., (2022), Bu çalışmada, öncelikle katodik hidrojen oluşum reaksiyonu ve anodik oksijen oluşum reaksiyonunu ve bunun yanı sıra klorür oluşum reaksiyonu da dahil olmak üzere deniz suyu elektrokatalitik prosesinin reaksiyon mekanizmasına kısa bir giriş sağlanmaktadır. Fosfor katkılı geçiş metalleri, ikili metal fosfitler ve yapı mühendisliği gibi deniz suyu elektrolizi için geçiş metali fosfit bazlı katalizörlerdeki son gelişmeler değerlendirilmekte ve tartışılmaktadır. Son olarak geçiş metali fosfitlerinin zorlukları ve fırsatları önerilmiş ve tartışılmıştır.

Piescheck et al., (2021), yaptıkları çalışma 4-merkaptopiridin ile modifiye edilmiş Au (111) tekli kristal üzerinde fosfat tamponunda (pH= 7.3) hidrojen peroksit oksidasyon reaksiyonunun (HPOR) sistematik bir araştırması yapılmıştır. Çıplak Au (111), HPOR'a karşı iyi derecede elektrokatalitik aktivite gösterirken, SAM ile modifikasyondan sonra oksidasyon reaksiyonunun inhibisyonu, adsorbe edilmiş 4-merkaptopiridin moleküllerinin HPOR'u katalize etmediğini göstermiştir. Bununla birlikte, SAM-modifiye Au (111), üstte Pt adalarını oluşturan tek bir metalleştirme aşamasından sonra HPOR için katalitik aktiviteyi geri kazandığı görülmüştür. Tekrar tekrar metalize edilmiş SAM'lerde HPOR için voltametrik profillerin şekli, Au'nun toplam akım yoğunluğuna katkısının Pt kapsamı arttıkça kademeli olarak azaldığını ve Pt adalarının katkısının arttığını göstermişlerdir.

Zhang et al., (2021) yaptıkları çalışmada, Ni(OH)₂ / Ni / g-C₃N₄ kompozit katalizörü, mikrobiyal elektroliz hücresi (MEC) için, katodu karbon kağıdı (CP) olarak kullanılan sıvı faz emdirme yoluyla kompozit katalizör hazırlanmıştır. SEM, TEM, XRD, XPS ve elektrokimyasal analiz teknikleri yardımıyla Ni(OH)₂ / Ni / g-C₃N₄ kompozitinin hidrojen üretimindeki yapısı, özellikleri ve elektrokatalitik performansı incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda Ni(OH)₂ / Ni / g-C₃N₄ katalizörünün MEC'de hidrojen oluşumu için mükemmel elektrokimyasal aktivite sergilediği görülmüştür. Ni(OH)₂ / Ni / g-C₃N₄

katalizörünü kullanarak, akım yoğunluğu, 10'luk düşük bir yük aktarım direnci ile 1881 mV'luk küçük bir aşırı potansiyelde 100 A / cm²'ye ulaştığı görülmüştür.

Chen et al., (2021), MOR için aktif ve sağlam elektrotlar olarak kullanılacak bakır nanokristal / nitrojen katkılı karbon (Cu / NC) monolitleri yapmak için basit bir yöntem önermiştir. Bakır nanokristaller, iletken bir polianilin hidrojel üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmiş ve aktif bakır nanokristallerinin nitrojen katkılı karbon ile korunduğu Cu/NC monolit oluşturduğu görülmüştür. Son derece yüksek elektrik iletkenlikleri ($1,25 \times 10^5$ S cm⁻¹) ve mekanik sağlamlıkları sayesinde substratlar veya katkı maddeleri kullanmadan, bu Cu / NC monolitleri doğrudan MOR için elektrot olarak kullanılabilir olduğu görülmüştür Optimal Cu / NC (FT) @ 500 monoliti, bildirilen Cu bazlı MOR katalizörlerinin çoğundan üstün olan, alkalın metanol çözeltisinde SCE'ye karşı 0,6 V'de 189 mA cm⁻²'lik yüksek bir MOR aktivitesi göstermiştir. Cu / NC (FT) @ 500 ayrıca yüksek akım yoğunluklarında uzun vadeli MOR testinde Pt / C katalizöründen daha iyi kararlılık gösterdiği görülmüştür. Karbon monoksit (CO) zehirlenmesi üzerine, Cu / NC (FT) @ 500, MOR aktivitesinin %96'sını muhafaza ettiği ve Pt / C katalizörünün performansını (%61 tutma) çok aştığı görülmüştür. Kolay sentezi, olağanüstü aktivitesi, yüksek stabilitesi ve mekanik sağlamlığı sayesinde Cu / NC (FT) @ 500 monolith, MOR için düşük maliyetli, verimli ve CO-dirençli bir elektrokatalizör olarak ümit verici olduğu görülmüştür.

Niu et al., (2021), yaptıkları çalışmada hidrojen üretim reaksiyonu (HER) için yeni bir düşük Pt elektrokatalizörü, metal-organik çerçevelerde (MOF'ler) hapsedilen Pt₂⁺ katyonlarının ve fosfomolibdik asidin pirolize gönderildiği 3 boyutlu gözenekli karbon matrisinde Mo₂C nanokristallerine dağılmış Pt tek atomları elde etmek için kolay bir sentez yaklaşımı ile üretmişlerdir. Pt içeriği yalnızca ağırlıkça %0,7 olan sentezlenmiş Pt₁-Mo₂C-C katalizörü, 1 M KOH'de HER için önemli ölçüde artırılmış aktivite sergilemiş ve 10 mA / cm²'de aşırı potansiyel 211 mV'den 155 mV'ye düşürüldüğünde 7 kat daha yüksek kütle aktivitesi gösterdiği görülmüştür.

Tan et al., (2021), yapmış oldukları çalışmada doğal inhibitör olarak papaya yaprak ekstraktlarının sülfürik asit çözeltisi içerisinde hazırlanarak bakırın korozyon hızına inhibisyon etkisi çalışılmıştır. Yapılan çalışmada bakırın asidik çözelti içerisindeki korozyon etkisine karma inhibitör olarak etki ettiği sonucuna varılmıştır ve Cu yüzeyinde Cu-N ve Cu-S bağıyla filmin oluştuğu XPS sonuçları ile ortaya konulmuştur. Çalışma bitki ekstraktı kullanılarak hazırlanan bir çalışma ancak hazırlanan ekstraktın SAM film olarak kullanımı ile ilgili henüz çalışılmamıştır. Bizim çalışmamızda doğal bitki SAM ekstraktları film hazırlamada kullanılacaktır.

Zhang et al., (2020), yaptıkları çalışmada polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'lar) SERS teşhis edilmesi için kullanılan bir yöntem olarak bildirilmiştir. Au kolloidler, n-dodekanetiyolün (DT) modifikasyonu yoluyla hava / su arayüzünde altın nanopartiküller (Au NP'ler) tek tabakalı film oluşturmak için bir araya gelir (SAM) ve daha sonra film, SERS üretmek için silicon üzerine eğim yoluyla doğrudan aktarılmıştır. Substrat PAH'lar, hidrofobik etkileşim yoluyla SERS substratının yüzeyindeki DT katmanına önceden konsantre edilebildiği görülmüş. Piren (Pyr) ve Chrysene (Chr) de SERS tarafından tespit edilmiştir. Substratın iyi bir stabiliteye ve homojenliğe sahip olduğu görülmüştür.

Şahin and Solmaz, (2020), ikili CoAg elektrokatalizör, DMFC'ler için anot malzemesi olarak bir karbon keçe (C-keçe) üzerinde hazırlanmışlardır. Metanol elektrooksidasyon reaksiyonu için ikili katalizörün elektrokatalitik performansı, dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri kullanılarak 1 M CH₃COOH + 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Katalizörün zaman kararlılığı ve CO zehirlenmesi toleransı CA tekniği ile incelenmiştir. Elektrokatalizörler SEM, EDX ve XRD teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. İkili elektrokatalizörlerin verileri, referans noktaları olarak kaplanmamış C-keçe ve Co-modifiye C-keçe ile karşılaştırılmıştır. CoAg ikili elektrokatalizörünün, metanol elektrooksidasyon reaksiyonu için elektro-katalitik bakımdan aktivitesinin iyi olduğu görülmüştür. Elektrokatalitik aktivitesinin yüksek, büyük gerçek yüzey alanı, Co ve Ag'nin yüksek içsel aktivitesi ve ayrıca metaller arasındaki olası sinerjistik etki ile ilişkili olduğu görülmüştür.

Salcı vd., (2019), nikel ile modifiye edilmiş rodanin (Rh) kendiliğinden birleştirilmiş tek tabakalı filmler (Rh-SAM / Ni), metanol içeren 10,0 mM Rh'den bakır üzerinde

olusturmuşlardır. Filmler, SEM, AFM ve EDX teknikleri kullanılarak karakterize etmişlerdir. Rh-SAM / Ni elektrodunun metanol oksidasyon aktivitesi, birçok elektrokimyasal teknik kullanılarak 0,1 M KOH çözeltisi içeren 1,0 M metanol içinde test edilmiştir. Sonuçlar, iyi düzenlenmiş ve çok homojen dağılmış Rh-SAM filmlerinin bakır yüzey üzerine monte edildiğini göstermiştir. Metanol elektrooksidasyon reaksiyonunun hızı, bakır yüzey Rh-SAM / Ni çok katmanlı film ile değiştirilerek artırılabilir. Arttırılmış aktivite, metanolün adsorpsiyonu ve oksidasyonu için yüzey üzerinde artan aktif bölgelerin yanı sıra, prosesin adsorbe edilmiş ara maddelerinin oksidasyonunu veya desorpsiyonunu kolaylaştırmasıyla ilgili olduğu rapor edilmiştir. Rh-SAM katmanının, doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC'ler) anotlarını imal etmek için aday bir destek malzemesi olabileceği önermişlerdir.

Baştürk vd., (2019), yumuşak litografi, nanosfer litografi, fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve elektrokimyasal biriktirme yöntemlerini birleştirerek bakır nanodomların (Cu-NDS) üretilmesi için yeni bir yöntem önermişlerdir. 3D nano yapılar, yüzey mikroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Cu-NDs anodunun metanol oksidasyon aktivitesi, 1 M CH₃OH 0,1 + M KOH çözeltisinde elektrokimyasal yöntemlerle test edilmiş ve sonuçlar, referans noktası olarak Cu ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, çok iyi yapılandırılmış, tek tip ve homojen dağılmış Cu-ND'lerin bu kombine yöntemler kullanılarak imal edilebileceğini göstermiştir. Metanol oksidasyon reaksiyonu ile ilgili pik akım yoğunluğu artmış ve yük transfer direnci, Cu-NDs elektrotunda Cu'ya göre neredeyse üç kat azalmıştır. Ayrıca, Cu-NDs elektrodu zamanla yüksek elektrokimyasal kararlılığa ve CO zehirlenmesine karşı yüksek toleransa sahiptir. Cu-ND nanoyapıların artan aktivitesi, bu reaksiyon için Cu'nun gerçek aktivitesi ve daha geniş elektrokimyasal aktif bölgelerin varlığı ile ilişkilendirilmiştir.

Solmaz and Yüksel (2019), 3D bakır nanodomlar (Cu-ND'ler), nanosfer yumuşak litografi, elektrokimyasal ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemlerinden oluşan bir kombine yöntemle üretilmiştir. 3D Cu-ND'ler, yüzey karakterizasyon teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elektrotların hidrojen üretim performansı ve zamanla kararlılıkları, çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılarak drişik bir alkali çözeltide (6 M KOH) incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, çok düzgün ve sıkı Cu-ND'lerin kombine yöntemlerle hazırlandığını göstermiştir. 3D Cu-ND'lerin hidrojen üretimi aktivitesi, Cu

yığın elektrotta göre önemli ölçüde artmıştır. Hidrojen gazı oluşumu reaksiyonu ile ilgili yük transfer direncindeki ortalama azalma, Cu-NDs elektrotunda, Cu kütlesine göre %91,9 olduğu görülmüştür. Cu-NDs elektrodu, alkali çözeltide zamanla mükemmel elektrokimyasal kararlılığına sahip olduğu görülmüştür. Nanoyapıların artan aktivitesinin, gerçek yüzey alanının genişletilmesi ve Cu-NDs yüzeyinde daha aktif merkezlerin oluşmasından kaynaklandığı görülmüştür.

She et al. (2019), yaptıkları çalışmada, PdCu nanopartikülleri, Pd²⁺'nin Au / mika üzerinde 3- (4- (piridin-4-il) fenil) propan-1-tyol (PyP3) SAM'ine ilk kompleksleşmesi ve ardından asidik sulu CuSO₄ elektrolitinde indirgenmesi ile üretilmiştir. CV, Cu birikiminin başlangıcının Pd indirgenmesiyle tetiklendiğini ortaya koymuştur. Taramalı tunneling mikroskopu (STM) ile bağlı parçacıkların katmanlarının ortalama kalınlığı 3 nm'den az ve parçacıkların yanal boyutları 2 ila 5 nm aralığında olduğunu göstermiştir.

Farsak and Kardaş (2019), nikel örgü üzerine iki elektrot tekniği ile elektrokimyasal demir-bakır-nikel kaplamalar galvanostatik olarak hazırlamışlardır. Kaplamalar sırasında akım yoğunluğu ve süreleri değiştirilmiş ve kaplamalar farklı akımlarda ancak sabit yükte uygulanmıştır. Tüm elektroçökrümler aynı aynı akımda yapılmıştır. Bu çalışmada, sabit akım altında nikel köpük üzerinde farklı demir-bakır-nikel bileşimleri elektrokimyasal olarak hazırlanmış ve alkali ortamda hidrojen üretim reaksiyonunda olası uygulamaları göz önünde bulundurularak elektrokatalitik malzemeler karakterize edilmiştir. Hazırlanan elektrotların aktivitesi, 1 M KOH çözeltisinde CV, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi, 1800 s boyunca 4 mA'lık bir akımda biriktirilerek hazırlanan elektrotun, hidrojen oluşumu için en aktif katalizör olduğu görülmüştür.

Koca vd., (2019), yaptıkları çalışmada, elektrokatalitik aktif metal nikel ve düşük miktarda galyum, alkali ortamda hidrojen oluşum reaksiyonu için karbon keçe elektrot üzerine elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotların morfolojik ve yapısal analizleri, SEM ve EDX teknikleri ile ortaya konulmuştur. Hidrojen oluşum reaksiyonu için hazırlanan elektrotların elektrokatalitik aktivitesi, katodik polarizasyon eğrileri, EIS, ile incelenmiştir. Nikel kaplı karbon keçe elektrot üzerindeki çöktürülen az miktardaki galyumun hidrojen oluşum reaksiyon aktivitesini arttırdığı görülmüştür.

Karbon keçe elektrot üzerinde biriken nikel ve galyumun elektrokatalitik aktivitesi, karbon keçenin yüksek yüzey alanıyla oluşturulan aktif yüzey bölgeleri ve nikel ve galyumun sinerjistik etkisi ile açıklanmıştır.

Elmi et al. (2018), 304 paslanmaz çelik (304SS) üzerine polidopamin (PDA) kaplama, kendi kendine birikme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. PDA'nın bir alt tabaka yüzeyine yapışmasını arttırmak için, kendiliğinden birleştirilmiş yeşil inhibitörler (L-gly ve L-cys) ilk olarak çelik bir yüzeye kaplanmıştır. Kaplamaların metalleri koruyucu özellikleri, steril deniz suyunda potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri ve EIS ölçümleri ile incelenmiştir. Kaplanmış yüzeyin FT-IR spektroskopisi ölçümleri, 304SS yüzeyinin L-gly ve L-cys ile modifikasyonunu ve L-gly ve L-cys ile modifiye edilen PDA'yı doğrulanmıştır. Kaplamaların yüzey morfolojileri SEM kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, düşük gözeneklilik ve yoğun çift katmanlı kaplamaların oluşumunun korozyonu etkili bir şekilde azaltabileceği göstermiştir.

Müller et al. (2018), yaptıkları çalışmada farklı elektrokimyasal tekniklerin yanı sıra STM ve ultraviyole fotoelektron spektroskopisi (UPS) kullanarak, Au (111) tek kristal elektrotlar üzerinde 4,4'-ditiyodipiridin SAM filmler üzerine çöktürülen Pd ve Pt nano adalarda karbon monoksit ve metanolün elektrokatalitik oksidasyonu araştırılmış. SAM'ın yüzeyindeki bu monoatomik yüksek metal yapılar üzerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal ve morfolojik ölçümler, metal yapısı ve parçacık boyutundaki değişikliklerle birlikte oldukça farklı yapıda metal büyümesi göstermiştir.

Demir vd., (2018), elektrokimyasal teknikler kullanılarak 1 M KOH çözeltisinde elektrotların hidrojen oluşum aktivitesi test edilmiştir. MoPd ile modifiye edilmiş elektrotların geniş yüzey alanına sahip olduğu, bu da hidrojen oluşum reaksiyonu hızı için yüksek katalitik etki gösterdiği belirlenmiştir. Pd ve Mo metalleri yüzey üzerinde neredeyse homojen bir şekilde dağılmış ve belirli bir bölgede birikmemiştir. MoPd ikili metal çökeltilerin önceden Mo kaplanmış C destek malzemesinin üzerine çöktürülmesi, hidrojen üretimini katalizlemiştir. MoPd kompozit çökeltilerin hidrojen çıkışı performansı metal oranlarına bağlıdır. -1,60 V'ta (Ag / AgCl) C / Mo-Mo₅₀Pd₅₀ elektrodunda gözlenen akım yoğunluğu, C keçeğe göre %79,1 ve C / Mo ile modifiye edilmiş destek malzemesine göre %48,1 artmıştır. 100 mV aşırı gerilimde hidrojen gazı

oluşumuna karşılık gerelen direnç kaplanmamış C keçes ve Mo kaplanmış C/Mo elektrotlara göre %97,2 ve %58,6 azalmıştır. PdMo ile modifiye edilmiş elektrokatalizörlerin yüksek hidrojen oluşum performansı, Pd ve Mo'nun yüksek katalitik aktiviteleri ile açıklanmıştır. Bu metaller arasında olası bir sinerjizm ve C / Mo-Mo50Pd50 elektrotun artan gerçek yüzey alanının artması elektrotun performansını ve zamanla kararlılığını arttırmıştır. Üstün özellikleri nedeniyle, C / Mo-Mo50Pd50 elektrotu endüstriyel su elektrolizi için ümit verici katot malzemesi olarak önerilmiştir.

Özkan (2018), oda sıcaklığında Cu yüzeyinde 2-metoksi feniltiyosemikarbazit'in SAM filmini oluşturmuştur. Elde edilen bulgular, molekülün 20 mM derişiminde, aseton + etanolün çözücü olduğu koşullarda, 24 saat film oluşturma süresi sonunda en iyi filmler hazırlanmıştır. SAM filmlerin karakterizasyonu SEM, EDX, CV, ATR-FTIR AFM ve AFM teknikleriyle yapılmıştır. Filmin Cu metalinin korozyonuna karşı koruma performansı %3,5 NaCl çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon, EIS ve lineer polarizasyon teknikleri (LPR) ile incelenmiştir. Kaplanmamış bakırın NaCl çözeltisindeki polarizasyon direnci $308 \Omega \text{ cm}^2$ iken, bakır elektrotun SAM ile kaplanması ile $8840 \Omega \text{ cm}^2$ 'a yükselmiştir. SAM filmi %3,5 NaCl çözeltisinde Cu metlalinin korozyonuna karşı %97 koruma sağlamaktadır. Çalışma sonucunda hazırlanan filmin korozyon inhibitörü olarak kullanılabilceği ortaya konulmuştur.

Chen et al. (2018), substart olarak kullanılan bakır üzerine SAM filmi oluşturmak için hidrokarbon ve florokarbon zincirleri ile birleştirilen bir dizi yeni tiyazol hazırlamışlardır. SAM filmler, XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi), FT-IR (Fourier transform kızılötesi spektroskopisi) ve temas açısı teknikleri ile incelenmiştir. Sonuçlar, bu tiyazollerin, hidrofobik filmler oluşturarak sıkı bir şekilde substratlar üzerinde tutunduğunu göstermiştir. SAM'lerin korozyon önleyici etkisi, kütle kaybı, elektrokimyasal yöntemler ve SEM ile belirlenmiştir. SAM filmlerin koruma kabiliyetinin tiyazol derişimi, florokarbon zincir uzunluğu ve daldırma süresine bağlı olduğu belirlenmiştir. Kuantum kimyasal hesaplamalar ile adsorpsiyon mekanizması tiyazol moleküllerinin yapısı ile ilişkilendirilmiştir.

Solmaz (2017), ince bir Ni film ile modifiye edilmiş bakır (Cu / Ni / NiZn - Au) üzerinde altın çöktürülmüş Raney tipi NiZn kaplamalar, hazırlamıştır. Elektrotun hidrojen oluşum

aktivitesi, zaman kararlılığı ve korozyon davranışı 1 M KOH çözeltisinde elektrokimyasal, mikroskopik ve spektroskopik teknikler ile incelenmiştir. Au-modifiye edilmiş aktif kaplamaların iyi hidrojen oluşum aktivitesi, elektrokimyasal ve fiziksel kararlılık ve ayrıca korozyon direnci oluşturduğu bulunmuştur. Au-modifiye edilmiş elektrotun hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunu katalizlemesi, daha geniş yüzey alanı ve / veya metaller arasındaki olası bir sinerjistik etki ile açıklanmıştır

Zhang (2016), bakır yüzeyinde 4-((2-tiyofenkarboksilik acid hidrazid) metilen) benzoik asit molekülünün SAM filmi oluşturulmuştur. SAM filmler SEM ve XPS teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Polarizasyon eğrileri ve kütle kaybı ölçümleri filmin inhibisyon etkinliğinin %93'den fazla olduğu görülmüştür. SAM filmin inhibisyon etkinliğinin en yüksek olduğu zaman diliminin 3. saat sonunda olduğu görülmüştür. Bakır yüzeyinde oluşturulan filmin adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür.

Döner vd., (2015), alkali ile süzülen CuZn ikili kaplamaları, bir bakır substrat üzerinde elektrokimyasal olarak hazırlanmış ve alkali çözeltide metanol elektro-oksidasyonu için karakterize edilmiştir. Elektrotların karakterizasyonu, SEM ve XRD ile yapılmıştır. Elektrotların elektrokimyasal aktivitesini belirlemek için EIS, CA ve CV kullanılmıştır. Alkali çözelti ile etching yapılmış CuZn / Cu elektrodunun önemli ölçüde daha iyi metanol elektro-oksidasyon performansına sahip olduğu belirlenmiştir. Elektrokatalitik performanları aşağıdaki gibidir: CuZn / Cu > Cu / Cu > Cu.

Ghelichkhan et al. (2015), yapmış oldukları çalışmada polidopamin (PDA) kaplama iki basamakta hazırlanmıştır. Öncelikle, PDA'nın yüzeye adhezyonunu arttırmak amacı ile bakır üzerine L-sistein tek tabakalı filmleri kendi kendine biriktirilmiş, sonrasında bunun üzerine PDA biriktirilmiştir. Çalışmanın sonucunda L- sistein ve PDA filmlerinin korozyon önleyici özellikleri potansiyodinamik polarizasyon ve EIS kullanılarak %3,5 NaCl çözeltisinde araştırılmıştır. Elde edilen bulgular, korozyon direncinin yüksek olduğu ortaya konulmuştur.

Appa Rao et al. (2014), çalışmalarında 1,2-dihidro-3-oktadesiltiyolbenzotriazin (DOTBT) kendi kendine biriken nanofilmi, 7 N nitrik asitin kullanılması ile 30°C'de

temizlenen bakır yüzeyi de oluşturulmuştur. Filmin oluşumu elektrokimyasal kuartz nanodenge ve EIS çalışmalarıyla yapılmıştır. Temas açısı, XPS, FTIR spektrumu ve AFM ile bakır yüzeyindeki DOTBT nanofilminin karakterizasyonu yapılmıştır. DOTBT'nin bakır üzerinde birikmesi sonucunda DOTBT ve Cu^+ iyonları arasında kompleks oluşması sebebiyle DOTBT filmi olduğu görülmüştür.

Solmaz ve Kardaş (2011), elektrokimyasal yöntemle bakır yüzeyinde NiCoZn üçlü kaplaması hazırlamış ve alkali bir çözeltide aktif Zn metalinin çözülerek yüzey alanı artırılmıştır. Sonrasında, yüzey alanı artırılmış elektrot yüzeyine çok az miktarda Pd, Ag ve Pt metalleri çöktürülmüştür. Elektrotların katalitik etkileri $\text{Ni} < \text{NiCoZn} < \text{NiCoZn-Pd} < \text{NiCoZn-Ag} < \text{NiCoZn-Pt}$ şeklinde değişmiştir. Çalışma sonucunda maliyeti yüksek olan Pt grubu metallerinin doğrudan kullanımı yerine, yüzey alanı artırılmış elektrotların üzerine çok az miktarda çöktürülmeler ile maliyet azaltılmış ve performansları artırılmıştır

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Kimyasallar: NaCl, HCl, HNO₃, H₂SO₄, KOH, CH₃OH, C₂H₅OH, azot tüpü ve gazı, poliester ve muhtelif kimyasallar

Elektrot Metalleri: Çalışma Elektrotu: %99,99 saflıkta bakır metali (Cu), Referans Elektrot: Gümüş- gümüş klorür elektrot (Ag, AgCl/Cl⁻) (3M KCl), Karşı Elektrot: Platin

Potansiyostat-Galvanostat: Elektrokimyasal ölçümlerde kullanıldı.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak amacıyla kullanıldı.

Su Banyosu: Çalışma sıcaklığı 25°C'ye ayarlamak için kullanıldı.

Etüv (Nüve): Elektrotların ve cam malzemelerin kurutulmasında kullanıldı.

Desikatör: Elektrotların muhafaza edilmesi için kullanıldı.

Mekanik Parlatici (ImroPropol-VTD): Elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanıldı.

Cam Hücre: Elektrokimyasal ölçümlerde kullanıldı.

Ultrasonik Banyo: Bakır elektrotun yüzeyinin temizlenmesi ve kimyasalların çözülmesi için kullanıldı.

Kronometre: Süreyi ölçmek için kullanıldı.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Elektrotların yüzeyinin morfolojisinin incelenmesinde kullanıldı.

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): Elektrot yüzeylerindeki kimyasal bileşimlerin ortaya konulmasında kullanıldı. Katalizörler için yüzeydeki bileşimin ve yüzeyde üzerindeki metal dağılımının ortaya konulması için kullanıldı.

Temas açısı ölçümleri: Yüzeyin hidrofilik/hidrofilik özelliklerinin belirlenmesinde yüzeyin su ile yaptığı açılar belirlemek için kullanıldı.

Atomik kuvvet mikroskopu (AFM): Elektrot yüzeyinin incelenmesinde kullanıldı.

Termal analiz yöntemleri (TGA): (Yüzeyde TGA ölçümlerini yapabilecek miktarda film oluşması durumunda) SAM filmlerin termal davranışlarının belirlenmesinde kullanıldı.

FTIR Spektroskopisi ile yüzey analizleri: Bakır yüzeyinde film oluşması durumunda filmin yapı analizinde kullanıldı.

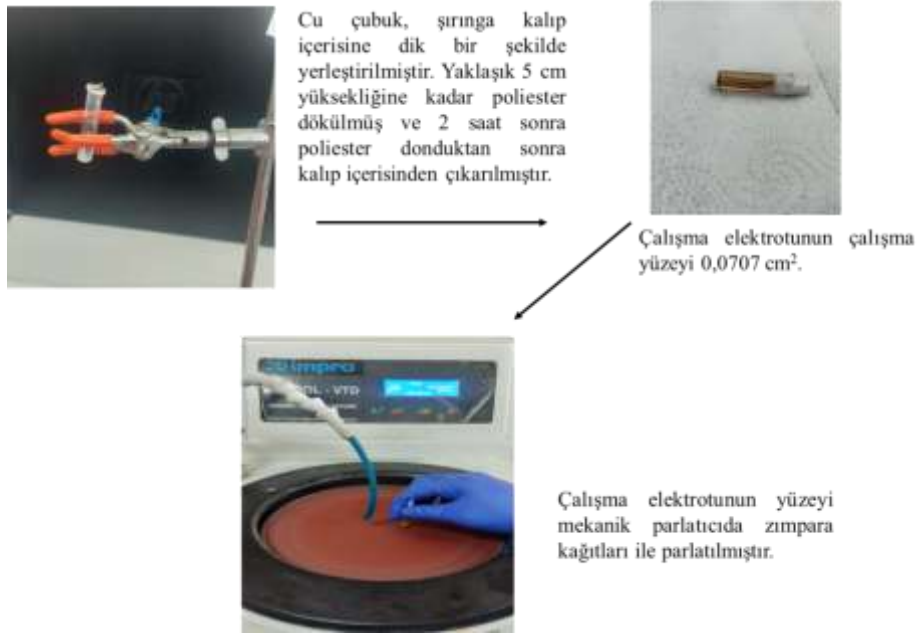
3.2. Yöntem

3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması

3.2.1.1. Bakır Elektrot

Elektrotların hazırlanması; çalışma elektrotları 5 cm boyutundaki bakır tellerden hazırlanmıştır. İletkenliğin sağlanması için uç kısmı ve aynı zamanda ölçüm yapılacak alan açıkta kalacak şekilde poliester ile kaplama yapılmıştır. Hazırlanan elektrotlarda çözeltiliyle temasta olacak yüzey deneye başlamadan mekanik parlatıcıda değişik gritlik zımpara kağıtları ile parlatılmış, sonra sırası ile mutlak etanol ve saf su kullanılarak iyi bir şekilde yıkayıp kurutulduktan sonra bekletilmeden kullanılmıştır. (Solmaz ve ark., 2018; Solmaz ve ark., 2022).

SAM filmlerin oluşturulması için çalışma elektrotu olarak bakır metali kullanılmıştır. Bakır elektrotları, yalnızca ölçümün gerçekleştirileceği yüzey açık kalacak biçimde silindirik ve 3 mm çapında olan bakır çubuklardan yaklaşık olarak 10 cm kesilerek hazırlanmıştır. Çalışma yapmak için kullandığımız bakır elektrotun çözeltiliyle temasta olan yüzey alanı $0,0707 \text{ cm}^2$ 'dir. Çalışma elektrotu olarak kullandığımız bakırın açıkta kalan yüzeyi 320-2000 boyutlarındaki zımpara kağıtları ile parlatılmıştır. Elektrot yüzeyinin parlatılmasının ardından bakır elektrotun yüzey kısmı saf su kullanılarak yıkama işlemi gerçekleştirilmiş ve yüzeyde meydana gelecek olan kirlilikleri temizlemek için 7 M HNO_3 içinde 10 saniye bekletilmiştir. Yapılan temizleme işleminin ardından çalışma yüzeyi tekrar saf su ile temizlenip ardından mutlak etanolden geçirilmiş ve yüzeyde meydana gelen kirliliklerin giderilmesi için 3-4 dakika mutlak etanol içerisinde ultrasonik su banyosunda (Elma S60H Elmasonic) bekletilmiştir. Bu işlemlerin ardından yüzey temizlenmiş ve kullanıma uygun hale getirilmiştir. Yapılacak olan elektrokimyasal ölçümler için (SEM, EDX, AFM, Temas açısı vb.) farklı uzunluklarda bakır elektrotlar kullanılmıştır (Solmaz ve ark., 2018; Solmaz ve ark. 2022).



Şekil 3.1. Bakır elektrotların hazırlanması

3.2.1.2. TGA ve FT-IR Analizlerinde Film Oluşturmak İçin Kullanılan Bakır Elektrotlar

Analizler için kullanılacak bakırın yüzeyinde meydana gelen SAM filmler neşter ile yüzeyden kazınmıştır. Kazıma yapılırken 3 mm çapındaki elektrotların yüzey alanı küçük olduğundan film miktarı azdır. Bu sebeple Şekil 3.2’de verilen 1 cm çapındaki bakır elektrotlar kullanılarak analizler yapılmıştır. Yüzey parlatılarak elektrotlar tekrardan kullanılmıştır.



Şekil 3.2. 1cm çapındaki bakır elektrot

3.2.1.3. Yüzey Analiz Tekniklerinde Kullanılan Bakır Elektrotlar

Çapı 3 mm olan bakır çubuklardan 1 cm boyutunda kesilerek hazırlanan küçük elektrotlar ölçümün yapılacağı uç açık kalacak biçimde poliester kullanılarak kaplama yapılmıştır ve Şekil 3.3'de gösterilmiştir ve bu elektrotlar SEM, EDX, AFM ve Temas açılı ölçümleri için hazırlanmıştır. Elektrotlar yüzey parlatma işlemi gerçekleştirilerek tekrar kullanılmıştır.



Şekil 3.3. 3mm çapındaki bakır elektrot

3.2.1.4. Platin Elektrot

Pt elektrotları hazırlama aşamasında 1x1 cm boyutunda olan Pt levhalara Pt teller tutturuldu ve sonra yalnızca Pt levha açıkta olacak biçimde poliester ile kaplama yapılmıştır. Kullanılan platin elektrotlar %99,99 saflıktadır. Ölçümler gerçekleştirilmeden önce hazırlanan 1:1 HNO₃:H₂O çözeltisi içerisinde bir süre bekletilme sonrasında saf su ile yıkanmıştır.

3.2.1.5. Referans Elektrot

Çalışma için kullanılacak referans elektrot Ag/AgCl (3 M KCl)'dir. Potansiyellerin tamamı Ag/AgCl (3 M KCl) elektroduna karşı verilmiştir. Kullanılan referans elektrotlar ticari olarak satın alınmıştır. Ticari olarak alınan bu elektrotların çözeltisinde azalma meydana gelebilmekte veya bu çözeltinin derişiminde değişme olabilmektedir. Bu azalmalar ve değişimler potansiyelde değişmesine neden olmaktadır. Bu sebeple belirli aralıklarla 3 M KCl ile doldurulan referans elektrot farklı bir referans elektrot ile karşılaştırma yapılmıştır ve aynı potansiyelin ölçüldüğü görülmüştür. Analitik bakımdan saf olan KCl 90 mL olacak şekilde ultra-saf su içerisinde çözülmüş ve daha sonra belirli bir süre kaynatılma işlemi yapılmıştır. Bu işlemlerin ardından soğutulmuş ve 100 mL hacimindeki balon jöje içerisinde

kaynatıldıktan sonra soğutulan saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanacak şekilde hazırlanmıştır.

3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Ceviz yaprağı ve Polen için SAM filmler uygun çözücü içerisinde 25°C'de hazırlanmıştır. Uygun miktarda ceviz yaprağı ve polen tartılarak uygun çözücü içerisinde çözülmüştür ve istenilen derişime aynı çözücü ile tamamlanmıştır. Hidrojen ve metanol elektrooksidasyonu deneyleri KOH ve 0,1 M KOH + 1 M CH₃COH çözeltilerinde yapılmıştır.

3.2.2.1. SAM Filmleri Hazırlama Çözeltileri

SAM filmlerini hazırlamak için öncelikle derişim ve zaman sabit tutularak çözücü denemesi yapılmıştır. Çözeltiler ceviz yaprağı ekstraktından uygun miktarda alınarak etanol, metanol ve suyun çözücü olarak kullanılması ile hazırlandı. Kullanılan bu çözücülerle hazırlanan ceviz yaprağı çözeltileri içerisine çalışma elektrotları daldırılarak SAM film oluşumu incelenmiştir. Bingöl poleni optimizasyonu çalışmaları daha önce rapor edilmiştir (Solmaz ve ark, 2018; Solmaz ve ark, 2022).

3.2.2.2. Nitrik Asit Çözeltisi

SAM oluşturma çözeltileri içerisine daldırma işlemi gerçekleştirilmeden çalışılacak olan bakır elektrot için yüzeyde oluşabilecek oksitleri temizlemek amacıyla 7 M'lık nitrik asit çözeltisinden yararlanılmıştır. Temizleme işlemi ise Pt elektrotlar için HNO₃:H₂O 1:1 oranında seyreltilmiş çözelti kullanılarak yapılmıştır.

