



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

DUYGU AKYÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Atıf KOCA

EŞ-DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2015



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

DUYGU AKYÜZ

(520713004)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Atıf KOCA

EŞ-DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2015

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi

Duygu AKYÜZ'ün “Elektrokatalitik Hidrojen Üretimi” başlıklı tez çalışması,

30 Aralık 2015 tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Atıf KOCA (Danışman)

Marmara Üniversitesi

Prof. Dr.Ali Rıza ÖZKAYA (Eş-Danışman)

Marmara Üniversitesi

Prof.Dr. M.Kasım ŞENER (Üye)

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Metin ÖZER (Üye)

Marmara Üniversitesi

Doç.Dr. Seyfullah MADAKBAŞ (Üye)

Marmara Üniversitesi

ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 18/01/2016 tarih ve 2016/02-02 sayılı kararı ile Duygu AKYÜZ'ün Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Uğur YAHŞI

TEŞEKKÜR

Fizikokimya’ da yüksek lisans yapmamda büyük katkısı olan ve elektrokimyayı en temelden tane tane, sabırla beynimize işleyen çok değerli ve kıymetli hocam (eş-danışmanım) Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA’ ya sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Teoriyi pratiğe dönüştürmemde, farklı bakış açısı ve çözümleriyle yol gösterici, idealist, her konuda ilgisini ve desteğini esirgemeyip yardımcı olan çok değerli ve kıymetli danışmanım Prof. Dr. Atıf KOCA’ ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

“Fotokatalitik Elektrokatalitik İkili Hidrojen Üretim Sistemi” konulu proje ekibimize Prof. Dr. Fatma Karaca Albayrak, Prof. Dr. M.Kasım Şener, Prof. Dr. Cevat Sarıoğlu, Mehmet Aydemir, Burag Agopcan’ a destek ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doç. Dr. Zekeriya Bıyıklıoğlu, Doç. Dr. Hatice Dinçer ve Arş. Gör. Dr. Bahadır Keskin’e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Arş. Gör. Dr. Rabia Zeynep Uslu KOBAK’a, Arş. Gör. Efe Baturhan Orman’a ve Hatice Eyüp EROL’ a manevi desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım için gerekli ortamı sağlayan Marmara Üniversitesine, çalışmalarım boyunca maddi destek sağlayan TÜBİTAK (Proje No:113M991)“Fotokatalitik Elektrokatalitik İkili Hidrojen Üretim Sistemi” ve Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Brimine, BABKO (Proje No: FEN-C-YLP-080415-0118) “Elektrokatalitik Hidrojen Üretimi” ne destek ve katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Ve en kıymetlilerim aileme özellikle de hakkını ödeyemeyeceğim canım anneme maddi ve manevi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Aralık, 2015

Duygu AKYÜZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
SEMBOLLER.....	x
KISALTMALAR.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ.....	xix
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojenin Önemi, Üretimi ve Uygulamaları	3
1.1.1. Enerji ve Enerji Kaynakları.....	3
1.1.1.1. Birincil enerji kaynakları	3
1.1.1.2. İkincil enerji kaynakları	4
1.1.2. Hidrojen enerjisi	5
1.1.2.1. Fosil yakıtlarından hidrojen üretimi	6
1.1.2.2. Doğalgaz reformasyonundan hidrojen üretimi	6
1.1.2.3. Fotokatalitik hidrojen üretimi	7
1.1.2.4. Güneş termoliz ve termokimyasal yöntem ile hidrojen üretimi	8
1.1.2.5. Suyun elektrolizi yoluyla hidrojen üretimi	9
1.2.Ftalosiyanınlar	14
1.2.1. Ftalosiyanınların önemli özellikleri.....	14
1.2.1.1. Ftalosiyanınların yaygın olarak kullanım alanları	15
1.2.1.2. Ftalosiyanınların spektral özellikleri	16
1.3.Voltametrik Yöntemler	18

1.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	18
1.3.2. Kare Dalga Voltametrisi (SWV).....	25
1.3.3. Kronoamperometri (CA)	26
1.3.4. Kronokulometri (CC)	27
1.3.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	29
1.4. Elektroliz ve Polarizasyon.....	32
1.5. Aşırı Gerilim	33
1.5.1. Hidrojen aşırı gerilim teorileri.....	34
1.5.2. Elektrokatalizör	35
2. MATERYAL VE YÖNTEM	37
2.1. Materyal.....	37
2.2. Cihazlar.....	39
2.3. Elektrotların Hazırlanması	39
2.3.1. Klik kimya (CC) ve klik elektrokimya (CEC) teknikleri ile GCE/PANI-N ₃ /TA-CoPc ve GCE/PANI-N ₃ /TA-ZnPc elektrotların hazırlanışı.....	39
2.3.1.1. GCE/PANI-N ₃ / TA-MPc elektrotların CC ile hazırlanması	40
2.3.1.2. GCE/PANI-N ₃ / TA-MPc elektrotların CEC ile hazırlanması.....	40
2.3.2. Elektropolimerizasyon tekniği ile GCE/Poli-MPc elektrotların hazırlanışı.....	41
2.3.3. Klik kimya(CC) ve klik elektrokimya (CEC) teknikleri kullanılarak GCE/GO-N ₃ /TA-CoPc ve GCE/RGO-N ₃ /TA-CoPc elektrotların hazırlanışı	42
2.3.3.1. GCE/GO-N ₃ elektrodun hazırlanması.....	42
2.3.3.2. GCE/RGO-N ₃ elektrodun hazırlanması.....	42
2.3.3.3. GCE/GO-N ₃ /TA-CoPc ve GCE/RGO-N ₃ /TA-CoPc elektrotların CEC ile hazırlanması	42

2.3.3.4. GCE/GO-N ₃ /TA-CoPc ve GCE/RGO-N ₃ /TA-CoPc elektrotların CC ile hazırlanması	43
2.4. Voltametrik, Spektroeletrokimyasal ve Elektrokatalitik Ölçümler	43
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
3.1. TA-CoPc ve TA-ZnPc Kompleksleri.....	45
3.1.1. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin elektrokimyasal davranışları ..	45
3.1.2. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları	48
3.1.3. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin TFA ile titrasyonları	51
3.1.4. 4-azidoanilin hidroklorür (ANI-N ₃) in GCE üzerine elektropolimerizasyonu.....	54
3.1.5. TA-MPc (CC) ve TA-MPc (CEC) ile modifiye elektrotların sulu ortamda SWV analizleri	57
3.1.6. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin empedans analiz sonuçları	58
3.1.7. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerin LSV, CA, CC ve Tafel analiz sonuçları.....	60
3.2. Poli-MPc Kompleksleri	67
3.2.1. Poli-MPc komplekslerinin elektropolimerizasyon sonuçları	67
3.2.2. Poli-MPc komplekslerinin TFA ölçüm sonuçları	68
3.2.3. Poli-MPc komplekslerinin LSV, CA, CC ve Tafel analiz sonuçları	72
3.3. GCE/GO-N ₃ , GCE/RGO-N ₃ , GCE/GO-N ₃ /TA-CoPc ve GCE/RGO-N ₃ /TA-CoPc Kompleksleri	77
3.3.1. GCE/GO-N ₃ elektrot tekrarlı CV tekniği ile indirgenerek GCE/RGO-N ₃ elektrodun oluşumu	77
3.3.2. Modifiye elektrotların SWV ve EIS analiz sonuçları.....	78
3.3.3. GCE/GO-N ₃ /TA-CoPc elektrodun TFA ile titrasyonu.....	80

3.3.4. Modifiye elektrotların LSV, CA, CC ve Tafel analiz sonuçları.....	82
4. SONUÇLAR.....	89
KAYNAKLAR.....	91



ELEKTROKATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

ÖZET

Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz. Bileşikleri halinde (metan, metanol ve daha kompleks hidrokarbonlar), bitkilerin yapısında ve en önemlisi de suda bol miktarda bulunur. H_2 çeşitli enerji kaynaklarından (kömür, doğal gaz, su vb.) üretilebilen sentetik bir yakıttır. Enerji taşıyabilen ve depolayabilen bir kaynak olarak hidrojen, enerji ile ilgili çevresel problemlerin çözümünde çok önemli bir madde konumundadır. Yine de, bazı hidrojen üretim yöntemlerinin (örneğin metanın buhar reformasyonu) sera gazı oluşumuna neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle çevreyle dost alternatif hidrojen üretim metotlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Suyun elektrolizi en sık kullanılan hidrojen üretim yöntemlerinden biri olmasına rağmen bu yöntemin katotta aşırı gerilim, düşük verimlilik, yüksek maliyet gibi çeşitli dezavantajları mevcuttur. Bu çalışmanın amacı, suyun elektroliziyle hidrojen üretiminde karşılaşılan bu problemleri çözmek ve minimum enerji ile hidrojen üretmektir. Bu amaçla, katot elektrot, değişik ftalosiyanın komplekslerini çeşitli yöntemlerle üzerine kaplamak suretiyle modifiye edilmiş ve bu şekilde hazırlanan elektrokatalizörler ile suyun elektrolizinin düşük aşırı gerilim ile gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasında GCE/RGO- N_3 /TA-CoPc, GCE/GO- N_3 /TA-CoPc, GCE/Poli-MPc, ve GCE/PANI- N_3 /TA-CoPc ve GCE/PANI- N_3 /TA-ZnPc şeklindeki modifiye elektrotların hidrojen üretim reaksiyonu (HER)'deki elektrokatalitik performansları test edilmiş, karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Modifiye elektrotlar klik kimya, klik elektrokimya, elektropolimerizasyon teknikleri kullanılarak oluşturulmuştur. Çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmektedir:

Terminal alkinil kobalt ve çinko ftalosiyanınların (TA-CoPc ve TA-ZnPc) elektrokatalizör olarak kullanılabilirliklerinin belirlemek için elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Metal/halka merkezli ve ard arda elektron transfer reaksiyonlarının gözlenmesi bu komplekslerin elektrokatalizör olarak kullanılabilirliğini göstermiştir. Camsı karbon elektrot (GCE), elektropolimerizasyon tekniği ile 4-azidoanilin hidroklorür (ANI- N_3) kaplanmış ve GCE/PANI- N_3 modifiye elektrodu elde edilmiş; daha sonra sözkonusu elektrot TA-CoPc and TA-ZnPc

komplekslerini azido gruplarına bağlayarak modifiye edilmiştir. GCE/PANI-N₃/TA-CoPc ve GCE/PANI-N₃/TA-ZnPc elektrotlar voltametrik teknikler ve empedans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Son olarak, GCE/PANI-N₃/TA-MPc elektrotlar hidrojen üretim reaksiyonu (HER) için elektrokatalizör olarak test edilmiştir. GCE/PANI-N₃/TA-CoPc elektrot, GCE üzerindeki aşırı gerilimi 216 mV azaltmış ve düşük pH' larda GCE/PANI-N₃/TA-CoPc elektrodun akım yoğunluğu 32 kat artmıştır.

Bazı diğer MPc komplekslerinin elektrokatalitik performansları sözkonusu bileşikleri GCE üzerine elektropolimerizasyon tekniği ile kaplamak suretiyle test edilmiştir. Bu durumda, HER başlangıç potansiyelindeki yaklaşık 250 mV azalma akım yoğunluğundaki dikkate değer iyileşme ile birlikte test edilen elektrotların elektrokatalitik etkinliğini açıkça göstermiştir.

Azido grafen oksit (GO-N₃) ve indirgenmiş azido grafen oksit (RGO-N₃) kompleksleri ile terminal alkinil sübstitüentli kobalt ftalosiyaninin (TA-CoPc) klik reaksiyonuyla bağlanması sonucu elde edilen modifiye GCE'lerin elektrokatalitik aktiviteleri de araştırılmıştır. GCE/RGO-N₃ elektrot, GCE/GO-N₃ elektrodu üzerindeki GO'nun elektrokimyasal bir yöntem kullanılarak indirgenmesi ile elde edilmiştir. GCE/RGO-N₃ ve GCE/GO-N₃ elektrotları, TA-CoPc kompleksini klik kimya ve yeni bir modifikasyon tekniği olan "klik elektrokimya" ile bağlamak suretiyle modifiye edilmiştir. Modifiye GCE/RGO-N₃/TA-CoPc ve GCE/GO-N₃/TA-CoPc elektrotlar farklı tekniklerle karakterize edilmiş ve HER için elektrokatalizör olarak test edilmiştir. GCE ile karşılaştırıldığında GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrot aşırı gerilimi yaklaşık 340 mV azaltmış ve akım yoğunluğunu düşük pH'larda 15 kat arttırmıştır.

Yapılan bu çalışmalar, MPc komplekslerinin ve özellikle redoks aktif metal merkezi içerenlerin HER için yüksek elektrokatalitik performansa sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, elektrokatalitik aktivitenin elektrot modifikasyon tekniklerine ve çözeltinin pH'ına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. GCE/RGO-N₃/TA-CoPc, GCE/Poli-CoPc, GCE/Poli-CuPc ve GCE/PANI-N₃/TA-CoPc elektrotların suyun elektrolizinde aktif katot malzemesi olarak kullanılma potansiyeline sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

ELECTROCATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION

ABSTRACT

Hydrogen is not present in nature in free form but it is abundantly available in plants and several compounds, such as methane, methanol, and higher hydrocarbons. Most importantly, it is found in water. H_2 is a synthetic fuel that can be produced using diverse fossil fuels (such as coal and natural gas). Hydrogen, as a source that can carry and store energy, has become a very important substance for solutions of energy and ecological problems. However, it is known that some hydrogen generation methods (for instance steam reforming of methane) result in the generation of greenhouse gases. Therefore, there is a need for the development of environmentally friendly alternative methods of hydrogen generation. Although the electrolysis of water is one of the most frequently used hydrogen production methods, it has various disadvantages such as overpotential in cathode, low efficiency and high cost. The aim of this study is to solve these most commonly encountered problems in water electrolysis and thus, produce hydrogen with minimum energy. With this purpose, cathode was modified with various phthalocyanine complexes by coating these compounds with diverse coating methods on the electrode and the electrolysis of water with low overpotential was aimed with the usage of these electrocatalysts. various coated on cathode with were aimed to carry out water electrolysis at lower potentials.