3.2.2.3. Yıkama Çözeltisi

Cam araç gereçleri temizlemek amacıyla hazırlanmıştır. 5 g potasyum dikromat bir erlen içine tartılarak 5 mL saf suda çözülmüştür. Daha sonra erlen soğuk su banyosu içerisine yerleştirilerek üzerine 100 mL derişik sülfirik asit yavaşça ilave edilerek cam bagetle karıştırılarak hazırlanmıştır.

3.2.2.4. Yakıt Pili Test Çözeltisi

Üç elektrot tekniğinin kullanılması ile 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisinde 25°C'de metanol oksidasyon deneyleri yapılmıştır.

3.2.2.5. Elektroliz Test Çözeltisi

Hidrojen gazı oluşum deneyleri 6 M KOH çözeltisi içerisinde 25 C°'de üç elektrot tekniği kullanılarak inceleme yapılmıştır.

3.2.3. SAM Filmlerin Karakterizasyonu

3.2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopu

Optimum koşullarda hazırlanan SAM filmleri ve yüzeyinde SAM filmi olmayan bakır elektrotların yüzey yapısı SEM ile incelenmiştir.

3.2.3.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

Optimum koşullarda hazırlanan SAM filmi ile kaplama yapılan bakır elektrotların yüzeyindeki elementlerin analizlerini yapmak için EDX kullanılmıştır. SAM filmlerin metal yüzeyindeki dağılımı ayrıca belirlenmiştir (EDX-haritalama). Böylece organik filmin bakır yüzeydeki homojen/heterojen dağılımı incelenmiştir.

3.2.3.3. Temas Açısı Ölçümleri

Optimum koşullarda hazırlanan SAM filmleri ve yüzeyinde SAM filmi olmayan bakır elektrotların yüzey yapısı temas açısı ölçümleri ile incelenmiştir. Elde edilen bulgular doğal filmin adsorpsiyon mekanizması ve özellikleri hakkında bilgi vermektedir.

3.2.3.4. Atomik Kuvvet Mikroskopu

Optimum koşullarda hazırlanan SAM filmler ve yüzeyinde SAM filmi olmayan bakır elektrotların yüzey yapısı ve porozitesi AFM ile incelenmiştir.

3.2.3.5. ATR-FTIR Spektroskopisi ile yüzey analizleri

Optimum koşullarda bakır elektrot üzerine kaplı SAM filmlerinin yapı analizleri ATR-FTIR spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan moleküllerin metal yüzeyi ile etkileşimi belirlenmiştir.

3.2.3.6. Termogravimetrik Analiz

Bakır yüzeyinde optimum koşullarda hazırlanacak SAM filmler mekanik olarak sökülerek termal davranışları TGA ile incelenmiştir.

3.3. SAM Film Kaplı Çalışma Elektrotlarının Hidrojen Gazı Oluşumuna ve Metanol Elektrokoksiasyonuna Katalitik Aktiviteleirnin Belirlenmesi

Cu, Cu/CY-SAM, Cu/CY-SAM/Ni, Cu/BP-SAM, Cu/BP-SAM/Ni elektrotlarınhidrojen gazı oluşumuna katalitik aktiviteleri 6 M KOH içerisinde 25 C°'de üç elektrot yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Elektrotlarının metanol elektrokoksiasyon deneyleri ise 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisinde 25°C'de gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag/AgCl, Cl⁻ (3 M KCl) kullanılmıştır.

3.3.1. Bulk Elektroliz

Bulk elektroliz yöntemi ile çalışma elektrotuna yaklaşık 30 dakika boyunca sabit bir potansiyel uygulanarak ydaha kararlı bir yüzey hazırlanmıştır. Bu yöntem ile çalışma elektrotunun yüzeyi de ölçümlerden önce temizlenmiş olası nikel oksitler indirgenmiştir.

3.3.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Hidrojen gazının oluştuğu 100, 200, 300 mV aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri yapılarak elektrotların katalitik performansları incelenmiştir. Ölçümler 100 kHz frekanstan başlanarak 10 mV genlikle yapılmıştır.

3.3.3. Katodik Akım Potansiyel Eğrileri

Katodik akım-potansiyel eğrileri 25°C’de, açık atmosfere açık koşullarda -1,80 V ile -0,80 V potansiyel aralığında 0,005 Vs⁻¹ tarama hızı ile yapılmıştır.

3.3.4. Dönüşümlü Voltametri

Elektrotlarının metanol elektrooksidasyon deneyleri ise 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisinde 25°C’de gerçekleştirilmiştir. Hidrojen gazının ilk çıktığı katodik potansiyellerden başlanarak oksijen gazının oluştuğu potansiyel aralığında 10, 25, 50, 100, 150, 200 ve 300 mV s⁻¹ tarama hızlarında dönüşümlü voltogramlar alınmıştır.

3.3.5. Kronoamperimetri

0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisinde 298 K’de metanolün yükseltgendiği belirli bir potansiyel uygulanmıştır. Elektroliz sistemindeki akım zamanla takip edilmiştir. SAM film ile kaplanan Cu elektrot ve yine SAM film üzerine Ni modifiye edilen elektrotların zamanla kararlılıkları belirlenmiştir. Ölçümler ile metanol elektrooksidasyonun zamanla katalitik etkisinin nasıl değiştiği belirlenmiştir.

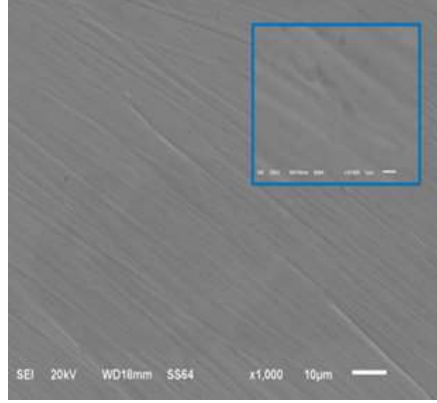
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. SAM Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

4.1.1. Farklı Çözücülerde Cu/CY-SAM Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

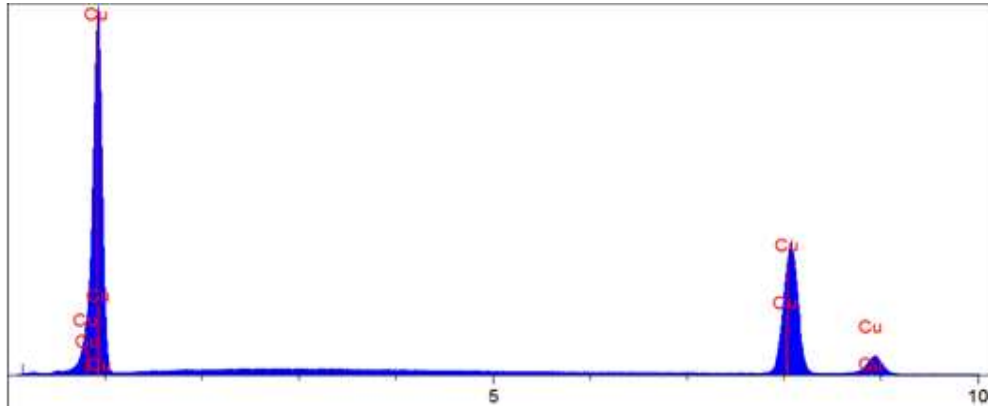
Yapılan çalışmalar incelendiğinde SAM filmlerin meydana gelmesi metalin yüzeyine tutunmaları ve yüzeyde film oluşumu olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir (Ulman, 1996). SAM film oluşumunda kullanılan çözücülerin etkili olduğu ve kaplamanın fiziksel olarak ve aynı zamanda test edilecek elektroliz ve yakıt pili uygulamaları içinde farklılık gösterdiği görülmüştür. Bu sebeple, literatürde yapılan çalışmalar da incelenerek çalışmalara uygun şekilde veriler seçilmiştir. Sabit derişim ve film oluşturma sürelerinde farklı çözücüler kullanılarak CY-SAM filmler hazırlanmış, optimum koşullar belirlenmiştir. Çözücü olarak etanol, metanol ve su kullanılmıştır. Bingöl poleni filmi ise, tezi yazan öğrencinin de proje ekibinde yer aldığı proje kapsamında optimize edilmiştir. Bu çalışmada, daha önce optimize edilmiş koşullarda hazırlanan BP-SAM filmleri elektroliz ve yakıt pili ortamlarında katot ve anot yapımında kullanılmıştır.

CY-SAM film kaplı elektrotların yüzeylerini daha net görebilmek için ilk olarak kaplı olmayan çalışma elektrotunun SEM görüntüsü alınmış ve yüzeyde oluşan kimyasal yapısı EDX ile incelenmiştir. Kaplama yapılmayan, yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun yüzeyinin farklı boyutta büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Kaplanmamış bakır elektrotun için 1000x ve 10000x büyütmelerdeki SEM görüntüleri

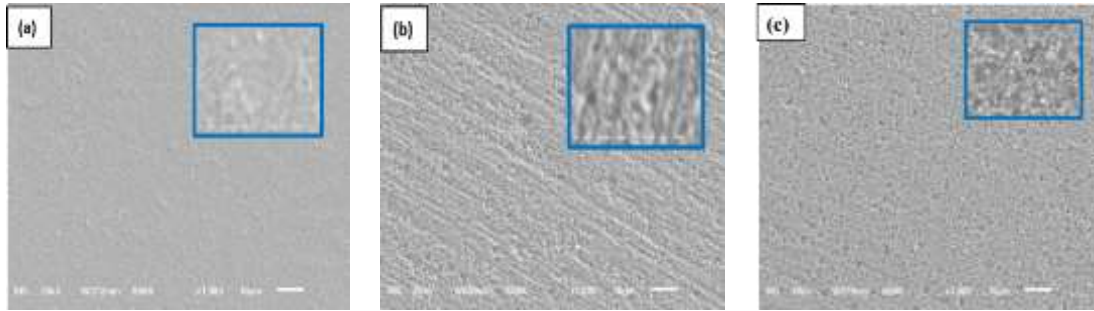
SEM görüntülerinde kaplanmamış Cu yüzeyinde zımparalamanın neden olduğu sıyrıklar ve çizgilerin yer aldığı görülmektedir. SEM görüntüsünün alındığı aynı yüzeyin EDX spektrumu Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Kaplanmamış Cu elektrotun EDX spektrumu (Solmaz, 2016)

Şekil 4.2’de Cu elektrotun spektrumunda Cu haricinde herhangi bir pik görülmemiştir.

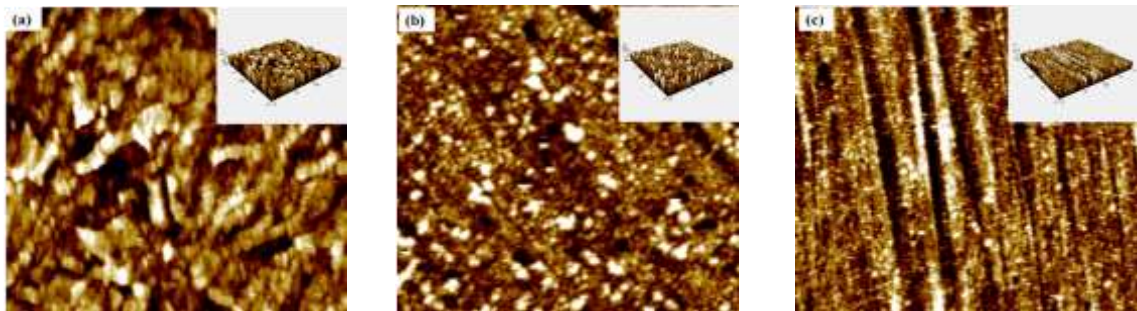
1000 ppm CY özütü içeren farklı çözücülerde 24 saat bekletme ile CY-SAM kaplanmış Cu elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.32te verilmiştir. Filmin kalitesini arttırmak ve film oluşumunu hızlandırmak amacı ile film oluşturma çözeltilerine 1000 ppm KI eklenmiştir. Literatürde ortama KI eklenmesinin filmin kalitesini arttırdığı belirlenmiştir. I⁻ iyonu kolay polariza olduğundan metal yüzeyine daha iyi tutunup metal yüzeyi ile moleküller arasında köprü görevi görmektedir (Kaya vd., 2023a; Kaya vd., 2023b). Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, film oluştuğu görülmüştür. Filmlerin kalitesi kullanılan çözücü ile değişmektedir.



Şekil 4.3. 1000 ppm CY içeren su (a), etanol (b) ve metanol (c) çözeltilerinde 24 saat bekleme sonucunda Cu yüzeyinde hazırlanmış CY-SAM filmlerin 1000x ve 10000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri

10000 kat büyütülmüş SEM görüntülerinde bu değişimi açık bir şekilde göstermiştir. Suyun çözücü olarak kullanılması ile hazırlanan Cu/CY-SAM filminin yüzeyinde oldukça ince film meydana gelmiştir. Çözücü olarak etanolün kullanılmasıyla homojen ve sıkı bir film oluşmaktadır. Son olarak çözücü olarak metanolün kullanılması ile daha sıkı ve yüzeyi iyi kaplayan SAM film elde edilmiştir.

Aynı yüzeylerin AFM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 4.4) SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu ortaya konulurken, elektrot yüzeyindeki kaplamalarda farklı çözücüler kullanılması ile kaplama kalitesinin değiştiği ortaya konulmaktadır. AFM ölçümlerinde belirlenen yüzeylerin ortalama pürüzlük faktörleri (R_a) Tablo 4.1’de verilmiştir. Kaplanmamış yüzey ile kıyaslandığında CY-SAM kaplı elektrotların daha pürüzlü oldukları görülmektedir. Elektrokataliz bir yüzey işlemi olduğundan artan gözeneklilik elektrota avantaj sağlayacaktır. R_a değerindeki bu artışın sebebinin, SEM görüntülerinde incelendiğinde yüzeyde organik film kaynaklı olduğu söylenebilir (Döner vd 2011; Solmaz 2016). R_a değerinin metanolün çözücü olduğu koşullarda en yüksek değerini aldığı görülmektedir.

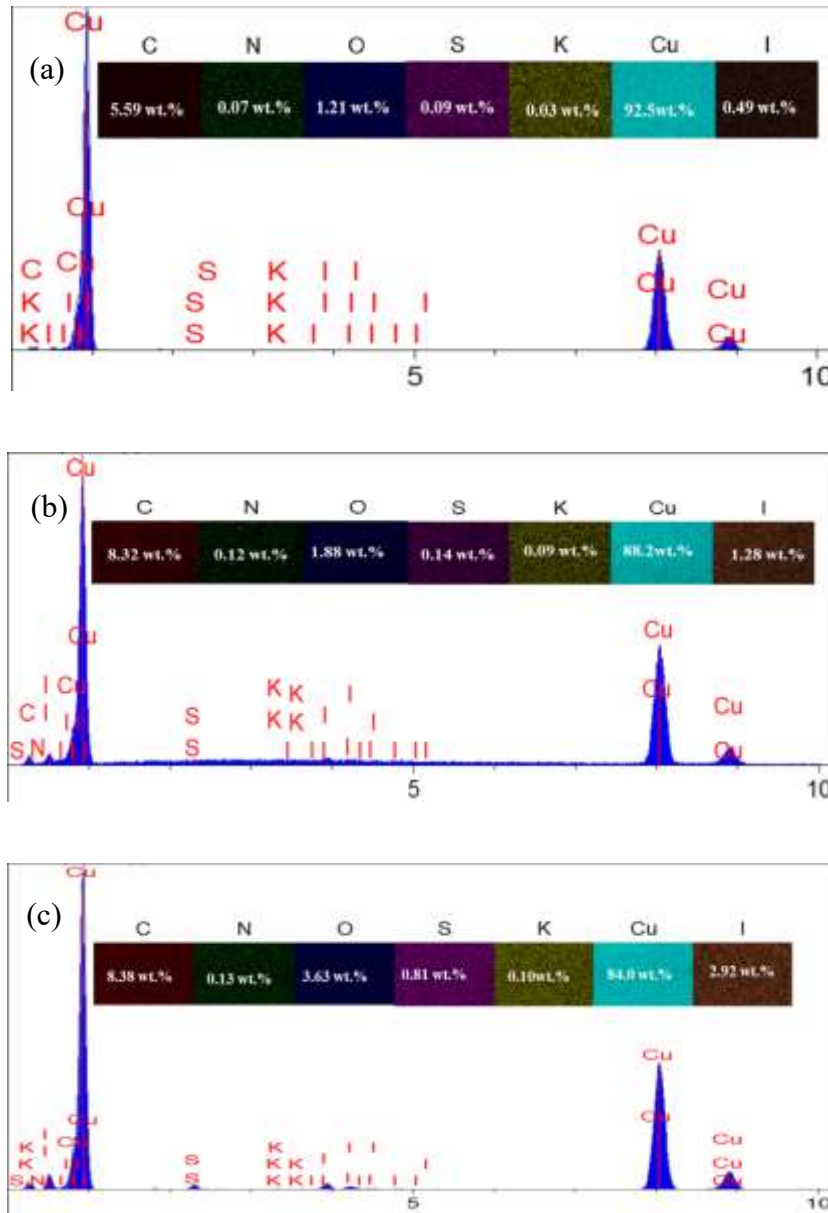


Şekil 4.4. 1000 ppm CY içeren su (a), etanol (b) ve metanol (c) çözeltilerinde 24 saat bekleme sonucunda Cu yüzeyinde hazırlanmış CY-SAM filmlerin iki (2D) ve üç (3D) boyutlu AFM görüntüleri

Tablo 4.1. Farklı çözücülerde kaplanmış SAM filmlerin AFM analizlerinden belirlenen R_a değerleri

Elektrotlar	Etanol	Metanol	Su	Cu
R_a nm	60,1	76,6	48,4	20

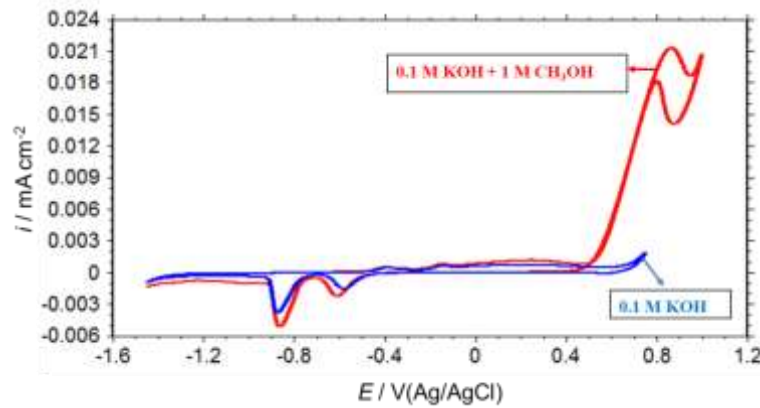
Aşağıda verilen EDX-haritalama ölçümleri incelendiğinde (Şekil 4.5), elektrot yüzeylerindeki C, N, S miktarının en fazla metanol içinde hazırlanan CY-SAM film kaplı elektrotta olduğu görülmektedir. Bu elementler CY öztündeki bileşenlerden gelmektedir.



Şekil 4.5. 1000 ppm CY içeren su (a), etanol (b) ve metanol (c) çözeltilerinde 24 saat bekleme sonucunda Cu yüzeyinde hazırlanmış CY-SAM filmlerin EDX spektrumları ve EDX-haritalama görüntüleri

4.1.2. Farklı Çözücülerde Hazırlanmış Cu/CY-SAM Elektrotların Metanol Elektrooksidasyona Katalitik Etkileri

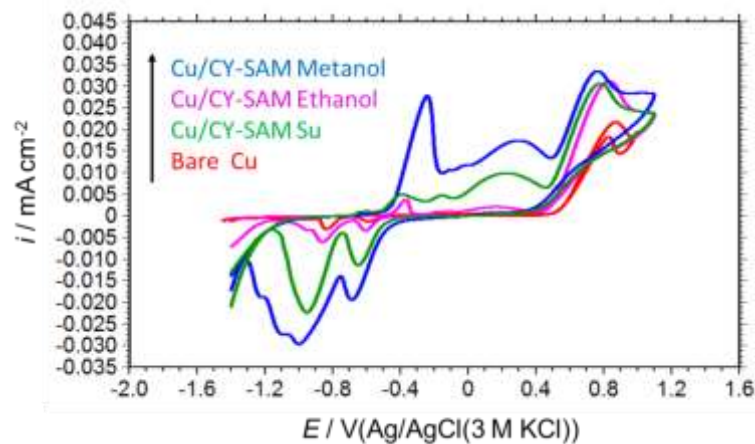
Metallerin molekül yüzeyine kimyasal olarak bağlanmaları ve yeniden düzenlenmenin gerçekleşmesi ile moleküllerin sıkı bir şekilde film oluşturmaları olarak tanımlanan SAM mekanizması iki basamakta gerçekleşmektedir (Raoa et al., 2010). Filmlerin daha kaliteli olmaları bakımından çözücüler literatür taraması yapılarak en yaygın kullanımı olanlar arasından seçilmiştir. Literatür verileri incelenerek literatüre en uygun derişim (1000 ppm) ve zamanda (24 saat) çözücü denemeleri yapılmıştır. Bu koşulların seçiminde BP-SAM filmleri için uygulanan ve daha önce rapor edilen koşullar da dikkate alınmıştır (Solmaz vd., 2022). Tez çalışması kapsamında bakır yüzeyine oldukça ince bir şekilde Cu/CY-SAM film oluşturularak metanol elektrooksidasyonu için çözücü optimizasyonu yapılmıştır. Cu/CY-SAM elektrotun etanol, metanol ve su gibi film hazırlanmasında kullanılan çözücü etkisini ortaya koymak için öncelikle kaplanmamış Cu elektrotun 0,1 M KOH ve 1 M CH₃OH + 0,1 M KOH çözeltileri içerisindeki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Kaplanmamış Cu elektrotta 0,1 M KOH (—) ve 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH (—) çözeltilerinde 0,5 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltagramları

Voltagramları incelediğimizde; 0,1 KOH ortamında ileri yönlü taramanın yapıldığı bölgede yaklaşık olarak -0,65 V civarında bir tane anodik pik olduğu ve 0,65 V anodik potansiyel sonrasında görülen ani akım artışı Cu elektrotun yüzey kısmında meydana oksijen gazı çıkışını göstermektedir. (Pourbaix 1966; Işık 2015). Metanol içermeyen ortam ile karşılaştırıldığında, metanol eklenmesi ile hidroksil radikalleri meydana geldiği potansiyelden itibaren yaklaşık olarak +0,870 V pik potansiyeline sahip bir pik meydana gelmektedir. Cu yüzeyinde metanol yükseltgenmesine karşılık gelen bir pik oluşmaktadır.

(Yong-Ping et al., 2007). Reaksiyonun katalizlenmesi bu potansiyelde meydana gelen oksihidroksit radikalleri ile gerçekleşmektedir. Metanol oksidasyonu geri dönüşüde meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri ileri yönde tarama sırasında yüzeyde adsorplanmaktadır ve geri yöndeki taramada kendisi indirgenirken metanolü yükseltmektedir. Bakırın tüm pikleri gözlemlenmiştir. (Işık, 2015). Farklı çözücülerde hazırlanmış CY-SAM kaplanarak hazırlanan elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik aktiviteleri 25°C’de elektrokimyasal tekniklerle 1,0 M CH₃COH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



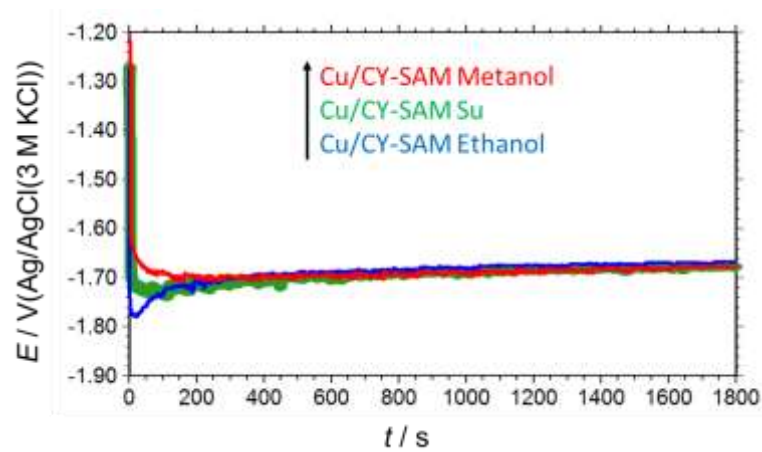
Şekil 4.7. Kaplanmamış Cu (—), su (—), etanol (—) ve metanol (—) içeren ortamlarda hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotlarda 1,0 M metanol içeren 0,1 M KOH içerisinde 0,05 V s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

Şekil 4.7’de verilen eğriler incelendiğinde methanol oksidasyonunu tanımlayan pikler oluşmuştur. Cu ve farklı çözücülerde hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların pik akım yoğunlukları sırasıyla 21,3 mA cm², 30,5 mA cm², 31,2 mA cm², 33,8 mA cm²’dir. Metanol oksidasyon pikleri incelenip piklerdeki akım yoğunlukları karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 0,76 V’da metanol çözücüsü içerisinde hazırlanan elektrotun diğer elektrotlara kıyasla daha iyi yükseltgendiği yani yüksek bir pik akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Katalitik etkide meydana gelen bu artış, artan yüzey alanı ile ifade edilebilir ve bu artış SEM görüntülerinde daha önce gösterilmiştir.

4.1.3. Farklı Çözücülerde Hazırlanmış Cu/CY-SAM Elektrotların Elektroliz Uygulamaları

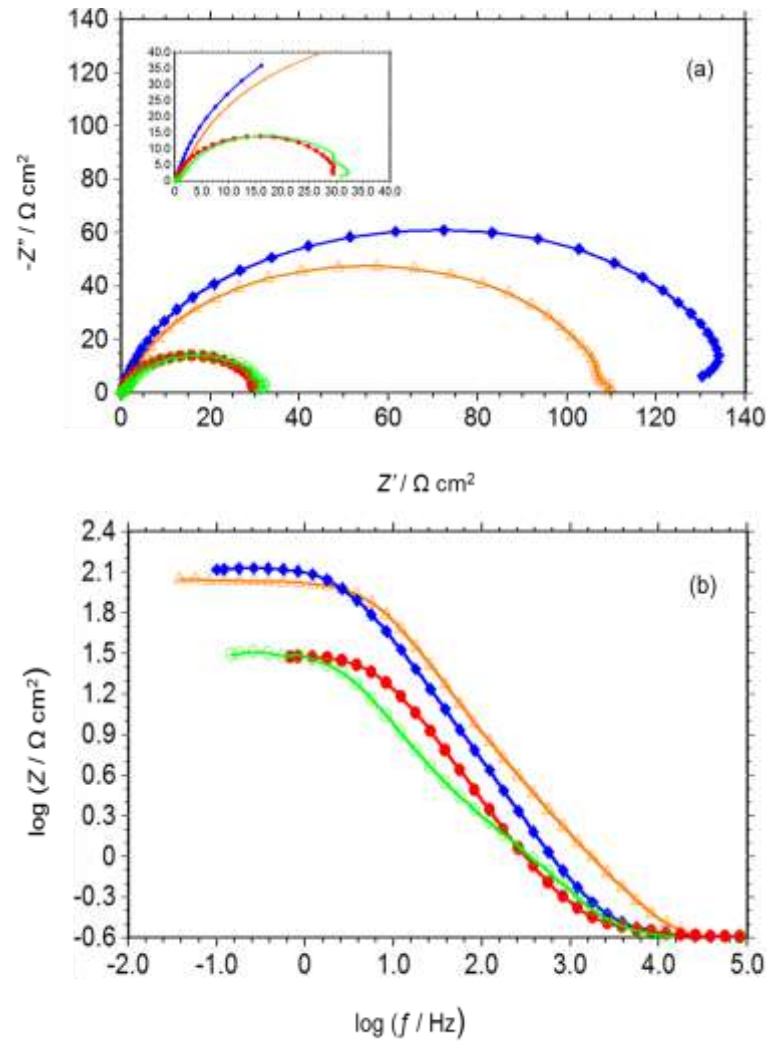
Farklı çözücülerde hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotlar 6M KOH çözeltisinde katot olarak kullanılmış ve hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir.

Elektrokimyasal testlerden önce elektrot yüzeyi sabit potansiyelde bulk elektroliz yöntemi ile sabit bir akımda elektroliz edilerek yüzeyin kararlı hale gelmesi ve temizlenmesi sağlanmıştır. Şekil 4.8’de verilen bulk elektroliz eğrileri incelendiğinde etanol, su ve metanolün çözücü olarak kullanılması ile hazırlanan Cu/CY-SAM filmlerde bir saniyenin altındaki zaman dilimi içerisinde çok ani bir akım azalması olmuştur ve bu azalmanın ardından yaklaşık olarak 20 saniye sonrasında aşırı derecede gaz çıkışı gerçekleşmiştir. Bu hızlı düşüş, oluşan hidrojen gazı veya kabarcıklarının yüzeyi kapatması sonrasında gazın oluşum/desorbe olma hızı neredeyse dengeye gelmektedir. Çıkan gaz film yüzeyindeki olası kirlilikleri ve oksitleri temizlediği için gözeneklerde açılma meydana gelmekte ve performans artarak akım artışı gerçekleşmektedir. Yaklaşık 200 saniyeden itibaren akım yoğunlukları hemen hemen sabit kalmış olup yüzeydeki filmlerin elektrokatalitik olarak kararlı olduğunu görülmektedir. Metanolün çözücü olarak kullanıldığı koşullarda hazırlanan filmde, aynı zamanda hidrojen gazı oluşumuna da karşılık gelen potansiyelin aynı sabit akımda daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.8. Etanol (—), su (—) ve metanol (—) çözücülerinde hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotların bulk elektroliz eğrileri

Farklı çözücülerde hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotlarda -200 mV katodik aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.9'da ve bu eğrilerden belirlenen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.2'de verilmiştir. Bütün elektrotlarda bir birinden tam olarak ayrılmamış iki lup oluşmaktadır. Reaksiyon yük transfer kontrollü olarak gerçekleşmektedir. SAM kaplı elektrotlara uygulanan potansiyellerin artması sonucunda eğrilerin yarıçapları, bununla bağlantılı olarak direnci azalmıştır. Direncin azalması reaksiyonunun daha kolay gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 4.9. Cu (Δ), metanol (\bullet), su (\circ) ve etanol (\blacklozenge) içeren çözücülerde hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de -200mV katodik aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist (a) ve $\log f - \log Z$ (Bode) (b) eğrileri

Kullanılan çözücülerden metanol içinde Cu/CY-SAM kaplanarak hazırlanan filmin direncinin, etanol ve suyun çözücü olarak kullanılarak hazırlanan filmlerde oluşan dirençten daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumda bu elektrotun hidrojen gazı

oluşumu reaksiyonunun daha kolay bir şekilde meydana gelmesini sağladığı ortaya konulmuştur. Aynı miktar hidrojen gazı oluşumu için bu elektrotta daha düşük enerji harcanacak ve daha kolay hidrojen gazı üretilecektir.

Zview programı ile deneysel çalışmalardan elde edilen EIS verileri, literatürde önerilen elektriksel devrelere uygun olarak fitting yapılmış (Solmaz ve Kardaş, 2011; Solmaz vd; 2017; Demir vd., 2018) ve elde edilen parametreler Tablo 4. 2’de verilmiştir. Tabloda CPE sabit faz elementi, R_p polarizasyon direnci olarak gösterilirken, n ideal kapasitanstan sapma ve aynı zamanda yüzey pürüzlülüğünü ifade etmektedir. Tablo 4.2 incelendiğinde Cu/CY-SAM metanol kaplı elektrotun CPE değeri artarken R_p değerinde azalma görülmektedir.

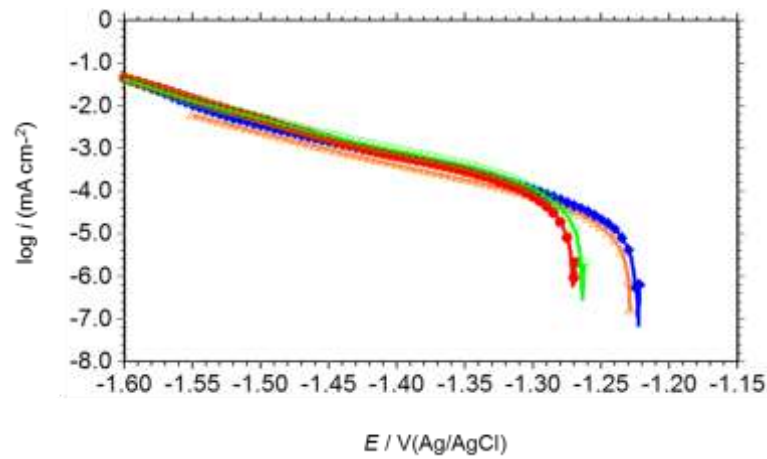
Farklı çözücülerde hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların hidrojen gazı çıkışı reaksiyonuna katalitik etkileri yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri ile de incelenmiştir. Ölçümler diğer testlerde olduğu gibi 6 M KOH çözeltisi içerisinde 298 K’de açık devre potansiyeli ile -1,80 V potansiyel aralığında yapılmıştır. Elde edilen eğriler Şekil 4.10’da verilmiştir.

Tablo 4.2. Farklı potansiyelerde Nyquist eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrotları	$-\eta$ (mV)	CPE_1 ($s^n \Omega^{-1}$ cm^2)	n_1	R_1 Ωcm^2	CPE_2 ($s^n \Omega^{-1}$ cm^2)	n_2	R_2 Ωm^2	R_p (R_1+R_2) Ωcm^2
Cu/CY-SAM (Etanol)	100	0,00489	0,84	305	0,00188	0,98	185	490
Cu/CY-SAM (Metanol)	100	0,01005	0,82	130,1	0,00552	0,99	83,73	213,83
Cu/CY-SAM (Su)	100	0,00658	0,82	165,3	0,00691	0,99	67,11	232,41
Cu/CY-SAM (Etanol)	200	0,00052	0,93	14,21	0,00625	0,839	1,48	137,28
Cu/CY-SAM (Metanol)	200	0,00169	0,99	9,44	0,00429	0,985	6,48	32,36
Cu/CY-SAM (Su)	200	0,00123	0,99	2,94	0,00546	0,890	2,24	37,39
Cu/CY-SAM (Etanol)	300	0,00038	0,92	8	0,00091	0,881	1,95	14,71
Cu/CY-SAM (Metanol)	300	0,00164	0,96	4,71	0,00149	0,861	0,97	3,16
Cu/CY-SAM (Su)	300	0,00073	0,99	0,84	0,00184	0,873	1,06	3,37

Şekil 4.10 incelendiğinde kaplanmamış Cu elektrotunda -1,6 V’a kadar önemli denilecek herhangi bir akım değişimi görülmemiştir. Bu potansiyele gelinceye kadar gözlemlenen akım artık akım olarak tanımlanmakta ve iyon hareketlerinden kaynaklıdır (Boylu, 2014). Hidrojen gazı oluşumunun başlamasıyla akımda da artış görülmektedir hidrojen gazı

oluşumu daha düşük bir potansiyelde başlamıştır. Bu gözlem elektrotun suyun ayrışmasını kolaylaştırdığını göstermektedir. Bu eğrilerden belirlenen bazı elektrokimyasal parametreler Tablo 4.3'te verilmiştir. Tablo 4.3 ve Şekil 4.10 incelendiğinde, elektrot yüzeylerinin modifiye edilmesi ile hidrojen gazı oluşumu katalizlenmektedir. Sabit bir potansiyelde (-200 mV) akım yoğunlukları kıyaslandığında metanolün çözücü olduğu koşullarda daha yüksek olup bu çözücünün katot malzemesi hazırlamak için daha uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10. Kaplanmamış Cu (▲), etanol (◆), su (○) ve metanol (●) içinde hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotların yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri

Tablo 4.3. Akım potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrotları	i_{-200} (mA cm ⁻²)	$-\eta_{50}$ (mV)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)
Cu	0,64	425	125
Cu/CY-SAM (Etanol)	0,942	380	111
Cu/CY-SAM (Metanol)	3,436	319	105
Cu/CY-SAM (Su)	2,140	344	130

Tablo 4.3 verileri göz önüne alındığında Cu/CY-SAM modifiye elektrotlarda 50 mA cm⁻² akım yoğunluğu ($-\eta_{50}$) elde etmek için daha düşük bir aşırı gerilim gerektiği görülmektedir. En düşük aşırı gerilim ise metanolün çözücü olduğu, sonrasında ise suyun çözücü olduğu koşullarda hazırlanmaktadır. Elektrotların performansının çözücünün polarlığı arasında doğrusal bir ilişki bulunmamaktadır. Ancak, çözücü molekülleri filmin oluşumu sırasında moleküllerin adsorpsiyonu ve yönlendirmelerinde etkilidir. Elektrot yüzeyinin CY-SAM ile modifiye edilmesi ile suyun çözücü olduğu koşullarda biraz artan

katodik Tafel eğimi, diğer iki çözücü koşullarında hafif bir şekilde düşmüştür. Ama bu düşüşler ihmal edilebilir düzeyde olduğundan genel olarak Cu yüzeyine CY-SAM kaplanması hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun mekanizmasını değiştirmedigi söylenebilir. Akım potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.3'te verilmiştir.