In this thesis, the electrocatalytic performances of the modified electrodes in the form of GCE/RGO- N_3 /TA-CoPc, GCE/GO- N_3 /TA-CoPc, GCE/Poli-MPc, GCE/PANI- N_3 /TA-CoPc and GCE/PANI- N_3 /TA-ZnPc towards hydrogen evolution reaction (HER) were tested, compared and discussed. The modified electrodes were constructed with the techniques of “click chemistry”, “click electrochemistry”, and “electropolymerization”. The results of the study are summarized as follows:

Electrochemical characterization of cobalt and zinc phthalocyanines bearing terminal alkynyl were performed to test practical usability of these electrocatalysts. The observation of metal/ring centered stepwise electron transfer reactions showed the usability of these complexes as electrocatalysts. Glassy carbon electrode was coated with

4-Azidoaniline hydrochloride (ANI-N₃) by using electropolymerisation technique to construct GCE/PANI-N₃ electrode and then, this electrode was modified by binding TA-CoPc and TA-ZnPc complexes to azido groups. GCE/PANI-N₃/TA-CoPc and GCE/PANI-N₃/TA-ZnPc electrodes were characterized with voltammetric techniques and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Finally, GCE/PANI-N₃/TA-MPc were tested as electrocatalyst for HER. GCE/PANI-N₃/TA-CoPc electrode decrease the overpotential of the GCE about 216 mV and increase the efficiency of the electrode about 32 fold at low pHs.

Electrocatalytic performances of some other MPc complexes were tested by coating these compounds on the GCE with electropolymerization technique. In that case, approximately 250 mV decrease in HER onset potential with significant enhance in the current density clearly suggested electrocatalytic efficiency of the tested electrodes.

The electrocatalytic activities of modified GCE's, obtained by the connection of azido graphene oxide (GO-N₃) and reduced azido graphene oxide (RGO-N₃) with the cobalt phthalocyanine complex bearing terminal alkynyl moieties (TA-CoPc) via click reaction were also investigated. GCE/RGO-N₃ electrode was constructed with the electrochemical reduction of the GO on the GCE/GO-N₃.

GCE/RGO-N₃ and GCE/GO-N₃ electrodes were modified with the connection of TA-CoPc complex with the techniques of click chemistry and a new electrode modification technique, "click electrochemistry (CEC)". The modified GCE/RGO-N₃/TA-CoPc and GCE/GO-N₃/TA-CoPc electrodes were characterized with different techniques, and then tested as electrocatalysts for HER. GCE/RGO-N₃/TA-CoPc electrode decrease the overpotential of the GCE about 340 mV and increase the efficiency of the electrode about 15 fold at low pHs.

These studies showed that MPc complexes, especially those including a redox-active metal center, have high electrocatalytic performance towards HER. Furthermore, It was determined that electrocatalytic activities depend on both electrode modification methods and pH of the electrolyte solution. It was concluded that GCE/RGO-N₃/TA-CoPc, GCE/Poly-CoPc, GCE/Poly-CuPc and GCE/PANI-N₃/TA-CoPc electrodes have the potential of usage as active cathode materials in water electrolysis.

SEMBOLLER

A	:	Elektrot alanı (cm ²)
C	:	Kapasitör
C_{dl}	:	Çift tabaka kapasitansı
D	:	Difüzyon katsayısı (cm ² /s)
ΔE_{1/2}	:	İlk yükseltgenme ve indirgenme esnasındaki potansiyel fark (mV)
ΔE_p	:	Pik potansiyeli (mV)
E_{1/2}	:	Yarım dalga potansiyeli(mV)
E_i	:	Başlangıç potansiyeli (mV)
E_f	:	Final potansiyeli (mV)
E_{app}	:	Uygulanan potansiyel (mV)
E_{pa}	:	Anodik pik potansiyeli (mV)
E_{pc}	:	Katodik pik potansiyeli (mV)
F	:	Faraday sabiti
f	:	Frekans
I	:	Akım (μA)
I_{pa}	:	Anodik pik akımı (μA)
I_{pc}	:	Katodik pik akımı (μA)
n	:	Redoks prosesi süresince transfer edilen elektron sayısı
R_e	:	Elektrolit çözeltinin direnci

- R_s** : Seri bağlı direnç
- T** : Zaman (sn)
- % T** : Yüzde geçirgenlik
- v** : Potansiyel tarama oranı (V/s)
- V** : Hacim (cm³)
- Z** : Empedans
- Z_t** : Yık transfer empedansı
- Φ** : Faz farkı

KISALTMALAR

AC	: Alternatif akım
CA	: Kronoamperometri
CEC	: Klik elektrokimya
CC	: Klik kimya
CV	: Dönüşümlü voltametri
Ç.E.	: Çalışma elektrodu
D	: Difüzyon katsayısı
DC	: Doğru akım
DCM	: Diklormetan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
E	: Potansiyel
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
GCE	: Camsı karbon elektrot
GO	: Grafen oksit
GO-N₃	: Tetra azido grafen oksit
HER	: Hidrojen üretim reaksiyonu
I	: Akım
IR	: Infrared spektroskopi
ITO	: İndiyum kalay oksit

PBS : Fosfat tampon çözeltisi

Pcs : Ftalosiyaninler

LB : Langmuir-Blodgett

LSV : Doğrusal taramalı voltametri

MPc : Metaloftalosiyanin

Oxd : Oksidasyon

Pt : Platin

Red : İndirgenme

R.E. : Referans Elektrot

SWV : Kare dalga voltametrisi

SCE : Doymuş kalomel elektrot

TA-CoPc : Nonperiferal tetra terminal alkinil (pent-4-ynyloxy) süstitüentli kobalt(II) ftalosiyanin

TA-ZnPc : Nonperiferal tetra terminal alkinil (pent-4-ynyloxy) süstitüentli çinko(II) ftalosiyanin

TBAP : Tetrabütülamonyum perklorat

TFA : Trifloroasetik asit

UV-vis : Mor ötesi-görünür

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Yarıiletken fotokatalizörün suyun elektrolizi sonucu rekombinasyonu.....	7
Şekil 1.2. Alkali su elektroliz hücresi.....	10
Şekil 1.3. Polimer elektrolit membran (PEM) elektroliz hücresi.	11
Şekil 1.4. Katı oksit elektroliz hücresi	12
Şekil 1.5. Katı polimer elektrolit (SPE) su elektroliz hücresi.	13
Şekil 1.6. Ftalosiyanınların Genel Yapısı.....	15
Şekil 1.7. a) Metalsiz b) Metalli ftalosiyaninlere ait karakteristik UV/vis spektrumları	17
Şekil 1.8. Üç elektrotlu dönüşümlü voltametri hücresi	18
Şekil 1.9. a) Dönüşümlü voltametri için uyarı sinyali, b) uyarı sinyalinin cevabını gösteren dönüşümlü voltamogram	19
Şekil 1.10. Dönüşümlü voltametriye taranan potansiyel boyunca akım-potansiyel değişimi ve bir voltamogramın oluşumu.	20
Şekil 1.11. Farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogram	21
Şekil 1.12. Tersinir, yarı-tersinir ve tersinmez voltamogram	23
Şekil 1.13. Kare dalga voltametriye puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli.	25
Şekil 1.14. Kronoamperometriye a) Potansiyel-Zaman b) Akım-Zaman ilişkisi.....	26
Şekil 1.15. Kronokulometri de a) Q-t ve b) Q-t ^{1/2} ilişkisi.	28
Şekil 1.16. Kronokulometri de a) Q-t b) Q-t ^{1/2} ilişkisi.....	29
Şekil 1.17. En basit eşdeğer devre modeli.	31
Şekil 1.18. Üç elektrotlu empedans hücresi.	32
Şekil 1.19. Elektroliz hücresi.	33
Şekil 3.20. Terminal alkinil süstitüentli kobalt ve çinko ftalosiyanınların yapısı.....	37
Şekil 3.21. Poli-MPc nin yapısı: tetrakis periferale 2-[3-(dimetilamino)fenoksi]etoksi uç gruplu metaloftalosiyanınlar. (M= 2H ⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ ve Co ²⁺).	38

Şekil 3.22. Terminal alkinil sübstitüentli kobalt ftalosiyanınin yapısı.....	38
Şekil 3.23. TA-ZnPc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında GCE üzerinde N ₂ altında a) Farklı tarama hızlarında CV, b) 0.100 Vs ⁻¹ de kaydedilen kare dalga voltamogramları.	46
Şekil 3.24. TA-CoPc' nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında GCE üzerinde N ₂ altında a) Farklı tarama hızlarında CV, b) 0.100 Vs ⁻¹ de kaydedilen kare dalga voltamogramları.	47
Şekil 3.25. TA-ZnPc' nin DMSO/TBAP ortamında spektrofotometrik ölçümleri, a) [Zn ^{II} Pc ²⁻] / [Zn ^{II} Pc ³⁻] ¹⁻ indirgenme olayının dalga boyuna karşı absorbsiyon grafiğini, b) [Zn ^{II} Pc ^{III-}] ¹⁻ / [Zn ^{III} Pc ⁴⁻] ²⁻ indirgenme olayını, c) [Zn ^{II} Pc ²⁻] / [Zn ^{II} Pc ¹⁻] ⁺¹ yükseltgenme olayını, d) [Zn ^{II} Pc ¹⁻] ⁺¹ / [Zn ^{II} Pc ⁰] ²⁺ yükseltgenme olayını gösterir.....	49
Şekil 3.26. TA-CoPc'nin DMSO/TBAP ortamında spektrofotometrik ölçümleri a) [Co ^{II} Pc ²⁻] / [Co ^I Pc ²⁻] ¹⁻ indirgenme olayının dalga boyuna karşı absorbsiyon grafiğini, b) [Co ^I Pc ²⁻] ¹⁻ / [Co ^I Pc ³⁻] ⁺¹ indirgenme olayını, c) [Co ^{II} Pc ²⁻] / [Co ^{II} Pc ¹⁻] ⁺¹ yükseltgenme olayını d) [Co ^{II} Pc ¹⁻] ⁺¹ / [Co ^{II} Pc ¹⁻] ⁺² yükseltgenme olayını gösterir.	50
Şekil 3.27. 0.1 mM TFA ile titrasyonu boyunca DMSO/TBAP içerisinde GCE/TA-ZnPc nin SWV leri. Pulse size : 100 mV; Step size: 5 mV ; Frequency: 25 Hz; E _i : 0.30 V; E _f : 2.00 V.....	51
Şekil 3.28. 0.1 mM TFA ile titrasyonu boyunca DMSO/TBAP içerisinde GCE/TA-CoPc nin SWV leri. Pulse size : 100 mV; Step size: 5 mV ; Frequency: 25 Hz; E _i : 0.30 V; E _f : 2.00 V.....	52
Şekil 3.29. ANI-N ₃ (5.0x10 ⁻⁴ moldm ⁻³) ün 100 mV s ⁻¹ tarama hızında GCE üzerinde DCM/TBAP elektrolit sisteminde tekrarlı CV'leri.	55
Şekil 3.30. Pani-N ₃ ve TA-MPc arasında “klik kimya”(CC) ve “klik elektrokimya”(CEC) yoluyla elektrot modifikasyonu.....	56
Şekil 3.31. TA-CoPc ile klik yapılmış elektrodun H ₂ O/LiClO ₄ ortamında kare dalga voltamogramı.....	57
Şekil 3.32. TA-ZnPc ile klik yapılmış elektrodun H ₂ O/LiClO ₄ ortamında kare dalga voltamogramı.....	57

Şekil 3.33. GCE/Pani-N ₃ , GCE/Pani-N ₃ /TA-CoPc ve GCE/Pani-N ₃ /TA-ZnPc elektrotların [Fe(CN) ₆] ³⁻ / [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ sulu çözeltisinde kaydedilen EIS sonuçları.	58
Şekil 3.34. Empedans deneylerinde Nyquist grafiğinde kullanılan eşdeğer elektriksel devre.	59
Şekil 3.35. GCE/Pani-N ₃ /TA-MPc(CC) ve GCE/Pani-N ₃ /TA-MPc(CEC) elektrotların 0.1 M LiClO ₄ içeren PBS ortamında kaydedilmiş (a) LSV grafiği (b) tafel grafiği (dönme hızı : 1000 rpm, uyarı zamanı :1200 sn).....	61
Şekil 3.36. GCE/Pani-N ₃ /TA-MPc(CC) ve GCE/Pani-N ₃ /TA-MPc(CEC) elektrotların 0.1 M LiClO ₄ içeren PBS ortamında E _i : 0.0 V ve E _f : -1.10 V potansiyelleri ile kaydedilmiş CA grafikleri (a) pH = 3.40; (b) pH = 5.60; (c) pH = 7.40; (d) pH = 10.00. (dönme hızı : 1000 rpm, uyarı zamanı :1200 sn).....	65
Şekil 3.37. GCE/Pani-N ₃ /TA-MPc (CC) ve GCE/Pani-N ₃ /TA-MPc (CEC) elektrotların 0.1 M LiClO ₄ içeren PBS ortamında E _i : 0.0 V ve E _f : -1.10 V potansiyelleri ile kaydedilmiş CC grafikleri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00 (dönme hızı: 1000 rpm, uyarı zamanı:1200 sn).....	66
Şekil 3.38. DCM/TBAP ortamında 0.100 mVs ⁻¹ tarama hızında GCE üzerine Poli-MPc lerin tekrarlı CV leri. a) Poli-H ₂ Pc b) Poli-NiPc c) Poli-CuPc d) Poli-CoPc.....	68
Şekil 3.39. a) Pozitif- negatif yönlü H ₂ Pc' nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV, b) Negatif-pozitif yönlü H ₂ Pc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV.	69
Şekil 3.40. a) Pozitif-negatif yönde CoPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV, b) Negatif-pozitif yönde CoPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV.	70
Şekil 3.41. a) Pozitif-negatif yönde CuPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV, (b) Negatif-pozitif yönde CuPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV.....	71
Şekil 3.42. a) Pozitif-negatif yönde NiPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV, b) Negatif-pozitif yönde NiPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV.....	72
Şekil 3.43. GCE/Poli-MPc elektrotların 0.1 M LiClO ₄ içeren PBS'de LSV' leri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00. (Elektrolitin pH'ları tampon çözeltinin konjuge aside ile ayarlanmıştır).	73

Şekil 3.44. GCE/Poli-MPc elektrotların 0.010 mV s ⁻¹ tarama hızında 1000 rpm dönerli (rotating) hız ile 0.1 M LiClO ₄ içeren PBS’de LSV leri (a) LSV analizi (b) Tafel analizi.	74
Şekil 3.45. GCE/Poli-MPc elektrotların 0.010 mV s ⁻¹ tarama hızında 1000 rpm dönerli (rotating) hız ile 0.1 M LiClO ₄ içeren PBS’ de CA leri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ları tampon çözeltinin konjuge aside ile ayarlanmıştır).	75
Şekil 3.46. GCE/Poli-MPc elektrotların 0.010 mV s ⁻¹ tarama hızında 1000 rpm dönerli (rotating) hız ile 0.1 M LiClO ₄ içeren PBS’de CC grafikleri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00. (Elektrolitin pH ları tampon çözeltinin konjuge aside ile ayarlanmıştır).	76
Şekil 3.47. GCE/GO-N ₃ elektrodun 100 mV s ⁻¹ tarama hızında LiClO ₄ /H ₂ O elektrolit sisteminde tekrarlı CV sonucu.	77
Şekil 3.48. GO-N ₃ , RGO-N ₃ ve TA-CoPc arasında CC ve CEC yoluyla elektrot modifikasyonu.	78
Şekil 3.49. GCE/GO-N ₃ , GCE/RGO-N ₃ , GCE/GO-N ₃ /TA-CoPc, ve GCE/RGO-N ₃ /TA-CoPc elektrotların 0.1 M LiClO ₄ içeren PBS ortamında 100 mV s ⁻¹ tarama hızında SWV sonuçları.	79
Şekil 3.50. GCE/GO-N ₃ , GCE/RGO-N ₃ , GCE/GO-N ₃ /TA-CoPc ve GCE/RGO-N ₃ /TA-CoPc elektrotların [Fe(CN) ₆] ³⁻ / [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ sulu çözeltisinde kaydedilen EIS sonuçları.	80
Şekil 3.51. a) Pozitif-negatif yönde GCE/GO-N ₃ /TA-CoPc’nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV, b) Negatif-pozitif yönde GCE/GO-N ₃ /TA-CoPc’nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV.	81
Şekil 3.52. GCE/GO-N ₃ , GCE/RGO-N ₃ , GCE/GO-N ₃ /TA-CoPc ve GCE/RGO-N ₃ /TA-CoPc elektrotların 10 mV s ⁻¹ tarama hızında 1000 rpm rotating hız ile 0.1 M LiClO ₄ içeren PBS de LSV leri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d)pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ ları tampon çözeltinin konjuge aside ile ayarlanmıştır)	82

Şekil 3.53. GCE/GO-N₃, GCE/RGO-N₃, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların 0.010 mV s⁻¹ tarama hızında 1000 rpm rotating hız ile 0.1 M LiClO₄ içeren PBS’de tafel grafikleri **(a)** pH = 3.40, **(b)** pH = 5.60, **(c)** pH = 7.40, **(d)** pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ sı tampon çözeltinin konjuge asidi ile ayarlanmıştır)

..... 85

Şekil 3.54. GCE/GO-N₃, GCE/RGO-N₃, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların 0.010 mV s⁻¹ tarama hızında 1000 rpm rotating hız ile 0.1 M LiClO₄ içeren PBS’de CA grafikleri **a)** pH = 3.40, **b)** pH = 5.60, **c)** pH = 7.40, **d)** pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ sı tampon çözeltinin konjuge asidi ile ayarlanmıştır) .

..... 86

Şekil 3.55. GCE/GO-N₃, GCE/RGO-N₃, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların 0.010 mV s⁻¹ tarama hızında 1000 rpm rotating hız ile 0.1 M LiClO₄ içeren PBS’de CC grafikleri **a)** pH = 3.40, **b)** pH = 5.60, **c)** pH = 7.40, **d)** pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ sı tampon çözeltinin konjuge asidi ile ayarlanmıştır).

..... 87

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. 25 °C de 1.0×10^{-3} mol dm^{-3} $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ - $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_4$ ortamında komplekslerin empedans parametreleri.	59
Tablo 3.2. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin voltametrik verileri	62
Tablo 3.3. HER ölçümleri süresince modifiye elektrotların LSV, CA ve CC ölçüm sonuçlarının analizi.....	84



1.GİRİŞ

Dünyada önemli ölçüde artan enerji ihtiyacı bilim insanlarını alternatif enerji kaynakları araştırmaya yöneltmiştir. Alternatif enerji kaynakları konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Alternatif enerji kaynakları içerisinde hidrojene geleceğin enerji kaynağı olarak bakılmaktadır. Hidrojen, yenilenebilir enerji taşıyıcısı ve ideal bir enerji depolayıcısıdır. Ancak hidrojenin enerji sisteminde yer alabilmesi için üretim maliyetinin düşürülmesi gerekmektedir. Özellikle elektroliz yoluyla hidrojen üretiminde elektrotların aşırı gerilimlerinin düşürülmesi hidrojen üretim maliyetinde önemli bir yere sahiptir. Suyun elektroliz potansiyelini azaltmak için çeşitli katot aktif elektrokatalizörler kullanılmıştır. Literatürde farklı geçiş metal komplekslerinin katalizör olarak kullanılmasıyla HER' deki aşırı gerilimin düşürüldüğü bildirilmiştir [1-4]. Örneğin, M. Fontecave ve arkadaşları yaygın kullanılan elektrokatalizörleri (kobalt, demir vb.) yayınlamışlardır. Bu tez kapsamında çeşitli MPC komplekslerine bağlı elektrokatalitik hidrojen üretimi çalışılmıştır [5-9]. Literatürde redoks aktif metal iyonlarına sahip olan kompleksler için iyi sonuçlar gözlemlenmiştir. Bundan dolayı bu çalışmada özellikle Co^{2+} redoks aktif merkeze sahip olan nonperiferal tetra terminal alkinil (pent-4-ynyloxy) sübstitüentli ftalosiyanınler (Pcs) kullanılarak elektrotlar geliştirilmiştir. HER'de bu elektrotların homojen ve heterojen elektrokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır.

Grafen oksit, iki boyutlu, yüksek kristal yapısı ve optik iletkenliği yüksek bir maddedir. Grafen oksit birkaç ileri karbon çalışmaların gelişimi için engel teşkil eden oldukça değişken bir maddedir. Örneğin, yeni materyal bileşiklerini oluşturmak için grafen oksit bileşiklerine çeşitli bileşiklerin eklenmesini hayal etmek zor değildir [10]. Bu yeni bileşikler hem grafenin etkin elektron transferini artırır hemde fonksiyonel maddelerin dağılımının artması yoluyla spesifik yüzey alanının artmasına da katkı sağlar. Bunun gibi çeşitli özelliklerden dolayı fonksiyonel hibrit nanomateryellerde, 2-D grafen sensörlerinde [11, 12], saydam iletkenlerde [13], saflaştırmada [14, 15] ve boya-duyarlı güneş hücrelerinde [16, 17] kullanılmaktadır. Günümüzde, GO'nun kullanıldığı kompleksler suyun ayrışma reaksiyonu için aktif fotokatalizör ve fotoelektrokatalizör olarak test edilmektedir [18-21].

GO'nun en önemli reaksiyonlarından biri indirgenmiş grafen oksite (RGO) dönüşebilmesidir [22]. RGO hem iletken hem de aktif boşluk yerlerine sahip olduğu için moleküler sensör [23, 24], katalizör [20, 25, 26], güneş hücreleri [27] ve süperkapasitörler [28, 29] gibi çeşitli teknolojik uygulamalar için önemli bir adaydır. GO ile karşılaştırıldığında RGO, yüksek elektrik ve optik aktifliğe sahip olmasından dolayı aktif fotokatalizör olarak kullanılmaktadır [26, 30, 31] ve son yıllarda hidrojen üretimi için suyun ayrışması reaksiyonunda fotoelektrokatalizör olarak [32, 33] tercih edilmektedir. GO ve RGO, HER için aktif fotokatalizör ve fotoelektrokatalizör olarak kullanılmış olmasına rağmen [34, 35] elektrokatalitik hidrojen üretiminde elektrokatalizör olarak kullanımları üzerine bir çalışma yoktur. Bundan dolayı bu çalışmada GO ve RGO'nun kullanıldığı modifiye elektrotların HER'deki elektrokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır.

Genellikle farklı ligantların geçiş metal kompleksleri zengin redoks özelliklerinden dolayı HER için homojen ve/veya heterojen elektrokatalizör olarak ayrıntılı bir şekilde çalışılmıştır [36-39]. HER için öncelikle metal bağlı komplekslerin indirgenme prosesleri incelenmiştir. Literatürde metal bağlı indirgenme prosesine sahip olan MPC'lerin HER için daha yüksek aktivite göstermiş olduğu ifade edilmiştir [40-42]. Bundan dolayı modifiye edilen elektrotların elektrokatalitik aktivitelerini arttırmak için GO ve RGO başka aktif elektrokatalizörlerle (terminal alkinil sübstitüentli kobalt (II) ftalosiyanın (TA-CoPc)) modifiye edilmiştir. Bu amaç için GO ve RGO azit gruplarıyla fonksiyonelleştirilmiştir. Sonrasında TA-CoPc kompleksi CEC tekniği ile GCE/ GO-N₃ ve GCE/ RGO-N₃ elektrotlara modifiye edilmiş ve sonunda GO ve RGO bağlı modifiye camısı karbon elektrotlar (GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc) elde edilmiştir. Bu elektrotlar karakterize edilmiş ve HER için elektrokatalizör olarak test edilmiştir.

Elektrot modifikasyon tekniği elektrotların elektrokatalitik aktivitesi için en etkili parametrelerden biridir. Bundan dolayı damlatarak kaplama (cast film coating), daldırma ile kaplama, langmuir blodgett, elektro kaplama ve elektropolimerizasyon gibi çeşitli kaplama teknikleri yüksek aktiflikte ve kararlılıkta modifiye elektrotlar elde etmek için kullanılmıştır [43-47]. Elektropolimerizasyon, elektrot parametrelerinin (film inceliği, iletkenlik, yüzey morfolojisi vb.) kontrolünün kolay olmasından dolayı en çok tercih

edilen tekniklerden biridir [48-50]. Bu çalışmada elektrokatalizör olarak amino uçlu elektropolimerleşebilen MPc kompleksleri kullanılmıştır. MPc kompleksleri kararlılık, iletkenlik ve redoks aktif film geliştirmek için elektrotlar üzerine elektropolimerleştirilmiştir.

Elde ettiğimiz bütün modifiye elektrotlar çeşitli voltametrik, amperometrik ve spektroskopik yöntemlerle (doğrusal taramalı voltametri (LSV), kare dalga voltametri (SWV), dönüşümlü voltametri (CV), kronokulometri (CC), kronoamperometri (CA), empedans spektroskopisi (EIS) vb.) analizi edilmiş ve HER’deki elektrokatalitik etkileri araştırılmıştır.

1.1. Hidrojenin Önemi, Üretimi ve Uygulamaları

1.1.1. Enerji ve enerji kaynakları

Enerji, günlük yaşamın sürdürülmesi ve etkinliklerin gerçekleştirilmesinde insanın en önemli ihtiyacıdır. Yüzyıllardır, insanlık kendini sürekli geliştirmiş ve ihtiyaçlarını yenilemiştir. Bu süreçte değişikliğe uğramayan tek ihtiyaç “ENERJİ”dir. Enerji, toplumların ekonomik gelişmişliğinin ve sosyal refahının göstergelerinden biridir. Tarih boyunca birçok uygarlık, toprak kazanmanın yanı sıra enerji kaynaklarına sahip olmak için mücadele vermiştir ve hala da vermektedir. Yeterli seviyede, doğaya zarar vermeden enerji elde etme ve kullanma toplumların en önemli sorunudur. İnsanlar dünyadaki birçok enerji kaynağından değişik şekillerde faydalanmaktadır. Genel olarak ısıtma, soğutma, taşıma veya elektrik enerjisi üretme amacıyla kullanılan bu kaynaklarla ilgili yapılan araştırmalarda ortak bir sınıflandırma yapılamamıştır. Bundan dolayı enerji kaynakları arasında yapısal farklılıklar göz önüne alınarak birincil enerji kaynakları ve ikincil enerji kaynakları diye sınıflandırma yapılmıştır [7, 51].

1.1.1.1. Birincil enerji kaynakları

Birincil enerji kaynakları kendi içinde yenilenemeyen ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak ikiye ayrılır. Yenilenemeyen enerji kaynakları dünyanın oluşumundan itibaren günümüze kadar depolanmış kaynaklardır. Yenilenemeyen denmesinin nedeni kaynakların sınırlı ve bir gün tükenecek olmasındandır. Bu kaynakların içinde; nükleer

enerji, milyonlarca yılda oluşan petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar ile dünya ile yaşıt uranyum ve toryum elementleri girmektedir. Bu kaynaklar doğrudan kullanıldıkları gibi ikincil enerji kaynaklarına dönüştürülerek de kullanılmaktadır. Fosil kaynaklı yakıtların aşırı kullanımı sonucu kaynakların azalması, fiyatların sürekli artması, insan ve çevreye verdiği zarar, çevre bilincine uygun ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasını gündeme getirmiştir. Çevre kirliliği ve yenilenemeyen kaynakların azalması 21.yüzyılın enerji tercihinin yenilenebilir enerji kaynakları olduğunu göstermektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları kısa süre içinde kendini yenileme özelliğine sahip kaynaklardır. Bu kaynaklar hidroelektrik, klasik biyokütle odun, bitki ve hayvan atıkları, evsel çöpler, güneş, rüzgâr, dalga, gelgit, jeotermal, çağdaş biyokütle-enerji ormanları ve enerji tarımıdır.

1.1.1.2. İkincil enerji kaynakları

İkincil enerji, birincil enerji kaynaklarının türevidir. İkincil enerjinin ortaya çıkması için birincil enerji kaynaklarına gereksinim vardır. Bunun sağlanabilmesi için, termik ve nükleer santraller, petrol rafinerileri vb. gibi bilim ve teknolojiye dayanarak yapılan yatırımları gerekmektedir. Elektrik ve hidrojen enerjileri ikincil enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Bu kaynakların en önemli avantajı; elde edilen enerjinin taşınabilmesi ve depolanabilmesidir. Bu tür kaynaklar, “enerji taşıyıcıları” olarak da adlandırılmaktadır. Özellikle hidrojen, birincil enerji kaynaklarıyla bütünleştiğinde kalıcı bir enerji sistemi oluşturması nedeniyle enerji taşıyıcısıdır.

İdeal bir yakıt; kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli, taşınırken enerji kaybı az olmalı, her yerde kullanılabilmesi, depolanabilmesi, tükenmez olmalı, temiz olmalı, birim kütle başına yüksek enerji değerine sahip olmalı, değişik şekillerde (doğrudan yakarak veya kimyasal yolla) kullanılabilmesi, güvenli olmalı, ısı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli, çevre dostu olmalı, hafif olmalı, yüksek verimle enerji üretebilmeli, karbon içermemeli ve ekonomik olmalıdır. Hidrojen, bu özellikleri içeren ideal bir yakıt ve ikincil enerji kaynağıdır [51-55].