4.1.4. Farklı Sürelerde Cu/CY-SAM Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Yapılan çalışmalar incelendiğinde SAM filmlerin meydana gelmesi metalin yüzey kısmına tutunmaları ve yüzeyde film oluşumu olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir (Ulman, 1996). SAM filmlerin oluşma süresi organik moleküllerin çeşidine göre farklılık göstermektedir. Filmlerin kaliteli olabilmesi hazırlanan çözeltilerde bekleme süresiyle bağlantılıdır. Sürenin değişmesi ile filmlerin özelliklerinde önemli ölçüde değişiklik görülmektedir (Salcı ve Solmaz, 2018).

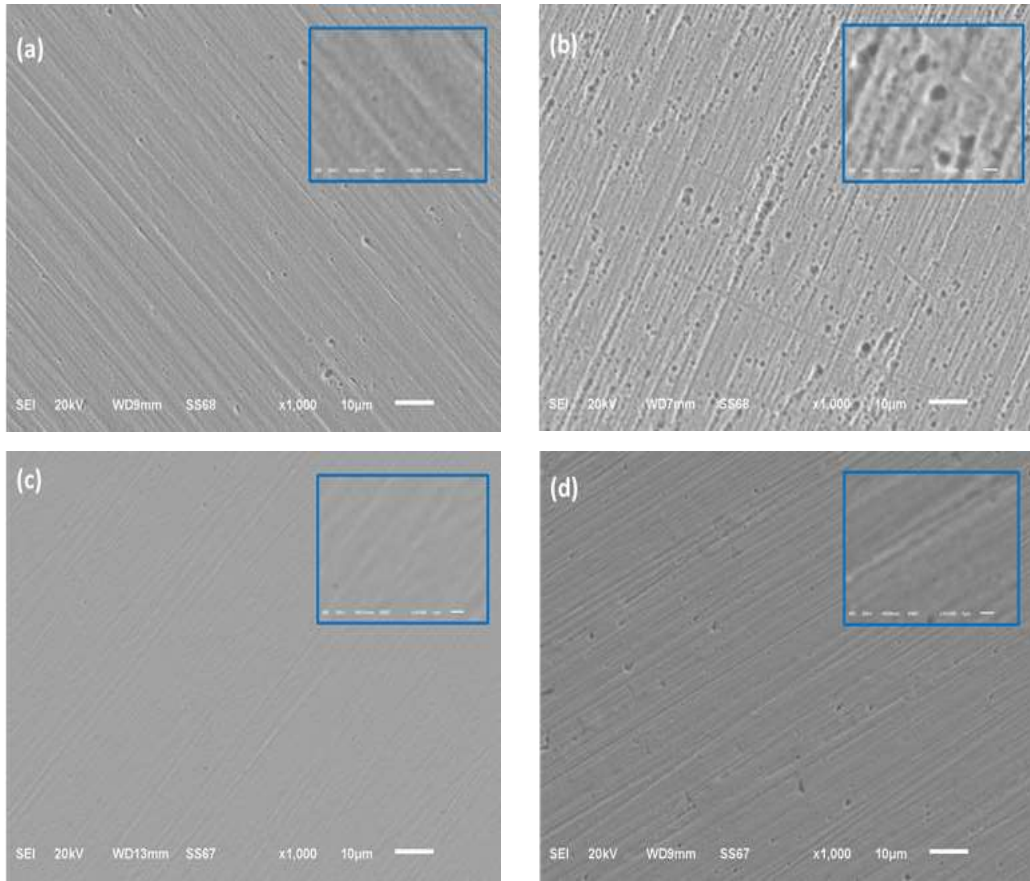
Önceki bölümde elde edilen yüzey karakterizasyon verileri ve elektrokimyasal veriler hidrojen gazı oluşumu için en uygun CY-SAM filmlerin metanolün çözücü olduğu koşullarda hazırlandığını göstermiştir. Dolayısı ile bundan sonraki çalışmalarda CY-SAM filmler metanol çözücüsü içerisinde hazırlanmıştır.

Çalışmanın bu bölümünde bir önceki bölümde belirlenen en uygun çözücüde (metanol) sabit 1000 ppm CY derişiminde farklı sürelerde CY-SAM filmler hazırlanmıştır. SAM film oluşturmak için kullanılan Cu metali, film oluşturmak için belirlenen çözücü ve belirlenen derişimde farklı zamanlarda bekletilerek en uygun film oluşum süresi belirlenmiştir. Cu metalini daldırma süresi 2, 6, 12, 24, 48, 72 ve 96 saat olarak belirlenirken 72 saat sonrasında film yüzeyden atmaya başlamıştır. Film oluşumu için seçilen bu daldırma süreleri filmin fiziksel ve elektrokimyasal bakımdan özellikleri göz önünde tutularak literatür bilgilerine göre karar verilmiştir.

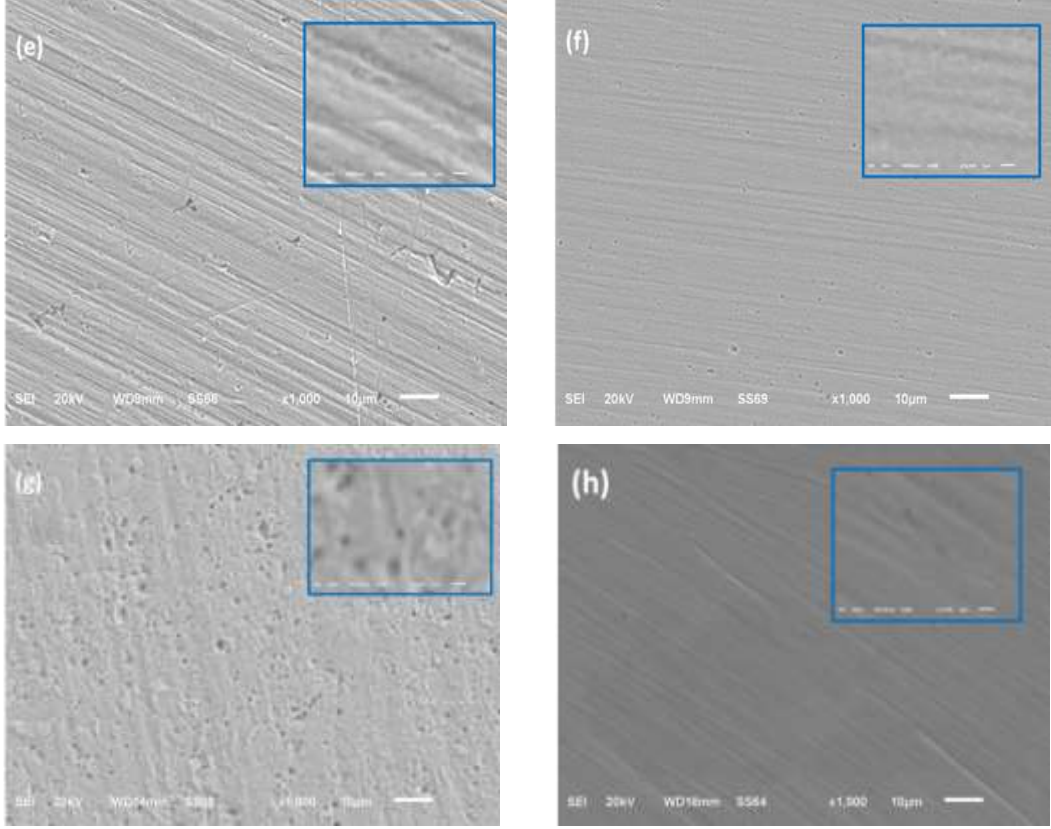
1000 ppm CY içeren metanol çözeltisi içerisinde farklı zamanlarda bekletilmiş olan Cu yüzeyinin 1000 ve 10000 kat büyütme yapılarak alınan SEM görüntüleri şekil 4.11'de verilmiştir. Şekil 4. 1'de verilen kaplanmamış Cu elektrotun SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında yüzeylerin tamamında SAM film oluştuğu görülmektedir. SAM filmin yapısının ve kalitesinin film oluşturma süreleri ile önemli derecede farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu farklılık 10000 kat büyütülmüş SEM görüntülerinde daha net

görülmektedir. SAM film oluşumunda 2 saatte çok az bir kaplama oluşmuştur. Kaplama süresi arttıkça filmin homojen ve daha yoğun bir şekilde oluştuğu görülmüştür. Kaplamanın 48 saat sonrasında film kalitesinde bir düşüş gözlemlenmiştir. En sıkı ve yüzeyi kapatan filmin CY-SAM filmi 24 saat daldırma sonunda elde edildiği görülmüştür.

SEM görüntüsü alınan filmler çıplak göz ile de gözlemlenmiştir. Film yoğunluğunun daldırma süresi ile arttığı gözlemlenmiştir ve 48 saat sonrasında film yüzeyinin bazı bölgelerde attığı gözlemlenmiştir.

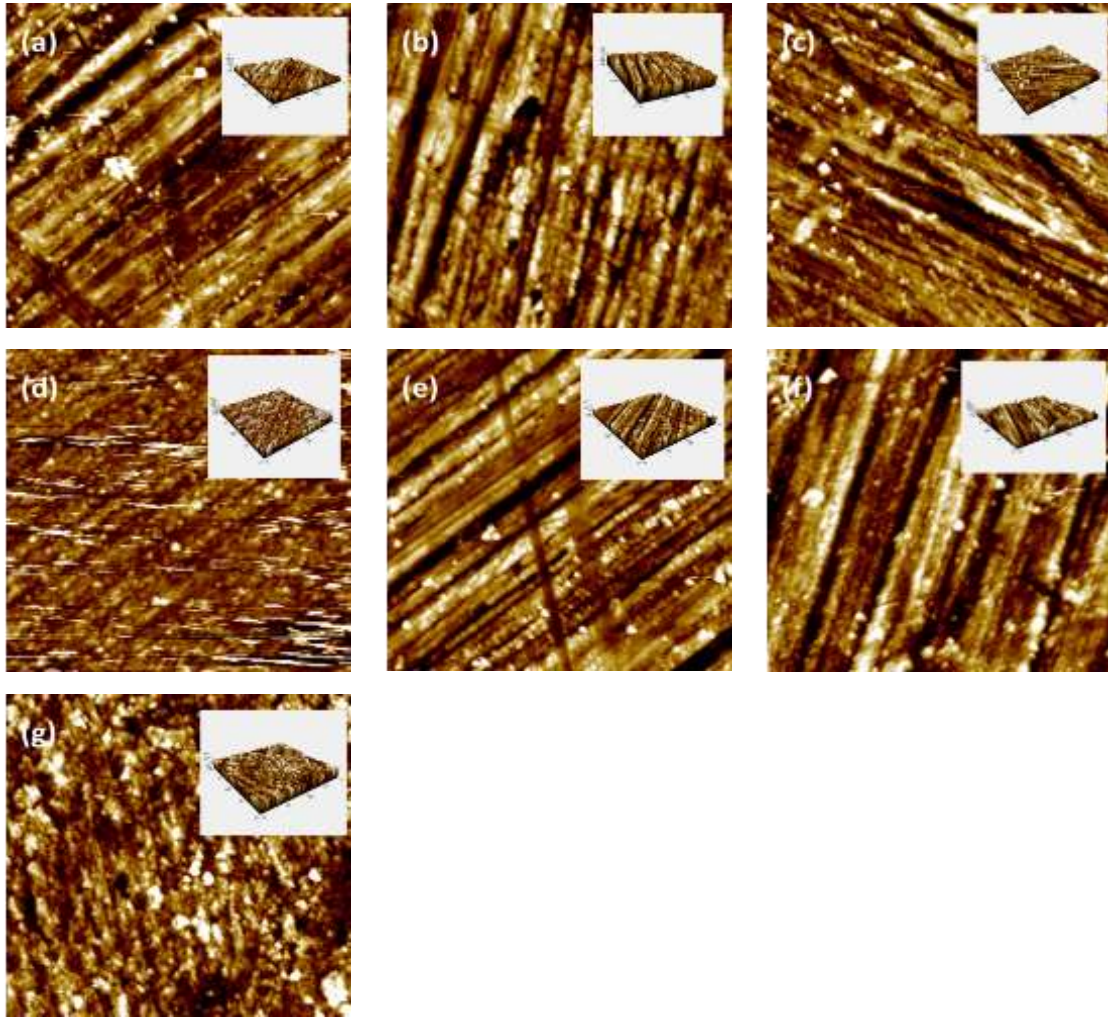


Şekil 4.11. 1000 ppm CY içeren metanol içinde 2 saat (a) 6 saat (b), 12 saat (c), 24 saat (d), 48 saat (e), 72 saat (f) ve 96 saat (g) sonra oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotlar ile kaplanmamış Cu (h) elektrotun 1000x ve 10 000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri



Şekil 4.11. (Devam) 1000 ppm CY içeren metanol içinde 2 saat (a) 6 saat (b), 12 saat (c), 24 saat (d), 48 saat (e), 72 saat (f) ve 96 saat (g) sonra oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotlar ile kaplanmamış Cu (h) elektrotun 1000x ve 10 000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri

1000 ppm CY içeren metanol içinde farklı sürelerde oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotların AFM görüntüleri Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu verilerden hesaplanan R_a değerleri Tablo 4.4’te verilmiştir. AFM görüntülerinin (Şekil 4.12) SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Film yüzeyleri ve ortalama pürüzlük faktörleri film oluşturma sürelerine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Elektrot yüzeyinde 24 saat sonunda oldukça homojen ve yoğun bir film oluştuğu gözlemlenmiştir. Daha fazla bekletilerek hazırlanan filmlerin kalitesinde azalma gözlemlenmiştir. R_a değerleri kaplanmamış bakıra kıyasla artmıştır. Bu artış SEM görüntülerinde de görüldüğü üzere yüzeyde organik film oluşumunu göstermektedir. (Döner vd., 2011; Solmaz, 2016). Genel olarak R_a değeri film oluşum süresi ile artarken 24 saat sonrasında tekrar azalmıştır.

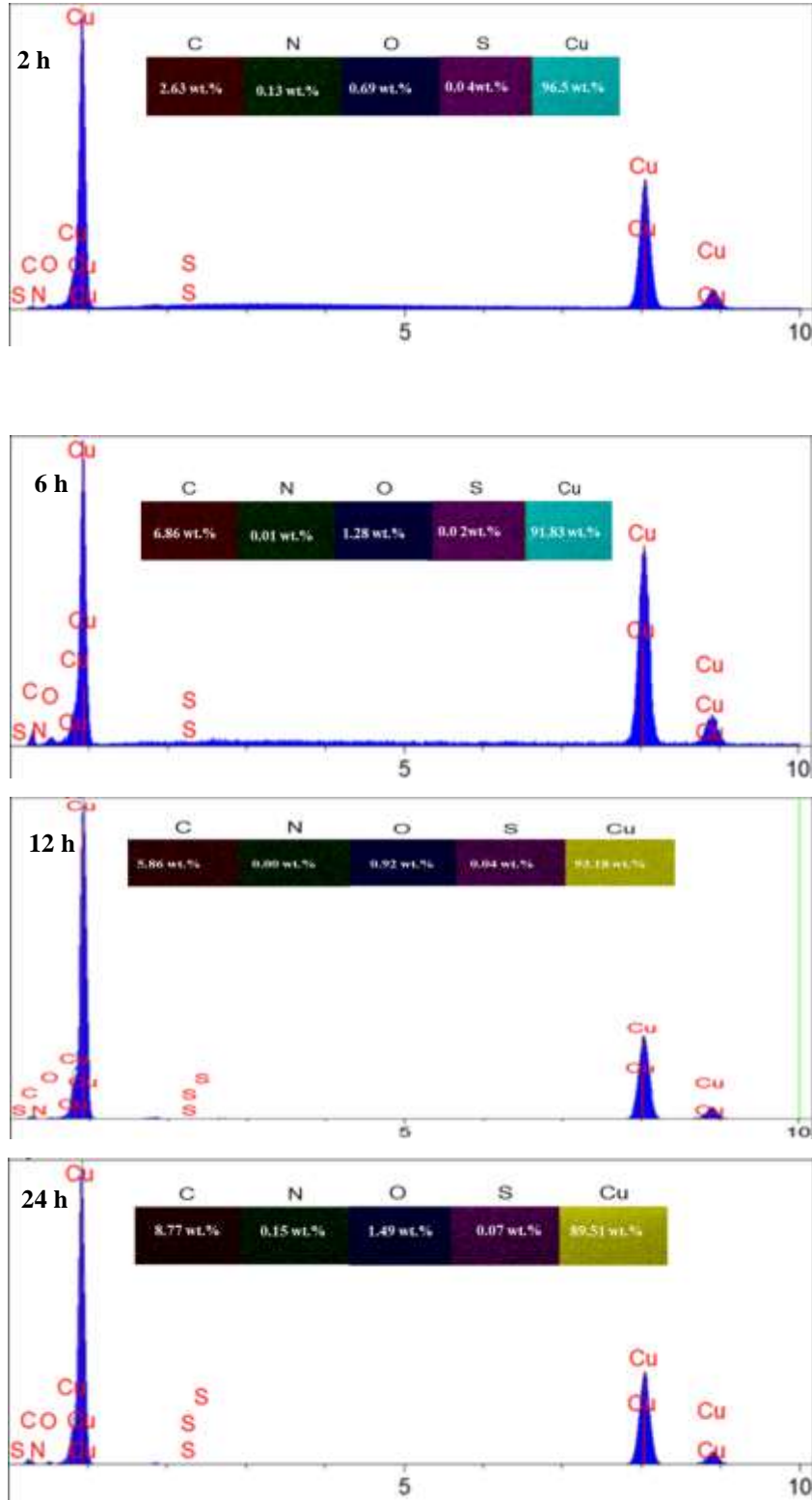


Şekil 4.12. 1000 ppm CY içeren metanol içinde 2 saat (a), 6 saat (b), 12 saat (c), 24 saat (d), 48 saat (e), 72 saat (f) ve 96 saat (g) sonra oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotların 2D ve 3D boyutlu AFM görüntüleri

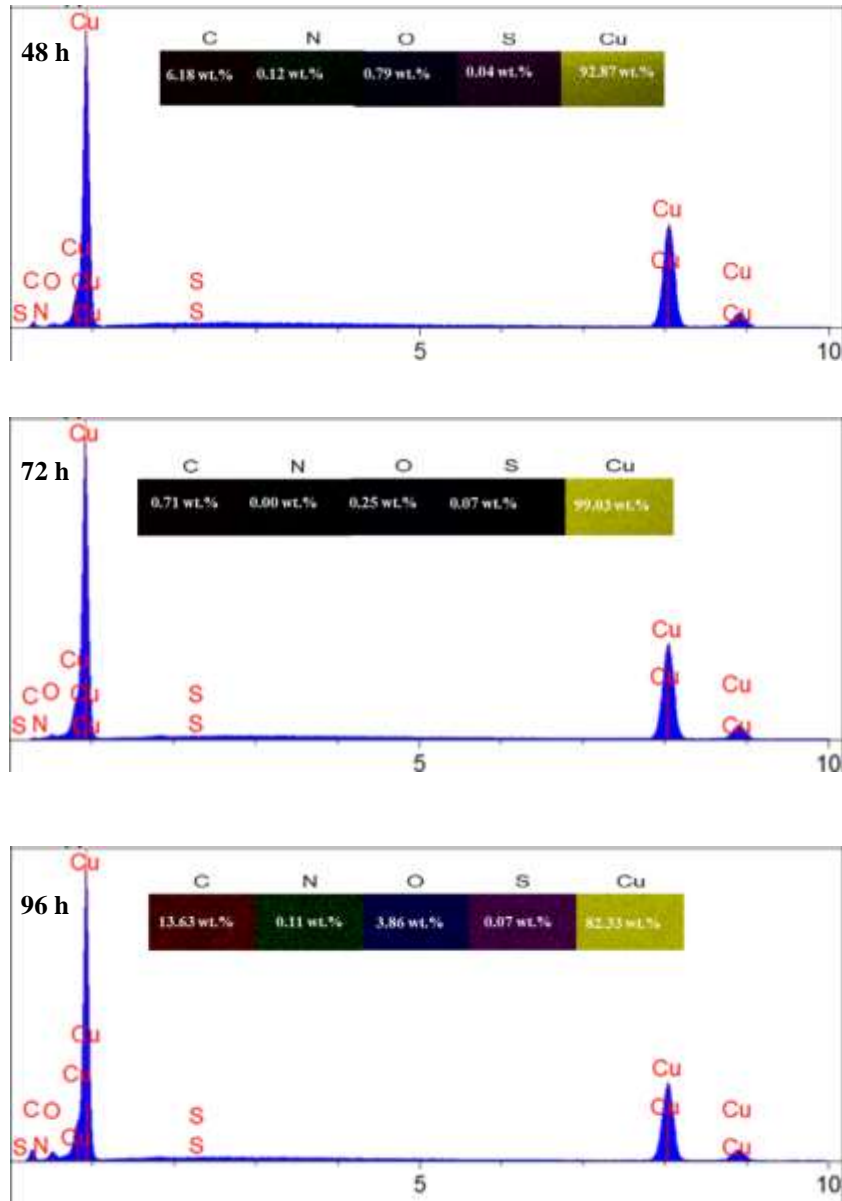
Tablo 4.4. Farklı film oluşum sürelerinde CY-SAM kaplanmış Cu yüzeylerinin AFM analizlerinden belirlenen R_a değerleri

Elektrot Zaman	Cu	2 saat	6 saat	12 saat	24 saat	48 saat	72 saat	96 saat
R_a (nm)	20	33,623	60,906	30,184	50,210	38,154	41,690	41,398

EDX tekniği ile aynı yüzeyler incelenmiş ve elde edilen EDX spektrumları ve EDX – haritalama görüntüleri Şekil 4.13’de verilmiştir. Elde edilen verilerden 24 saat bekleme süresi sonunda meydana gelen artış ile yüzeyde daha sıkı ve homojen bir film oluştuğu görülmüştür. En sıkı ve kaliteli filmin 24 saat bekleme sonrası CY ile hazırlanan film olduğu gözlemlenmiştir.



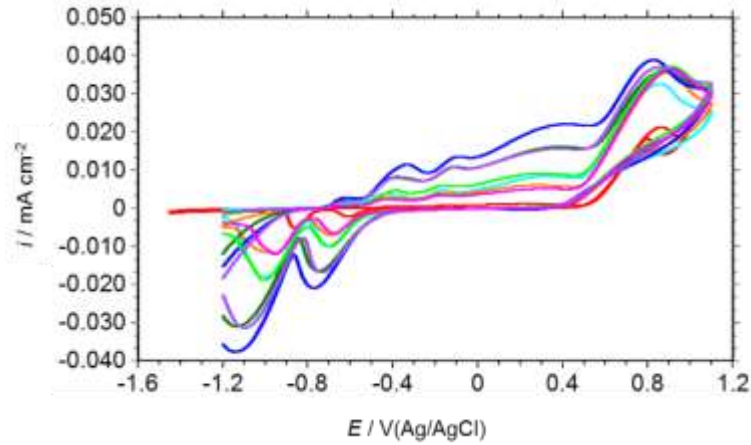
Şekil 4.13. 1000 ppm CY içeren metanol içinde 2 saat ,6 saat, 12 saat, 24 saat, 48 saat, 72 saat ve 96 saat sonra oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotların elektrotların yüzeylerinin EDX spektrumları ve EDX-haritalama görüntüleri



Şekil 4.13. (Devam) 1000 ppm CY içeren metanol içinde 2 saat ,6 saat, 12 saat, 24 saat, 48 saat, 72 saat ve 96 saat sonra oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotların elektrotların yüzeylerinin EDX spektrumları ve EDX-haritalama görüntüleri

4.1.5. Farklı Film Oluşum Sürelerinde Hazırlanan Cu/CY-SAM Elektrotların Metanol Elektrokoksiasyonuna Katalitik Etkileri

1000 ppm CY içeren metanol içerisinde farklı film oluşturma sürelerinde hazırlanan CY-SAM kaplı Cu elektrotların metanol elektrokoksiasyonuna katalik aktivitesi 25°C'de elektrokimyasal tekniklerin kullanılması ile 1,0 M CH₃OH ihtiva eden 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde belirlenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



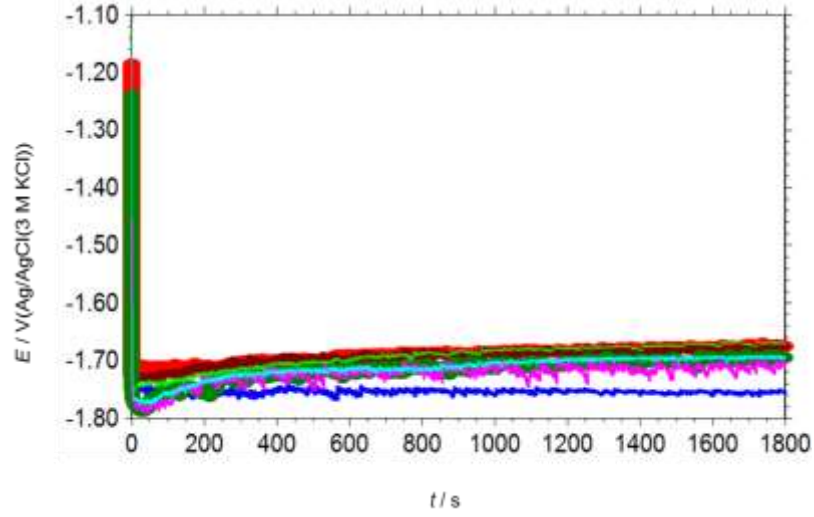
Şekil 4.14. Kaplanmamış Cu elektrot (—) ile 1000 ppm CY içeren metanol içerisinde 2 saat (—), 6 saat (—), 12 saat (—), 24 saat (—), 48 saat (—), 72 saat (—) ve 96 saat (—) sonra oluşturulan Cu/CY-SAM elektrotların 1,0 M CH₃OH + 0,1 M KOH içerisinde 0.1 V s⁻¹ tarama hızı ile elde edilmiş dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.14'te verilen eğriler incelendiğinde metanol oksidasyonunu tanımlayan pikler oluşmuştur. Cu ile 2 saat, 6 saat, 12 saat, 24 saat, 48 saat, 72 saat ve 96 saat film oluşturma süreleri sonunda hazırlanan elektrotlar sırayla 21,3 mA cm², 32,6 mA cm², 36,0 mA cm², 36,0 mA cm², 39,4 mA cm², 37,2 mA cm², 37,0 mA cm², 36,7 mA cm² pik akım yoğunlukları verilmiştir.

Metanol oksidasyon pikleri incelenip piklerdeki akım yoğunlukları karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 0,83 V'da metanolün diğer elektrotlara kıyasla daha iyi yükseltlendiği yani pik akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. Katalitik etkide meydana gelen bu artış, SEM görüntülerinden de iyi bir şekilde görülmekte ve artan yüzey alanı ile ifade edilmektedir.

4.1.6. Farklı Film Oluşum Sürelerinde Hazırlanan Cu/CY-SAM Elektrotların Elektroliz Uygulamaları

Farklı film oluşturma sürelerinde 1000 ppm CY içeren metanol içinde modifiye edilmiş Cu/CY-SAM elektrotların elektroliz koşullarında hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri 6 M KOH çözeltisinde elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Diğer elektrotlarda da olduğu gibi öncesinde elektrotlar katot olarak kullanılmış ve sabit bir akımda bulk elektrolizle elektrot yüzeyleri aktive edilmiş ve kararlı yüzeyler oluşturulmuştur. 6 M KOH çözeltisinde elde edilen eğriler Şekil 4.15'te verilmiştir.

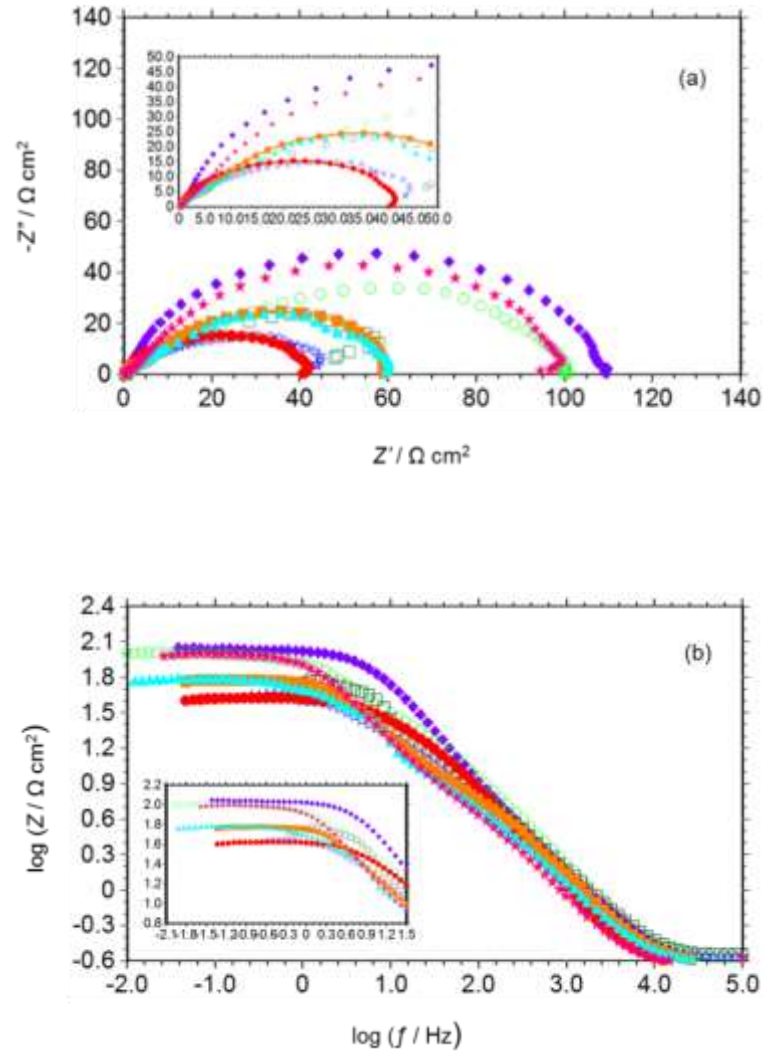


Şekil 4.15. 1000 ppm CY içeren metanol içerisinde 2 saat (—), 6 saat (—), 12 saat (—), 24 saat (—), 48 saat (—), 72 saat (—) ve 96 saat (—) sonunda hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotların 6 M KOH çözeltisinde elde edilen bulk elektroliz eğrileri

Bulk elektroliz eğrisi incelendiğinde 2, 6, 12, 24, 48, 72 ve 96 saat daldırma süreleri sonunda hazırlanan Cu/CY-SAM filmlerde, elektolizin hemen başında kısa süre içerisinde çok ani bir akım azalması olmaktadır ve bu azalmanın ardından yaklaşık olarak 20 saniye sonrasında aşırı derecede gaz çıkışı gerçekleşmektedir.

Çıkan gaz film yüzeyindeki olası kirlilikleri ve oksitleri temizlediği için gözeneklerde açılma meydana gelmekte ve performans artarak akım artışı gerçekleşmektedir. Bu artış 200 saniyeden itibaren hemen hemen sabit hale gelmektedir.

Aynı akımı elde etmek için 24 saat sonunda hazırlanmış elektrotta daha düşük bir potansiyel gerektiği görülmekte olup, bu elektrotun performansının daha iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. Metanol, 1000 ppm; Kaplanmamış bakır (♦) ile 1000 ppm CY içeren metanol içerisinde 2 saat (○), 6 saat (□), 12 saat (☆), 24 saat (●), 48 saat (■), 72 saat (▲) ve 96 saat (*) sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların 6 M KOH çözeltisinde -200 mV katodik aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist (a) ve $\log f - \log Z$ (Bode) (b) eğrileri

1000ppm metanol içeren CY çözeltisinde farklı zamanlarda (2, 6, 12, 24, 48, 72 ve 96 saat) CY-SAM kaplı elektrotlarda -200 mV katodik aşırı gerilimde Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.16'te verilmiştir. Bu eğrilerden belirlenen elektrokimyasal veriler ve Tablo 4.5'te verilmiştir. Elde edilen eğrilerden görülebileceği gibi bütün elektrotlarda birbirinden tam olarak ayrılmamış iki lup oluşmaktadır. Reaksiyon yük transfer kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Film ile kaplanmamış Cu elektrot hidrojen gazı oluşumu mekanizmasını değiştirmemektedir. Tablo 4.5 verilerinden de görülebileceği gibi SAM kaplı elektrotlara uygulanan potansiyellerin artması sonucunda direnç azalmıştır. Bu değişim Ohm yasası ile uyum içerisinde. 24 saat daldırma süresi sonunda kaplama yapılarak hazırlanan elektrotta hidrojen oluşumuna karşılık gelen

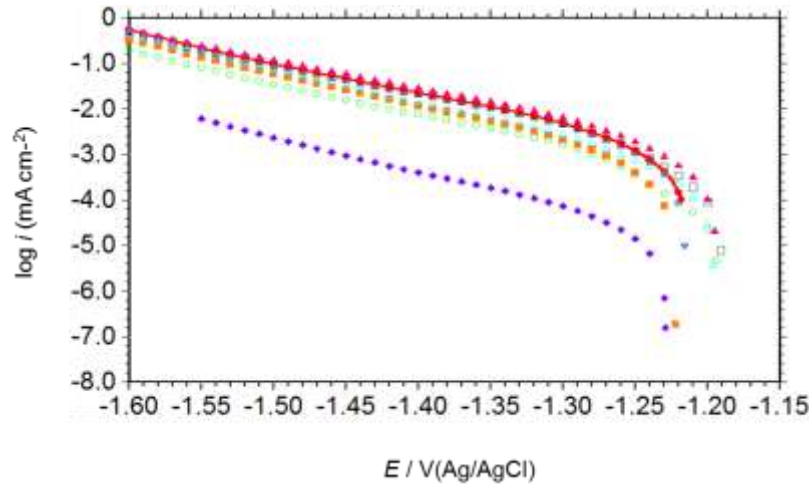
direnç çok daha düşük olup elektrotun hidrojen gazı oluşumu için daha uygun olduğunu görülmektedir. Reaksiyon, bu elektrot yüzeyinde daha kolay gerçekleşmektedir.