1.1.2. Hidrojen enerjisi

T. Von Hohenheim (1493-1521), kuvvetli asitlerle metalleri karıştırarak ilk defa sentetik olarak hidrojen gazını elde etmiştir fakat çıkan gazın hidrojen olduğunu fark edememiştir. 1671 yılında Robert Boyle, demir çubuk ve asit çözeltisinin reaksiyonu sonucunda hidrojeni üretmiş ve bu sayede yeniden keşfedilmiştir. 1766 yılında Henry Cavendish “alev alan hava” ismiyle yeni bir elementten söz eden bir makale yayınlamıştır. 1783 yılında suyun bileşimini bulan Antoine-Laurent de Lavoisier bu elemente Yunanca su anlamına gelen ‘hidro’ ile oluşum anlamındaki ‘genes’ terimlerinin birleştirilmesiyle ‘hidrojen’ adını vermiştir [52, 56, 57].

Dünyadaki canlıların, enerji ihtiyacını önemli ölçüde karşıladığı fosil yakıtlar, hem gittikçe azalmakta hem de ciddi bir şekilde hava ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Muazzam bir denge içinde olmuş dünyanın, ortalama sıcaklığının 1860 yılından bugüne kadar 0,8 °C artış gösterdiği belirlenmiştir. Bilim insanlarının tespitleri gezegenimizin ortalama sıcaklığının son 400.000 yılın en üst düzeyinde olduğu yönündedir. Fosil yakıt tüketimi sürdükçe havaya salınan zararlı gazların etkisiyle dünya ortalama sıcaklığındaki artışın, 2025 yılında 1,25; 2050 yılında 2,2; 2075 yılında 3,5 ve 2100 yılında 5,4 dereceye kadar artacağı hesaplanmaktadır. Bu küçük gibi görünen artış dünyadaki yaşamı tehlikeye sokacak kadar büyüktür. Bu sıcaklık artışı buzulların erimesini, bazı yerlerin sular altında kalmasını bazı yerlerin de kuraklaşmasını hızlandıracaktır. Hem çevre için hem de enerjiye olan ihtiyacımızdan dolayı ekolojik denge ile uyumlu, yenilenebilir, temiz bir yakıt ihtiyacı vardır. O yakıt, hidrojendir [53, 57, 58]. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan ve biyokütleden de ikincil enerji kaynağı olarak elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok enerji taşıyıcısıdır. Gide gide artan enerji ihtiyacından dolayı son yıllarda hidrojen enerjisi üzerinde yoğun araştırma ve geliştirme faaliyetleri yürütülmektedir. Hidrojen, dünyanın yer kabuğunda kimyasal bileşiklerin yapısında bulunan en bol üçüncü kimyasal elementtir. Bu enerji kaynağı çoğunlukla petrol rafinerisi yoluyla elde edilmekle birlikte hidroliz yöntemi de geliştirilmiştir. Güneş enerjisi gibi alternatif kaynaklarla birleştirilerek oluşturulan hidroliz sistemleri gelecek vadetmektedir. Yüksek enerjili hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanılabildiği gibi katalitik yüzeylerde de alevsiz yanmaya uygun

bir yakıttır. Bunun yanı sıra hidrojenin dünyadaki gelişimi yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisine doğru yönelmiştir. Kullanımı temiz ve kolay olan hidrojen yakıt olarak kullanıldığında atmosfere verilen ürün sadece su ve su buharı olmaktadır. Enerjinin depolanması taşınması önemli bir olaydır eğer bugün hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerji depolanabilseydi enerji belki de bu kadar problem olmazdı. Buna karşılık hidrojen enerjisi taşınabilir ve depolanabilir [59].

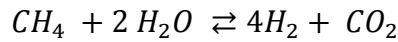
1.1.3. Hidrojen üretim yolları

1.1.3.1. Fosil yakıtlarından hidrojen üretimi

Fosil yakıtlar bilinen en eski ve en çok kullanılan enerji kaynaklarıdır. Taşımacılık, ısıtma, elektrik, endüstriyel uygulamalar ve kimya endüstrilerinde ham madde olarak çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Fosil yakıtlar biyolojik maddelerin çürütülmesiyle milyonlarca yıl süren bir süreçte şekillenmiş olan hidrokarbonların karışımıdır. Fosil yakıtlar çok miktarlarda karbon ve hidrojen, az miktarlarda kükürt, azot, oksijen ve metalleri içermektedir. Normal sıcaklık ve basınçta bu bileşiklerin katı, sıvı ve gaz halleri elde edilebilmektedir [60].

1.1.3.2. Doğalgaz reformasyonundan hidrojen üretimi

Elementel hidrojenin büyük miktarları; petrolün hidrejenasyonu, dizel yakıtların desülfürizasyonu ve ileri teknoloji üretim proseslerinin çoğu için hammadde olarak kullanılmak amacıyla petrokimya endüstrisi yoluyla üretilmiştir. Doğal gaz reformasyonundan hidrojen üretimi:



Doğalgaz reformasyonundan hidrojen üretiminin dezavantajları:

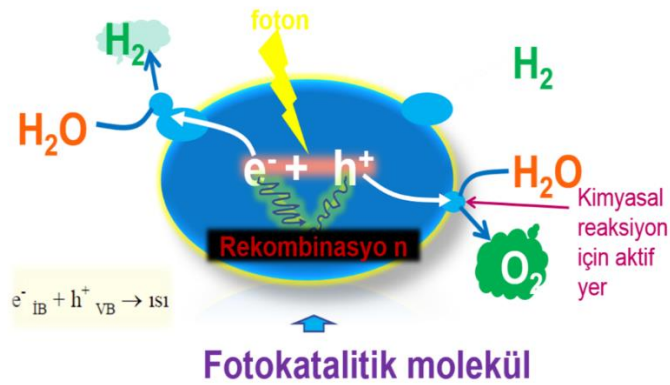
1. Petrokimya kaynaklarının tüketimini hızlandırması
2. Üretim süresince CO₂ salınımı
3. Doğalgazla ısıtılmalı işlemlerde daha fazla CO₂ çıkışı

Basit olmasına rağmen ticari uygulanabilirlik açısından doğalgazdan hidrojen üretimi tam bir çözüm olarak kabul edilemez.

Petrokimya kaynaklı kriz süresince kömür gazifikasyonu hidrojen için seri üretim amaçlı araştırılmış ve dünyanın birçok yakıt rezervi keşfedilmiştir. Fakat CO₂ çıkışından dolayı bu proses çevreci değildir [60].

1.1.3.3. Fotokatalitik hidrojen üretimi

Fotokatalitik yöntemler kullanım kolaylığı ve düşük maliyetinden dolayı güneş-hidrojen üretimi için üzerinde çalışılan temel yöntemlerden biri olarak öne çıkmaktadır. Suyun elektrolizi ile kıyaslandığında bu yöntemin farkı gerekli enerjinin direk güneş ışığından sağlanmasıdır. Yarı iletkenler, iletkenlik bandının (conduction band (CB)) değerlik bandından (valence band (VB)) belirli bir enerji seviyesinde ayrıldığı ve spesifik bir band aralığına (band gap (BG)) sahip olan maddelerdir. Bir yarı iletken, yüksek enerjili bir ışık kaynağına maruz bırakıldığı zaman, değerlik bandındaki elektronlar uyarılarak bir üst enerji seviyesine (iletkenlik bandına) geçerler ve geride değerlik bandında elektron boşlukları (hol, h⁺) bırakırlar. Fotokimyasal olarak oluşturulmuş bu elektronlar ve boşluklar suyun elektrolizini gerçekleştirirler. Yani iletkenlik bandındaki elektronlar suyun hidrojene indirgenme reaksiyonunu gerçekleştirirken, değerlik bandındaki elektron boşlukları suyun oksijene yükseltgenme reaksiyonunu gerçekleştirmiş olur. Bunun sonucunda fotokatalizör bozunurken (rekombinasyon), su molekülleri de hidrojen ve oksijene parçalanmış olur.



Şekil 1.1. Yarıiletken fotokatalizörün suyun elektrolizi sonucu rekombinasyonu

Fotokimyasal olarak oluşturulmuş olan elektronların ve elektron boşluklarının birbirinden yeterli bir hızla ayrılarak katalizörün yüzeyine hareket etmeleri gerekmektedir. Bunun için katalizörün kristal yapısı oldukça önemlidir. Kristal özelliği iyileştirildikçe elektron ve boşlukların rekombinasyonu yani katalitik aktivitenin kaybolma özelliği azalır. Aynı zamanda katalizörün kristal yapısında iyileştirme yapılarak yüzey alanı artırılırsa aktif bölgelerin sayısı da artacağından amaçlanan redoks reaksiyonları daha hızlı gerçekleşir. Katalizörün rekombinasyona uğramasını geciktirmek değişik katalizör kombinasyonları ve farklı metallerle yükleme (doping) prosesleriyle de sağlanabilir [61].

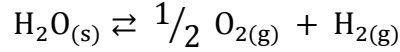
1.1.3.4. Güneş termoliz ve termokimyasal yöntem ile hidrojen üretimi

Termoliz işlemiyle hidrojen üretiminde sıcaklık 1400 °C ve üzerine çıkarıldığında buhar molekülleri hidrojen ve oksijen gazlarına ayrılarak parçalanmaya başlar. Sıcaklıkla doğru orantılı şekilde buhar moleküllerinin parçalanma oranı da artar. Endüstriyel amaçlı hidrojen üretmek için sıcaklık 2500-3000 °C'ye çıkarılmalıdır. Bu yöntemin dezavantajları ise yüksek sıcaklıklara çıkmanın ticari olarak maliyeti arttırması ve oldukça hafif olan hidrojenin yüksek sıcaklıklarda diğer gazlardan saflaştırılmasının zor olmasıdır. Diğer bir zorluk da yüksek sıcaklık altında birbirinden ayrılıp gaz formuna geçen oksijen ve hidrojenin hemen birbirinden izole edilmesinin gerekliliğidir [62] .

Termokimyasal çevrimlerde H_2/O_2 ayrıştırma problemleri olmadığı için ve daha düşük çalışma sıcaklıklarında (~1000 °C) çalışılabildiği için gelecek açısından termoliz yönteminden daha fazla uygulama alanı bulacaktır. Bu yöntem ile su, bir veya birkaç reaktan ile yüksek sıcaklıklarda kimyasal değişime uğratılır ve sonucunda bazı kimyasal bileşiklerle birlikte hidrojen ve oksijen gazları elde edilir [63]. Termokimyasal olarak suyun ayrışması üç basamakta gerçekleşir; oksijen üretimi, hidrojen üretimi ve kullanılan materyallerin yeniden kazanılmasıdır. Temel basamaklar ise ısı ve elektrik üretimi, termokimyasal olarak suyun bozunması, üretilen hidrojen ve oksijenin saflaştırılmasıdır.

1.1.3.5. Suyun elektrolizi yoluyla hidrojen üretimi

Suyun elektrolizinin tarihi endüstri devrimine dayanır ve bilinen en eski elektrokimyasal prosestir. Genel prensip olarak bir elektroliz hücresi elektronik iletken, elektrotlar, iyonik iletken ve elektrolitten oluşur. Su içeren bir hücreden elektrik akımı geçtiği zaman su molekülleri hidrojen ve oksijene bölünür. Bu yöntemin en önemli dezavantajı maliyetli olmasıdır [64]. Genel denklem:



Elektroliz türleri

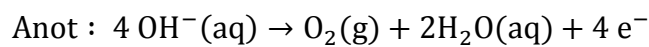
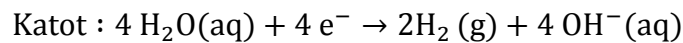
Elektroliz sistemleri; elektrot ve elektrolit cinsine, ortam sıcaklığına ve yakıtın çeşidine bağlı olarak değişir. En yaygın sınıflandırma hücrenin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmaya göre elektroliz türleri:

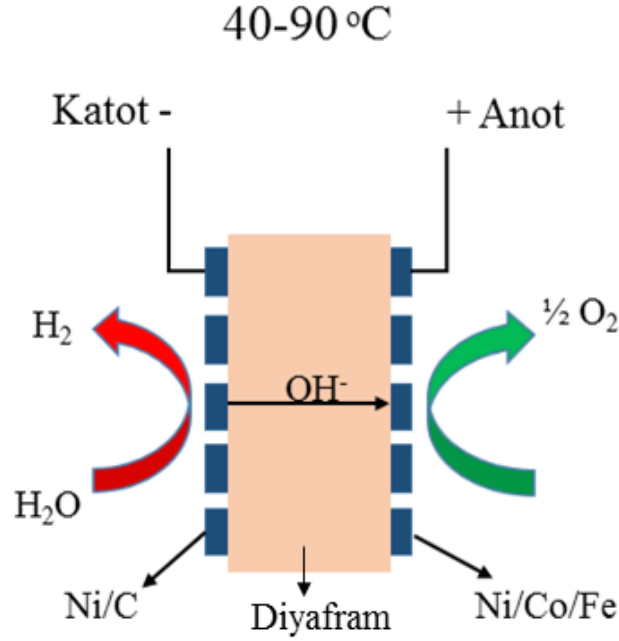
- **Alkali su elektrolizörleri**

Alkali elektrolit kullanarak suyun elektrolizinde su ağırlıkça % 25-35 KOH içerir. Bu elektroliz sisteminde kullanılabilecek elektrotlar nikel, nikel kaplı çelikler, NiOOH veya kobalt içeren karışık oksitlerdir. Elektronlar dış devre vasıtasıyla anottan katoda doğru akar ve katotta sudan hidrojen ve hidroksil iyonları oluştururlar [65]. Elektroliz hücresi diyaframla ayrılmıştır, bu diyafram hidroksil iyonlarını ve su moleküllerini geçirebilir. Alkali elektroliz sisteminin başlıca üç dezavantajı vardır:

- Katoda oksijenin difüzyonu sonucu katottaki hidrojenle suya geri katalizlenmesinden dolayı elektrolizörün etkisi azalır.
- Sıvı elektrolit ve diyaframa yüksek ohmik düşüşlerden dolayı maksimum ulaşılabilen akım yoğunluğu düşüktür.
- Sıvı elektrolit yüksek basınçta çalışma için yetersizdir [66].

Genel reaksiyon ;



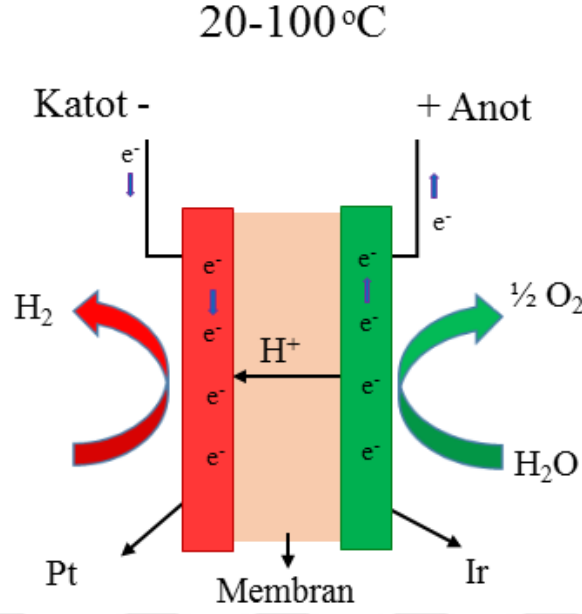


Şekil 1.2. Alkali su elektroliz hücresi [66].

- **Polimer elektrolit membran (PEM) su elektrolizörleri**

Alkali elektrolizörlerin başarısızlıklarının üstesinden gelmek için geliştirilmiş bir elektroliz hücresidir. Proton değiştirici membran olarak da bilinir. Elektrolit olarak katı sülfonatlanmış polistiren elektrolit kullanılmıştır. PEM yüksek proton iletkenliği, düşük gaz geçirgenliği kompakt sistem tasarımı ve yüksek basınç işlevine sahiptir. PEM elektrolizörleri yüksek akım yoğunluklarında çalışabilir bu özelliğinden dolayı çalışma maliyeti azalır ve elektrolizör kendi maliyetini karşılar. PEM hücrelerinde 250 µm kalınlığında proton geçirici membran kullanılır. Genellikle yüksek proton geçirgenliği, mükemmel kimyasal ve mekanik kararlılıktan dolayı nafyon kullanılır.

Bu sistemde daha yüksek çalışma basıncına (~100 bar) ihtiyaç duyulması en önemli dezavantajlardan biridir. Asit korozyonuna dayanması açısından elektrotların soy metaller veya Pt grup metallerinden(Pt, Ir, Ru) oluşmasında maliyeti arttırır. Özellikle Ir oldukça sınırlıdır çünkü yer kabuğunda az bulunmaktadır [66].

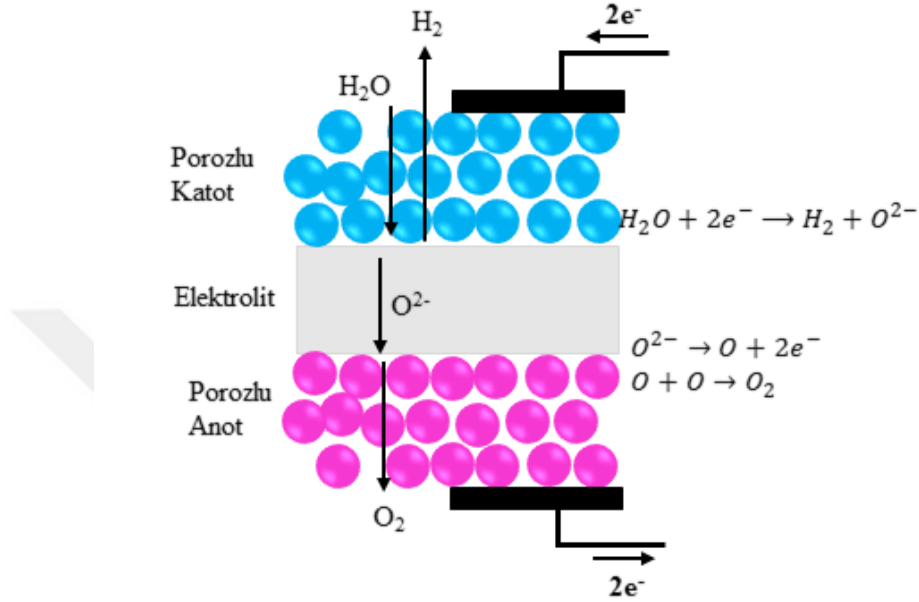


Şekil 1.3. Polimer elektrolit membran (PEM) elektroliz hücresi [66].

- **Katı oksitli elektrolizörler (SOEC)**

Katı oksit elektrolizörleri elektrokimyasal aletlerdir ve kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürler veya yakıt gazı üretirler. SOEC, yoğun iyonik iletken elektrolit ve iki porozlu elektrottan oluşur. Porozlu katot buhar beslemelidir. SOEC' e potansiyel uygulandığı zaman su molekülleri ayrışır ve katot yüzeyinde H_2 , anotta O_2 açığa çıkar. Anot kısmında oksijen iyonları önce yoğun elektrolit vasıtasıyla anoda taşınır sonrasında anot yüzeyinde yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşir ve O_2 açığa çıkar. Kullanılan elektrolit oksijen ve hidrojenin rekombinasyon olasılığını azaltmak için seçilmelidir. SOEC' de en yaygın kullanılan elektrolit yüksek oksijen iyon iletkenliği sağlayan ve iyi mekanik güce sahip olan YSZ dir. Katot elektrot malzemesi olarak genellikle soy metaller ve Ni, Co gibi metaller tercih edilir. Anot olarak soy metaller (Pt, Au vb.) kullanılır fakat maliyetli olmasından dolayı yaygın olarak peroksit yapıları ile karıştırılmış oksitle Lantan Stronsiyum Mangan filizi $LaSrMnO_3$ (LSM) kullanılır. Yüksek sıcaklık katı oksit elektroliz hücreleri (SOEC), düşük sıcaklık proton değiştirici membran (PEM) elektrolizörleri ve alkali elektrolizörlerinden çok daha avantajlıdır çünkü SOEC daha

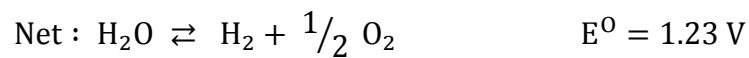
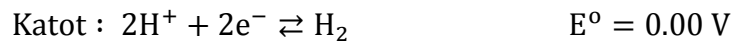
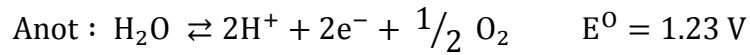
düşük elektriksel enerji ve daha yüksek kimyasal reaksiyon hızı ile hidrojen üretebilir. Yüksek çalışma sıcaklıkları nedeniyle ve yüksek sıcaklıklara dayanan malzemelerin geliştirilmesinin gerekliliği, yüksek maliyetli olmaları da sistemin dezavantajlarıdır [67].



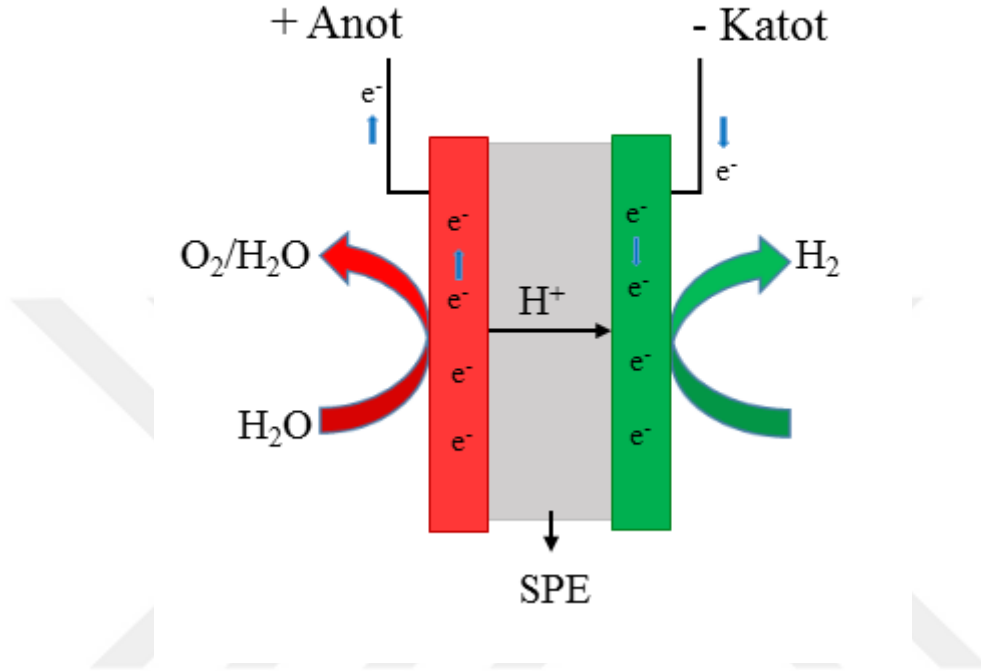
Şekil 1.4. Katı oksit elektroliz hücresi [67].

- **Katı polimer elektrolit (SPE) su elektrolizörleri**

SPE; yakıt hücreleri, hidrojen kompresör ve güneş hücre sistemleri gibi birçok enerji ile ilişkili alanda kullanılmıştır. SPE, protonları geçiren ve gazları ayıran katı bir elektrolit olarak kullanılır. SPE elektrolizörlerinin klasik alkali proseslerine göre yüksek enerji verimliliği, spesifik üretim kapasitesi gibi bazı avantajları vardır. Anotta su ayrıştıktan sonra elektriksel alan altında protonlar katoda SPE vasıtasıyla difüze olur. Katoda ulaşan protonlar dış devreden gelen elektronlarla birleşir ve H₂ oluşur.



SPE genellikle perflorosülfonik asit, nafyon gibi polimerlerden oluşur. Anotta Pt kullanıldığında önemli derecede aşırı gerilim olacağından Pt/Ru, Ir ve Pt/Ir kullanılır. Katotta ise en iyi performans gösterdiğinden Pt kullanılır [68].



Şekil 1.5. Katı polimer elektrolit (SPE) su elektroliz hücresi [68].

1.1.4. Hidrojenin depolanması ve taşınması

Elektrik enerjisinin büyük miktarlarda depolanamaması hidrojeni bir depolanabilir enerji olarak gündeme getirmiştir. Hidrojen güvenilir, taşınabilir, hafif olma özelliklerinden dolayı oldukça önem kazanmıştır. Hidrojenin gaz hali çok küçük olduğundan; kağıt, kumaş, kauçuk vb. malzemelerden ve platin, demir, çelik gibi metallerden difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Hidrojenin bu özelliği depolanmasında bazı sıkıntılar oluşturmaktadır. Hidrojen; gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabildiği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde depolanabilmektedir.

Hidrojen, doğal gaz veya hava gazına benzer olarak borular aracılığıyla her yere kolaylıkla ve güvenli olarak taşınabilmektedir. Hidrojenin boru ile taşınmasına, Texas'da petrol sanayisi tarafından kullanılmakta olan ve 80 km uzunluğuna sahip boru şebekesi

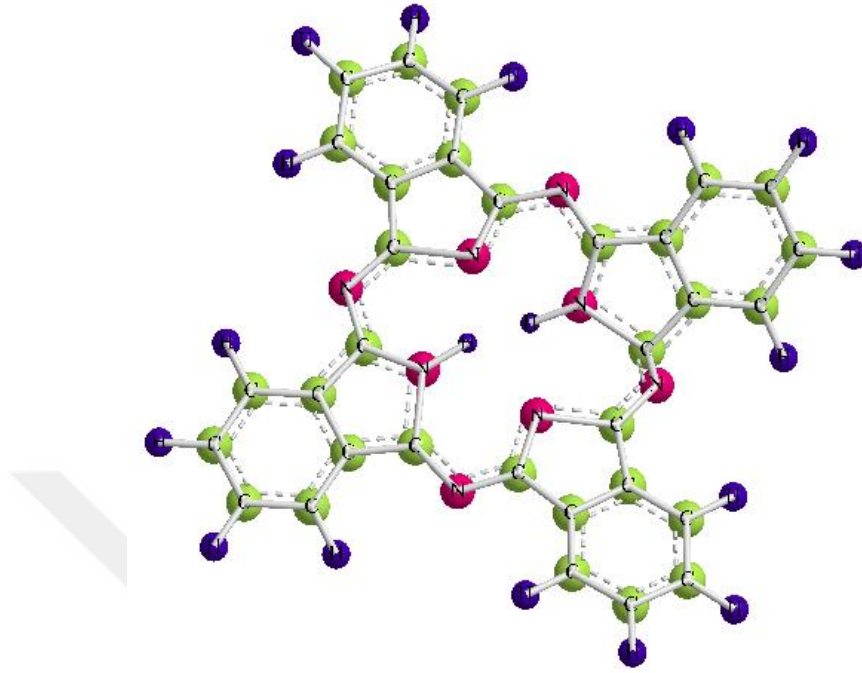
ile Almanya'da Ruhr havzasında 1938 yılında işletmeye açılan ve bugün 15 atm basınç altında hidrojen taşımaya devam eden 204 km'lik boru hattı örnek olarak gösterilebilir. Basınçlı hidrojenin, çelik tüpler içine yerleştirilerek taşınması, bugüne kadar geliştiren birçok deneme amaçlı hidrojenle çalışan araçta kullanılan yöntem olmuştur fakat en büyük sorun çelik tüplerin kendi ağırlıklarının fazla olmasıdır. Hidrojeni sıvı olarak depolamak ağırlık sorununu çözmekle birlikte, tank hacmi ve maliyeti arttırmaktadır. Diğer bir sorun ise, hidrojenin gaz haline geçmesi ile oluşan kayıplar ve yakıt ikmali zorluğudur [69].

1.2.Ftalosiyanimler

1.2.1. Ftalosiyanimlerin önemli özellikleri

Ftalosiyanim (Pc) ismi ilk 1933 yılında Imperial Bilim ve Teknoloji Kolejinde araştırma yapan Profesör Reginald P. Linstead tarafından metallsiz ve metalli ftalosiyanimler ve türevlerinden oluşan organik bileşikler sınıfını tanımlamak için kullanılmıştır [70]. Ftalosiyanim yapısı 1936'da Robertson tarafından, X-ışını difraksiyonu analiziyle aydınlatılmıştır. D_{4h} simetrisine sahip ftalosiyanimler, kararlı π -konjuge sistemine sahiptirler [2]. Ftalosiyanimler havada 400-500 °C' ye kadar önemli bir bozunmaya uğramayan vakumlu ortamda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C'den önce dekompoze olmayan kimyasal ve termal kararlılığa sahip makro halkalı bileşiklerdir. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar yalnız kuvvetli oksidanların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalamide parçalanarak makro halkaları bozunur [71].

Ftalosiyanimler hem büyük hem de düzlemsel oldukları için moleküller kolayca kümelenirler. Bundan dolayı ftalosiyanimler su veya organik çözücülerde zayıf çözünürler ve bu bir dezavantajdır [72]. Ftalosiyanim iskeletinin çevresel pozisyonlarına hacimli veya uzun zincirli gruplar eklenerek çözünürlük artırılabilir.