Tablo 4.5. Farklı zamanlarda EIS verilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrotları	$-\eta$ (mV)	CPE_1 ($s^n \Omega^{-1} cm^2$)	n_1	R_1 Ωcm^2	CPE_2 ($s^n \Omega^{-1} cm^2$)	n_2	R_2 Ωcm^2	$R_p (R_1+R_2)$ Ωcm^2
Cu/CY-SAM 2h	100	0,00146	0,906	6,44	0,00209	0,815	528,9	535,90
Cu/CY-SAM 6h	100	0,00254	0,759	12,8	0,00183	0,911	270,6	283,40
Cu/CY-SAM 12h	100	0,00148	0,798	12,65	0,00194	0,989	288,6	301,25
Cu/CY-SAM 24h	100	0,00099	0,955	7,589	0,00138	0,868	173,5	181,08
Cu/CY-SAM 48h	100	0,00353	0,683	10,07	0,00221	0,957	228,4	238,47
Cu/CY-SAM 72h	100	0,00252	0,774	6,98	0,00424	0,920	212,7	219,68
Cu/CY-SAM 96h	100	0,00419	0,780	5,70	0,00280	0,905	339,3	345,0
Cu/CY-SAM 2h	200	0,00056	0,850	14,21	0,00136	0,839	85,53	99,74
Cu/CY-SAM 6h	200	0,00784	0,801	9,44	0,00057	0,985	44,26	53,70
Cu/CY-SAM 12h	200	0,00050	0,883	5,967	0,00176	0,838	52,59	58,55
Cu/CY-SAM 24h	200	0,00046	0,941	7,941	0,00078	0,923	33,08	41,02
Cu/CY-SAM 48h	200	0,00045	0,881	4,80	0,00130	0,924	55,29	60,09
Cu/CY-SAM 72h	200	0,00183	0,753	6,02	0,00179	0,891	52,56	58,58
Cu/CY-SAM 96h	200	0,00073	0,909	2,94	0,00139	0,890	97,38	100,32
Cu/CY-SAM 2h	300	0,00043	0,869	8	0,00079	0,881	19,0	26,0
Cu/CY-SAM 6h	300	0,00054	0,890	1,251	0,00057	0,885	8,383	9,63
Cu/CY-SAM 12h	300	0,00031	0,968	1,266	0,00083	0,888	5,532	6,79
Cu/CY-SAM 24h	300	0,00042	0,982	1,352	0,00044	0,947	5,998	7,35
Cu/CY-SAM 48h	300	0,00029	0,938	3,05	0,00110	0,900	8,631	11,68
Cu/CY-SAM 72h	300	0,00058	0,744	4,71	0,00170	0,861	11,38	16,09
Cu/CY-SAM 96h	300	0,00042	0,985	0,84	0,00087	0,873	19,84	20,68

Farklı sürelerde hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotların 6 M KOH çözeltisinde yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Bu eğrilerden belirlenen ve hidrojen gazı kinetiğine karşılık gelen bazı elektrokimyasal parametreler Tablo 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.17 incelendiğinde film kaplanmamış bakır için -1,6 V'a kadar önem arz edecek akım değişimi gözlemlenmemiştir. Artık akım olarak adlandırılan ve iyon hareketlerinden kaynaklı bir akım oluşmaktadır. Akım artışının gerçekleşmesi ile birlikte hidrojen gazı çıkışı başlamaktadır. Cu yüzeyinin CY-SAM ile modifiye edilmesi, reaksiyonun başlama potansiyelini daha pozitif potansiyellere kaydırmıştır. 24 saat sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotta hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun katalizlendiği görülmüştür.

Tablo 4.6 verilerine bakıldığında 24 saat sonunda hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotte aynı aşırı gerilimde akım yoğunluğunda (i_{-200}) diğer elektrotlara kıyasla bir artış görülmektedir. 50 mA cm⁻² sabit katodik akım yoğunluğu elde etmek için uygulanması gereken aşırı gerilim değeri ($-\eta_{50}$) kaplanmamış bakır ile karşılaştırıldığında azalmıştır. Bu azalma, reaksiyonun daha kolay gerçekleştiğini ve CY-SAM filmin reaksiyonu katalizlediğini göstermektedir. Dolayısı ile CY-SAM filmi elektrot fabrikasyonunda oldukça iyi bir altlıktır.



Şekil 4.17. Kaplanmamış bakır (◆) ile 2 saat (○), 6 saat (□), 12 saat (☆), 24 saat (●), 48 saat (■), 72 saat (▲) ve 96 saat (▲) sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri

Tablo 4.6. Yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler

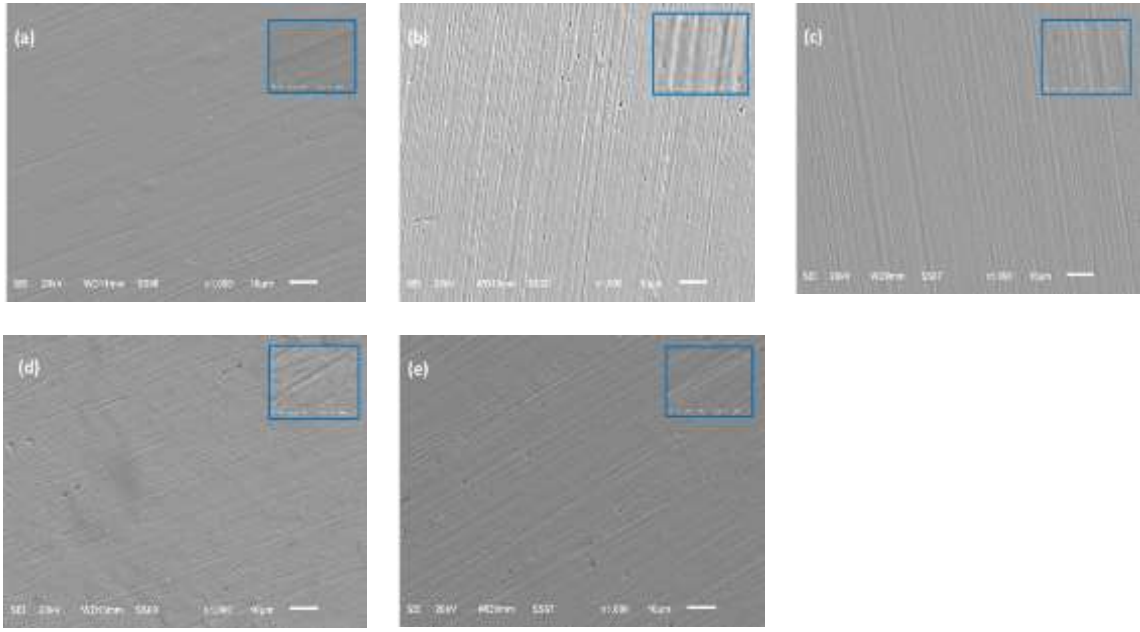
Çalışma Elektrotları	i_{-200} (mA cm ⁻²)	$-\eta_{50}$ (mV)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)
Cu	0,640	425	125
Cu/CY-SAM 2 h	0,477	482	86
Cu/CY-SAM 6 h	1,386	437	92
Cu/CY-SAM 12 h	1,743	413	125
Cu/CY-SAM 24 h	2,038	398	132
Cu/CY-SAM 48 h	1,160	420	116
Cu/CY-SAM 72 h	1,829	421	113
Cu/CY-SAM 96 h	0,933	428	103

4.1.7. Farklı Derişimlerde Cu/CY-SAM Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bir önceki bölümde 1000 ppm metanol içinde farklı film oluşturma sürelerinde Cu/CY-SAM elektrotlar hazırlanmış, metanol oksidasyonu ve hidrojen gazı oluşumuna anot ve katot olarak katalitik etkileri incelenmiştir. Her iki reaksiyon için de en uygun sürenin 24 saat bekletme süresi olduğu belirlenmiştir. Bu bölümde, daha önce optimize edilen koşullarda, metanol içinde 24 saat bekletme süresi, farklı CY derişimlerinde (1000, 750, 500, 250 ve 100 ppm) Cu/CY-SAM filmler hazırlanmış, karakterize edilmiş ve iki prosese katalitik etkileri incelenmiştir.

Cu elektrot farklı derişimlerde CY içeren metanol çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilerek Cu/CY-SAM filmler ile kaplanmıştır. Farklı derişimlerde hazırlanmış elektrot yüzeylerinin 1000 ve 10000 kat büyütme yapılarak alınan SEM görüntüleri şekil 4.18'de verilmiştir. Şekillere bakıldığında derişimlerin tümünde yüzeyde Cu/CY-SAM filmi

oluştugu gözlemlenmiştir. Derişimlerin geneli göz önüne alındığında derişimin artması sonucu yüzeyi daha fazla kapatma etkisi yaratan bir yapı gözlemlenmiştir. Yüzeyi iyi bir şekilde kapatan bu yapı yüzey aktivitesinin artırılmasını sağlayarak elektroliz için uygun katot ve yakıt pili uygulamaları için uygun anot geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Film kalitesinin 1000 ppm de en iyi olduğu gözlemlenmiştir. Çıplak gözle bakıldığında da 1000 ppm de film kalitesinin daha iyi ve homojen olduğu görülmüştür.

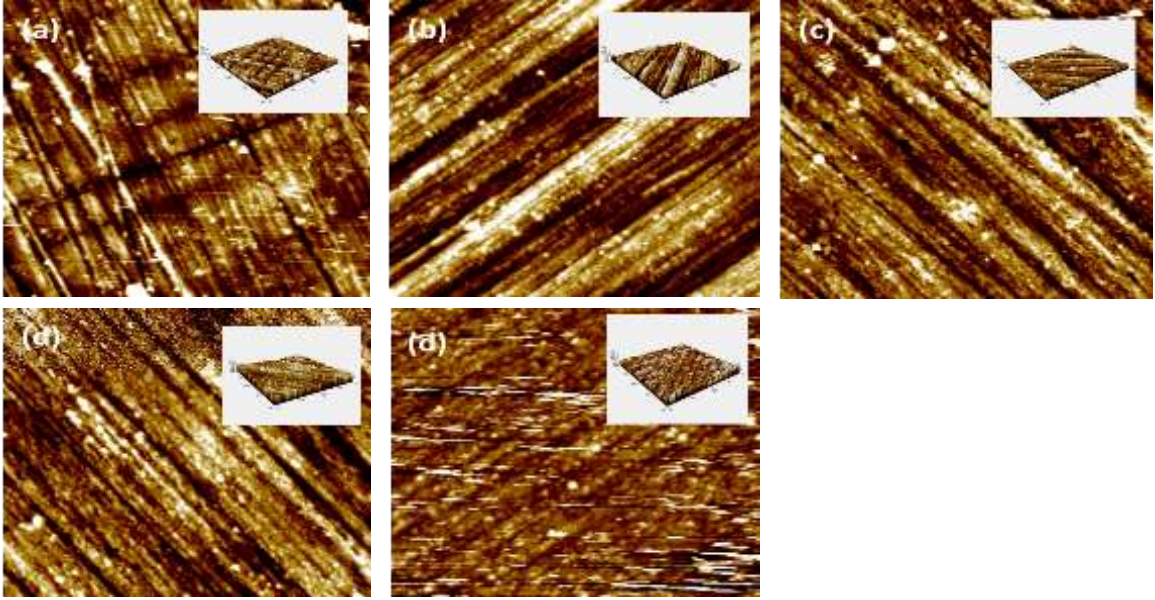


Şekil 4.18. 100 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c), 750 ppm (d) ve 1000 ppm (e) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma süresi sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların yüzeylerinin 1000x ve 10 000x büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri

Farklı derişimlerde hazırlanan elektrotların AFM görüntüleri Şekil 4.19’de verilmiştir. SEM sonuçları ile benzer şekilde derişim artması ile yüzeyi daha iyi kapatan daha kaliteli filmlerin oluştuğu görülmektedir. Diğer görüntüler ile kıyaslandığında 1000 ppm CY derişiminde hazırlanan filmin daha gözenekli ve kaliteli olduğu görülmektedir. AFM analizleri yapılarak hesaplanan R_a değerleri Tablo 4.7’de verilmiştir. En yüksek R_a değerinin 1000 ppm derişimde hazırlanan elektrot yüzeyinde olduğu görülmüştür.

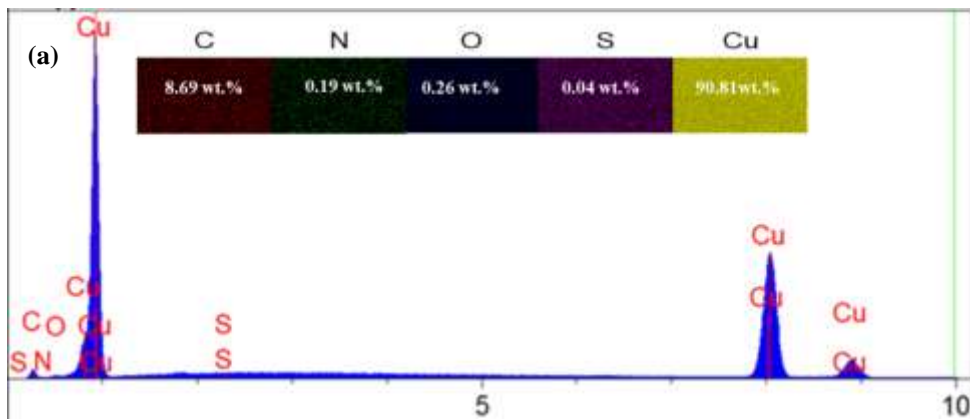
Tablo 4.7. Farklı CY derişimlerinde oluşturulan SAM filmlerin AFM analizlerinden belirlenen ortalama R_a değerleri

Elektrot Derişim (ppm)	Cu	100	250	500	750	1000
R_a (nm)	20	21,575	28,061	30,102	30,054	50,210

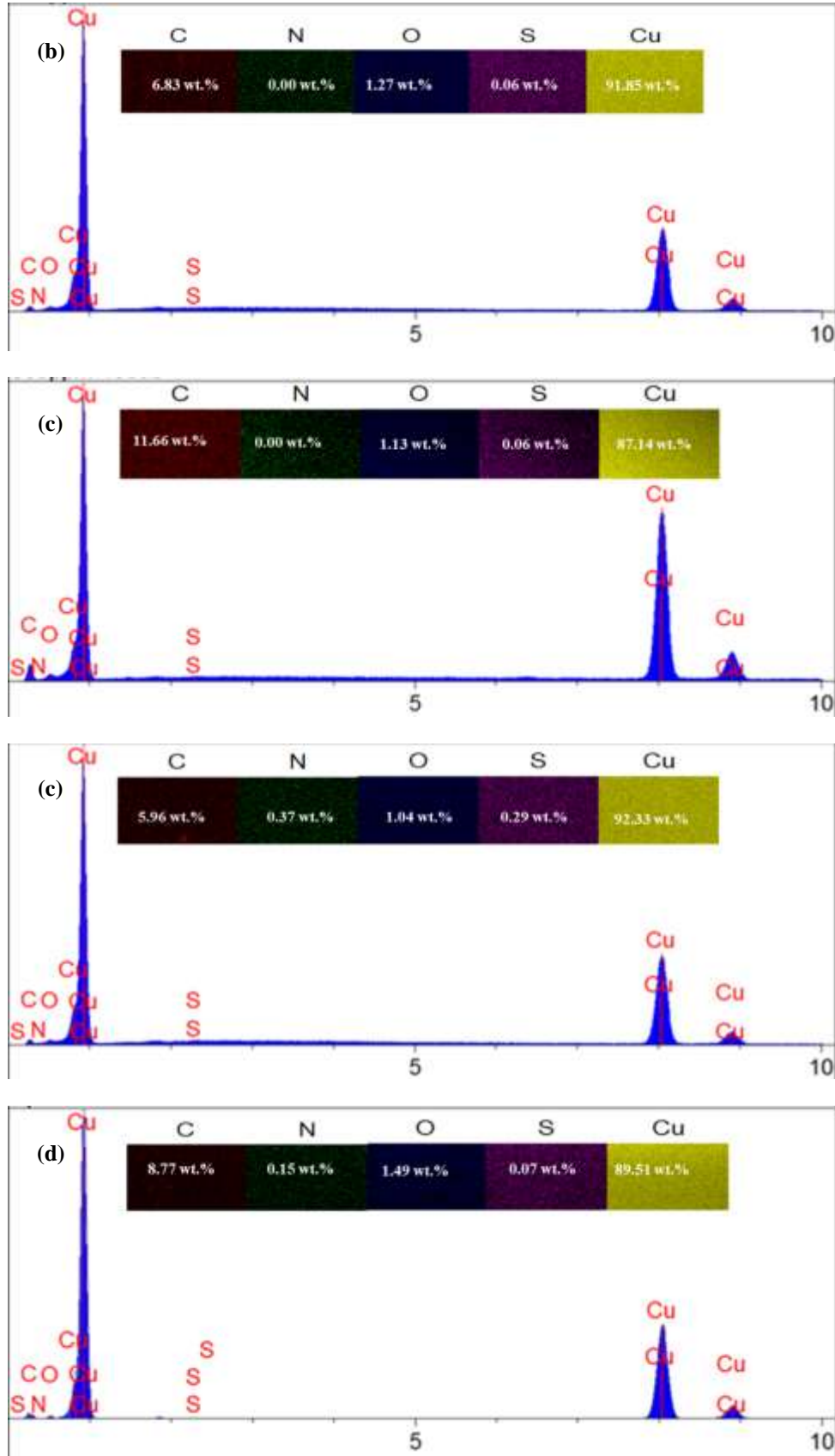


Şekil 4.19. 1000 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c), 750 ppm (d) ve 1000 ppm (e) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma süresi sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların yüzeylerinin 2D ve 3D boyutlu AFM görüntüleri

Aynı yüzeyler EDX tekniği ile incelenmiş ve elde edilen EDX spektrumları ve EDX – haritalama görüntüleri Şekil 4.20’de verilmiştir. Elde edilen verilerden en sıkı ve kaliteli filmin 1000 ppm CY derişimde hazırlanan film olduğu görülmüştür.



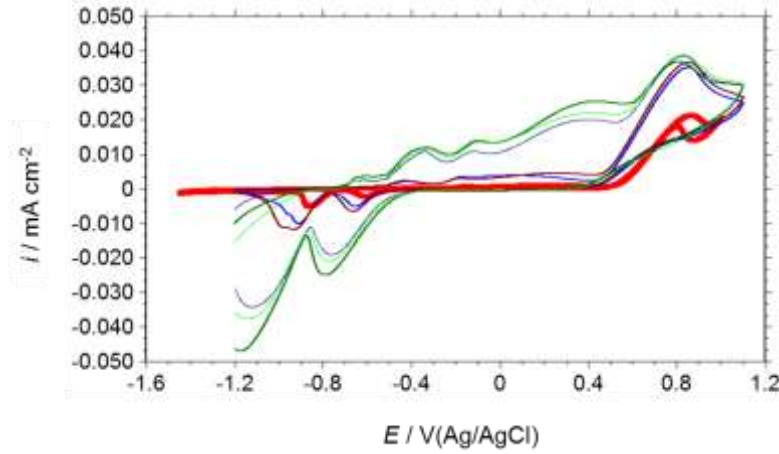
Şekil 4.20. 1000 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c), 750 ppm (d) ve 1000 ppm (e) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma süresi sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların yüzeylerinin EDX spektrumları ve EDX-haritalama görüntüleri



Şekil 4.20. (Devam) 1000 ppm (a), 250 ppm (b), 500 ppm (c), 750 ppm (d) ve 1000 ppm (e) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma süresi sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların yüzeylerinin EDX spektrumları ve EDX-haritalama görüntüleri

4.1.8. Cu/CY-SAM Elektrotların Metanol Elektrokoksidasyonuna Katalitik Etkileri

Farklı derişimlerde CY içeren metanol içinde 24 saat bekletme süresi sonunda hazırlanan Cu/CY-SAM elektrotların metanol aktivasyonunun katalitik etkileri 1 M CH₃OH + 0,1 M KOH çözeltisinde elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.21’de gösterilmiştir.



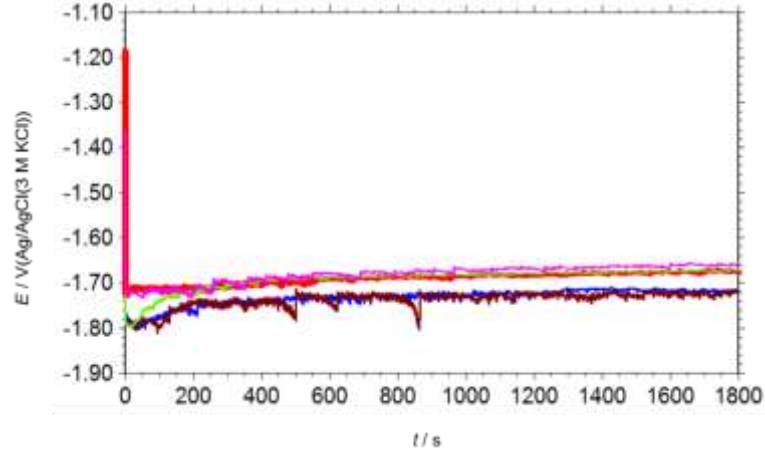
Şekil 4.21. Kaplanmamış Cu elektrot (—) ile 1000 ppm (—), 750 ppm (—) 500 ppm (—) ve 250 ppm (—) ve 100 ppm (—) CY içeren metanol içerisinde 24 saat sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotlarda 1,0 M metanol içeren 0,1 M KOH içerisinde 0,1 V s⁻¹ tarama hızında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar

Şekilde 4.21’de verilen veriler incelendiğinde metanol oksidasyonunu tanımlayan piklerin oluştuğu görülmüştür. Kaplanmamış Cu elektrot ile 1000 ppm, 750 ppm, 500 ppm, 250 ppm, ve 100 ppm CY içeren metanol içerisinde 24 saat sonunda hazırlanmış elektrotların pik akım yoğunlukları sırasıyla 21,3 mA cm², 39,4 mA cm², 38,1 mA cm², 36,6 mA cm², 36,7 mA cm², 35,2 mA cm²’dir.

Metanol oksidasyon pikleri incelenip piklerdeki akım yoğunlukları karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 0,83 V’da metanolün diğer elektrotlara kıyasla daha iyi yükseltildiği yani pik akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. Katalitik etkide meydana gelen bu artış, artan yüzey alanı ile açıklanmıştır.

4.1.9. Farklı Derişimlerde Hazırlanmış Cu/CY-SAM Elektrotların Elektroliz Uygulamaları

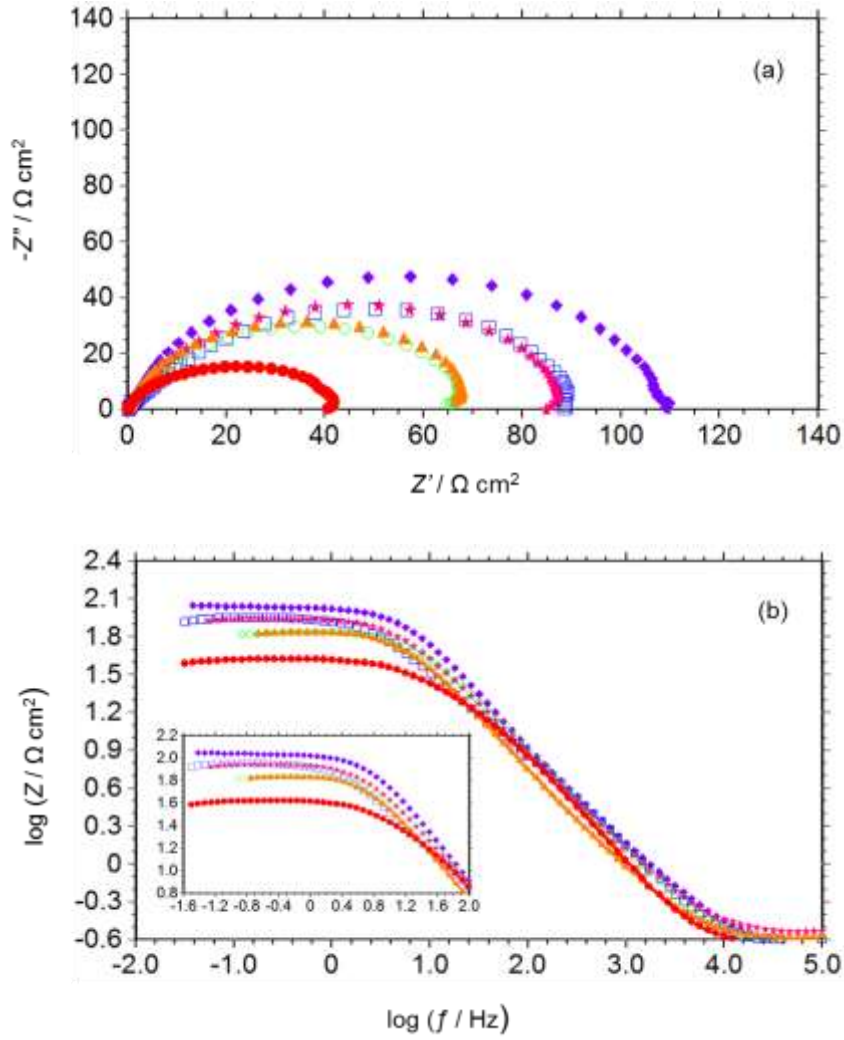
Farklı derişimlerde CY içeren metanol içinde 24 saat sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların 6 M KOH çözeltisinde elde edilen bulk elektroliz eğrileri Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.22. 1000 ppm (—), 750 ppm (—), 500 ppm (—), 250 ppm (—) ve 100 ppm (—) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların bulk elektroliz eğrileri

Şekil 4.22'den görülebileceği gibi elektrolizin hemen başında çok ani bir akım azalması olmaktadır ve bu azalmanın ardından yaklaşık olarak 20 saniye sonrasında aşırı derecede gaz çıkışı gerçekleşmektedir. Çıkan gaz film yüzeyindeki olası kirlilikleri ve oksitleri temizlediği için gözeneklerde açılma meydana gelmekte ve performans artarak akım artışı gerçekleşmektedir. Bu artışın 200 saniyeden itibaren hemen hemen sabit hale geldiği görülmektedir.

Farklı derişimlerde CY içeren metanol içinde 24 saat sonunda hazırlanmış Cu/CY-SAM elektrotların -200 mV katodik aşırı gerilimde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.23'de ve bu verilerden hesaplanan elektrokimyasal parametreler Tablo 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.23 incelendiğinde iki lup oluştuğu görülmüştür. Reaksiyon yük transfer kontrollü olarak gerçekleşmektedir. Cu yüzeyinin CY-SAM ile modifiye edilmesi reaksiyon mekanizmasını değiştirmemektedir.



Şekil 4.23. Kaplanmamış bakır (◆) ile 100 ppm (□), 250 ppm (*), 500 ppm (○), 750 ppm (▲) ve 1000 ppm (●) CY içeren metanol içinde 24 saat sonunda hazırlanmış elektrotların -200 mV katodik aşırı gerilimde elde edilmiş Nyquist diyagramları (a) ve $\log f$ - $\log Z$ (Bode) (b) eğrileri

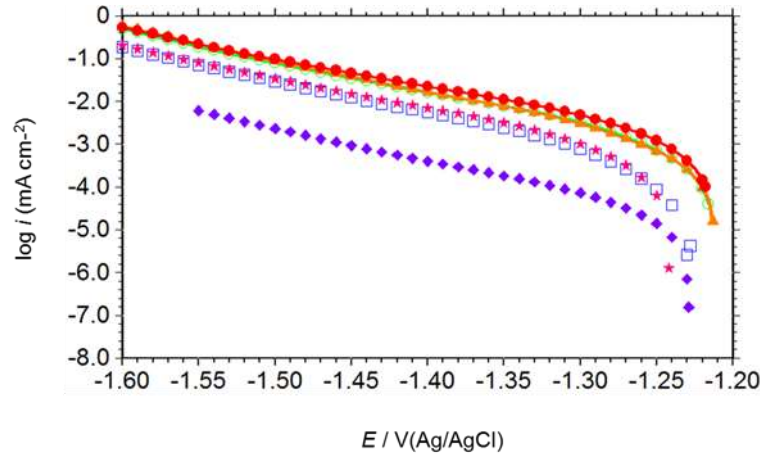
Tablo 4.8'de görülebileceği gibi SAM kaplı elektrotlara uygulanan potansiyellerin artması sonucunda reaksiyona karşılık gelen yük transfer direnci de azalmıştır. Genel olarak derişimin artması ile yük transfer direnci azalmakta, CPE artmakta ve reaksiyon hızı da artmaktadır. Çalışılan derişimlerde 1000 ppm CY içerisinde hazırlanan elektrotta daha yüksek hidrojen oluşma performansı gözlenmiştir. Bu veriler değerlendirildiğinde ise hidrojen oluşum reaksiyonunun daha kolay ve az enerji harcanarak gerçekleşebileceği görülmektedir.

Tablo 4.8. Farklı derişimlerde Nyquist eğrilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametrel

Çalışma Elektrotları	- η (mV)	CPE 1 (sn Ω -1 cm ²)	n1	R1 Ω cm ²	CPE 2 (sn Ω -1 cm ²)	n2	R2 Ω cm ²	Rp (R1+R2) Ω cm ²
Cu/CY-SAM (100 ppm)	100	0,00122	0,921	4,163	0,00133	0,869	668,5	672,66
Cu/CY-SAM(250 ppm)	100	0,00414	0,704	105,1	0,000929	0,963	370,5	475,6
Cu/CY-SAM (500 ppm)	100	0,00599	0,701	5,875	0,000669	0,938	325	330,87
Cu/CY-SAM (750 ppm)	100	0,00180	0,929	0,480	0,001138	0,893	380,3	380,78
Cu/CY-SAM (1000 ppm)	100	0,00099	0,955	7,589	0,00138	0,868	173,5	181,08
Cu/CY-SAM (100 ppm)	200	0,00834	0,825	8,976	0,000621	0,919	148,7	157,68
Cu/CY-SAM(250 ppm)	200	0,00188	0,805	1,889	0,000467	0,902	85,95	87,84
Cu/CY-SAM (500 ppm)	200	0,00061	0,985	0,75	0,000443	0,890	70,22	70,97
Cu/CY-SAM (750 ppm)	200	0,098	0,925	0,591	0,00050	0,925	69,59	70,18
Cu/CY-SAM (1000 ppm)	200	0,00046	0,941	7,941	0,00078	0,923	33,08	41,02
Cu/CY-SAM (100 ppm)	300	0,000253	0,946	4,500	0,000349	0,971	19,20	23,7
Cu/CY-SAM(250 ppm)	300	0,00055	0,902	1,203	0,000279	0,989	9,45	10,65
Cu/CY-SAM (500 ppm)	300	0,00025	0,980	0,01	0,000422	0,878	8,990	9
Cu/CY-SAM (750 ppm)	300	0,00085	0,708	0,141	0,00368	0,946	8,091	8,23
Cu/CY-SAM (1000 ppm)	300	0,00042	0,982	1,352	0,00044	0,947	5,998	7,35

Farklı derişimlerde hazırlanmış Cu/CY-SAM eşektrotların yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.23'te verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde zımpara ile parlatılmış bakırda -1,6 V'a kadar meydana gelen akım değişimi önemli sayılacak derecede değildir. Bu potansiyele kadar iyon hareketlerinden kaynaklı meydana gelen akım ise artık akım olarak nitelendirilmektedir. Akımda meydana gelen artış ile birlikte hidrojen gazı oluşmaya başlamıştır. Cu/CY-SAM (1000 ppm'de) olarak hazırlanan derişimde hidrojen gazı üretiminin gerçekleşeceği potansiyelde azalma meydana gelmiştir. 1000 ppm derişimde hazırlanan filmin hidrojen oluşumunu katalizlediği akımda meydana gelen artış ile açıklanabilmektedir.

Şekil 4.24 ve Tablo 4.9 incelendiğinde Cu/CY-SAM (1000 ppm) olarak hazırlanan elektrotta katodik akım yoğunluğunda (i_{-200}) artış görülmektedir. Aşırı potansiyel değeri ($-\eta_{50}$) kaplanmamış bakır ile karşılaştırıldığında azalma görülmektedir. Elde edilen verilerden 1000 ppm derişimde bakır üzerine hazırlanan elektrotun daha kullanılabilir olduğu görülmüştür. 100 ppm'de hazırlana elektrot hariç Tafel eğimlerinin hemen hemen değişmemesi reaksiyon mekanizmasının değişmediğini göstermektedir. Düşük derişimde hazırlanan elektrotta ise hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunun mekanizmasında bir değişim söz konusudur.



Şekil 4.24. Kaplanmamış bakır (◆) ile 100 ppm (□), 250 ppm (*), 500 ppm (○), 750 ppm (▲) ve 1000 ppm (●) CY içeren metanol içinde 24 saat daldırma sonunda hazırlanan elektrotların yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri

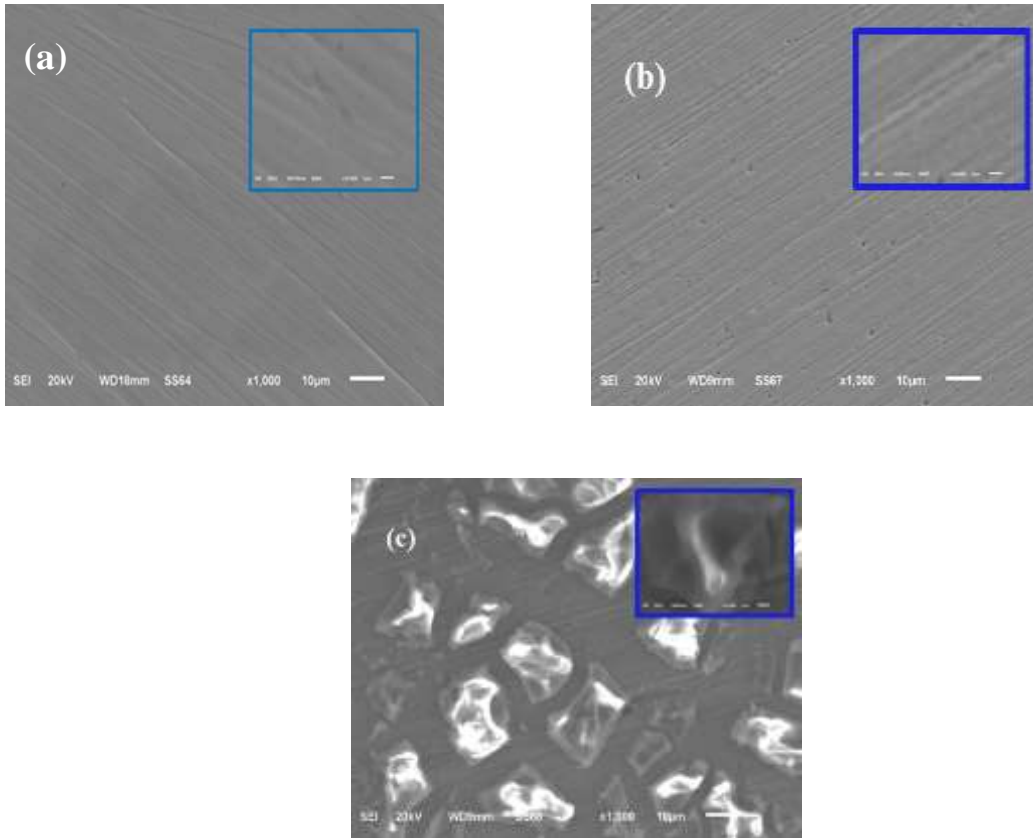
Tablo 4.9. Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrotları	i_{200} (mA cm ⁻²)	$-\eta_{50}$ (mV)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)
Cu	0,640	425	125
Cu/CY-SAM (1000)	2,038	398	132
Cu/CY-SAM (750)	1,453	398	109
Cu/CY-SAM (500)	1,448	404	119
Cu/CY-SAM (250)	0,911	425	114
Cu/CY-SAM (100)	0,603	440	95

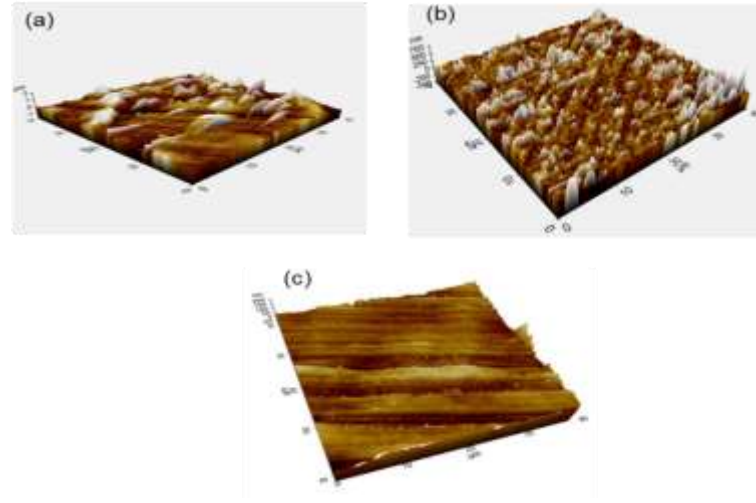
4.1.10. Cu/CY-SAM-Ni Modifiye Elektrotların Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi

Optimum şartlarda (1000 ppm metanol içeren çözeltide 24 saat film oluşturma çözeltisi) hazırlanan Cu/CY-SAM yüzeyine çok az miktarda (1 mg cm⁻²) oranda Ni elektrokimyasal yolla çöktürülmüştür. Yapılan Ni çöktürme işlemi için NiCl₂ banyosu kullanılmış ve bu banyoda elektroliz sistemine -5 mA cm⁻² katodik akım yoğunluğu 1 mg cm⁻² Ni olacak biçimde uygulama yapılmıştır. Ölçüm öncesi metal modifikasyonu yapılan filmin kararlılığı elektrokimyasal olarak sağlanmıştır. Şekil 4.25'de, kaplanmamış Cu ve Cu üzerine SAM filmi oluşturulan yüzeyin ve 1 mg Ni çöktürme gerçekleştirilmiş yüzeyler için SEM görüntüleri gösterilmiştir. Görüntülerden Ni metalinin yüzey üzerinde homojen dağılımlı, iyi tutunmuş ve az miktarda olduğu görülmüştür.

Şekil 4.26'te kaplanmamış bakır, Cu/CY-SAM kaplanmış ve 1 mg Ni çöktürme yapılmış Cu-CY-SAM/Ni elektrotların 3D AFM görüntüleri görülmektedir. AFM verilerinin SEM verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Kaplanmamış ve CY ile kaplanmış bakır ile Ni modifiye edilen bakır elektrot kıyaslandığında, Ni modifiye edilen bakır elektrotta homojen ve sıkı bir filmin oluştuğu ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen pürüzlülük faktörlerini kıyasladığımızda sırası ile kaplanmamış Cu (20), Cu/CY-SAM (50,210) ve Ni modifiye Cu/CY-SAM-Ni (173) elektrotlarda bir artış olduğu görülmektedir (Tablo 4.10). Bu artış elektrokimyasal reaksiyonlar için avantaj sağlamaktadır. Yüzey alanının geniş olması elektrokimyasal reaksiyonların bir yüzey işlemi olmasından dolayı avantaj sağlamaktadır. Ni ile modifiye edilen Cu-/CY-SAM-Ni elektrotunun yüzey alanının diğerlerine kıyasla fazla olması metanol elektrooksidasyonu ve elektroliz için avantajlı bir durumdur.



Şekil 4.25. Kaplanmamış Cu (a), Cu/CY-SAM (b), Cu/CY-SAM-Ni (x1000 ve x10 000) (c), elektrotların SEM görüntüleri

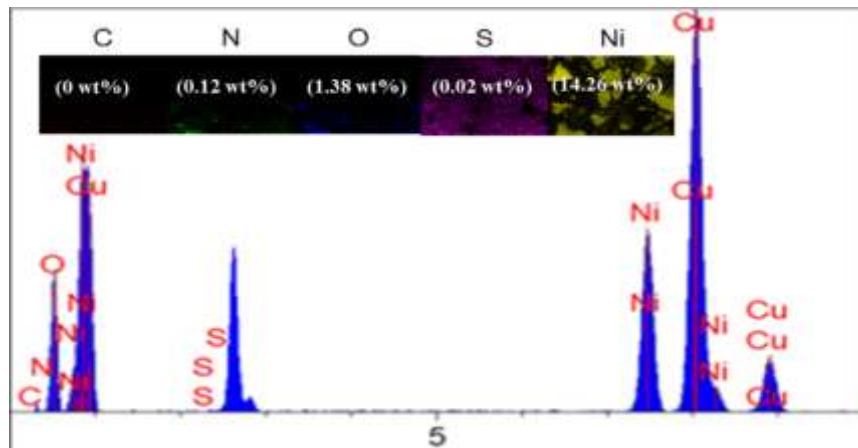


Şekil 4.26. Kaplanmamış bakır Cu (a), Cu/CY-SAM (b) ve Cu/CY-SAM/Ni (c) elektrot yüzeylerinin AFM görüntüleri

Tablo 4.10. Cu, Cu/CY-SAM, Cu/CY-SAM/Ni elektrotların AFM analizlerinden belirlenen ortalama R_a değerleri

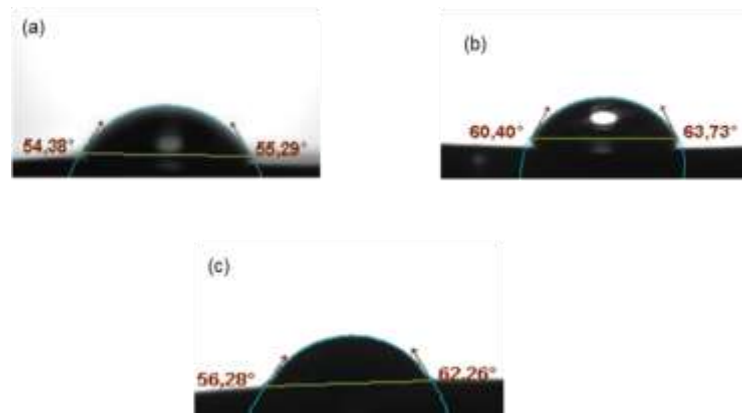
Elektrotlar	Cu	Cu/CY-SAM	Cu/CY-SAM/Ni
R_a nm	20	50,210	173

Şekil 4.27’de verilen EDX spektrumundaki S, O, C, N gibi elementler SAM filminin yüzeydeki oluşumu hakkında bilgi verirken Ni’in görülmesi de yüzey üzerine Ni çöktürüldüğünü kanıtlamaktadır. SEM görüntülerini destekler nitelikteki EDX spektrumu yüzey üzerinde Ni’in homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Yüzey üzerinde her yerde reaksiyon meydana gelmektedir bu da elektrokatalizin yüzey işlemi olmasından dolayı oldukça faydalı bir durum olarak görülmektedir.



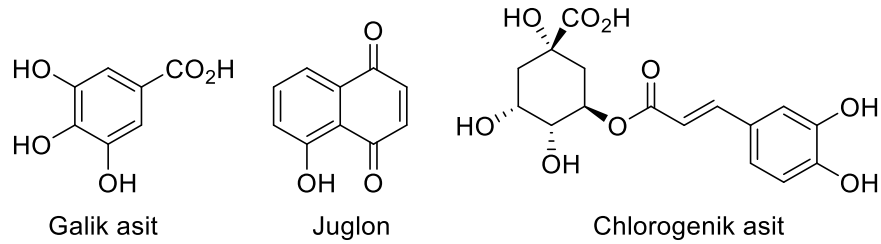
Şekil 4.27. CY-SAM/Ni ile modifiye edilmiş bakır yüzeyinin EDX spektrumu ve EDX haritalama görüntüleri

Kaplanmamış Cu, Cu-CY-SAM ve Cu/CY-SAM/Ni modifiye bakır yüzeylerinin hidrofobik/hidrofilik özellikleri temas açısı ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Temas açısının kaplanmamış Cu yüzeyinde Şekil 4.28a’da verildiği gibi ortalama değeri 54° , CY-SAM filmi ile kaplı bakırda 64° (Şekil 4.28b) ve Ni modifiye CY-SAM/Ni bakırda ise 59° (Şekil 4.28c) olduğu görülmektedir. Modifiye yüzeyde temas açısının artış göstermesi kaplanmamış bakıra kıyasla yüzeyin hidrofobikliğinde artış olmasından kaynaklıdır. Ni-modifiye edilmiş elektrot ise beklendiği gibi Ni partiküllerinden dolayı tekrar azalmıştır.



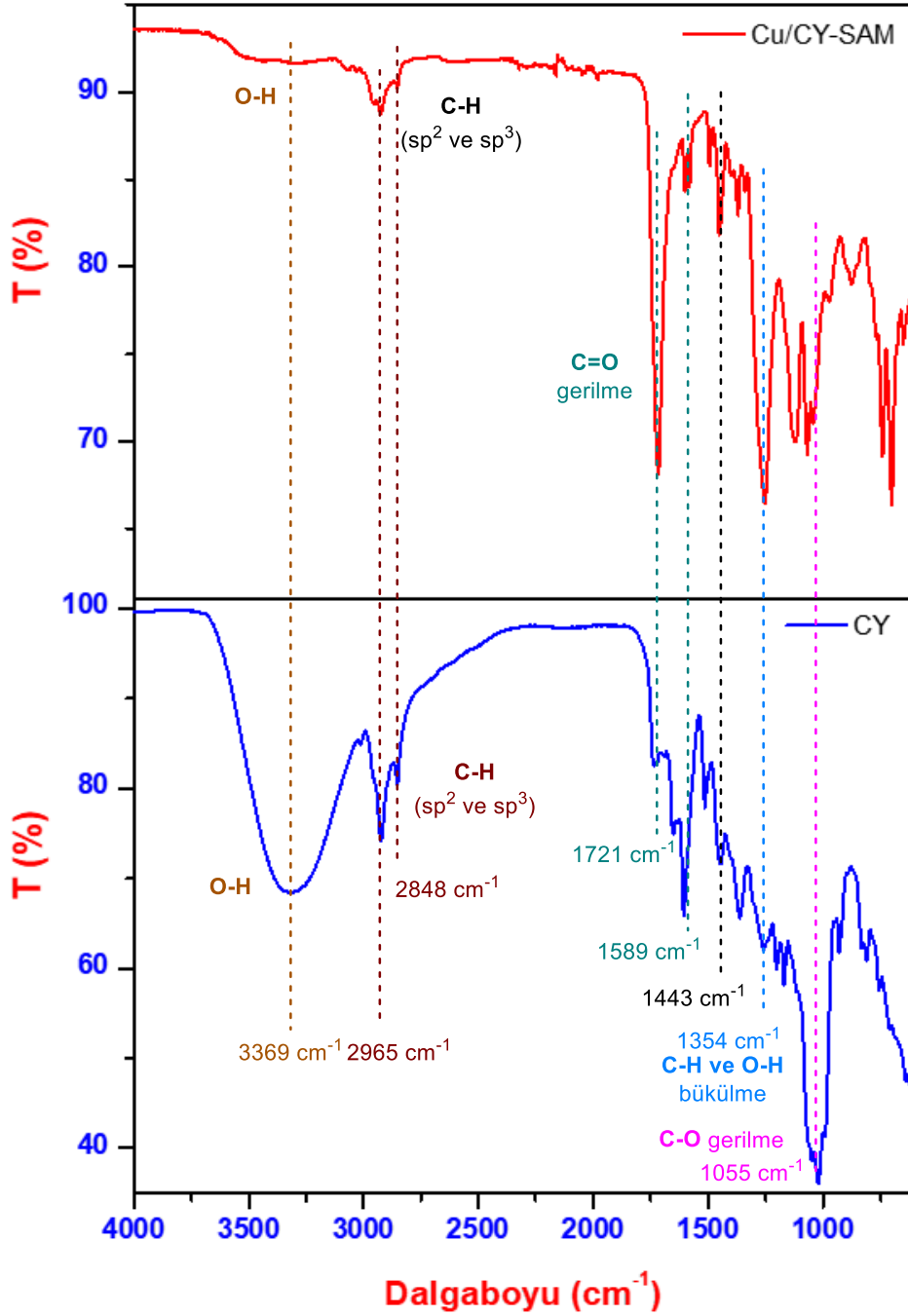
Şekil 4.28. Kaplanmamış Cu (a), Cu/CY-SAM (b) ve Ni ile biriktirilmiş Cu/CY-SAM/Ni (c) elektrotların temas açıları

Ceviz yaprağı (*Juglans regia L.*) karışımdan kısmi saflaştırma sonucu elde edilen ceviz yaprağı (CY) özütünün Cu elektrot yüzeyine kendiliğinden düzenlenmesi (SAM) ile elde edilen malzemelerin (Cu/CY-SAM) FTIR spektrumları üzerinden bağlanma morfolojisi incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak, çalışmalarda kullanılmak üzere ceviz yapraklarından kısmi saflaştırma işlemi sonucu elde edilen ceviz yaprağı özütünün FTIR spektrumları incelenerek karışım içerisinde bulunması muhtemel organiklerin olası fonksiyonel grupları literatür verileri ile kıyaslanarak belirlenmeye çalışılmıştır. Burada FTIR yorumuna başlamadan önce, dünyanın tamamında yaklaşık on farklı cins ve altmıştan fazla türden oluşan ceviz (Juglandaceae) üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir. Bunlardan birisi, (Skaltsa et al., 2016) yapmış oldukları bir çalışmadır. Skaltsa ve arkadaşları bu çalışmalarında bilinen bütün ceviz türlerinin; yaprak, kök, gövde, kök kabuğu gibi bölgelerinin kimyasal içerikleri üzerine araştırmalar yapmışlar ve özellikle *Juglans regia L.* ailesine ait ceviz yapraklarında Şekil 4.29’ da bol miktarda Gallik asit, Juglon ve Chlorogenik asit gibi organiklerin bulunduğunu rapor etmişlerdir.



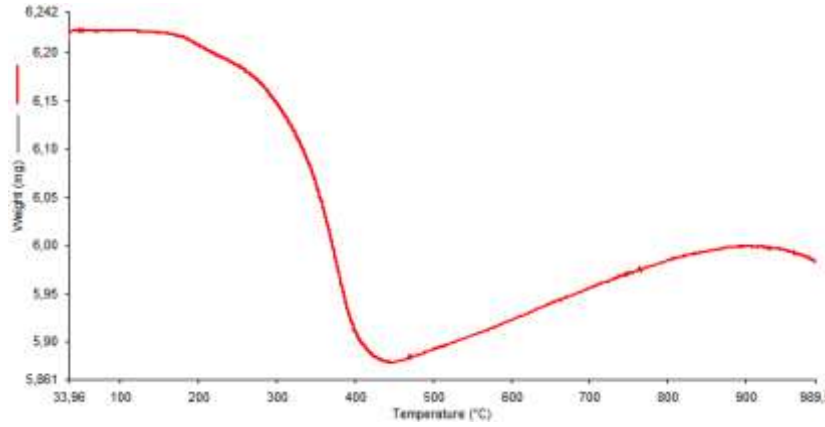
Şekil 4.29. Ceviz yaprağında (*Juglans regia L.*) bulunan organik maddeler (Skaltsa et Al., 2016)

Bu bağlamda, ceviz yapraklarından kısmi saflaştırma işlemi sonucu elde edilen ceviz yaprağı (CY) ekstraktının FTIR spektrumundan Şekil 4.30'de gösterilen bantlar elde edilmiştir. Buna göre, hidroksil gruplarına bağlı olarak 3369 cm^{-1} aralığında yayvan O-H gerilme bantları görülmektedir. Öte yandan, $2965\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ de rezonans olan piklerin ise C-H (sp^3 -alkan ve sp^2 -alken) gerilme titreşimi nedeniyle Gallik asit, Juglon ve Chlorogenik asit gruplarının yapısında bulunan aromatik CH, CH_2 ve CH_3 gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülebilir. $1721\text{-}1589\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar C=O gerilme piklerini gösterirken, 1354 cm^{-1} 'deki bantlar ise sırasıyla C-H ve O-H bükülme titreşimiyle ilişkilidir. 1155 cm^{-1} 'deki bantlar ise C-O gerilme titreşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.30, mavi). Benzer şekilde Cu/CY-SAM elektrodunun FTIR spektrumlarının da kısmi saflaştırılmış propolis karışımında bulunan organik bileşiklerin ana gruplarını ihtiva ettikleri görülmektedir (Şekil 4.30, Kırmızı). Bütün bu bantların varlığı Cu yüzeyinin ceviz yaprağı (*Juglans regia L.*) karışımından kısmi saflaştırma sonucu elde edilen ceviz yaprağı ekstraktı ile kaplandığının somut birer göstergesi olabilir (Şekil 4.30, kırmızı).



Şekil 4.30. Ceviz yaprağı (*Juglans regia L.*) ekstraktı ve Ceviz yaprağı (*Juglans regia L.*) kaplı bakır elektrotun FTIR spektrumları

Kısmi saflaştırma sonucu elde edilen ceviz yaprağı ekstraktının bakır (Cu) elektrot yüzeyine kendiliğinden düzenlenmesi ile elde edilen malzemelerin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen termogravimetrik (TGA) eğrisi Şekil 4.31’de verilmiştir.

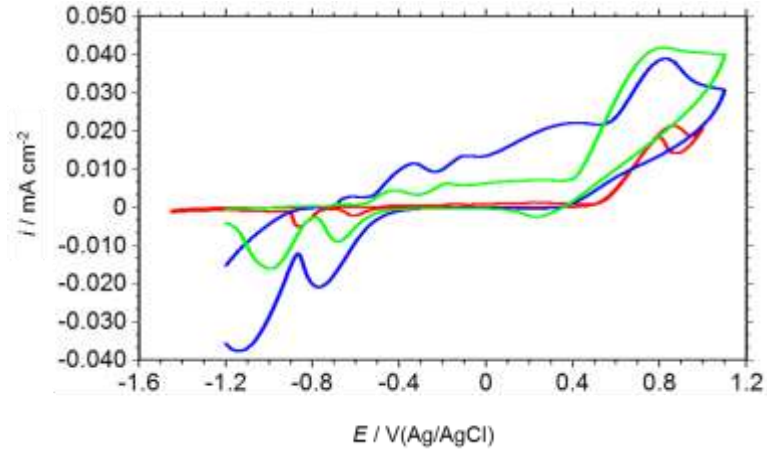


Şekil 4.31. Cu-CY/ SAM kaplı bakır elektrotların termogravimetre (TGA) eğrisi

Şekil 4.31 ceviz yaprağı kullanılması ile elde edilen kompozit filmin bozunmasını göstermektedir. Eğri iki bozulma aşamasını gösterir. Hammaddede bulunan su ve muhtemelen küçük moleküler bileşiklerle ilişkili kütle ağırlığı kaybını ortaya çıkaran ilk termal bozunma 200°C’de başlamış ve 300°C’de hızlanmıştır. (Masek et al., 2019).

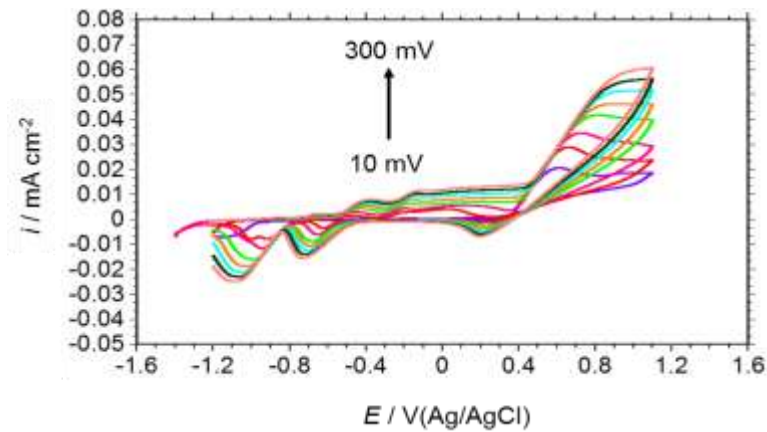
4.2. Cu/CY-SAM/Ni Elektrotunun Metanol Elektrokoksidaysonuna Katalitik Etkisinin İncelenmesi

Akım yoğunlukları Cu elektrot, Cu/CY-SAM ve Cu/CY-SAM/Ni kaplı elektrotlarda sırasıyla 21,42 mA cm², 39,31 mA cm² ve 42,10 mA cm² olarak elde edilmiştir. Şekil 4.32’de Ni-modifiye elektrotta gözlemlenen bu aktivite artışı yapılan karakterizasyon çalışmalarında gösterildiği gibi gerçek yüzey alanında artış ve Ni metalinin bu reaksiyon için iyi bir elektrokatalizör olması ile açıklanmaktadır. Ni modifiye edilen elektrotta reaksiyonun daha kolay bir şekilde gerçekleştiğini ve gerçek sistemlerde kullanılabilirliğini göstermektedir.



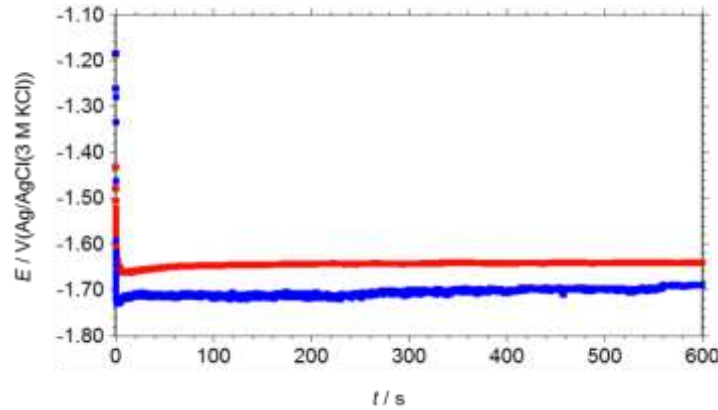
Şekil 4.32. Elektrotların anot performansı; Cu (—), Cu/CY-SAM (—) ve Cu/CY-SAM/Ni (—) elektrotların 1 M KOH+1 M CH₃OH içerisinde elde edilen CV'leri ($v: 0.10 \text{ V s}^{-1}$)

Şekil 4.33'te Cu/CY-SAM/Ni modifiye elektrotta 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisinde 10, 25, 50, 100, 200, 250 ve 300 mV s^{-1} tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Metanol oksidasyonunu veren pik akım yoğunlukları tarama hızının artması ile doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Pik potansiyelleri tarama hızının artması ile kayma göstermektedir. Bunun sebebi tarama hızı ile birlikte elektron transferinin hızlanması ve ohmik dirençteki (IR) düşüşün fazla olmasıdır (Derya 2016). Metanol oksidasyon hızındaki artış ise tarama hızının yüksek olması ile elektron transferinin kolay gerçekleşmesi ile açıklanmaktadır. Akım değerinin tarama hızı ile birlikte artışı ise olayın difüzyon kontrollü olması ile açıklanmaktadır (Telli 2011).



Şekil 4.33. Cu/-CY-SAM/Ni elektrotta 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisinde 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV s^{-1} tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

4.3. Cu/CY-SAM/Ni Modifiye Elektrotun Hidrojen Gazı Oluşumuna Katalitik Etkisinin İncelenmesi

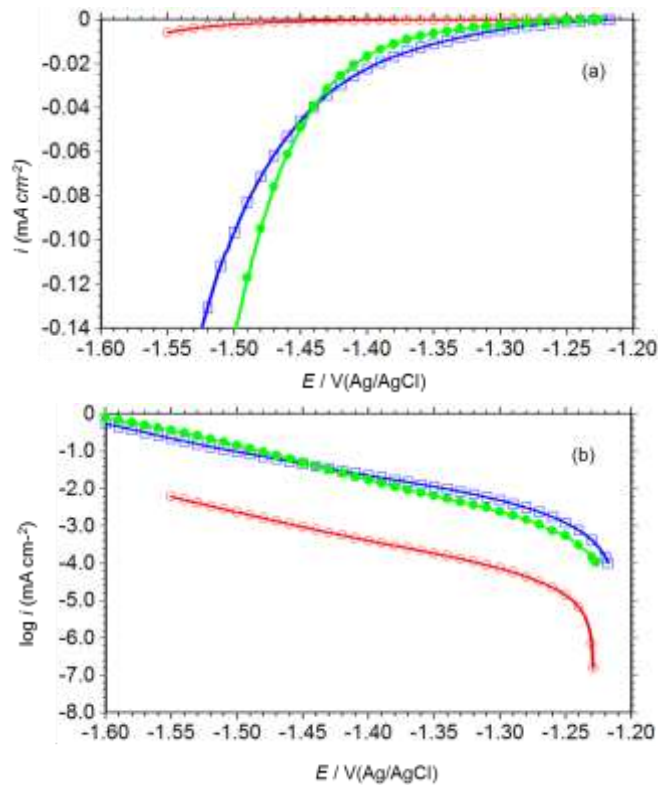


Şekil 4.34. Cu/CY-SAM/Ni (—) ve Cu/CY-SAM (—) elektrotların 100 mA cm² katodik akım yoğunluğu uygulanarak elde edilen bulk elektroliz eğrileri

Şekil 4.34'te Cu/CY-SAM, Cu/CY-SAM/Ni elektrotların elde edilen bulk elektroliz eğrileri incelendiğinde elektrolizin ilk kısa süresinde ani bir şekilde potansiyelde azalma görülmektedir. Bu azalma sonrasında ise aşırı gaz çıkışı gözlemlenmektedir. Oluşan bu gaz kabarcıkları film yüzeyinde oluşan kirlilikleri ve aynı zamanda oksitleri de temizlediğinden gözeneklerde açılmalar oluşmaktadır. Gözeneklerdeki bu açılma sonrası potansiyelde artış gerçekleşmektedir. Artış 200 saniye itibariyle ise sabit olmaktadır. Cu/CY-SAM/Ni elektrotun hidrojen üretiminde katot olarak kullanılabilirliği 6 M KOH içerisinde 298 K'de incelenmiştir. Cu, Cu/CY-SAM ve Cu/CY-SAM/Ni elektrotların akım-potansiyel ($E-i$) (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri (b) Şekil 4.35'te verilmiştir. Hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen başlangıç potansiyeli yani suyun ayrılma gerilimi (E_{op}), -200 mV aşırı potansiyelde akım yoğunluğu (i_{-200}), 50 mA cm⁻² akım yoğunluğundaki aşırı potansiyeller ve katodik Tafel eğimleri (b_c) ve yük transfer katsayısı (α) Tablo 4.11'de verilmiştir. $E-i$, eğrilerinin doğrusal kısımlarının kesişmesinden hesaplanmıştır. Bu değer aynı zamanda hidrojen gazı oluşumunun başladığı potansiyel olarak ta adlandırılır.

Elde edilen verilerden Şekil 4.35a kaplanmamış Cu elektrottan -1,64 V'a kadar önemli sayılabilecek akım değişimine rastlanmamıştır. İyon hareketinden kaynaklı olan ve bu potansiyele kadar gözlemlenen akım artık akım olarak adlandırılmaktadır. Potansiyel taramasının devam etmesiyle birlikte hidrojen gazı oluşumuyla akımda artış meydana gelmektedir ve böylece katotta hidrojen oluşurken anotta oksijen gazı oluşumu

başlamaktadır. Cu/CY-SAM elektrotunun kullanılması ile hidrojen gazı oluşumuna denk olan potansiyede akım artışı olmaktadır bu artış ise film modifiye elektrotun hidrojen gazı oluşumunu katalizlediğini ortaya koymaktadır (Boylu, 2014). CY-SAM ve CY-SAM/Ni modifiye edilen elektrotlarda hidrojen gazı oluşumunun Cu elektrot ile karşılaştırıldığında daha düşük potansiyelde başladığı görülmektedir. Sabit bir potansiyelde CY-SAM/Ni elektrotta daha yüksek akım yoğunluğu oluşmuştur. CY-SAM ve CY-SAM/Ni modifiye elektrotlardaki performans artışı gerçek yüzey alanındaki artış ve ceviz yaprağı filminde birden fazla elektro aktif merkez bulunmasından dolayıdır. SAM film yüzeyine 1 mg cm^{-2} Ni modifiye edilmesinin ardından çıplak bakırla kıyaslanmıştır. CY-SAM/Ni modifiye edilen elektrotta arttırılmış olan hidrojen oluşum akivitesi yüzey alanındaki artış ve yüzeyde birçok sayıda elektrokimyasal aktif bölgeyle açıklanmaktadır. Ni metalinin bu reaksiyon için yüksek aktiviteye sahip olması Ni-modifiye elektrotun performans artışıdaki bir diğer gerektir. Aynı miktarda hidrojen gazı oluşumunun daha düşük potansiyellerde katot olarak CY/-SAM ve CY-SAM/Ni elektrotların kullanımı ile üretilebildiği görülmektedir.



Şekil 4.35. Kaplanmamış Cu (○), Cu/CY-SAM (□) ve Cu/CY-SAM /Ni (●) elektrotların 6 M KOH çözeltisi içerisinde 298 K'de akım-potansiyel (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri (b)

Tablo 4.11’de Cu elektrot yüzeyine ince bir CY-SAM filmi modifiye edildiğinde hidrojen gazı üretim hızıyla doğru orantılı olarak katodik akım yoğunluğundada artış görülmektedir. Hazırlanan CY-SAM filmi üzerine Ni modifiye edilmesi ile hidrojen gazı üretim aktivitesi artış gösterdi. Sabit aşırı gerilim altında Cu/CY-SAM filminde yüksek akım yoğunluğu (i_{-200}) gözlenmiştir. Cu/CY-SAM/Ni elektrotundaki aşırı potansiyel ($-\eta_{50}$) değeri modifiye olmayan Cu elektrot ile karşılaştırıldığında 201 mV azalma gösterirken, CY-SAM filmi ile karşılaştırma yapıldığında 174 mV azalma göstermiştir. Tüm bu veriler CY-SAM/Ni modifiye elektrotun daha kullanılabilir (Lin et al., 2019; Wang et al., 2020) olduğunu göstermektedir. Yarı logaritmik akım-potansiyel eğrisi (Şekil 4.35b) incelendiğinde eğrilerin Tafel davranışı sergilediği ve bu davranışın hidrojen gazı üretim reaksiyonunun kinetik kontrollü olduğunu göstermektedir (Zhou et al., 2023; Yang et al., 2023). Teorik olarak b_c değeri -118 mV dec^{-1} ve Tablo 4.11’de verilen değerlere yakın bir değerdir. Elde edilen verilerden hidrojen gazı üretim reaksiyonunun Volmer-Heyrovsky mekanizmasına uygun olarak gerçekleştiği ve Volmer adımının hız belirleyici olduğu sonucuna varılmıştır (Taşçı vd., 2018; Wu et al., 2022; Chamani et al., 2021). CY-SAM/Ni modifiye elektrotta Tafel eğiminde düşüş hızlı bir şekilde meydana gelen H adsorpsiyon sürecini ortaya koymaktadır (González-Buch et al., 2015; Wang et al., 2016). Aynı potansiyelde Cu/CY-SAM/Ni modifiye elektrotun reaksiyonu iyi bir şekilde katalizlediği ve daha fazla hidrojen gazı oluşturduğu görülmektedir. Katalitik etkinin yüksek olduğu SEM görüntülerinde de açıkça görülen geniş yüzey alanı ve Ni modifiye edilmesi ile açıklanmaktadır.

Tablo 4.11. Akım potansiyel ve Yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrotları	$-E_{op}$ (V)	i_{-200} (mA cm ⁻²)	$-\eta_{50}$ (mV)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)
Cu	1,640	0,64	425	125
Cu/CY-SAM	1,434	2,038	398	132
Cu/CY-SAM/Ni	1,425	2,099	367	113

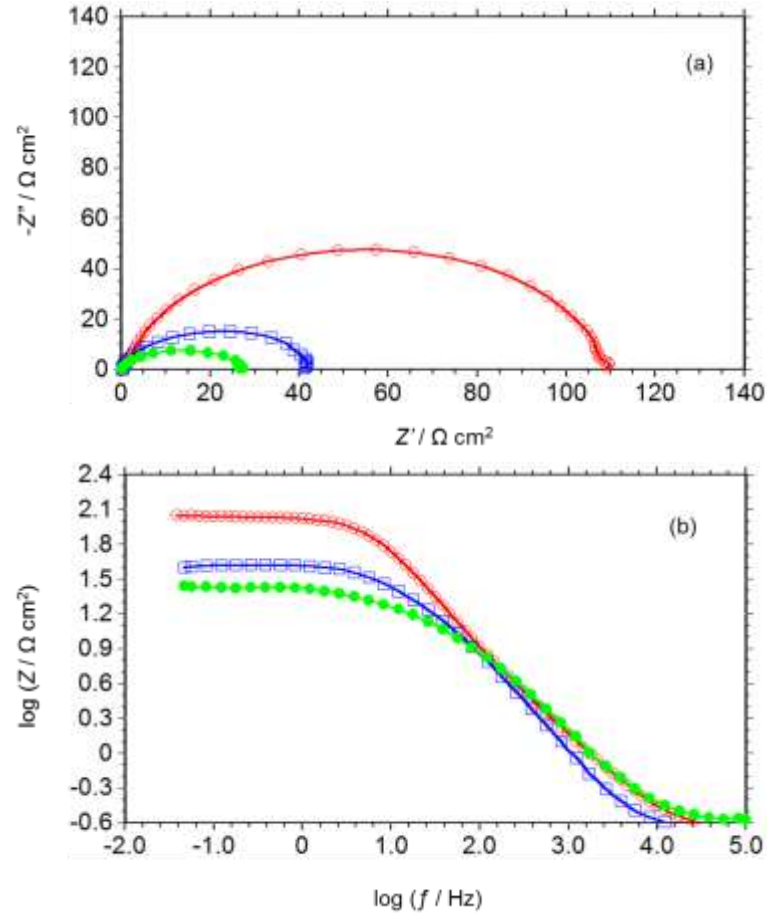
Cu, Cu/CY-SAM ve Cu/CY-SAM/Ni elektrotların 298 K ve 6 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist ve $\log f - \log Z$ (Bode) şekilleri Şekil 4.36a ve 4.36b’de verilmiştir. Zview programının kullanılması ile elektrokimyasal veriler hesaplanarak Tablo 4.12’de gösterilmiştir. Tablo 4.12’de verilen CPE sabit faz elemanını ifade eder. "n" faz

kaymasını gösterir ve R_p Nyquist eğrilerinin çapına karşılık gelen polarizasyon direncini belirtir (R_1+R_2). CPE_1-R_1 VE CPE_2-R_2 terimleri sırasıyla yüksek frekanslı ve düşük frekanslı döngülere karşılık gelir. CPE_1-R_1 terimi yüzey gözenekliliğini ifade ederken, CPE_2-R_2 terimi ise metal/çözelti arayüzündeki yük transfer direncine ifade eder ve hidrojen üretim reaksiyonunun kinetiği ile ilgilidir denilebilir (Demir vd., 2018 a).

Tablo 4.12’de kaplanmamış bakır ile CY-SAM film ile modifiye edilen elektrotun Nyquist eğrilerin yarıçapında ve yük transfer direncinde azalmaya neden olduğu gösterilmektedir. SAM film kaplı elektrot, aşırı potansiyelde düşüşe ve metal/çözelti ara yüzeyinde yük transferinin kolay bir şekilde gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır. CY-SAM film üzerine çok az miktarda Ni modifiye edilmesi yük transfer direncini büyük ölçüde azalmaya sebep olmaktadır. CPE değeri sırayla Cu, Cu/CY-SAM ve Cu/CY-SAM/Ni olacak şekilde artmaktadır. SAM film kaplı ve Ni modifiye elektrotta bu değer artması yüzey alanındaki artış ile açıklanmaktadır (Rezaei et al., 2015; Demir et al., 2018 b). Bu veriler göz önüne alındığında Cu/CY-SAM/Ni elektrotun etkinliğinde meydana gelen artışın kaplama yapılmış yüzeydeki elektroaktif merkezler ve gerçek yüzey alanındaki artışla ilgili olduğu ortaya konulmaktadır (Tang et al., 2020).