Şekil 1.6. Ftalosiyaninlerin Genel Yapısı

1.2.1.1. Ftalosiyaninlerin yaygın olarak kullanım alanları

Ftalosiyaninler $18 \pi(4n+2)$ elektronlu konjuge sisteme sahiptirler. UV bölgesinde 18π elektronlu sisteminin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan 600-700 nm’de Q Bandı ve 300-350 nm’de B Bandı gösterirler. Bağlanan metaller ya da uç gruplar ftalosiyaninlerin farklı renklere sahip olmalarına neden olmaktadır. Ftalosiyanin ve türevleri, mavi ve yeşil renklerinden dolayı renklendirici olarak yaygın kullanılmalarının yanı sıra ilginç katalitik, elektronik ve optik özelliklerinden dolayı da çok farklı uygulama alanında görülmektedirler [73, 74]. Duyarlı algılayıcı elementler olarak CuPc, CoPc ve fotodinamik aktiviteye sahip ZnPc gibi türler kimyasal sensörlerde, yüksek duyarlılıklı MgPc ince filmleri gaz sensörlerinde, özellikle çift ve çok katlı ftalosiyaninler de voltametrik sensörler olarak kullanılmaktadırlar.

Elektrokromik görüntüleme aygıtlarında, kanser tedavisi ve diğer tıbbi uygulamalar için fotodinamik maddeler (ışığa karşı duyarlı) olarak, optik bilgisayar okuma-yazma disklerin uygulamalarında, sülfür atıklarının kontrolü için katalizör olarak, sülfür heterohalkalarının parçalanmaları için kullanılan katı fotokatalizörler olarak, enerji üretimi için fotovoltaiik hücre elementleri olarak, moleküler metallerde ve iletken polimerlerde, sıvı kristalleri ve langmuir filmleri hazırlanmasında ve yarı iletken malzemelerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Bu amaçlar için, yılda 500.000 tondan fazla monomerik ftalosiyanin kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda ftalosiyaninlerin üstünlükleri;

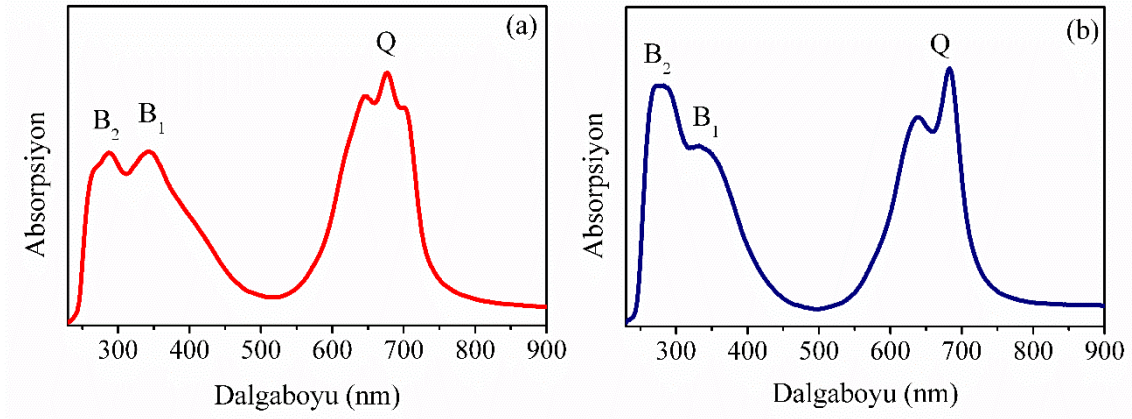
- termal ve kimyasal kararlılıklarına,
- yoğun renklerine,
- redoks özelliklerine,
- katalitik, elektronik ve optik özelliklerine
- toksik olmama özelliklerine bağlıdır [75-78].

1.2.1.2. Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri

Ftalosiyaninler π -elektronca zengin olmaları nedeniyle UV/vis bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyaninler de UV absorpsiyonunda $\pi \rightarrow \pi^*$ ve yük transfer (CT) geçişleri olmak üzere iki geçiş vardır. UV bölgede yaklaşık 300-400 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik Soret bandları (B-bandları) verirler [75, 79, 80].

Ftalosiyaninler, görünür bölgede ~600-700 nm civarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklı Q-bandı verirler. Aynı zamanda metallsiz ve metalli ftalosiyaninleri ayırt etmek için bu aralıktan faydalanılır. Şekil 1.7 metalli ve metallsiz ftalosiyaninlerin karakteristik UV/vis spektrumlarını göstermektedir. D_{2h} simetrisine sahip metallsiz monomerik türler, 600-700 nm civarında iki şiddetli absorpsiyon bandı verirken, D_{4h} simetrisine sahip metalli monomerik türler, bu bölgede tek bir absorpsiyon bandı verirler [75]. Metalli ftalosiyaninlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; çözücü konsantrasyonu ve polaritesinin yanı sıra metal iyonuna bağlı olarak da farklılık göstermektedir. Genelde monomerik türlerden kaynaklı

olarak metal ftalosiyeninlerin kloroform içinde alınan UV/vis spektrumlarında 675 nm’de şiddetli bir bant, 640 nm’de bir omuz ve 610 nm’de zayıf bir bant gözlenir. Metanol gibi polar çözücülerde ise 675 nm’deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm’de yeni bir bant meydana geldiği görülür.



Şekil 1.7. a) Metallsız b) Metalli ftalosiyenlere ait karakteristik UV/vis spektrumları

Birçok periferel uç grupların Q-bandının konumuna çok az etkisi vardır. Fakat uç gruplar benzen halkalarıyla π -yörünge sisteminin uzamasında etkili olabilir. Naftalosiyeninlerin (NPc) Q-bandları 90 nm, antosiyaninkiler ise 170 nm kadar kırmızıya kaydırır [81].

Periferel olmayan uç gruplarda elektron verici olan gruplar (amino, alkoksi, fenoksi, feniltiyo) elektronik spektrumda absorpsiyon bantlarının daha uzun dalga boylarına kaymasına sebep olur [82]. Q-bandındaki bu kaymalar ftalosiyeninlerin özelliklerinin aydınlatılmasında oldukça önemlidir. Çözelti konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda ($C < 10^{-5}$) sadece monomer yapı söz konusu olmakta ve 600 ile 680 nm civarında görülen iki absorpsiyon bandından ikincisi şiddetlenmektedir. Konsantrasyonun artışı ile birlikte agregasyon da meydana geldiğinden 600 nm civarındaki bandın şiddeti artmakta, diğeri azalmaktadır. Yük transfer geçişleri, d^0 ve d^{10} dizilimine sahip metalleri içeren ftalosiyenin komplekslerinde gözlenir. Yük transfer geçişleri, ftalosiyenin π -halka orbitalleri ve metal orbitalleri arasındaki liganttan metale yük transfer geçişleri (LMCT) ve metalden liganda yük transfer geçişlerinden (MLCT) kaynaklanan uyarılmalarla olur. Yük transfer bantlarının enerjileri metal merkezinin hem spinine hemde oksidasyon basamağına bağlıdır. Bu bandlar, 450 ve 600 nm arasında

görünür bölgede gözlenebilir. Ayrıca, 700 ve 1500 nm arasında Q-bandının yanında da ortaya çıkabilirler.

1.3.Voltametrik Yöntemler

Voltametri ilk olarak Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında geliştirilmiştir. Heyrovsky çalışmalarında voltametrik bir teknik olan polarografiyi geliştirmiştir. Voltametrinin hala önemli bir tekniği olan polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma elektrodu olarak civa damla elektrodun (CDE) kullanılmasıdır. CDE' nin üstünlüğü sulu ortamdaki çalışmalarda potansiyel sınırının daha geniş olmasıdır.

Voltametri, çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen (miktar, tersinirlik, mekanizma, oluşum sabitleri vb.) elektroanalitik bir tekniktir.

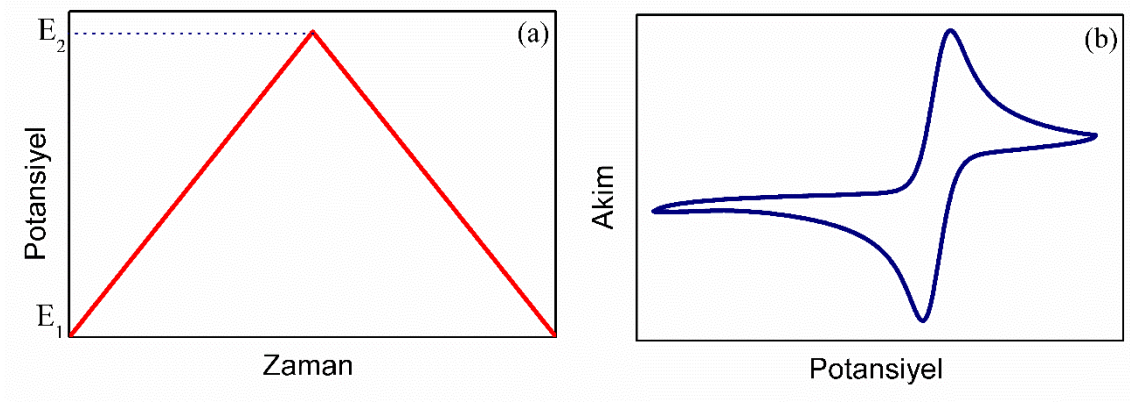
1.3.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri, durgun bir çözelti içine daldırılmış elektrodun potansiyeline karşı elektrottan geçen akımın ölçülmesidir. Çalışma elektrodunun potansiyeli referans elektrot ile kontrol edilir.

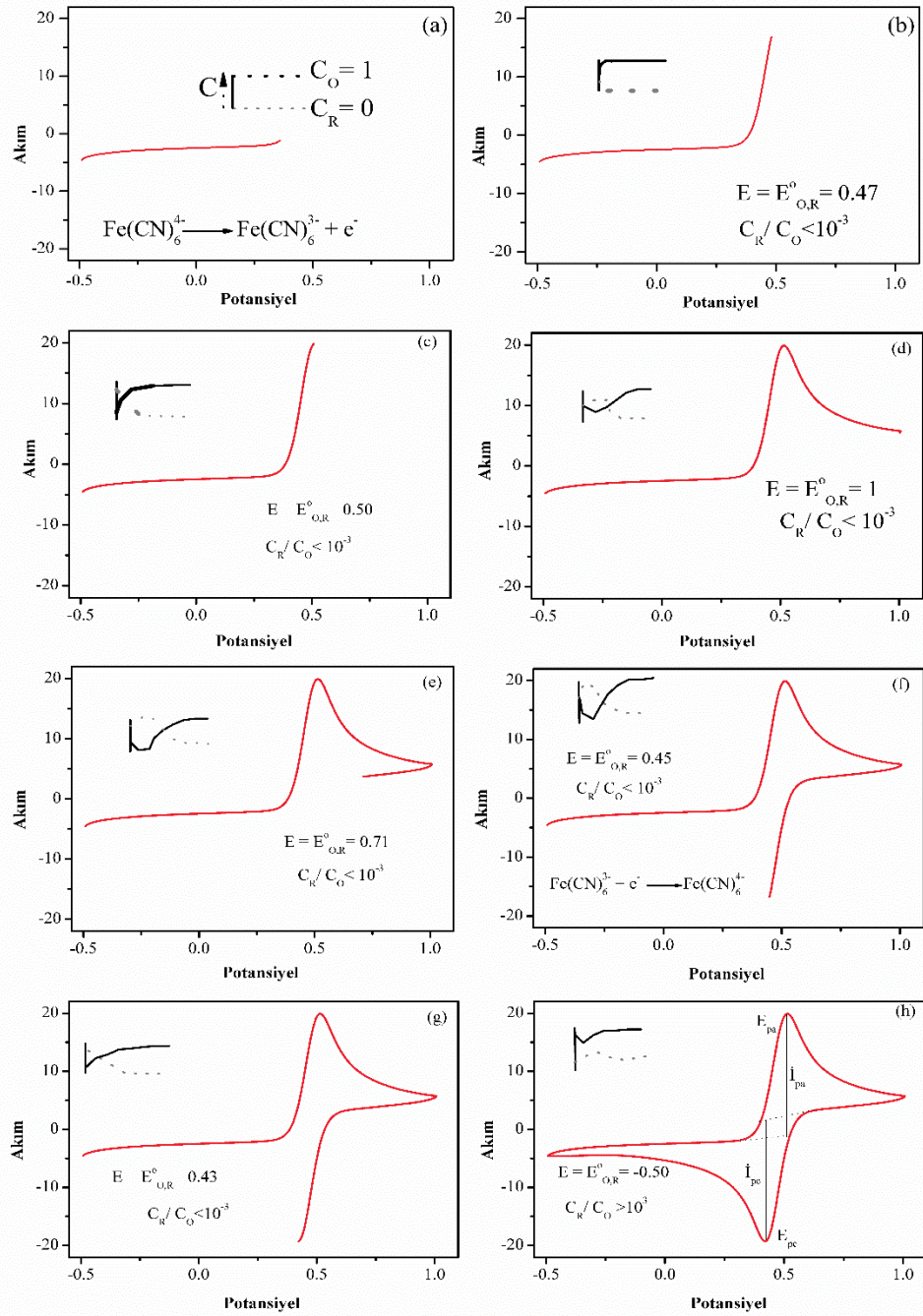


Şekil 1.8. Üç elektrotlu dönüşümlü voltametri hücresi

CV tekniğinde, Şekil 1.9 daki uyarı sinyalinde görüldüğü gibi, E_1 'den E_2 'ye ileri yönde ve E_2 'den E_1 'e geri yönde potansiyel uygulanır. Uyarı sinyalinin cevabı olarak zamana karşı akım ölçülür. Bu teknikle elde edilen akım-voltaj eğrileri dönüşümlü voltamogram olarak isimlendirilir. Dönüşümlü voltamogramlardaki pik potansiyelleri, pik akımları ve bunların tarama hızıyla, elektroaktif türlerin konsantrasyonu ve çözücü sistemiyle değişimlerinden redoks çiftlerinin karakteri belirlenir. Bu voltamogramlar spektroskopik ölçümlerde olduğu gibi incelenen maddenin bir kimliği durumundadır. Tekniğinin üstünlüğü, hem redüksiyon hem de oksidasyon olaylarının geniş bir potansiyel aralığında ve çok hızlı bir şekilde incelenmesine imkân vermesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.9. a) Dönüşümlü voltametri için uyarı sinyali, **b)** uyarı sinyalinin cevabını gösteren dönüşümlü voltamogram

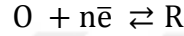


Şekil 1.10. Dönüşümlü voltametrde taranan potansiyel boyunca akım-potansiyel değişimi ve bir voltamogramın oluşumu.