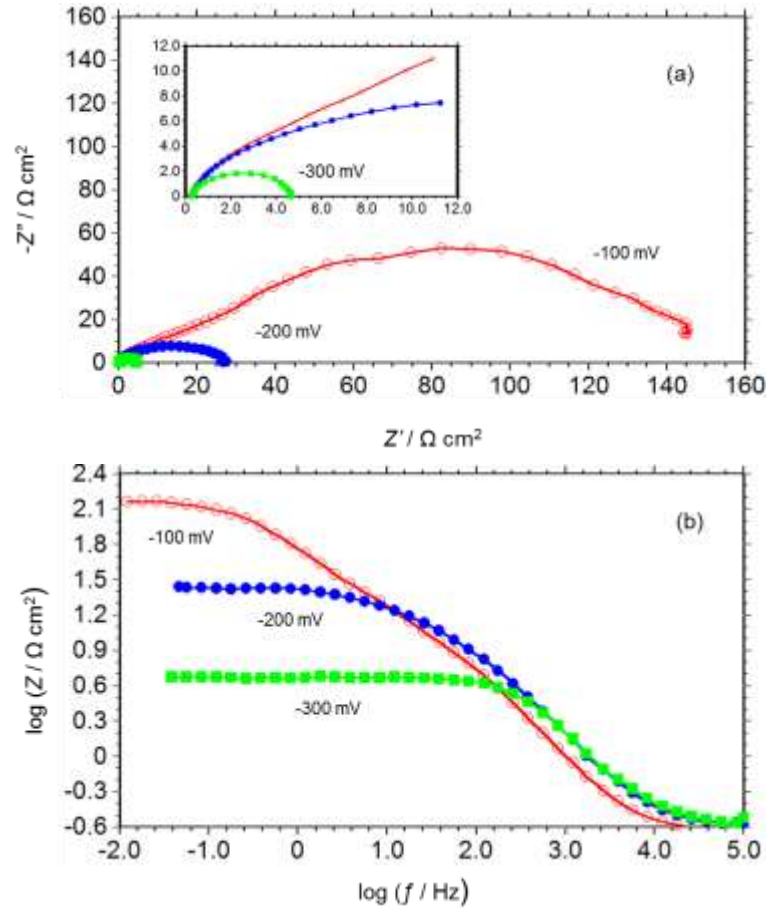
Tablo 4.12. Nyquist eğrilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrotları	$-\eta$ (mV)	CPE_1 ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n_1	R_1 (Ωcm^2)	CPE_2 ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n_2	R_2 (Ωcm^2)	R_p (R_1+R_2) (Ωcm^2)
Cu	200	0,00049	0,84	113,0				113
Cu/CY-SAM	100	0,00099	0,95	7,55	0,00138	0,86	173,5	181,08
	200	0,00046	0,94	7,94	0,00078	0,92	33,08	41,02
	300	0,00042	0,98	1,35	0,00044	0,94	5,99	7,35
Cu/CY-SAM/Ni	100	0,00091	0,86	10,5	0,00396	0,77	140,2	150,7
	200	0,00047	0,87	7,1	0,00188	0,81	19,4	26,5
	300	0,00024	0,90	4,37	-	-	-	4,37



Şekil 4.36. Kaplanmamış Cu (○), Cu/CY-SAM (□) ve Cu/CY-SAM /Ni (●) kaplı elektrotların 6M KOH çözeltisi içerisinde 298 K'de elde edilen Nyquist (a) ve $\log f - \log Z$ (Bode) (b) diyagramları

Şekil 4.37'de katalitik etkinin en iyi olduğu Cu/CY-SAM/Ni elektrotta -100, -200 ve -300 mV katodik aşırı potansiyellerde elde edilen Nyquist (a) ve $\log f - \log Z$ (Bode) (b) diyagramları verilmiştir. Uygulanan potansiyeldeki artış ile eğrilerin yarıçapında yani direncinde azalma meydana gelmiştir. Tablo 12'de EIS verilerinin ZView programı ile fitting edilmesi ile elektrokimyasal parametreler hesaplanmıştır. Tablo 4.12'de *CPE* sabit faz elementini, R_{ct} yük transfer direncini gösterirken n ide ideal kapasitanstan sapma ve yüzey pürüzlülüğünü ifade etmektedir. Cu/CY-SAM/Ni elektrot için hazırlanan Tablo 4.12'ye baktığımızda Ni modifiye edilen elektrotta *CPE* değerinde artış görülürken R_p değerinde azalma görülmektedir.

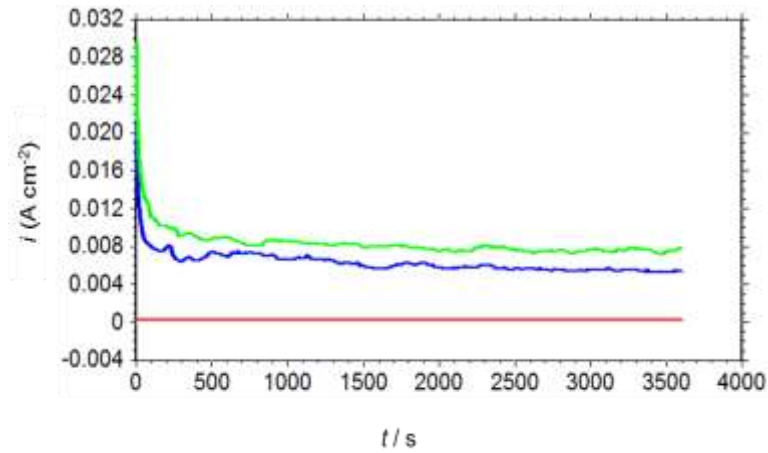


Şekil 4.37. Cu/CY-SAM/Ni elektrotun -100 mV (○), -200 mV(●) ve -300 mV (■) katodik aşırı potansiyelde 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen Nyquist (a) ve log f - log Z (Bode) (b) diyagramları

4.4. Cu/CY-SAM ve Cu/CY-SAM-Ni Elektrotların Zamanla Metanol Elektrooksidasyon Performansının İncelenmesi

Doğrudan metanollü yakıt pillerinin yaygın bir şekilde kullanımları için kullanılacak olan anot malzemesinin zamanla kararlılığı devam edecek uygun maliyetli bir malzeme olması gerekmektedir. Bu sebeple çalışmada zamanla kararlılığını yitirmeyecek uygun bir anot malzemesi geliştirmek amaçlanmıştır. Hazırlanan Cu/CY-SAM/Ni elektrotun 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 3600 s'de Cu ve Cu/CY-SAM elektrotu ile karşılaştırma yapılarak kronoamperometri tekniğinin kullanımı ile kararlılıkları incelenmiş ve Şekil 4.38'de verilmiştir. Cu elektrot ile Cu/CY-SAM ve Cu/CY-SAM/Ni elektrotlar karşılaştırıldığında Ni modifiye elektrotta görülen yüksek akım yoğunluğu yüzey alındaki artış ile açıklanabilir. CY-SAM ve CY-SAM/Ni modifiye elektrotlarda ilk saniyelerde akım yoğunluğunda bir düşüş gözlemlenirken daha sonrasında sabit akım yoğunluğu görülmektedir. Böylelikle Ni modifiye edilerek hazırlanan elektrotun

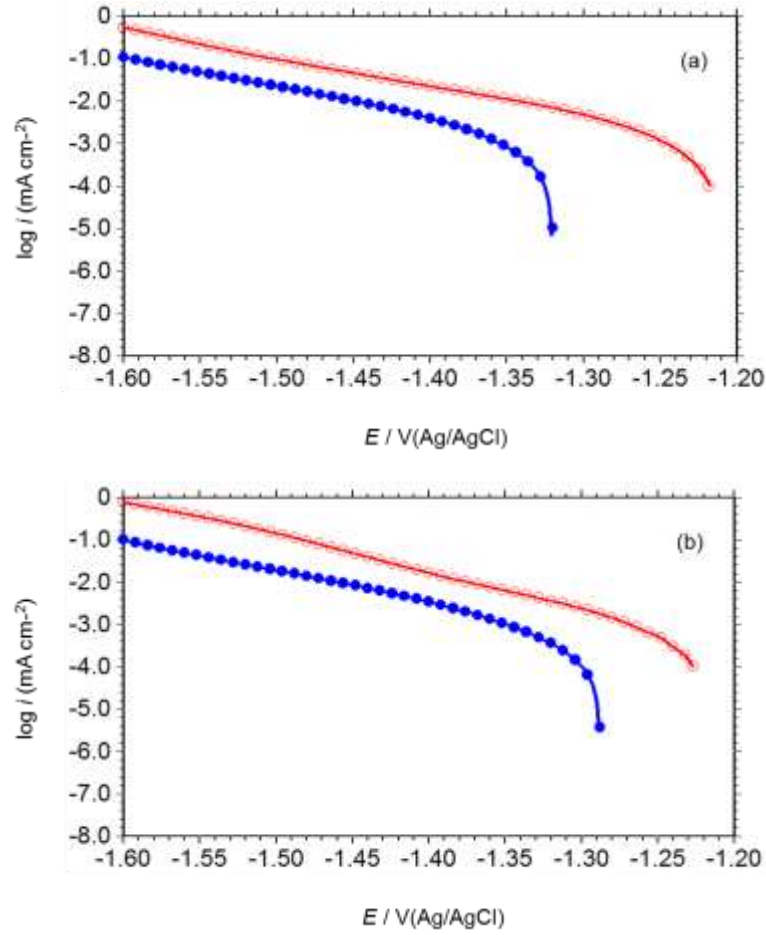
doğrudan metanollü yakıt pilinde anot olarak kullanılmasının katalitik olarak etkinlik sağlayacağı ve zamanla kararlılığını neredeyse değişmiyeceği görülmektedir.



Şekil 4.38. Cu (—), Cu/CY-SAM (—) ve Cu/CY-SAM/Ni (—) elektrotların 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisindeki kronoamperometri eğrileri

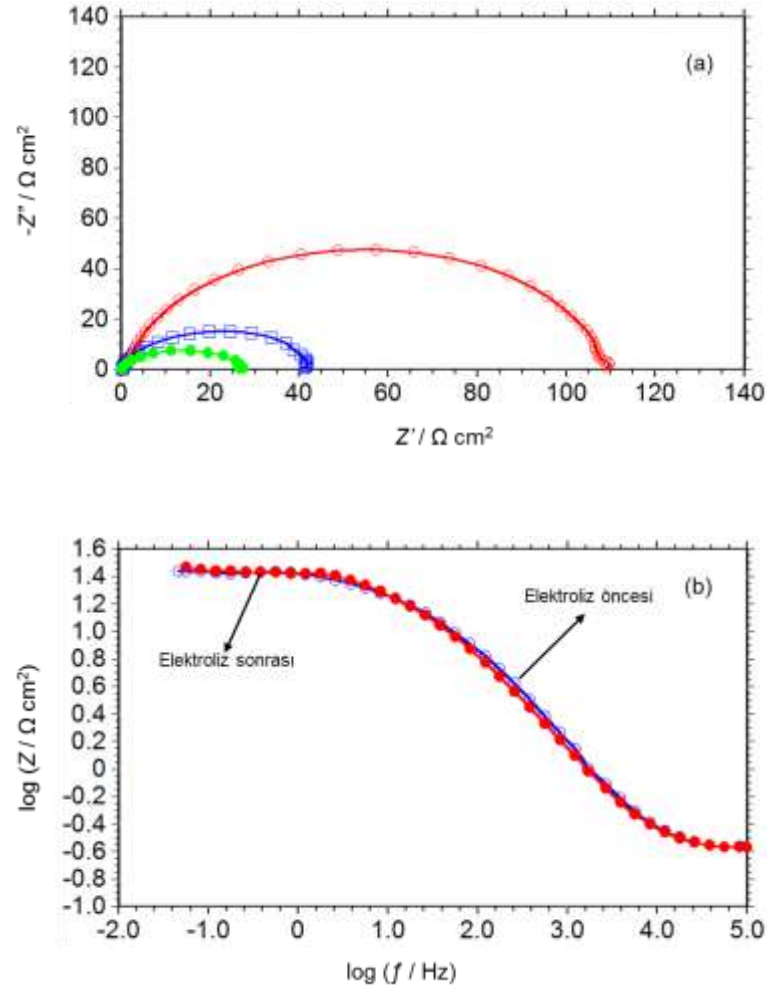
4.5. Cu/CY-SAM ve Cu/CY-SAM-Ni Elektrotların Zamanla Hidrojen gazı Oluşum Performansının İncelenmesi

Aynı koşullar altında CY-SAM ve CY-SAM/Ni modifiye elektrotların EIS ve polarizasyon ölçümleri elektrokimyasal olarak kararlılıkları hakkında bilgi sahibi olmak için yapılmıştır. 24 saat boyunca -200 mV aşırı potansiyel uygulanmış ve modifiye edilmiş olan elektrotların elektroliz başlamadan öncesinde ve elektroliz sonrasında EIS ve polarizasyon ölçümleri yapılarak elektrokimyasal yönden kararlılıkları incelenmiştir. Şekil 4.39a ve Şekil 4.39b'de sırasıyla Cu/CY-SAM ve Cu/CY-SAM/Ni elektrotlarının yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elektroliz öncesi ve sonrası verileri gösterilmiştir. CY-SAM kaplı elektrotun kararlılık sergilediği ve 24 saat sonrasında da kararlılığını devam ettirdiği Şekil 4.37a'den görülebilmektedir. Şekil 4.39b'de ise CY-SAM filmi ile kaplanan elektrot üzerine Ni modifiye edilen CY-SAM/Ni elektrotunun aynı şekilde kararlılık sergilediği ve yine 24 saat sonrasında bu kararlılığı koruduğu görülmüştür. Bu durumlar incelendiği bakır üzerinde modifiye edilen filmin iyi bir şekilde yüzeye yapıştığı ve modifiye edilen Ni ile de yüzey alanını artırarak kararlı bir yapı sağladığı görülmüştür.



Şekil 4.39. -200 mV aşırı potansiyel altında 24 saat boyunca yapılan elektroliz öncesi (○) ve sonrası (●) Cu/CY-SAM (a) ve Cu/CY-SAM-Ni (b) elektrotlarının yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.40'da aynı deneysel koşullar altında 86400 saniye elektroliz öncesinde ve sonrasında Cu/CY-SAM/Ni elektrotun kararlılığını ayrıntılı bir şekilde ortaya koymak için EIS ölçümleri yapılmıştır. Hidrojen üretiminin gerçekleştiği bölgede -1.50 V sabit potansiyel altında Cu/CY-SAM/Ni elektrotunun Nyquist ve $\log f - \log Z$ (Bode) (b) eğrileri ve kinetik parametreler Tablo 4.13'te verilmiştir. Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen toplam yük transfer direncinde elektroliz sonrasında hemen hemen bir değişim gözlemlenmemiştir. Yük transfer direncinde herhangi bir değişim gözlemlenmemesi elektrot üzerinde oluşturulan filmin kararlı olduğu ve bu kararlılığı uzun bir süre korumaya devam ettiği görülmektedir.



Şekil 4.40. Cu/CY-SAM/Ni'nin -1.50 V'de 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen Nyquist (a) ve $\log f$ - $\log Z$ (Bode) (b) grafikleri; uzun süreli elektrolize başlamadan önce (\circ) ve 24 saatlik elektrolizden sonra (\bullet)

Tablo 4.13. -1.50 V potansiyelinde (η) elde edilen ve Nyquist grafiklerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrodu		CPE_1 ($s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n_1	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_2 ($s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p (R_1+R_2) ($\Omega \text{ cm}^2$)
Cu/CY-SAM/Ni	Önce	0,00047	0,87	7,1	0,00188	0,81	19,4	26,5
	Sonra	0,00147	0,82	22,01	0,000744	0,85	5,12	27,3

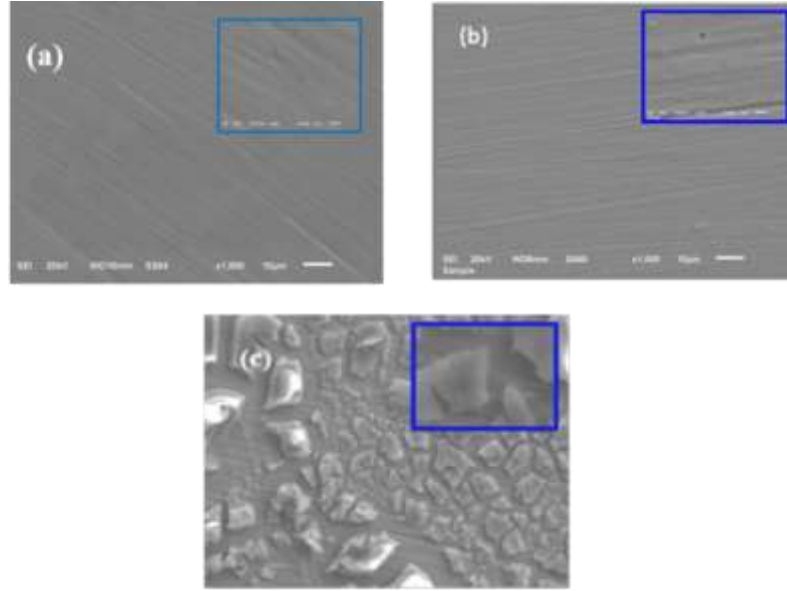
Elde edilen bulgular incelendiğinde Ni modifiye edilen CY-SAM/Ni elektrot üzerinde oluşturulan filmin 6 M KOH çözeltisi içerisinde uzun bir elektroliz sürecinde (24 saat) iyi bir kararlılık sergilemiştir. Yüzeyle modifiye edilen film üzerine az miktarda Ni çöktürme işlemi ile kararlı bir yapı sergilemesi endüstriyel uygulamalar için önem arz

etmektedir. Çünkü elektrot ömrü, verimliliği ve maliyet etkinliği üzerindeki en önemli faktörlerden birisi elektrotun kararlılığıdır.

4.6. Cu/BP-SAM filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Cu/BP-SAM filmi oluşturmak için çözücü, film oluşum süresi ve derişim optimizasyonu çalışmaları tez öğrencisinin de proje ekibinde yer aldığı çalışmada yapılmıştır (Solmaz vd., 2018). Rapor edilen verilere göre Cu metalinin korozyondan korunması için en uygun BP-SAM filmleirn BP derişiminin 1000 ppm, çözücünün su ve film oluşturma süresinin 24 saat olduğu koşullardada hazırlanmıştır. Bu nedenle tez çalışmasında da rapor edilen bu optimum koşullarda BP-SAM filmler hazırlanarak katalitik etkileri incelenmiştir. Cu/BP-SAM yüzeyi ayrıca Ni ile modifiye edilerek katalitik performansı daha da arttırılmaya çalışılmıştır.

Cu/BP ile Ni-modifiye edilmiş Cu/BP-SAM/Ni elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.41'de verilmiştir. Karşılaştırma amacı ile kaplanmamış Cu elektrotun görüntüsü de aynı şekilde verilmiştir. Yüzeyi ince bir zımpara kağıdı ile parlatılmış olan Şekil 4.41a'da gösterildiği gibi Cu yüzeyinde parlatma sonrası yüzeyde çizikler görülmekte, herhangi bir film bulunmamaktadır. Şekil 4.41b'de Cu yüzeyinde 1000 ppm BP ve çözücü olarak su kullanılarak 24 saat daldırma süresi sonunda elektrot yüzeyini tamamen kaplayan, yoğun, gözenekli ve aynı zamanda iyi yapışmış bir BP-SAM filminin olduğu görülmektedir. Elektrokatalitik reaksiyonlar bir yüzey prosesi olduğundan yüzey alanının arttırılması avantaj sağlayacak ve elektroliz ile yakıt pili uygulamalarında avantaj sağlayacaktır. Bakır elektrot yüzeyinde iyi tutunmuş ve homojen bir film oluşturulması elektrot kararlılığını arttırırken aynı zamanda metal çöktürmek için uygun bir alt tabaka sağlamaktadır (Belmas et al., 2011; Wan et al., 2010). Şekil 4.41c'de homojen dağılan ve çok küçük boyutta olan Ni parçacıklarının Cu/BP-SAM filmi üzerinde homojen olarak modifiye edildiği görülmektedir. Ni'in homojen dağılması ve yüzeye iyi bir şekilde tutunması alt tabaka olarak hazırlanan SAM filmin bu olayı kolaylaştırdığını ve iyi bir zemin hazırladığını göstermektedir. Suyun elektrolizi ve yakıt pili uygulamalarının yüzey işlemi olmasından dolayı homojen, pürüzlü film oluşumu ve arttırılmış yüzey alanı büyük bir avantaj sağlamaktadır (Berg et al., 2022).



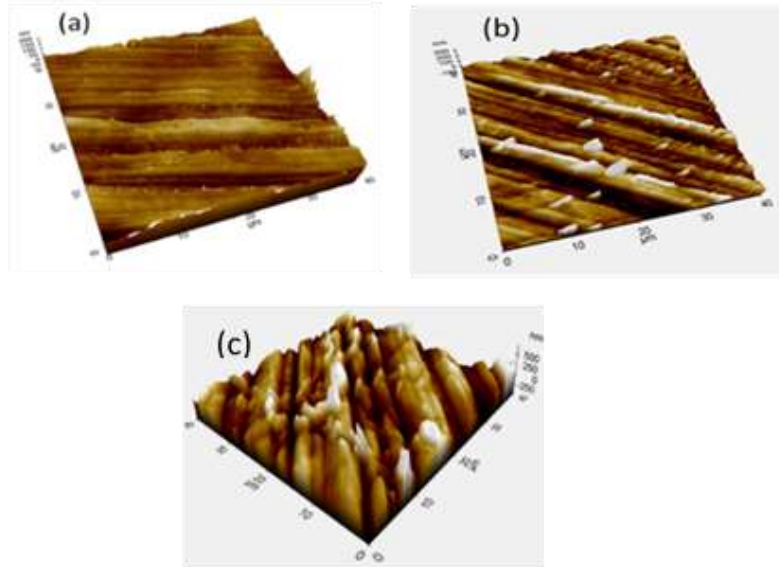
Şekil 4.41. Kaplanmamış Cu (a), BP-SAM kaplanmış Cu (b) ve Ni-çöktürmüş BP-SAM/Ni-modifiye edilmiş Cu (c) elektrotların SEM görüntüleri (x1000 ve x10 000) (Solmaz vd., 2022)

Cu, Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni modifiye elektrotların yüzey gözenekliliği ve yapısı AFM ile incelenmiş ve elde edilen AFM görüntüleri ve Şekil 4.42’de verilmiştir. Kaplanmamış Cu yüzeyi ile karşılaştırma yapıldığında şekil 4.42b’de Cu/BP-SAM filmi ile kaplı elektrotta homojen ve yoğun bir filmin oluştuğu görülmektedir.

Şekil 4.42c’de ise çok az miktarda Ni biriktirme ile yüzey alanının arttığı görülmektedir. Pürüzlülük faktörü değerleri R_a Tablo 4.14’te verilmiştir. BP-SAM ve BP-SAM/Ni kaplamalar ile yüzey pürüzlülüğündeki artış elektrokatalitik uygulamalar için avantaj sağlamaktadır.

Tablo 4.14. Cu, Cu/BP-SAM, Cu/BP-SAM/Ni elektrotların AFM ölçümlerinden belirlenen ortalama R_a değerleri (Solmaz vd., 2022)

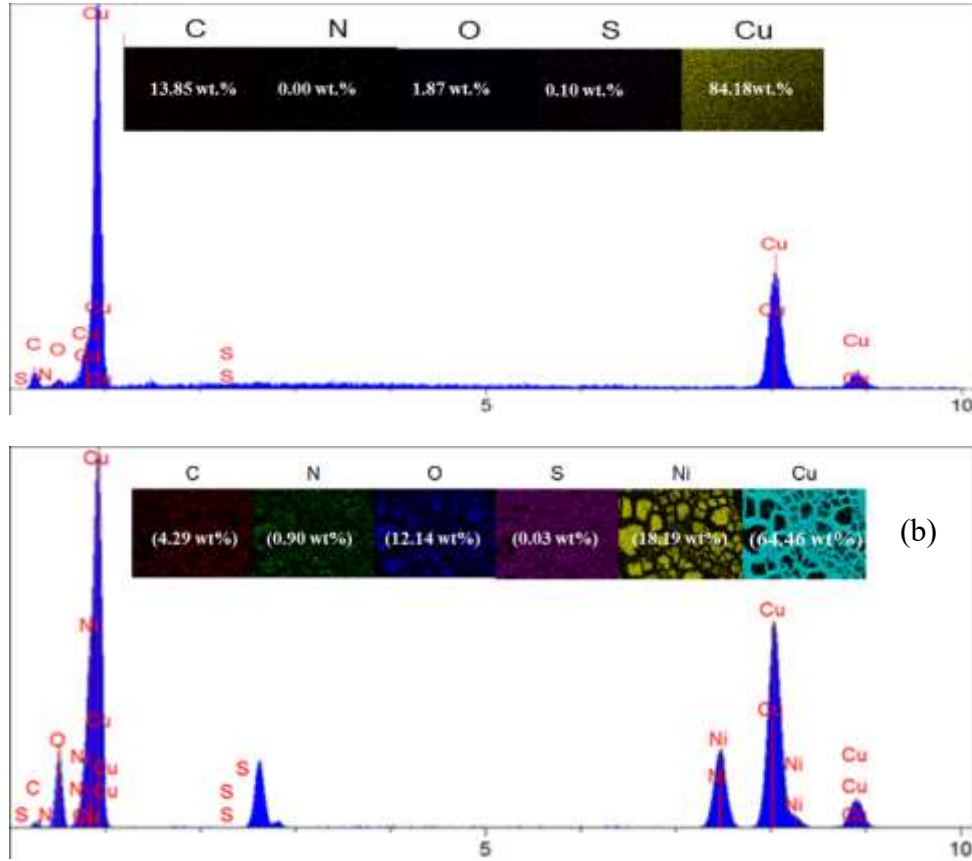
Elektrotlar	Cu	Cu/BP-SAM	Cu/BP-SAM/Ni
R_a (nm)	20	28,3	90,8



Şekil 4.42. Kaplanmamış Cu (a) ve 1000 ppm BP içeren sulu çözeltide 24 saat bekletme sonunda hazırlanan Cu/BP-SAM (b), ve Ni-modifiye edilmiş Cu/BP-SAM/Ni (c) yüzeylerinin 2D ve 3D boyutlu AFM görüntüleri (Solmaz vd., 2022)

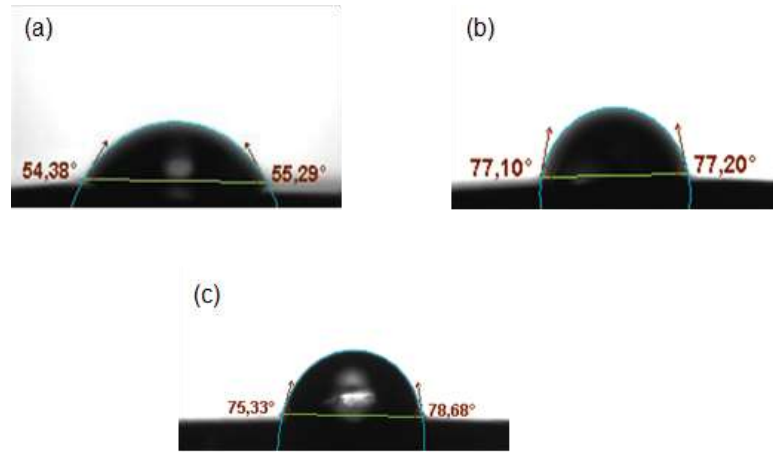
Şekil 4.43’de Cu-/BP-SAM ve Ni ile modifiye edilen Cu/BP-SAM-Ni elektrotların EDX spektrumları görülmektedir (Solmaz vd., 2022). EDX haritalama tekniği kullanılarak film kalitesi ve homojenliği, polenin kimyasal bileşiminde yer alan bazı spesifik elementler ve modifiye Ni dağılımı incelenmektedir. Kullanılan Cu elektrotun C, S, N ve O elementlerini içermemesi bu elementlerin Cu üzerine kaplanan polen filminden kaynaklandığını göstermektedir.

EDX spektrumunda Ni piklerinin gözlenmesi Ni’in başarılı bir şekilde BP-SAM filmi üzerinde modifiye edildiğini göstermektedir. EDX spektrumu üzerinde elementlerin ortalama yüzde oranları gösterilmiştir. Cu/BP-SAM filminin ve Ni parçacıkları Cu’ın herhangi belirli bir bölgesinde birikmediği, yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği BP-SAM filmi ve Ni modifiye film için verilen EDX spekturumundan görülmektedir. BP moleküllerinin büyük bir ihtimalle adsorpsiyon aktif merkezi olarak bilinen N, O, S elementlerinin ya da bu elementlerin fonksiyonel grupları vasıtasıyla metal yüzeyine tutunmaktadır.



Şekil 4.43. Cu/BP-SAM ve Ni-çöktürülmüş Cu/BP-SAM/Ni-modifiye bakır yüzeylerinin EDX spektrumu ve EDX haritalama görüntüleri (Solmaz vd., 2022)

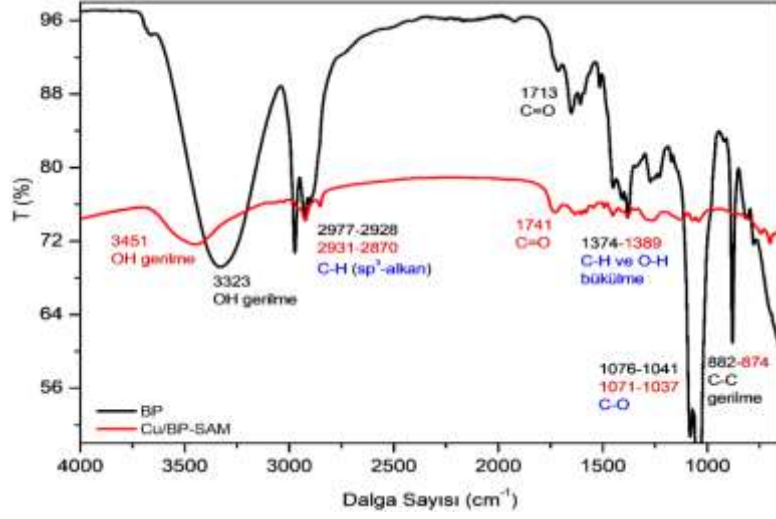
Kaplanmamış Cuş BP-SAM film kaplı Cu ve Ni-modifiye edilmiş BP-SAM film kaplı Cu yüzeylerinin hidrofobik/hidrofilik özelliklerini incelemek için temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Kaplanmamış Cu yüzeyinin ortalama temas açısı 54° 'dir. Şekil 4.44b'de BP-SAM filmi ile kaplama sonrasında temas açısının ortalama olarak $77,2^{\circ}$ 'ye yükseldiği görülmektedir. Şekil 4.44c'de ise Ni-modifiye edilmiş yüzeyin ortalama temas açısının 77° olduğu görülmektedir. Temas açısında kaplanmamış Cu ile karşılaştırıldığında modifiye edilen yüzeylerde artış görülmesinin sebebi modifiye bakırdaki yüzey hidrofobikliğinin artmasıdır. BP moleküllerinin, polende var olan hidrofilik gruplar vasıtasıyla metal yüzeyine yönelmeyi tercih ettiği söylenebilir.



Şekil 4.44. Cu (a), BP-SAM ile modifiye edilmiş Cu (b) ve Ni modifiye BP-SAM/Ni ile modifiye edilmiş Cu (c) elektrotların temas açıları (Solmaz vd., 2022)

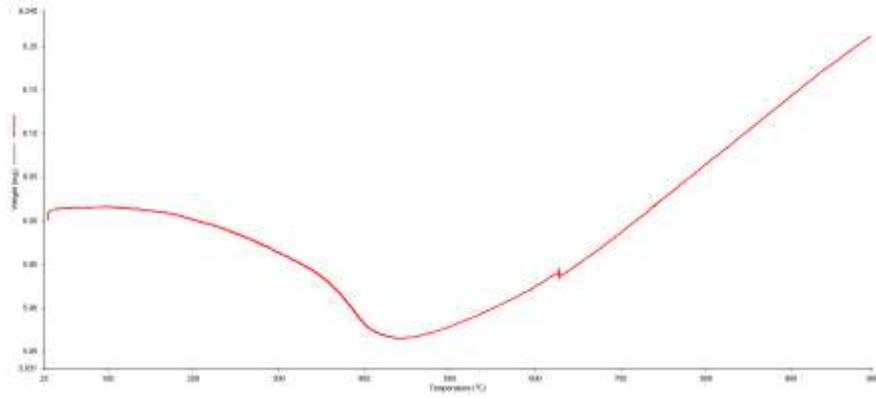
Şekil 4.45'te BP özütünün Cu yüzeyine kendiliğinden düzenlenmesiyle elde edilen modifiye yüzeylerin FTIR spektrumları kullanılarak bağlanma mekanizması araştırılmıştır. Elde edilen bu spektrumlar literatür verileriyle kıyaslanarak (Dos Anjos et al., 2017; Castiglioni et al., 2019) BP filminin yapısı aydınlatılmıştır. BP'nin KBr ile elde edilen FTIR spektrumlarının incelenmesiyle fenolik asitler, flavonoidlerin yapısında CH, CH₂ ve CH₃ gruplarının esneme titreşimlerinden kaynaklanan C-H (sp³-alkan ve sp²-alken) esneme titreşim bantlarının varlığı 2987-2974 cm⁻¹ ve 2904-2896 cm⁻¹'de ise etanol grupları görülebilmektedir. Dahası, 1722-1651 cm⁻¹'deki bantlar C=O gerilme piklerini temsil ederken, 1407-1382 cm⁻¹'deki bantlar sırasıyla C-H ve O-H bükülme titreşimleriyle ilişkilidir. Ayrıca 1088-1057 cm⁻¹'deki bantlar C-O gerilme titreşimlerine atfedilir ve 885 cm⁻¹'deki bandın C-C gerilme titreşiminden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. FTIR spektrumlarında 3336-3328 cm⁻¹ aralığında değişen geniş OH gerilme bantları dikkat çekmektedir ve hidroksil gruplarına varlığına işaret etmektedir (Dos Anjos et al., 2017; Castiglioni et al., 2019). BP ile kaplanan Cu yüzeyindeki film mekanik olarak yüzeyden sökülüş ve (Cu/BP-SAM) FTIR spektrumu ile incelemesi yapılmıştır. Yapılan incelemeler neticesinde; polen örneğinden elde edilen materyallerin öncelikle Bingöl polen ekstraktında bulunan flavonoidler, flavonlar, flavonoller, flavanonlar, flavanonoller ve flavanoller gibi ana organik bileşik gruplarını bulundurduğu ortaya konulmuştur. Buna göre BP ekstraktı ile kaplanmış Cu yüzeyinin FTIR spektrumu incelendiğinde en belirgin özellik OH gerilmesine atfedilen 3451 cm⁻¹'de (geniş tepe) bir etkileşim pikinin varlığıdır. Polen kaplı Cu yüzeyinin FTIR spektrumunda polen özütü doğrultusunda 2931 ve 2870 cm⁻¹ (C-H gerilme titreşimleri), 1742 cm⁻¹ (C=O), 1389 cm⁻¹'de bantlar görülebilmektedir. (C-H ve O-H bükülme titreşimleri), 1071-1037 cm⁻¹ (C-O

gerilme titreşimleri) ve 874 cm^{-1} (C-C gerilmesi). Cu yüzeyinin polen ekstraktı ile kaplandığının somut kanıtı tüm bu bantların varlığıdır.



Şekil 4.45. BP özütü ve BP-SAM filminin FTIR (KBr) spektrumları (Solmaz vd., 2022)

Kısmi saflaştırma sonucu elde edilen polen ekstraktının bakır (Cu) elektrot yüzeyine kendiliğinden düzenlenmesi ile elde edilen malzemelerin termogravimetrik analizi sonucunda elde edilen termogravimetrik (TG) eğrisi Şekil 4.46'da verilmiştir.



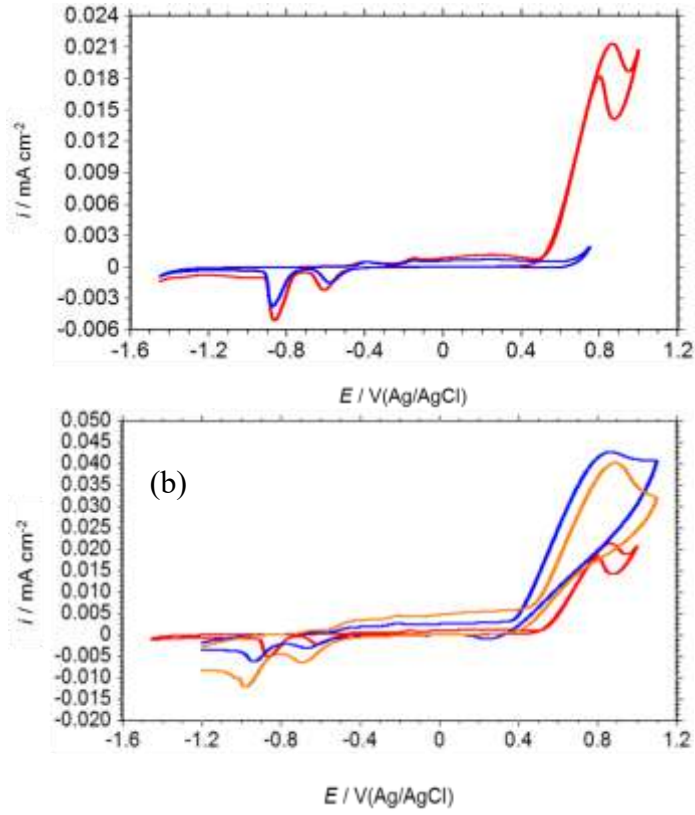
Şekil 4.46. Cu/BP-SAM elektrotunun termogravimetrik (TGA) eğrisi

Şekil 4.46'da polen kullanılması ile elde edilen kompozit filmlerinin bozunması göstermektedir. Eğriler temel olarak iki bozulma aşamasını gösterir. Hammaddede bulunan su ve muhtemelen küçük moleküler bileşiklerle ilişkili kütle ağırlığı kaybını ortaya çıkaran ilk 100 $^{\circ}\text{C}$ ve 140 $^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Genel itibariyle, 200 $^{\circ}\text{C}$ ile 300 $^{\circ}\text{C}$ arasında, polenin bozunmasıyla bağlantılı ikinci bir termal bozunma olayının

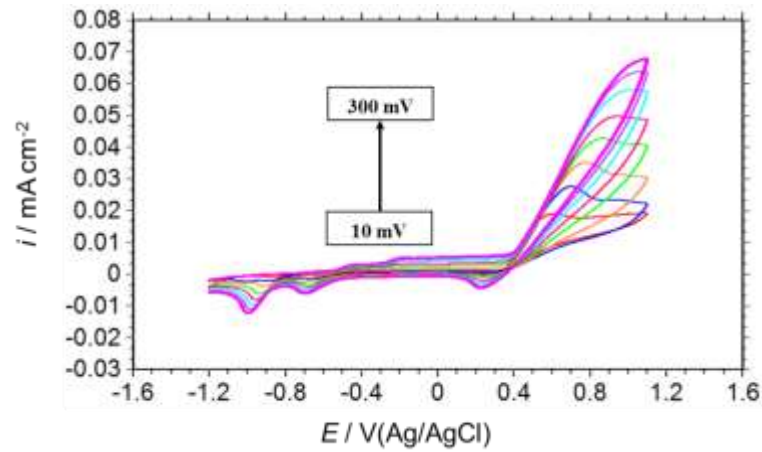
gerçekleştiği görülmektedir (Rocha et al., 2012). Sonuç olarak malzemenin yanmaya karşı kararlı olduğu söylenebilir (Villalobos et al., 2017). CY/SAM filminde yaklaşık 400°C'den itibaren artan sıcaklık artışı filmlerin metal yüzeyinden mekanik olarak sökülmesi esnasında film ile beraber biriktirilen bakır tozlarının oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır.

4.7. Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni Elektrotların Metanol Elektrokksidasyonuna Katalitik Etkilerinin İncelenmesi

Şekil 4.47'de kaplanmamış Cu elektrotun, BP-SAM ve BP-SAM/Ni kaplanmış Cu elektrotlarla kıyaslamalı elektrokimyasal davranışları verilmiştir. Kaplanmamış Cu elektrotta 0,1 M KOH ve 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltagramları Şekil 4.47a'da verilmiştir. Alkol içermeyen 0,1 KOH ortamında elde edilen voltammogram incelendiğinde Cu elektrotun bazik ortamdaki klasik yükseltgenme ve indirgenme piklerinin oluştuğu görülmektedir. 0,65 V anodik potansiyel sonrasında görülen ani akım artışı Cu elektrotun yüzey kısmında meydana oksijen gazı çıkışını göstermektedir (Pourbaix 1966; Işık 2015). Ortama alkol ilavesi ile aynı bölgede oldukça yüksek akım yoğunluğuna sahip yeni bir pikin oluştuğu görülmektedir. Bu pik metanol oksidasyonuna karşılık gelmektedir. Bakır elektrotta gerçekleşen metanol oksidasyon reaksiyonu Şekil 4.47b'de Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni elektrotlar ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.47b incelendiğinde Cu, BP-SAM kaplanmış elektrot ve BP-SAM/Ni elektrotta sırasıyla metanol oksidasyonunun yaklaşık 0,5 V, 0,45 V ve 0,35 V dolaylarında başladığı görülmüştür. Metanol oksidasyonun BP-SAM/Ni kaplı elektrotta daha düşük potansiyelde başladığı görülmektedir. Potansiyeldeki bu düşüş, Ni modifiye edilmiş elektrotta reaksiyonun daha kolay gerçekleşeceğini ve gerçek sistemlerde kullanılması durumunda enerji veriminin de daha iyi olacağını göstermektedir. Kaplanmamış Cu ile kıyaslandığında metanol oksidasyonu reaksiyonuna karşılık gelen pikin akım yoğunluğunda da önemli artış olduğu görülmektedir. Cu ile kıyaslandığında, Cu/BP-SAM elektrotta metanol oksidasyonu pik akım yoğunluğu 21,33 mA cm²'den 40,63 mA cm² ye yükselirken Cu/BP-SAM/Ni elektrotta 43,24 mA cm²'ye yükselmiştir. Ni ile modifiye elektrotta gözlenen performans artışı, film yapısındaki bazı moleküllerin yük transferini kolaylaştırması ve karakterizasyon çalışmalarında da gösterildiği gibi gerçek yüzey alanının artması ile açıklanabilir (Li et al., 2013). Ni metalinin bu reaksiyon için iyi bir katalizör olması performans artışının bir diğer sebebidir.



Şekil 4.47. Kaplanmamış Cu elektrotta 0,1 M KOH (—) ve 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH (—) içerisinde 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltagramları (a), kaplanmamış Cu, BP-SAM (—) modifiye edilmiş Cu (—) ve Ni ile modifiye BP-SAM/Ni kaplı (—) Cu elektrotların 1 M CH₃OH + 0,1 M KOH içerisinde elde edilen dönüşümlü voltagramları (b) (298 K°C, ν : 0,10 V s⁻¹)



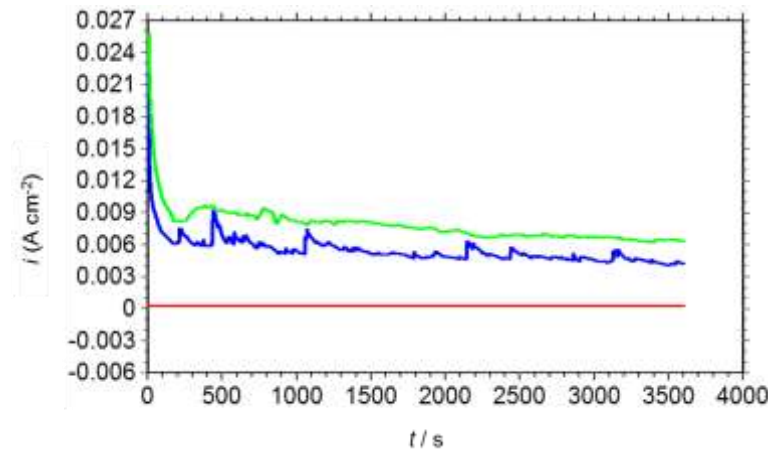
Şekil 4.48. 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisi içerisinde 10, 25, 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV s⁻¹ tarama hızlarında Cu/BP-SAM/Ni elektrotun dönüşümlü voltamogramları verilmiştir.

Şekil 4.48'de tarama hızındaki artış ile birlikte pik akım yoğunluğunda artış meydana gelmektedir ve pik potansiyelleri tarama hızındaki artış ile daha anodiğe kaydığı

görülmektedir. Kaymanın sebebi olarak elektron transferinin tarama hızıyla hızlanması ve ohmik dirençte azalma olmasıdır (Derya, 2016). Tarama hızının artışı ile birlikte pik akım yoğunluğunda meydana gelen artış olayın difüzyon kontrollü olması ile açıklanabilir.

4.8. Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM-Ni Elektrotların Metanol Elektrooksidasyon Performansının Zamanla Değişimi

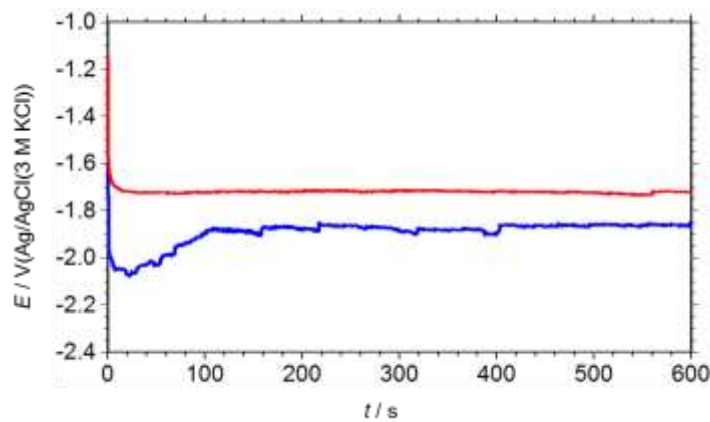
Doğrudan metanollü yakıt pillerinin kullanımlarının pratikte kullanımının sınırlı olmasının sebeplerinden bir tanesi kullanılan anot malzemesinin sıklıkla oluşan karbonmonoksit ile zehirlenmesi ve zaman içerisinde kararlılıklarını kaybetmesi olarak gösterilmektedir. Bu sebeple, hazırlanan Cu/BP-SAM/Ni elektrotun 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde metanolün oksitlendiği 0,85 V'ta akım yoğunluğunun zamanla değişimi incelenmiştir. Karşılaştırma amacı ile kaplanmamış Cu ve Cu/BP-SAM elektrotların da aynı verileri elde edilmiş ve Şekil 4.49'da verilmiştir. Cu elektrot ile Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni elektrotlar karşılaştırıldığında Ni modifiye elektrotta görülen yüksek akım yoğunluğu yüzey alanının artması ile açıklanabilir. BP-SAM ve BP-SAM/Ni modifiye elektrotlarda ilk saniyelerde akım yoğunluğunda düşüş görülmekte ve sonrasında sabit akım yoğunluğu oluşmaktadır. Bu sonuçlar, Ni modifiye edilen elektrotun doğrudan metanollü yakıt pilinde anot olarak kullanılmasında katalitik olarak etkin olacağı ve zamanla kararlılığını koruyacağını göstermektedir.



Şekil 4.49. Cu (—), Cu/BP-SAM (—) ve Cu/BP-SAM/Ni (—) elektrotların 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisindeki kronoamperometri eğrileri

4.9. Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni Modifiye Elektrotların Hidrojen Gazı Oluşumuna Katalitik Etkisinin İncelenmesi

Hazırlanan Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni elektrotların bulk elektroliz eğrileri Şekil 4.50'de verilmiştir. Bulk elektroliz eğrileri incelendiğinde çok kısa bir zaman içerisinde potansiyelde düşüş görülmektedir. Potansiyeldeki azalma sonrasında aşırı gaz çıkışı gözlemlenmektedir. Film yüzeyinde meydana gelen kirlilikler veya oksitleri temizleyen bu gaz kabarcıkları gözneklere açılmalar meydana gelmektedir. Gözeneklerin açılması ile potansiyelde düşüş meydana gelmektedir. Aynı akımı elde etmek için gerekli potansiyel yaklaşık 200 saniye sonrasında sabit kalmaktadır.

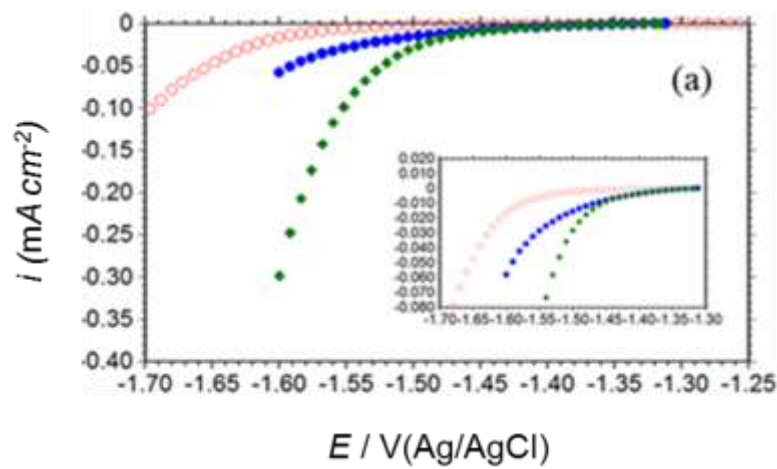


Şekil 4.50. 1000 ppm BP içeren sulu çözeltide 24 saat bekletme sonunda hazırlanan Cu/BP-SAM (—) ve yüzeyine Ni çöktürülmüş Cu/BP-SAM/Ni (—) elektrotların 100 mA cm⁻² akım yoğunluğunda elde edilen bulk elektroliz eğrileri

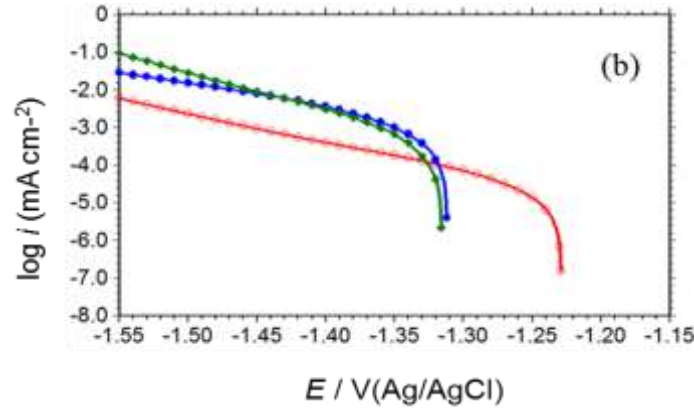
Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni modifiye elektrotların hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkisi, 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elektrokimyasal ölçümlerle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.51'de sırasıyla modifiye elektrotların akım-potansiyel ($E-i$) (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrilerini (b) gösterilmektedir. modifiye elektrotlarla kıyaslama yapılması için kaplanmamış Cu'nun verileri de şekil 4.51'de verilmiştir. Hidrojen gazı üretim hızıyla ilgili bazı parametreler bu eğrilerden hesaplanmış ve Tablo olarak verilmiştir.

Şekil 4.51'de çalışma elektrodu olarak kullanılan kaplanmamış Cu elektrotun potansiyelinde açık devre potansiyelinden katodik yönlü taramada -1,64 V'a kadar önemli sayılacak herhangi bir akım artışı görülmemektedir. Potansiyel taraması devam ettiğinde ise bu potansiyelden itibaren akım yoğunluğunda artış meydana gelmiş ve bu durum ise suyun ayrışmasının başlangıcını ve katotta hidrojen, anotta ise oksijen gazı

oluşumunun başladığını göstermektedir. BP-SAM ve BP-SAM/Ni modifiye elektrotlarda suyun ayrışması Cu elektrota kıyasla daha düşük bir potansiyelde başlamıştır. Sabit bir potansiyelde akım yoğunlukları kıyaslandığında, BP-SAM/Ni modifiye elektrotta daha yüksek akım yoğunluğu oluşmaktadır. Kaplanmamış Cu elektrotun iletkenliği organik bir filminden daha fazladır ancak aktivite artışının BP-SAM ve BP-SAM/Ni elektrotlarda fazla olmasının sebebi gerçek yüzey alanındaki artış ve yine polen filminde fazla miktarda elektro-aktif merkez bulunması ile açıklanabilir. E_{op} değeri, SAM yüzeyi 1 mg cm^{-2} Ni ile modifiye edildikten sonra kaplanmamış Cu elektrota kıyasla 200 mV azalmış ve akım yoğunluğunda önemli ölçüde artış gözlemlenmiştir. BP-SAM/Ni modifiye edilen elektrotun artan hidrojen üretim aktivitesinin artan yüzey alanı ve yüzeyde fazla miktarda elektrokimyasal aktif merkez bulunması ile açıklanabileceğini göstermektedir. Elde edilen veriler kaplanmamış Cu ile karşılaştırıldığında, elektroliz sisteminde katot olarak Cu/BP-SAM veya Cu/BP-SAM/Ni modifiye bakır elektrotların daha uygun olduğunu ve aynı miktarda hidrojen gazının daha düşük bir potansiyelle üretilebildiğini görülmektedir. Böylelikle hidrojen gazı üretimi daha az enerji harcanarak düşük maliyetli olarak hidrojen gazı üretilir



Şekil 4.51. Kaplanmamış Cu (○), Cu/P-SAM (●) ve Cu/P-SAM-Ni (◆) elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen akım-potansiyel eğrileri (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri (b)



Şekil 4.51. (Devam) Kaplanmamış Cu (○), Cu/P-SAM (●) ve Cu/P-SAM-Ni (◆) elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen akım-potansiyel eğrileri (a) ve yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri (b)

Tablo 4.15. Polarizasyon ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrotları	$-E_{op}$ (V)	i_{-200} (mA cm ⁻²)	$-\eta_{50}$ (mV)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)	α
Cu	1,640	0,64	425	125	0,47
Cu/BP-SAM	1,460	1,25	279	131	0,45
Cu/BP-SAM/Ni	1,440	2,85	208	95	0,62

Tablo 4.15'te verilen veriler incelendiğinde Cu üzerine ince bir BP-SAM filmi kaplandığında hidrojen üretimi reaksiyon hızıyla orantılı olarak katodik akım yoğunluğunda artış olmaktadır. BP-SAM film üzerine Ni çöktürülmesi ile hidrojen üretim performansı daha da arttırılmıştır. Belirli bir akım yoğunluğuna (örneğin 50 mA cm⁻²) ulaşmak için gereken aşırı gerilim ($-\eta_{50}$) değeri kaplanmamış Cu ile kıyaslandığında Cu/BP-SAM/Ni elektrotta 217 mV azalırken, BP-SAM modifiye elektrotta 71 mV azalmıştır. Sonuçlar özetlendiğinde alkali suyun elektrolizi için BP-SAM/Ni elektrotun iyi bir katot malzemesi olduğu söylenebilir (Lin et al., 2019; Wang et al., 2020).

Şekil 4.51b'de verilen yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri incelendiğinde eğrilerin tipik Tafel davranışı göserdikleri görülmektedir. Bu davranış hidrojen üretim reaksiyonunun kinetik kontrollü olduğunu gösterir (Zhou et al., 2023; Yang et al., 2023). Kaplanmamış Cu ve BP-SAM kaplı Cu elektrotların eğrilerinin Tafel bölgesinde eğrileri neredeyse paralel olup tafel eğimleirnde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Tablo 4.15). Bu durum ince SAM filmi ile modifiye edilen bakır yüzeyi için hidrojen üretim

reaksiyon mekanizmasında bir değişiklik olmadığını göstermektedir (Solmaz ve Yüksel 2019., Li et al., 2020). Tablo 4.15'te b_c değerleri teorik olan -118 mV dec^{-1} lik değere yakındır ve α değerleri ise 0,5'e yakındır. Bu değerler incelendiğinde hidrojen üretim reaksiyonunun Volmer-Heyrovsky mekanizması ile ilerlediğini ve hız belirlemede Volmer adımının belirleyici olduğu görülmektedir (Taşçı vd., 2018; Wu et al., 2022; Chamani et al., 2021; Solmaz vd., 2016).

BP-SAM filmi üzerine Ni modifiye edilen elektrotta ise Tafel eğiminde azalma görülmektedir. Bu azalma hızlı bir H adsorpsiyon sürecinin göstermektedir (Li et al., 2018; Solmaz vd., 2016) Cu elektrot yüzeyi organik film ile modifiye edilmesi sonraki yüzey işlemleri için uygun bir alt tabaka oluşturmaktadır. Etkinlik elektro-aktif olan filmin artan yük transfer aktivitesiyle ilgilidir. Cu yüzeyinin BP-SAM-Ni ile modifiye edilmesi, hidrojen üretim aktivitesini artırır ve aynı miktarda hidrojen gazı üretmek için enerji tüketim miktarını azaltır.

Cu, Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de -200 mV aşırı potansiyelde elde edilen Nyquist ve $\log f - \log Z$ (Bode) şekilleri Şekil 4.52 a ve b'de gösterilmiştir. Kaplanmamış Cu elektrotta bir tane basık yarım daire gözlenirken modifiye edilmiş elektrotlarda yüksek frekans bölgesinde bir ve orta ve düşük frekansta diğer bir lup görülmektedir. Görülen 2. lup gözenekli yapılardan kaynaklı olduğu değerlendirilmiştir (Zhao et al., 2019). SAM filmindeki gözeneklerde oluşan hidrojen gazı kabarcıkları oluşumu ve ayrılması Cu/BP-SAM elektrodunda saçılmaları neden olmaktadır.

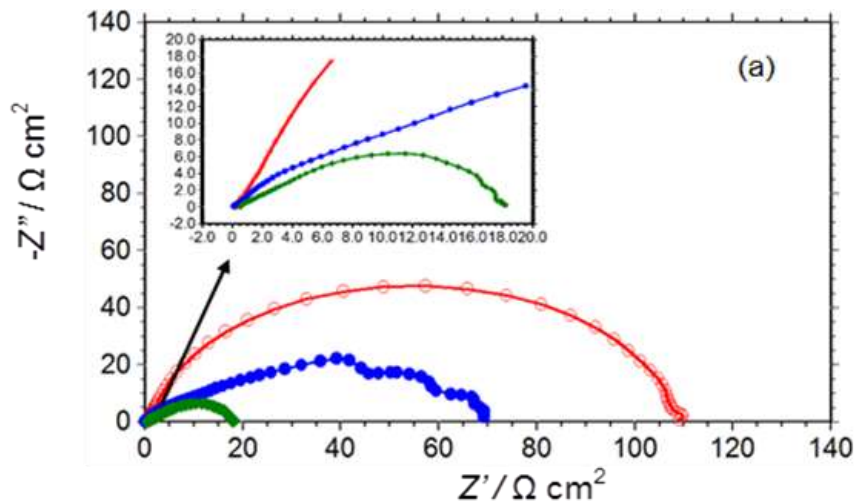
Elde edilen verilere uygun önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları Şekil 4.49'da verilmiştir (Yi et al., 2009; R. Solmaz., 2017; Döner A vd., 2011; Solmaz ve Kardeş, 2011; Solmaz R vd., 2016). Deneysel verilerin ZView programı ile fit edilmesi ile hesaplanan elektrokimyasal veriler Tablo 4.16'da gösterilmiştir. Tablo 4.16'da verilen CPE sabit faz elemanını ifade eder, n faz kaymasını gösterir ve R_p Nyquist çizimlerinin çapına karşılık gelen polarizasyon direncini belirtir (R_1+R_2). CPE_1-R_1 terimi yüzey gözenekliliğini ifade ederken, CPE_2-R_2 terimi ise metal/çözelti arayüzündeki yük transfer direncine ifade eder ve hidrojen üretim reaksiyonunun kinetiği ile ilgili olduğu söylenebilir (Demir vd., 2018a).

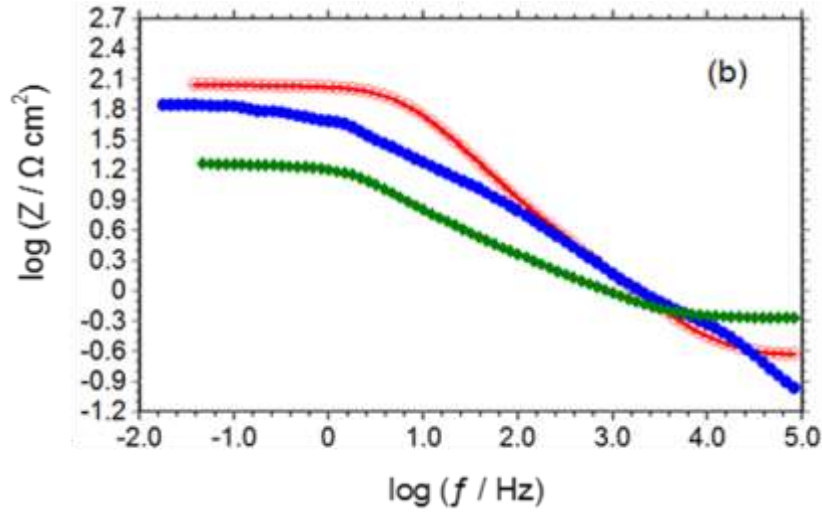
Kaplanmamış Cu ile karşılaştırıldığında BP-SAM filmi ile modifiye edilen elektrotun Nyquist eğrilerinin çapında ve yük transfer direncinde (R_2) azalma olmaktadır (Tablo

4.16). Böylelikle SAM filmi kaplı elektrot suyun ayrışması için aşırı gerilimi düşürür ve metal/çözelti arayüzeyinde yük transferinin gerçekleşmesini kolaylaştırır. Hazırlanan BP-SAM organik filminin 1 mg cm^{-2} Ni ile modifiye edilmesi yük transfer direncinde önemli derecede azalmaya sebep olmaktadır. Bu da Ni-modifiye işleminin elektrotun performansını arttırdığını göstermektedir. Bu artış, yüksek yüzey alanı, BP moleküllerinin yük transferini kolaylaştırması ve Ni metalinin yüksek hidrojen oluşum aktivitesi ile açıklanabilir.

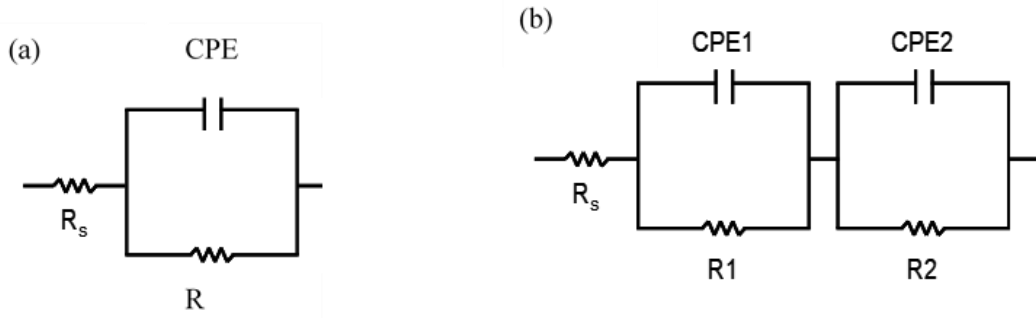
CPE değerleri Cu, Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni sırasına göre artmaktadır. SAM film kaplanması ve SAM film üzerine Ni modifikasyonu sonrası bu değerlerin artış göstermesi yüzey alanının artmasına bağlanmaktadır (Rezaei et al., 2015; Demir vd., 2018b). Kaplanmamış ve modifiye edilen Cu elektrot yüzeylerinin ortalama pürüzlülük faktörleri (R_f), *CPE* değerlerinden belirlenmiş ve Tablo 4.16'da verilmiştir (Solmaz ve Yüksel, 2019; Shervedani and Madram, 2007).

Tablo 4.16'da gösterildiği gibi Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni elektrotların R_f değerleri sırasıyla 142 ve 257 olarak bulunmuştur. Elde edilen bulgular, Cu/BP-SAM/Ni elektrotta görülen etkinlik artışının gerçek yüzey alanının artmasına ve modifiye yüzeydeki elektrokimyasal aktif merkezlerin bulunmasına bağlı olduğunu göstermektedir (Tang et al., 2020).





Şekil 4.52. Kaplanmamış Cu (○), Cu/BP-SAM (●) ve Cu/BP-SAM/Ni (◆) elektrotların 6 M KOH çözeltisinde 298 K'de -200 mV aşırı gerilimde elde edilen Nyquist (a) ve log f - log Z (Bode) (b) şekilleri

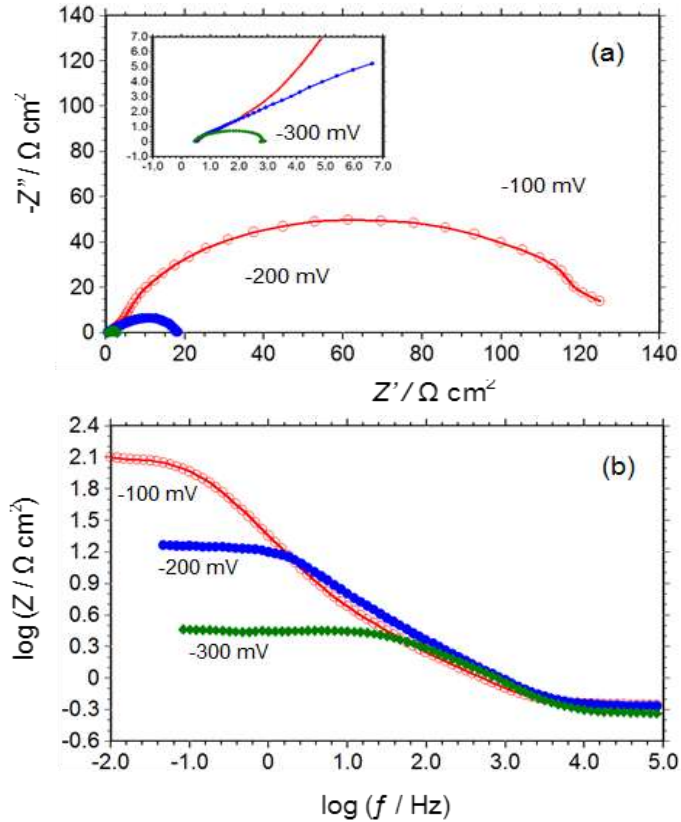


Şekil 4.53. Cu/çözelti arayüzü (a), Cu/BP-SAM/çözelti ve Cu/BP-SAM/Ni/çözelti (b) arayüzleri için önerilen elektriksel eşdeğer devre diyagramları (Solmaz ve Kardaş , 2011; Solmaz vd., 2017; Demir vd., 2018)

Tablo 4.16. Kaplanmamış Cu, Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni elektrotların 6 M KOH çözeltisinde elde edilen EIS verilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrotları	$-\eta$ (mV)	CPE_1 ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n_1	R_1 (Ωcm^2)	CPE_2 ($s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	n_2	R_2 (Ωcm^2)	R_p (R_1+R_2) (Ωcm^2)	R_f
Cu	200	489,8	0,84	113,0				113	
Cu/BP-SAM	100	13744	0,49	64,2	7023	0,83	123,8	188	
	200	970	0,99	11,9	3548	0,59	61,9	73,8	142
	300	891	0,53	7,9	1546	0,76	16,7	24,6	
Cu/BP-SAM/Ni	100	10580	0,64	2,5	9325	0,86	125,2	127,7	
	200	5395	0,68	2,5	6074	0,86	15,1	17,6	257
	300	1306	0,82	0,9	3202	0,90	1,45	2,4	

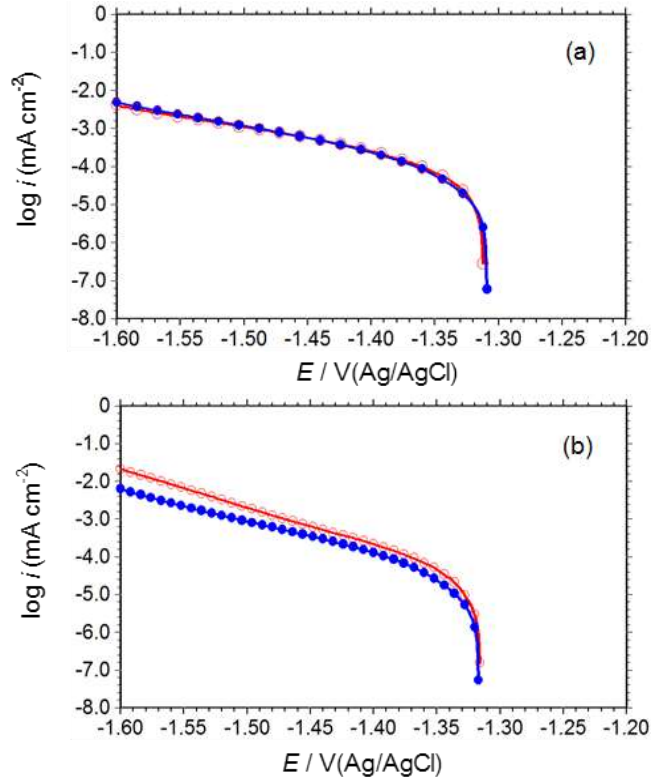
Cu/BP-SAM/Ni elektrotun farklı aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist (a) ve $\log f - \log Z$ (Bode) eğrileri Şekil 4.54'te verilmiştir. Bu şekillerden elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.16'da gösterilmiştir. Modifiye edilen iki elektrotta elektrot/elektrolit arayüzünde yük transferine karşılık gelen CPE_2 uygulanan aşırı gerilimin artması ile azalmaktadır. Bu durum, hidrojen gazı kabarcıklarının oluşumuna (Shervedani and Madram., 2007; Pierozynski B et al., 2014; Pierozynski and Mikolajczyk, 2015) veya BP-SAM/Ni modifiye edilmiş elektrodun aktif merkezlerinin kapanmasına veya bu merkezlerin adsorbe edilmiş hidrojen tarafından kısmen kapatılmasına bağlanabilir (Navvaro-Flores et al., 2005; Jafarian et al., 2007). Şekil 4.54 ve Tablo 4.16 incelendiğinde uygulanan potansiyelin artması ile orta ve düşük frekans bölgelerindeki yarı dairelerin direncinin önemli derecede azaldığı görülmektedir. Düşük frekanslı yük transfer direncine karşılık geldiği için bu bölgedeki değişiklik ihmal edilebilir (Chang and Park, 2010). Yük transfer direncinde (R_1) meydana gelen azalma yük transfer kinetiğinin kolaylaştığını göstermektedir (Herraiz-Cardona et al., 2011; Ouyang et al., 2014; Huang et al., 2014).



Şekil 4.54. Cu/BP-SAM/Ni elektrotun 6 M KOH çözeltisinde -100 mV (○), -200 mV (●) ve -300 mV (◆) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist (a) ve $\log f - \log Z$ (Bode) (b) eğrileri

4.10. Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM-Ni Elektrotların Hidrojen Gazı Oluşum Performanslarının Zamanla Değişimi

Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni elektrotların elektroliz koşullarındaki elektrokimyasal olarak kararlılığı EIS ve polarizasyon ölçümleri ile incelenmiştir. Bunun için elektroliz sistemine 86,400 saniye süresince 200 mV katodik aşırı gerilim uygulanarak elektroliz yapılmıştır. Elektroliz başlamadan önce ve tamamlandıktan sonra elektrotların EIS ve polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Elektroliz öncesi ve sonrası Cu/BP-SAM ve Cu/BP-SAM/Ni elektrotlarının yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.55a ve b'de verilmiştir. Şekil 4.55a'dan görüldüğü gibi Cu yüzeyine kaplanmış BP-SAM filmi zamanla son derece elektrokimyasal kararlılık göstermektedir. Organik filmlerin çoğunun oluşan aşırı gaz çıkışı nedeni ile deforme olması veya yüzeyden attığı dikkate alındığında BP-SAM filminin Cu üzerine son derece sıkı tutunduğu ve katalitik performansını zamanla koruduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar BP-SAM filmi üzerine Ni modifiye edilmesi ile hazırlanan elektrot içinde gözlemlenmiştir. Hatta bu elektrottaki kararlılık daha yüksektir.