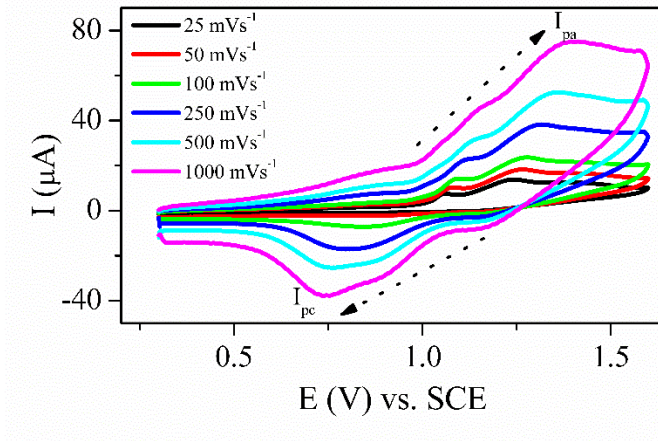
Bir siklik voltamogramın önemli parametreleri

- Anodik pik akımı (I_{pa})
- Katodik pik akımı (I_{pc})
- Anodik pik potansiyeli (E_{pa})
- Katodik pik potansiyeli (E_{pc})

Bir redoks reaksiyonunda indirgenmiş ve yükseltgenmiş her iki tür çalışma elektrodu üzerinde hızlı bir elektron alışverişi gerçekleştiriyorsa böyle bir redoks çifti elektrokimyasal olarak tersinirdir.



Düşük tarama hızlarında tersinirmiş gibi davranan bir elektrot reaksiyonu tarama hızı artırıldığında tersinmez davranış gösterebilir. Yani belirli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale geçer. Tarama hızı artırılınca I-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve Şekil 1.11’de görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça pik yüksekliğide artar. Ayrıca tersinirliğe yakın sistemlerde tarama hızının artışına bağlı olarak anodik ve katodik pik potansiyellerinde kayma gözlenir. Bu özelliği kullanarak uygun potansiyel ve tarama hızlarında çalışıldığında elektrot reaksiyonunun kinetiği incelenebilir.



Şekil 1.11. Farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogram

Elektrot kararlı hale ulaştığında ve difüzyon tabakası kalınlığının sabit kaldığı durumda konsantrasyon gradienti difüzyon tabakası kalınlığıyla sınırlandırılmış olur. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için C^σ_O/C^σ_R oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin (oksidan türün) elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (C^σ_O) azalır, yani konsantrasyon gradienti ve akım artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikte de ifade edilmiştir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^\sigma_R}{C^\sigma_O}$$

Belirli bir potansiyelden sonra konsantrasyon gradienti değişmez ve akım sabit kalır. Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar hızlı olmaz. Dolayısıyla konsantrasyon gradienti doğrusal olmaz ve E ile C^σ_O/C^σ_R ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilemez. Oksidan türün (O) ayrışma potansiyeline ulaşıldığı zaman yüzey konsantrasyonu çözelti konsantrasyonuna eşittir. O türü indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrot yüzeyi ile elektrolitteki O'nun konsantrasyonu arasında bir fark oluşacaktır. Bu fark sebebiyle elektrot yüzeyi ile elektrolit arasında bir konsantrasyon gradienti oluşur. Bu konsantrasyon gradientinin etkisi ile elektroaktif madde elektrot yüzeyine difüzlenir. Elektrolit ortamında karıştırma olmadığı için konveksiyon akımı, taşıyıcı elektrolit kullanıldığı için migrasyon akımı ihmal edilir ve sadece difüzyon akımı ölçülür. Şekil 1.10' da görüldüğü gibi potansiyel negatife gittikçe elektroaktif türün elektrot yüzeyi ile elektrolit konsantrasyonu arasındaki fark büyüyerek belli bir potansiyelde elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olacaktır. Hızlı taramalarda herhangi bir potansiyeldeki elektroaktif türün konsantrasyon gradienti tersinir halindeki daha büyüktür. Bu nedenle akım da tersinir halindeki akımdan daha fazladır. Elektrot yüzeyinde O türünün konsantrasyonu sıfıra yaklaştıkça konsantrasyon gradienti ve akım buna bağlı olarak azalacaktır. Bütün bu etkilerin sonucunda I-E grafiği pik şeklinde olacaktır. Tarama hızı arttıkça da pik akımı artacaktır. Potansiyelin geri taranmasında da bütün bu kriterler geçerlidir. Böylelikle tam bir döngü sonucunda bir dönüşümlü voltamogram elde edilir. Sınır durumları ve tarama hızı kullanılarak pik akımının değeri (I_p) için $D_O = D_R = D$ kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan aşağıdaki eşitlik çıkarılmıştır:

$$I_p = -0.4463nF (nF/RT)^{1/2} C_0^\infty D^{1/2} \nu^{1/2}$$

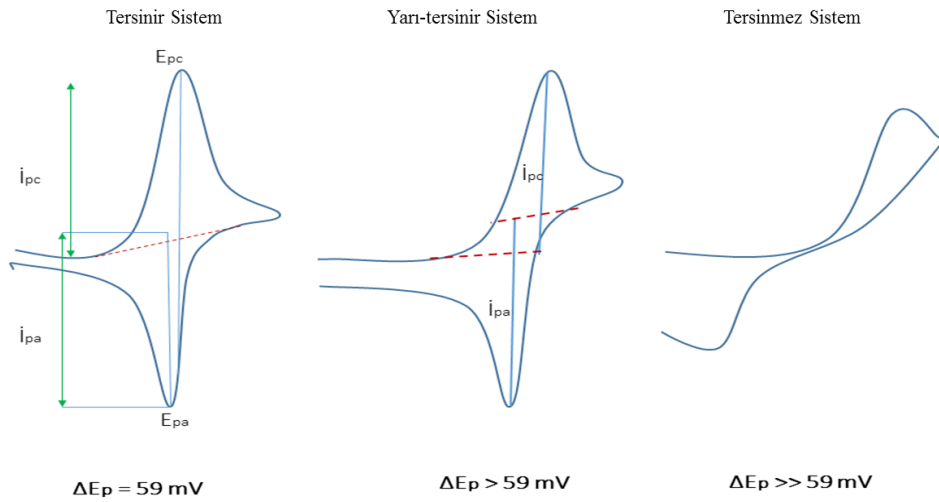
Elektrot reaksiyonunun; tersinir ve tersinmez sistemler için pik akımı, Randles -Sevcik eşitlikliğiyle tanımlanmıştır.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} S D^{1/2} \nu^{1/2}$$

Yukarıdaki eşitlikte görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif türün konsantrasyonu ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır. CV verileri ile bir elektrokimyasal reaksiyonun tersinirlik testi yapılabilir. Bir redoks çiftinin tersinirliği anodik ve katodik pik potansiyellerinin ayrımından faydalanılarak tespit edilebilir. Tersinir bir sistem için;

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.0592/n$$

Bu eşitlikte n; transfer edilen elektron sayısı, E_{pc} ve E_{pa} de sırasıyla katodik ve anodik pik potansiyelleridir. ΔE_p 'nin $0.0592/n$ değeri tersinir bir sistem için tarama hızıyla değişmez. Fakat tarama potansiyeli ve döngü sayısıyla çok az değişebilir.



Şekil 1.12. Tersinir, yarı-tersinir ve tersinmez voltamogram

Bu redoks çiftinin yarım dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) redoks çiftinin indirgenme veya yükseltgenme potansiyelinin yarısıdır ve eşitlikteki gibi hesaplanır.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Ayrıca tersinir bir elektron transfer reaksiyonunda tarama hızı arttığında katodik ve anodik pik akımları (I_{pc} ve I_{pa}) tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile doğru orantılı olarak artar. Kimyasal reaksiyonların eşlik etmediği tersinir bir sistem için aşağıdaki eşitlik geçerlidir.

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1$$

Elektrot prosesine kimyasal reaksiyonların eşlik etmesi, I_{pa}/I_{pc} oranına, potansiyel tarama hızına bağlı olarak önemli ölçüde etki eder. Tersinir sistemlerde elektron transfer hızı kütle transfer hızından büyüktür. Tersinmez sistemlerde ise elektron transfer hızı yeteri kadar büyük olmadığından, redoks türlerin çalışma elektroduyla yavaş elektron transferi sonucu elektrokimyasal tersinmezlik meydana gelir. Bu durumda Nernst eşitliği geçerli değildir. Fick'in ikinci kanunu sınır değerlerde tersinmez sistemler için 25 °C de aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} C_o^\infty D_o^{1/2} v^{1/2}$$

Burada;

n_a ; transfer olan toplam elektron sayısı,

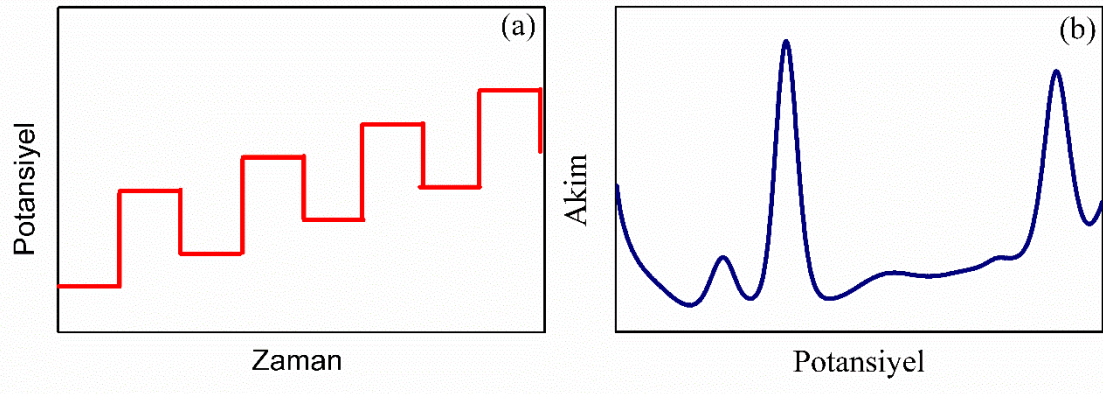
α_c ; elektron transfer katsayısıdır.

Tersinir sistemlerde olduğu gibi pik akımı konsantrasyonun ve tarama hızının kareköküyle orantılıdır tersinmez sistemlerde ise pik akımı elektron transfer katsayısının kareköküyle doğru orantılıdır. Tersinmez sistemin en önemli belirtisi dönüş pikinin gözlenmemesidir. Tersinmez bir elektron transfer reaksiyonunda pik potansiyeli tarama hızıyla değişir. Bu değişme miktarı tarama hızındaki her 10 katlık artışa karşı 25 °C de 30 mV' dan daha büyüktür. Tersinmezlikten sapma ne kadar büyük ise pik potansiyellerindeki kayma da o derece büyük olur [83-86].

1.3.2. Kare dalga voltametrisi (SWV)

Kare dalga voltametrisi, diferansiyel pulsdan daha sık tercih edilen elektroanalitik bir tekniktir. Kısaca SWV olarak gösterilir ve çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, büyük genişlikli bir diferansiyel teknik olmasını sağlayan simetrik kare dalgalar şeklindedir. Her bir kare dalga döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür. Birincisi, ileri yöndeki pulsun sonunda (t_1) ikincisi ise geri yöndeki pulsun sonundadır (t_2). Bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir (Şekil 1.13). SWV'nin en büyük üstünlüğü oldukça hızlı bir teknik olmasıdır. Etkin tarama hızı, kare dalganın frekansı (f) ve basamak yüksekliği (ΔE_s) değiştirilerek belirlenir. Böylece, birkaç saniye içinde voltamogramlar kaydedilebilmektedir. Bu, ortalama 2-3 dakikayı bulan diferansiyel puls voltamogramının tamamlanması ile karşılaştırıldığında, kare dalga voltametrisinin analiz süresini oldukça kısalttığının bir göstergesidir [84].

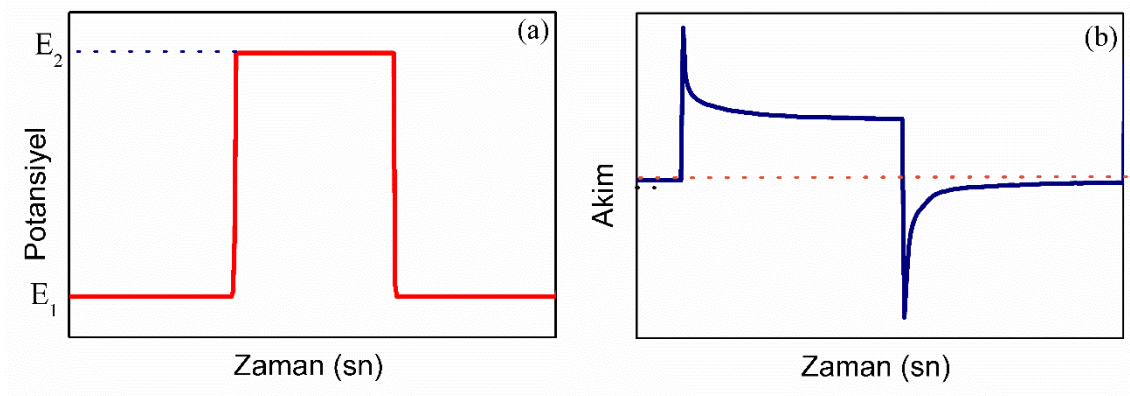
SWV tekniğinin ikinci büyük üstünlüğü de, kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların minimuma indirilmiş olmasıdır. Böylece, tarama hızı çarpıcı bir şekilde artırılabilir, 1 V/s'lik tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilir. SWV'de net akım (ΔI) hem ileri hem de geri puls akımlarından daha büyüktür. Bu nedenle, voltametrik pik genellikle oldukça kolay okunmaktadır. Bu da yöntemin doğruluğunu arttırmakta ve diferansiyel puls voltametrisinden daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır [87]. Böylece, $1,0 \times 10^{-8}$ M'a yakın çok düşük tayin sınırlarına inilebilmektedir.



Şekil 1.13. Kare dalga voltametrizde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli.

1.3.3. Kronoamperometri (CA)

Kontrollü potansiyel tekniklerinden biri olan kronoamperometri, konveksiyon ve migrasyon akımlarının sınırlandırılmış olduğu bir elektrolitte, çalışma elektrodunun potansiyelinin, elektroaktif türün elektrot yüzeyindeki derişiminin yaklaşık olarak sıfır kabul edildiği nonfaradik bir potansiyelden faradik bir potansiyele taranmasıyla oluşan akım zaman ilişkisidir. Kronoamperometride çözeltiye daldırılan çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin zamana göre değişimini gösteren uyarı sinyali ve bu uygulama sonucunda cevap olarak elde edilen akım-zaman grafikleri Şekil 1.14’da gösterilmiştir.



Şekil 1.14. Kronoamperometride **a)** Potansiyel-Zaman **b)** Akım-Zaman ilişkisi.