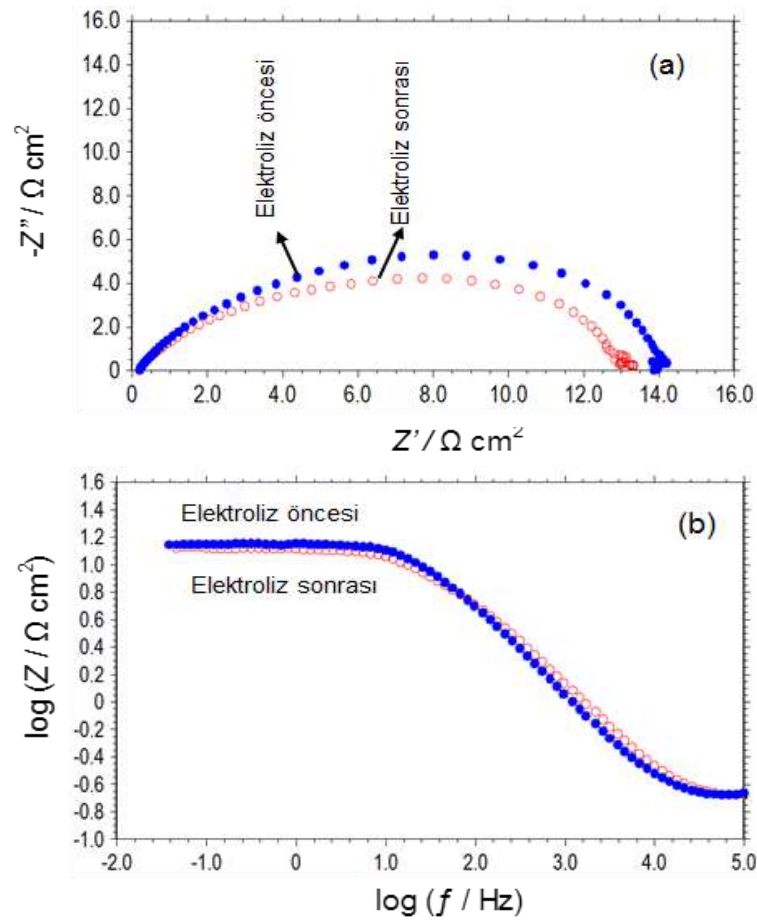


Şekil 4.55. Cu/BP-SAM (a) ve Cu/BP-SAM-Ni (b) elektrotların 6 M KOH çözeltisinde elektroliz öncesi (○) ve -200 mV aşırı gerilim altında 24 saat boyunca elektroliz yapıldıktan sonra (●) elde edilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri

Cu/BP-SAM/Ni elektrotun aynı koşullardaki kararlılığı EIS ölçümleri ile de incelenmiştir. Hidrojen gazının oluştuğu sabit -1.50 V potansiyelde Cu/BP-SAM/Ni

elektrotunun Nyquist ve $\log f - \log Z$ (Bode) (b) eğrileri Şekil 4.56'da ve bu verilerden hesaplanan elektrokimyasal parametreler Tablo 4.17'de verilmiştir.

Nyquist ve Bode eğrilerinden belirlenen ve hidrojen gazı oluşumu reaksiyonuna karşılık gelen toplam direnç elektroliz öncesi ve sonrasında hemen hemen aynıdır. Bu veriler, elektrot yüzeyindeki filmin kararlılığının elektroliz sırasında korunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.56. Cu/BP-SAM/Ni elektrotun elektroliz öncesi (●) ve 24 saat elektroliz sonrası (○) 6 M KOH çözeltisinde 298 K'da -1.50 V potansiyelinde elde edilen Nyquist (a) ve $\log f - \log Z$ (Bode) (b) eğrileri

Tablo 4.17. -1.50 V potansiyelde elde edilen EIS verilerinden hesaplanan elektrokimyasal parametreler

Çalışma Elektrotları	CPE_1 ($s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n_1	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_2 ($s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n_2	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p
							($R_1 + R_2$) ($\Omega \text{ cm}^2$)
Cu/BP-SAM/Ni Önce	670	0,87	1,4	1249	0,81	11,6	13,0
Sonra	869	0,87	1,2	8416	0,87	12,7	13,9

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında BP ve CY'nin farklı çözücü, derişim ve zamanlarda bakır yüzeyinde SAM filmi oluşturulmuştur. Bakır yüzeyinde oluşturulan filmlerin elektrokimyasal ve spektroskopik teknikler kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Filmlerin 6 M KOH çözeltisi içerisinde elektroliz çalışmaları ve 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH içeren çözelti içerisinde yakıt pili uygulamaları çalışılmıştır. Optimum şartlarda hazırlanan Cu/CY-SAM ve Cu/BP-SAM elektrotların doğrudan metanollü yakıt pillerinde anot malzemesi ve elektroliz uygulamalarında katot malzemesi olarak kullanılabilirliğini arttırmak ve daha geniş bir kullanım alanı sağlaması amacıyla SAM filmlerin yüzeyine çok az miktarda Ni çöktürülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- Farklı derişim, zaman ve çözücüler kullanılarak Cu/CY-SAM filmi ve Cu/BP-SAM filmler elde edilmiştir. Filmlerin özellikleri bu parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Elektroliz ve yakıt pili koşullarında kullanılabilen en uygun Cu/CY-SAM filmi için en uygun koşulların 1000 ppm CY, 24 saat film oluşturma süresi ve metanolün çözücü olarak kullanılması kullanıldığı koşullar, Cu/BP-SAM filmi için ise 1000 ppm BP, 24 saat film oluşturma süresi ve suyun çözücü olduğu koşullar en uygun film oluşturma koşulu olarak belirlenmiştir.
- Hazırlanan Cu/CY-SAM ve Cu/BP-SAM filmleri için SEM, EDX, AFM, FT-IR, temas açısı ve elektrokimyasal ölçümler gibi tekniklerin kullanılması ile karakterize edilmiştir.
- Homojen, yoğun ve yüzeye iyi bir şekilde yapışan Cu-CY-SAM ve Cu-BP-SAM filmleri oluşturulmuştur.
- CY-SAM ve BP-SAM elektrotlar 6 M KOH çözeltisinde katot olarak kullanıldığında hidrojen gazı oluşumunu katalizlemektedir.
- CY-SAM ve BP-SAM elektrotlar 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde anot olarak kullanıldığında metanol elektrooksidasyonu reaksiyonunu katalizlemektedir.

- Hazırlanan CY-SAM ve BP-SAM filmlerinin 6 M KOH özeltisi içerisindeki elektroliz uygulamalarında en iyi film oluşumu sırasıyla 1000 ppm, 24 saat metanol ve 1000 ppm 24 saat, suyun kullanılması ile oluşturuldu.
- CY-SAM ve BP-SAM filmlerinin 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH içeren çözelti içerisinde yakıt pili uygulamaları için kullanılabilirlikleri sırasıyla 1000 ppm, 24 saat, metanol ve 1000 ppm, 24 saat ve suyun kullanımı ile hazırlanması ile oluşturulmuştur.
- Optimum şartlarda oluşturulan filmlerin elektrokimyasal olarak kararlılıkları oldukça iyidir.
- Hazırlanan her iki film üzerine çok az miktarda ve homojen dağılımlı Ni çöktürülmüştür. SAM filmleri Ni'in yüzey üzerinde homojen bir şekilde dağılmasını sağlamıştır.
- SAM filmlerin yüzeyinin Ni ile modifiye edilmesi, elektroliz sisteminde hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunu, yakıt pili koşullarında da metanol oksidasyonu reaksiyonunu katalizlemektedir.
- Cu üzerinde oluşturulan filmlerin suyun elektrolizi için katalitik etkiyi arttırdığı ve ayrışma gerilimini azalttığı görülmüştür.
- SAM film kaplı ve Ni modifiye elektrotların elektroliz sırasında kararlılıklarını koruduğu görülmüştür. Aynı şekilde metanol elektrooksidasyonu için katalitik olarak etkin oldukları ve zamanla kararlılıklarını koruduğu belirlenmiştir.

Tüm veriler incelendiğinde bakır yüzeyinde oluşturulan CY-SAM ve BP-SAM filmlerinin hidrojen üretimi için iyi olabileceği belirlenmiştir. CY-SAM ve BP-SAM filmler ile kaplama yapılan metal elektrot yüzeyleri, elektrot üretimi ve modifikasyon işlemi için umut verici yöntem ve pratik uygulamaya sahiptir. Ni modifikasyonu yapılan bu filmler elektroliz ve yakıt pili uygulamaları için oldukça avantaj sağlamaktadır.

6. KAYNAKLAR

Acar, C. ve Dinçer, İ. (2019). Review and evaluation of hydrogen production options for better environment. *Journal of Cleaner Production*, 218(1), 835-849.

Akbulut, B. (2007). Yakıt Pili Hibrit Santralleri. (Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Akça, Y. Ceviz Yetiştiriciliği, Ankara: Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Yayın Daire Başkanlığı Matbaası; (2005).

Akyalçın, L. (2015) Polimer elektrolit membran yakıt hücresi platin buharı püskürtme yöntemiyle üretimi ve en iyileştirilmesi (Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı).

Amin, M. A. and Ibrahim M., M. (2011). Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H₂SO₄ solutions by a newly synthesized glycine derivative. *Corrosion Science* 53: 873-885.

Appa Rao, B. V. Iqbal, Y. Md., Chaitanya Kumar, K. and Narsihma Reddy, M., (2014). Corrosion protection of copper by self assembled nano film of 4-amino-3-(okta decylthio)-6-methyl-1, 2, 4-triazinone. *Indian Journal of Chemical Technology*, 21, 188-198.

Aydemir, S. (1998). Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen Üretim Yöntemlerinin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Ayvaz, Z. Hidrojen Enerjisine Giriş, 1. Basım, İzmir, s. 35-40, Kaynak Yayınları; 1998.

Başer, K. H. C., Honda, G., Miki, W. (1986). Herb Drugs and Herbalists in Turkey. Institute for the study of languages and cultures of Asia and Africa. Tokyo

Baştürk, F., Yüksel, H. and Solmaz, R. (2019). Fabrication of three-dimensional copper nanodomains as anode materials for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14235-14242.

Başyazıcı, İ. (2009, Mayıs). Yakıt Pili Teknolojisinin Ticari Binalarda Kullanılabilirliğinin Sürdürülebilirlik Perspektifiyle Değerlendirilmesi. IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, İzmir, Türkiye, s. 173-191.

Baytop, T. Türkiye’de Bitkiler ile Tedavi (Geçmişte ve Bugün). 2. Baskı, İstanbul: Nobel Tıp Kitapevleri, 1, s. 175-176; 1999.

Belmas, M., Tabata, I., Hisada, K, Hori, T. (2011). Supercritical fluid-assisted electroless metal plating onto aramid films: the influence of thermal treatment. *Appl Polym Symp*, 119: 2283-2291.

Berg, I., Amit, E., Hale, L., Toste, F., Gross, E. (2022). *N*-Heterocyclic carbene based nanolayer for copper film oxidation mitigation. *Angew Chem*, 25(61):e202201093.

Bockris, J.O'M., Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1432; 1977.

Bogdanov, S. (2018). Pollen: production, nutrition and health: a review. *Bee Product Science Website*.

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

Bıyıkoğlu, A. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi, Çalışma Prensipleri ve Bugünkü Durumu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 16(3): S. 523 ;2003.

Capcarova, M., Kolesarova, A., Kalafova, A., Galik, B., Simko, M., Juracek, M., and Toman, R. (2013). The role of dietary bee pollen in antioxidant potential in rats. *Eurasian Journal of Veterinary Sciences*, 29(3), 133-137.

Chamani, S. Khatamian, M., Peighamardoust, N. S. and Aydemir, U. (2021). Microwave-assisted auto-combustion synthesis of binary/ternary coxni1-xferrite for electrochemical hydrogen and oxygen evolution. *ACS Omega*, 6:33024-32.

Chang, B. and Park, S. (2010). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. *Annu Rev Anal Chem*. 3 :207-29.

Chen, F., Wu, N., Zhai, M., Zhang, X., Guo, R., Hu, T., and Ma, M. (2021). Robust copper nanocrystal/nitrogen-doped carbon monoliths as carbon monoxide-resistant electrodes for methanol oxidation reaction. *Journal of Energy Chemistry*, 58, 247-255.

Chen, S., Xiang, B., Chen, S., Zou, X., Zhou, Y. and Hou, J. (2018). Synthesis and surface characterization of self-assembled monolayers of thiazoles incorporating hydrocarbon and fluorocarbon chains on copper substrates. *Applied Surface Science*, 456, 25-36.

Clark, A. M., Jurgens, T. M., and Hufford, C. D. (1990). Antimicrobial activity of juglone. *Phytotherapy Research*, 4(1), 11-14.

Çakar, S. (2011). Katı Oksit Yakıt Pillerinde Kullanılabilir Özellikli Nb₂O₅ Katkılanmış δ-Bi₂O₃ Tabanlı Katı Elektrolitlerin önce Filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonları. (Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Çankaya, N. ve Korkmaz, A. Samsun Tarım İl Müdürlüğü Çiftçi Eğitimi ve Yayım Şubesi Yayını. 1-11; 2008.

Çimen, T. (2006). Sıvı Hidrojen Tanklarının Isıl Analizi ve Optimal Tasarımı. (Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Ana Bilim Dalı).

Dawson, C. P. (2011). Materials for Direct Methanol Fuel Cells: Inhibition of Methanol Crossover using Novel Membrane Electrode Assemblies (Doctoral dissertation, University of Manchester).

Derya, D. Ö. (2016). MoP Katalizörlerin Elektroliz sisteminde ve doğrudan Metanolü Yakıt Pillerinde elektrot malzemesi olarak kullanımının incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü).

Demir, D. D., Salcı, A. and Solmaz R. (2018). Fabrication of Mo-modified carbon felt as candidate substrate for electrolysis: Optimization of pH, current and metal amount. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23);10540-8.

Demir, D. D., Salcı, A. and Solmaz, R. (2018). Preparation, characterization and hydrogen production performance of MoPd deposited carbon felt/Mo electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10530-10539.

Dicks, A. L. and Rand, D. A. (2018). Fuel cell systems explained. John Wiley & Sons.

Diñçer, İ. (2020). Covid-19 coronavirus: Closing carbon age, but opening hydrogen age, *International Journal of Energy Research*, 44 (8), 6093-6097.

Divband, K., Komeili, G. R. and Saeidi-neek, F. (2010). Effects of Walnut leaves aqueous extract on blood sugar and serum lipids in diabetic rats. *Journal of Birjand University of Medical Sciences*. 17(1): 11-18.

Döner, A., Solmaz, R. and Kardaş, G. (2015). Fabrication and characterization of alkaline leached CuZn/Cu electrode as anode material for direct methanol fuel cell. *Energy*, 90, 1144-1151.

Döner, A., Solmaz, R. and Kardaş, G. (2011). Enhancement of hydrogen evolution at cobaltzinc deposited graphite electrode in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*,36:7391-97.

EG&G Technical Services, Inc. (2004). Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory - No. DE-AM26-99FT40575, Morgantown, West Virginia.

Elmi, F., Gharakhani, A., Ghasemi, S. and Alinezhad, H. (2018). Self-assemble l-glycine and l-cysteine/polydopamine nanohybrid films coated on 304 stainless steel for corrosion study in sterile seawater. *Progress in Organic Coatings*, 119, 127-137.

Erdoğan, S. (2003). Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye'nin Enerji Potansiyeli. *Electrotech*, 32: 55-59.

Erdoğan, Y. ve Dodoloğlu, A. (2005). Balarısı (*Apis mellifera* L.) kolonilerin yaşamında polenin önemi. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 5(2), 79-84.

Farsak, M. and Kardaş, G. (2019). Effect of current change on iron-copper-nickel coating on nickel foam for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14151-14156.

Fuchs–Godec, R., Pavlović, M. G. and Tomić, M. V. (2013). The Inhibitive Effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl Solutions. *International Journal Electrochem. Sci.* 8:1511– 1519.

Ghelichkhan, Z., Sharifi-Asl, S., Farhadi, K., Banisaied, S., Ahmadi, S. and Macdonald, D. D. (2015). L-cysteine/polydopamine nanoparticle-coatings for copper corrosion protection. *Corrosion Science*, 91, 129-139.

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

Gürten, A. A. (2014). Bakırın Korozyonuna Kendi Kendine Biriken 4-(2-Aminofeniltiyo)-5-(5-Merkapto Pentiltiyo) Ftalonitril Filminin İnhibisyon Etkisinin Belirlenmesi Tubitak KBAG 212T252.

Güvendiren, M. ve Öztürk, T. (2003). Enerji kaynağı olarak hidrojen ve hidrojen depolama. *Mühendis ve Makina Dergisi*, 523.

Herraiz-Cardona, I., Ortega, E., Vázquez-Gómez, L. and Pérez-Herranz, V. (2011). Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:11578-87.

Huang, J. M., Ouyang, L. Z., Wen, Y. J., Wang, H., Liu, J., W., Chen, Z. L., and Zhu, M. (2014). Improved hydrolysis properties of Mg₃RE hydrides alloyed with Ni. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:6813-18.

Işık, M. (2015). Doğrudan metanollü yakıt pillerinde kullanılmak üzere bakır içerikli anot malzemelerinin geliştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Jafarian, M., Azizi, O., Gobal, F. and Mahjani, M. G. (2007). Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:1686-93.

Kavas, S. (2008). Doğalgaz Yakıtlı Katı Oksitli Yakıt Pili Sistemi İçin Sabit Sıcaklık Buharlı Yakıt Dönüştürücü Tasarımı. (Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Makine Mühendisliği Anabilim Dalı).

Kaya, F., Solmaz, R. and Geçibesler, İ. H. (2023a). Investigation of adsorption, corrosion inhibition, synergistic inhibition effect and stability studies of Rheum ribes leaf extract on mild steel in 1 M HCl solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 143, 104712.

Kaya, F., Solmaz, R., and Gecibesler, I. H. (2023b). Adsorption and corrosion inhibition capability of Rheum ribes root extract (Işgın) for mild steel protection in acidic medium: A comprehensive electrochemical, surface characterization, synergistic inhibition effect, and stability study. *Journal of Molecular Liquids*, 372, 121219.

Kaymak, E., (2010). Ito yüzeyine biriktirilen koloidal yapıların elektrokimyasal karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Khaled, K. F., (2010). Corrosion control of copper in nitric acid solutions using some amino acids: A combined experimental and theoretical study. *Corrosion Science* 52:3225-3234.

Koca, M. B., Çelik, G. G., Kardaş, G. and Yazıcı, B. (2019). NiGa modified carbon-felt cathode for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14157-14163.

Kordesch, K. and Simader, G. (1998). Fuel cells and their applications. *Angewandte Chemie*, 37(9),1300.

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

Kwok, Y. H., Wang, Y., Wu, M., Li, F., Zhang, Y., Zhang, H. And Leung D. Y. C. (2019). A dual fuel microfluidic fuel cell utilizing solar energy and methanol. *Journal of Power Sources* 409: 58-65.

Lee, G. J., Chen, H. C. and Wu, J. J. (2019). (In, Cu) Co-doped ZnS nanoparticles for photoelectrochemical hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(1), 110-117.

Li, G., Chen, Z., Li, Y., Zhang, D , Yang, .W, Liu, Y., ... and Cao, L. (2020). Engineering substrate interaction to improve hydrogen evolution catalysis of monolayer MoS₂ films beyond Pt. *A CS Nano* 14:1707-1714.

Li, H. (2004). Relationship between molecular structure and surface properties of self-assembled monolayers (Doctoral dissertation, Virginia Tech).

Lin, J., Wang, P., Wang, H., Li, C., Si, X., Qi, J. and Feng, J. (2019). heterogeneous MoS₂/NiS₂ nanosheets electrocatalysts for efficient overall water splitting. *Advanced Science*, 14(6), 1900246.

Mahapatro, A., (2015). Bio-functional nano-coatings on metallic biomaterials. *Materials Science and Engineering C*, 55, 227-251.

Mahamud, R., Khan, M. M. K., Rasul, M. G. and Leinster, M. G. (2013). Exergy analysis and efficiency improvement of a coal fired thermal power plant in queensland. *Thermal Power Plants-Advanced Applications*, 3-28.

Manickam, K., Mistry, P., Walker, G., Grant, D., Buckley, C., Humphries, T. D., Paskevicius, M., Albert, R., Peinecke, K. and Felderhoff, M. (2019). Future perspectives of thermal energy storage with metal hydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(15), 7738-7745.

- Masek, A., Latos-Brozio, M., Chrzescijanska, E. and Podsedek, A. (2019). Polyphenolic profile and antioxidant activity of *Juglans regia* L. leaves and husk extracts. *Forests*, 10(11): 988.
- Mert, M. E. (2012). *Nikel-Bizmut kaplı Bakır elektrotta hidrojen gazı çıkışının araştırılması (Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı)*.
- McCay, M. H. and Shafiee S. (2020). Hydrogen: An Energy Carrier. *Future Energy*: 475-493.
- Mohammadi, J., Delaviz, H., Malekzadeh, J. M. and Roozbehi, A. (2012). The effect of hydro alcoholic extract of *Juglans regia* leaves in streptozotocin-nicotinamide induced diabetic rats. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, 25(2), 407-411.
- Murugesamoorthi, K., A., Srinivasan, S. and Appleby, A. J. (1993). Research, development, and demonstration of solid oxide fuel cell systems. In *Fuel Cell Systems* Springer, Boston, MA. (pp. 465-491).
- Müller, H., Metzler, M., Barth, N., Conings, B., Boyen, H. G., Jacob, T. and Kibler, L. A. (2018). Electrocatalytic behavior of Pd and Pt nanoislands deposited onto 4, 4'-dithiodipyridine SAMs on Au (111). *Electrocatalysis*, 9, 505-513.
- Navvaro-Flores, E., Chong, Z. and Omanovic S. (2005). Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226:179-97.
- Niu, S., Yang, J., Qi, H., Su, Y., Wang, Z., Qiu, J., ... and Zhang, T. (2021). Single-atom Pt promoted Mo₂C for electrochemical hydrogen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry*, 57, 371-377.
- Ohta, T. *Solar hydrogen energy systems*. Pergamon press, s. 35-58; 1979.
- O'Hayre, R. P. (2016) *Fuel Cell Fundamentals*. Vol. Third Edition. Hoboken, New Jersey: Wiley.
- Oğlu, Ç. F. A. ve Kızı, A. Ç. S. F. (2022). Hidrojen Gazının Üretim Yöntemleri ve Enerji Kaynağı Olarak Avantaj ve Dezavantajları. *Endless light in science*, 138-142.
- Okur, O. (2012). *Doğrudan Sodyum Borhidrüllü Yakıt Pili Anot Ve Katot Elektrokatalizörünün Sentezi ve Karakterizasyonu. (Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı)*.
- Ouyang, L. Z., Zhong, H, Li, Z. M., Cao Z., J., Wang, H., Liu, J. W., Zhu X. K. and Zhu, M. (2014). Low-cost method for sodium borohydride regeneration and the energy efficiency of its hydrolysis and regeneration process. *Journal of Power Sources*, 269:768-72.

Özkan, M. (2018). 2-metoksi feniltiyosemikarbazitin kendi kendine biriken filminin oluşturulması ve bakırın korozyonuna inhibisyon etkilerinin araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).

Panigraha, P., Naqvic, S. R., Hankel, M., Ahuja, R. and Hussain, T. (2018). Enriching the hydrogen storage capacity of carbon nanotube doped with polyolithiated molecules. *Applied Surface Science*, 444, 467-473.

Phillipson, J. D., Ed. Wichtl M. *Herbal Drugs and Phytopharmaceuticals*, 281-282;1994.

Pierozynski, B, Mikolajczyk, T. and Kowalski, I. M. (2014). Hydrogen evolution at catalytically-modified nickel foam in alkaline solution. *Journal of Power Sources*, 271:231-8.

Pierozynski, B. and Mikolajczyk, T. (2015). Kinetics of the hydrogen evolution reaction on Ni-(Ebonex-supported Ru) composite coatings in alkaline solution. *Electrocatalysis*, 6:51-9.

Piescheck, M., Abdelrahman, A., Hermann, J. M., Müller, H., Jacob, T. and Kibler, L. A. (2021). Hydrogen Peroxide Oxidation Reaction on a 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayer on Au (111) Metallized by Platinum Nanoislands. *Electrocatalysis*, 12, 264-271.

Poudyal, R. S., Tiwari, I., Koirala, A. R., Masukawa, H., Inoue, K., Tomo, T., ... and Veziroğlu, T. N. (2015). Hydrogen production using photobiological methods. *Compendium of Hydrogen Energy*, 289-317.

Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas 384.

Prashar, D. (2012). Self Assembled Monolayers -A Review. *International Journal of ChemTech Research*, 4, 1:258-265.

Pulido, R., Bravo, L., and Saura-Calixto, F. (2000). Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of agricultural and food chemistry*, 48(8):3396-3402.

Rao, B. A., Iqbal, M. Y. and Sreedhar, B. (2010). Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio) benzimidazole in corrosion protection of copper. *Electrochimica Acta*, 55(3), 620-631.

Rashad, A. A., Rashad, E. A., Ali, A. A., Akram, E., Al-Rubaye, M. M., Yousif, E. And Hairunisa, N. (2017). Hydrogen in fuel cells: An overview of promotions and demotions. *Interdisciplinary Journal of Chemistry*, 2 (2)1-6.

Rezaei, B., Mokhtarianpour, M., Ensafi, A. A. (2015). Fabricated of bimetallic Pd/Pt nanostructure deposited on copper nanofoam substrate by galvanic replacement as an effective electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40:6754-62.

- Rocha, B. A., Rodrigues, M. R., Pires Bueno, P.C., Cotsa-Machado, A.R.M. et al., (2012). Preparation and thermal characterization of inclusion complex of Brazilian green propolis and hydroxypropyl- β -cyclodextrin: Increased water solubility of the chemical constituents and antioxidant activity. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108, 87–94.
- Roulston, T. A. H. and Cane, J. H. (2000). Pollen nutritional content and digestibility for animals. *Plant systematics and Evolution*, 222, 187-209.
- Salcı, A. and Solmaz, R. (2018). Fabrication of rhodanine self-assembled monolayer thin films on copper: Solvent optimization and corrosion inhibition studies. *Progress in Organic coatings* 125:516-524.
- Salcı, A., Şahin, E. A. and Solmaz, R. (2019). Methanol electrooxidation at nickel-modified rhodanine self assembled monolayer films: A new class of multilayer electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14228-14234.
- Schreiber, F. (2000). Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, 65, 151-256.
- She, Z., Yao, Z., Ménard, H., Tobish, S., Lahaye, D., Champness, N. R. and Buck, M. (2019). Coordination controlled electrodeposition and patterning of layers of palladium/copper nanoparticles on top of a self-assembled monolayer. *Nanoscale*, 11(29), 13773-13782.
- Shervedani, R. K. and Madram, A. R. (2007). Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited $\text{Ni}_{62}\text{Fe}_{35}\text{C}_3$ cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim Acta*, 53:426-33.
- Shi, L., Qi, S., Qu, J., Che, T., Yi, C. and Yang, B. (2019). Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(11), 5345-5354.
- Singh, M., Kaur, N. and Comini, E. (2020). The role of self-assembled monolayers in electronic devices. *Journal of Materials Chemistry C*, (12), 3938-3955.
- Solmaz, R. and Yüksel, H. (2019). Fabrication, characterization and application of three-dimensional copper nanodomains as efficient cathodes for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14108-14116.
- Solmaz, R. (2017). Gold-supported activated NiZn coatings: hydrogen evolution and corrosion studies. *International Journal of Energy Research*, 41(10), 1452-1459.
- Solmaz, R. and Kardaş, G. (2011). Fabrication and characterization of NiCoZn–M (M: Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(19), 12079-12087.
- Solmaz, R., Döner, A., Doğrubaş, M., Erdoğan İ. Y. and Kardaş, G. (2016). Enhancement of electrochemical activity of Raney-type NiZn coatings by modifying with PtRu binary

deposits: Application for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3);1432-1440.

Solmaz, R. and Yüksel, H. (2019). Fabrication, characterization and application of three-dimensional copper nanodomains as efficient cathodes for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44:14108-14116.

Solmaz R, (2017). Gold-supported activated NiZn coatings Hydrogen evolution and corrosion studies. *International Journal of Energy Research*, 41:1452-1459

Solmaz, R., Salcı, A., Yüksel, H., Doğrubaş, M. and Kardaş, G. (2017). Preparation and characterization of Pd-modified Raney-type NiZn coatings and their application for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4);2464-2475.

Solmaz, R. (2018). Bingöl Propolis ve Polenlerinin Yeni ve Alternatif Kullanımları: Saflaştırılmış Ürünler, Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Nano Filmler ve Uygulamaları. Bingöl Üniversitesi Cumhurbaşkanı Strateji ve Bütçe Başkanlığı tarafından finanse edilen, Yükseköğretim Kurulu tarafından koordine edilen Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BÜBAP) tarafından uygulanan Üniversitelerin Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşması Programı. Proje No: PİKOM-Arı.2018.006.

Song, M. K., Li, H., Li, J., Zhao, D., Wang, J. and Liu, M. (2014). Tetrazole-based, Anhydrous Proton Exchange Membranes for Fuel Cells. *Advanced materials*, 26(8): 1277-1282.

Steinfeld, A. and Palumbo, R. (2001). Solar thermochemical process technology. *Encyclopedia of physical science and technology*, 15(1), 237-56.

Şenaktaş, B. (2005). Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Uygulamaları (Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı).

Şahin, E. A. and Solmaz, R. (2020). Methanol electrooxidation activity of binary CoAg electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35013-35022.

Şahin, S. ve Keskin, S. (2004) Güneş Enerjisi İle Hidrojen Üretimi, <http://www.geocities.com> (15.06.2023).

Şahinler, N. (2000). Arı ürünleri ve insan sağlığı açısından önemi. *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 5(1-2), 139-148.

Şenol, R., Üçgül, İ. ve Acar, M. (2006). Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Taşıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi. *Mühendis ve Makina*, 47 (563): s. 37.

Tabata, M., Sezik, E., Honda, G., Yeşilada, E., Fukui, H., Goto, K. and Ikeshiro, Y. (1994). Traditional medicine in Turkey III. Folk medicine in East Anatolia, Van and Bitlis provinces. *International Journal of Pharmacognosy*, 32(1):3-12.

Tamzok, N. (2005). Kömür rezervlerine sahip ülkelerde elektrik üretiminde kullanılan kaynakların seçimi ve Türkiye'nin konumu. TMMOB V. Enerji Sempozyumu, TMMOB, Ankara, Türkiye, s. 1-3.

Tan, B, Xiang, B., Zhang, S., Qiang, Y., Xu, L., Chen, S. and He, J. (2021). Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium. *Journal of Colloid and Interface Science* 582:918-931.

Tang, M. T., Liu, X., Ji, Y., Nørskov, J. K. and Chan, K. (2020). Modeling hydrogen evolution reaction kinetics through explicit water-metal interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124;28083-28092.

Tarkowski, R. (2019). Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105, 86-94.

Taşçı, B. S. Yüksel, H. and Solmaz, R. (2018). Three-dimensional nickel nanodomains: Efficient electrocatalysts for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43:10580-85.

Tezcan Ün, Ü. (2003). Hidrojen Enerjisi: Depolanması, Güvenliği, Çevresel Etkisi ve - Dünyadaki Durumu, *Mühendis ve Makina*, 44 (525), 17-22.

Timurkutluk, B. (2007). Performance analysis of an intermediate temperature solid oxide fuel cell. (Yüksek lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

Townsend, C. C. and Guest E. (1980). Flora of Iraq. Baghdad Ministry of Agriculture and Agrarian Reform Republic of Iraq, 56- 59.

Tutar, F. ve Mehmet, E. (2011). Geleceğin enerjisi: Hidrojen ekonomisi ve Türkiye. *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi*, (6).

Ulman, A. (1996). Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical reviews*, 96(4), 1533-1554.

Wang, L., Chen, Z., Li, L., Yin, P., Liu, Z. and Zhang, H. (2020). Ultrathin Ni(0)-embedded Ni(OH)₂ heterostructured nanosheets with enhanced electrochemical overall water splitting. *Advanced Materials*, 8(32):1906915.

Wang, Y. N., Shi, G. L., Zhao, L. L., Liu, S. Q., Yu, T. Q., Clarke, S. R. and Sun, J. H. (2007). Acaricidal activity of *Juglans regia* leaf extracts on *Tetranychus viennensis* and *Tetranychus cinnabarinus* (Acari: Tetranychidae). *Journal of Economic Entomology*, 100(4), 1298-1303.

Wang, Y., Sun, Y., Liao, H., Sun, S., Li, S., Ager III J. W. and Xu, Z. J., (2016). Activation effect of electrochemical cycling on gold nanoparticles towards the hydrogen evolution reaction in sulfuric acid. *Electrochim Acta*, 209:2016;440-447.

Wan, D., Yuan, S., Neoh, K. and Kang, E. (2010). Surface functionalization of copper via oxidative graft polymerization of 2,2'-bithiophene and immobilization of silver nanoparticles for combating biocorrosion. *ACS Appl Mater Interfaces*, 6:1653-1662.

Watson, S., Nie, M., Wang, L. and Stokes, K. (2015). Challenges and developments of self- assembled monolayers and polymer brushes as a green lubrication solution for tribological applications. *Royal Society of Chemistry Advances*, 5:89698-89730.

Whelan, C. M., Kinsella, M., Carbonell, L., Ho H. M. and Maex, K. (2003) Corrosion inhibition by self-assembled monolayers for enhanced wire bonding on Cu surfaces. *Microelectronic Engineering*, 70:551-557.

Wu, Z., Liao, T., Wang. S., Mudiyansele, J. A, Micallef, A., Li, W. and Sun, Z. (2022). Conversion of catalytically inert 2d bismuth oxide nanosheets for effective electrochemical hydrogen evolution reaction catalysis via oxygen vacancy concentration modulation. *Nano-Micro Letters*, 14:90.

Veziroğlu, T. N. (t.y). Report: National energy independence road map for Turkey. Adres: <http://www.tassausa.org/Newsroom/item/2125/Report>.

Veziroğlu, T. N. ve Barbir, F. (1998). *Hydrogen Energy Technologies*, UNIDO, A 1400 Vienne, Austria.

Veziroğlu, T. N. (2002). Quarter century of hydrogen movement 1974-2000. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(12), 1143-1150.

Villalobos, K., Rojas, H., Gonzalez-Paz, R., Granados, D.B., Gonzalez-Masis, J., Baudrit, J.V. and Corrales-Urena, Y.R. (2017). Production of Starch Films Using Propolis Nanoparticles as Novel Bioplasticizer, *J. Renew. Mater.*, 5, 189-198.

Yaltırık, F. and Juglans L. (1982). In *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Ed. Davis P H, Edmondson J R, Tan K Vol. 7, University Press, Edinburgh, p. 652-655.

Yang, J., Shen, Y., Sun, Y., Xian, J., Long, Y. and Li, G. (2023). Ir Nanoparticles anchored on metal-organic frameworks for efficient overall water splitting under pH-universal conditions. *Angew Chem*, 62(17):e202302220.

Yıldırım, Y. Yakıt Pilleri Ders Notları, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Zonguldak; 2011.

Yi, Y., Lee, J. K., Lee, H. J., Uhm, S., Nam, S. C. and Lee, J. (2009). A single-step approach to create nano-pottery structures for efficient water electrocatalysis. *Electrochem Comm*, 11:2121-2124.

Zamborini, F. P. and Crooks, R. M. (1998). Corrosion passivation of gold by n-alkanethiol self-assembled monolayers: effect of chain length and end group. *Langmuir*, 14(12), 3279-3286.

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

Zhang, J., Liu, Z., Han, G. C., Chen, S. L. and Chen, Z. (2016). Inhibition of copper corrosion by the formation of Schiff base self-assembled monolayers. *Applied Surface Science*, 389, 601-608.

Zhang, J., Yu, Z. H. A. O., Wu, A. L., Jia, L. I. and Wang, Y. X. (2021). Ni (OH)₂/Ni/g-C₃N₄ composite: An efficient electrocatalyst for hydrogen evolution. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 49(2), 198-204.

Zhang, Q., Guo, W., He, L., He, L., Chen, Y., Shen, X. and Wu, D. (2020). A new SERS substrate of self-assembled monolayer film of gold nanoparticles on silicon wafer for the rapid detection of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Materials Chemistry and Physics*, 250, 122994.

Zhao, L., Li, F., Li, Z., Zhang, L., He, G., Zhao, Q., Yuan, J., Di, J. and Zhou, C. (2019). Thermodynamic analysis of the emptying process of compressed hydrogen tanks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(7), 3993-4005.

Zhao, L., Zhang, Y., Zhao, Z., Zhang, Q. H., Huang L. B., Gu, L, ... and Wan, L. (2019). Steering elementary steps towards efficient alkaline hydrogen evolution via size-dependent Ni/NiO nanoscale heterosurfaces. *National Science Review*, 7;27-36.

Zhou Q, Xu C, Hou J, Ma W, Jian T, Yan S, Liu H. (2023). Duplex Interpenetrating-Phase FeNiZn and FeNi₃ Heterostructure with low-gibbs free energy interface coupling for highly efficient overall water splitting. *Nano-Micro Letters*, 15:95.