Şekil 1.14.a’ da E₁, çalışma elektroduna herhangi bir elektrokimyasal reaksiyonun olmadığı bir potansiyeli, E₂, elektrokimyasal prosesin difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği ani olarak değiştirilen potansiyeli gösterir. Belirli bir zamandan sonra potansiyel E₁ potansiyeline yine ani olarak değiştirilir. Tipik bir kronoamperomogram Şekil 1.14.b’ de verilmiştir. Şekil 1.14.b’den de görüldüğü gibi ilk potansiyel verildiğinde O türlerinin R türlerine indirgenmelerinden kaynaklanan ani bir akım yükselmesi gözlenir, ikinci potansiyel adımında ise R türlerinin O türlerine oksidasyonu sonucu ani bir akım düşmesi gözlenir.

Kronoamperometride akım-zaman ilişkisi Cottrell eşitliğiyle incelenmektedir;

$$I_t = \frac{nFA C_0 D_O^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = K t^{-1/2}$$

I_t = t anındaki akım, A

n = elektron sayısı, eq.mol⁻¹

F = Faraday sabiti, 96485 C.eq⁻¹

A = Elektrot alanı, cm²

D_O = O türlerin difüzyon katsayısı, cm².s⁻¹

C_O = O türlerin konsantrasyonu, mol.cm⁻³

t = zaman, sn

Bu eşitlikte akım $t^{1/2}$ ile ters orantılı olarak değişir. Cottrell eşitliğine göre akım $t^{1/2}$ ye karşı grafiğe geçirildiğinde orjinden bir doğru geçer. Bir elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olup olmadığı bu grafikten belirlenir. Cottrell eşitliğinden anlaşıldığı gibi düzlemsel bir elektrotta gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonlar için $I.t^{1/2}$, K sabitini verir. Bulunan K sabiti kullanılarak elektron sayısı bilinen bir reaksiyonun difüzyon katsayısı hesaplanır. $I.t^{1/2}$, çarpımının sabit K değerinden sapması elektrodun yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun difüzyon kontrollü bir reaksiyon olmadığını, elektrodun yavaş yüklenmiş olabileceğini veya kimyasal reaksiyonların eşlik etmiş olabileceğini gösterir [88].

1.3.4. Kronokulometri (CC)

Kronokulometri, kronoamperometriye potansiyel basamak tekniği oluşundan ve çalışma elektroduna uygulanan potansiyel-zaman grafiği açısından benzer bir tekniktir. Toplam yük deney süresi boyunca oluşan akımın zamana göre integrasyonu sonucu bulunur. Toplam yükün zamana karşı grafiği Q-t grafiğini verir. Kronokulometride hesaplanan toplam yük, difüzyon sonucu absorplanan elektroaktif türlerin elektrolizi ve elektrot-elektrolit arasındaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesi sonucu ortaya çıkabilir. Bu ifade matematiksel olarak aşağıdaki eşitlikler ile gösterilir:

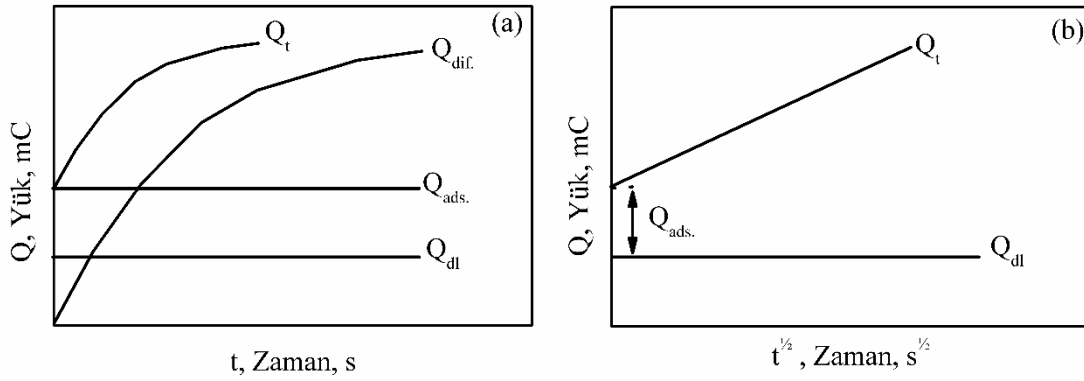
$$Q_t = Q_{dif.} + Q_{ads.} + Q_{dl.}$$

$$Q_t = \int_0^t i dt = \frac{2nFAC_0D_0^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + nFA\Gamma_0 + Q_{dl}$$

Q_t = toplam yük

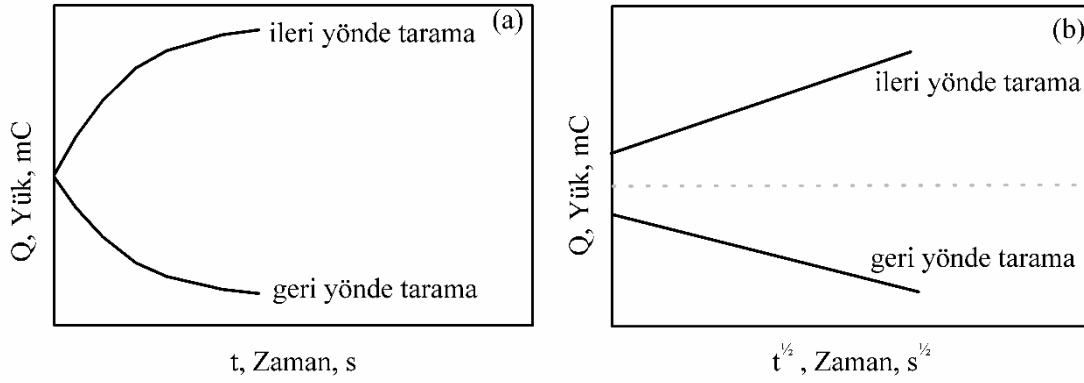
Q_{dl} = elektriksel çift tabakanın yüklenmesi için gerekli olan yük

Γ_0 = absorplanan madde miktarı



Şekil 1.15. Kronokulometri de a) Q - t ve b) Q - $t^{1/2}$ ilişkisi.

Şekil 1.15.b' de de görüldüğü gibi Q - $t^{1/2}$ grafiği bir doğru verir. Doğrunun y eksenini kestiği nokta $Q_{ads} + Q_{dl}$ 'yi verir. Q_{ads} ve Q_{dl} birbirinden kolayca ayrılabilir. Q_{dl} sadece taşıyıcı elektrolit ortamında yapılan kronokulometrik ölçümle tesbit edilerek Q_{ads} değerinden ayrılabilir. Elektroaktif maddenin varlığı ya da yokluğu Q_{dl} değerini değiştirmez. Böylelikle Q_{ads} kolaylıkla tesbit edilebilir ve Q_{ads} değerinden de Γ_0 değeri hesaplanabilir. Ayrıca potansiyelin başlangıç veya başka bir değere değiştirilmesiyle elde edilen çift basamaklı kronokulometrik veriler indirgenmiş türlerin difüzyon sabitlerinin tespitinde kullanılan en iyi yoldur. Bu şekilde elde edilen örnek bir Q - $t^{1/2}$ grafiği Şekil 1.16' de verilmiştir.



Şekil 1.16. Kronokulometri de a) Q-t b) Q- $t^{1/2}$ ilişkisi.

Şekil 1.16.b’ de ileri yönde taramaya ait doğrunun eğimi O türlerinin difüzyon sabitinin bulunmasında, geri yönde taramaya ait olan doğrunun eğimi ise R türlerinin difüzyon sabitinin bulunmasında kullanılır. Doğruların kesim noktaları $Q_{ads} + Q_{dl}$ değerini verir. İki doğrunun kesim noktaları eşit ise sadece Q_{dl} ’ yi, doğruların kesim noktaları eşit değil ise, fark Q_{ads} verir [88].

1.3.5. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Empedans spektroskopisi elektrokimyasal sistemleri ve yöntemleri araştırmak için hacim araştırmalarında, dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı ara yüzey işlemlerinde kullanılan etkili bir tekniktir. Bu avantajlarından dolayı diğer elektrokimyasal tekniklerden farklıdır. EIS elektrokimyasal sistemlerin karakterizasyonu için güçlü bir tekniktir [89]. Empedans, potansiyelin akımla değişim oranıdır ve rezistans gibi elektriksel akıma karşı gösterilen direnç olarak da bilinir [90]. Empedans temelde yüksek frekanslara gidildiğinde kapasitans ve indüktif akımlardaki değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. Empedans ile direnç arasındaki benzerlik; empedansın direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir değer olmasıdır. Farklılıkları ise ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır. Eşdeğer devre elemanına bağlı olarak üç elektrotlu sistemde, en az üç tane değere ihtiyaç vardır. Bunlar;

- Referans elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki elektrolit çözeltinin direnci (R_e),
- Çift tabaka kapasitansı C_{dl} ,
- Faradik empedans olarak adlandırılan yük transfer empedansı (Z_f)

olarak sınıflandırılabilirler. EIS verilerinin doğru olup olmadığı, denk olabileceği düşünülen bir eşdeğer devre ile karşılaştırılarak kontrol edilir. Empedans sonuçları genellikle empedansın (Z), frekansa (f) göre grafiğe geçirilmesi ile ifade edilir. Bu empedans spektrumu iki gerçek büyüklüğün (mutlak değer $|Z|$ ve faz farkı ϕ) frekansına bağımlılığıdır [91-93]. Genelde bu spektrum Bode çizimiyle, yani $\log|Z|$ ve ϕ 'nin $\log f$ e göre çizimiyle ifade edilir.

Empedans spektrumu genelde eşdeğer devreler ile incelenir ve devredeki her bir eleman ve onların bağlantıları fiziksel bir olaya işaret eder. Eşdeğer devre bileşenleri:

Dirençler (R): ($|Z| = R$ ve $\phi = 0$). Bunlar Bode çiziminde plato şeklinde görülür.

Kapasitörler (C): ($|Z| = 1/2\pi f C$ ve $\phi = 90^\circ$). $|Z|$, -1 eğime sahip düz bir çizgi şeklindedir.

Difüzyon ve redoks etkin türler ortama dahil olduğunda Warburg empedansının çeşitli modifikasyonları göz önüne alınır ve faz farkı 45° 'dir ve $|Z| = -1/2$ eğimli çizgi şeklindedir. $|Z|$ şu şekilde ifade edilir:

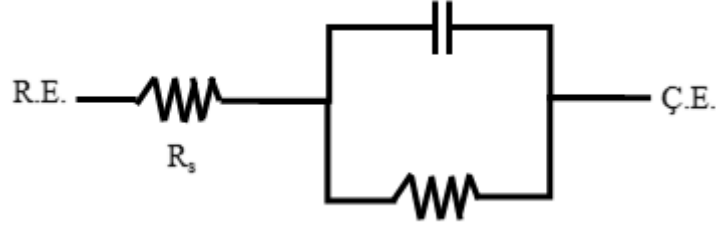
$$|Z| = Z_w = \frac{1}{Y_o \sqrt{2\pi f}}$$

Burada Y_o elektrolit ortamına ait karakteristik bir değişkendir. Tersinir reaksiyonlarda indirgenen ve yükseltgenen türlerin, aynı derişimde, aynı D ve K değerlerine sahip olduğu göz önüne alındığında Y_o şu şekilde formüle edilmektedir:

$$Y_o = \frac{F^2}{4RT} C_{ro} AK \sqrt{D}$$

Redoks etkin ve redoks etkin olmayan türler arasındaki temel fark: Redoks aktif türler sabit bir gerilim altında, elektrot yüzeyindeki derişime bağlı bir akım üretirken redoks aktif olmayan türler ise elektriksel çift tabakada elektrokimyasal dengeye ulaşmak için bir yük miktarında sonlu bir derişime neden olur. Dolayısıyla; aktif olan türler direnç,

aktif olmayan türler ise kapasitör gibi davranış gösterir. En basit eşdeğer devre modelini (Randles) inceleyecek olursak:



Şekil 1.17. En basit eşdeğer devre modeli.

Şekil 1.17'deki gibi bir eşdeğer devrede iki akım aynı toplam gerilim altında, farklı hatlar üzerinde paralel şekilde taşındığında, her iki paralel hat üzerindeki empedanslar faradik ve nonfaradik iki kola ayrılır. Üstteki paralel kol, aktif olmayan türlerden (taşıyıcı elektrolit gibi) kaynaklanan nonfaradik empedansı; alttaki de faradik empedansı göstermektedir. Her iki kol da seri olarak bir dirence (R_s) bağlanmıştır. Bu direnç, referans ve çalışma elektrot arasında sağlanan gerilim ile gerçek gerilim arasındaki düşüşün nedeni olan elektrolit ve tel gerilimlerini ifade eder.

Nonfaradik kolda, gerilim düşmesi elektrot ve elektrolitin temas ettiği elektriksel çift tabakada gerçekleşir. Bu yüzden buradaki elektriksel çift tabaka kapasitör gibi düşünülebilir. Çalışma elektroduna bir gerilim uygulandığında elektrot yüzeyindeki film polarize olur ve her iki yüzeyinde zıt yüklerin geçici olarak birikmesine neden olur. Fakat filmin direnci sınırlı olduğundan, yükler film boyunca difüzyonla ve tekrar birleşirler bundan dolayı film, sızdıran bir kapasitör, C_m gibi düşünülebilir. Bu kapasitör ve direnç (R_m) paralel bağlıdır ve her ikisi de çift tabaka kapasitörüne (C_{dl}) seri olarak bağlıdır. Birden fazla bileşenli bir karışımdaki R_m 'in değeri;

$$R_m = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{A \sum \omega_i c_i} = \frac{RT \delta}{F^2} \frac{1}{A \sum D_i K_i c_i}$$

Difüzyon empedansı iki durum için (heterojen veya pürüzlü filmler) ifade edilir. Birincisi, filmin kalınlığı bilinmelidir bilinmiyorsa Warburg (sonsuz kalınlıklı bir tabaka için geçerli) değeri, porlu Warburg veya O-elemanı ile değiştirilmelidir [91, 92, 94]. Burada

önemli noktalardan biri, filmin elektrot yüzeyine tam olarak kaplanamaması sonucu oluşabilecek boşlukların ilk kez inceleniyor olmasıdır. Bu boşluklar kaplama yapan kişinin hatasından da kaynaklanabilir kaplama yapılan malzemeden de kaynaklı olabilir. Bu boşluklar yoluyla elektrolit ile elektrodun temasından farklı olaylarda gözlemlenebilir. Heterojen filmlerde elektroda değen iç kısımla dış kısım arasında gevşeklik, sıklık geçirgenlik farkı da olabilir. Kaplama ve boşluk düzlemsel bir çift tabaka gibi düşünülebilir. Bazı genel ve uygulaması zor formüller bu durumu incelemek için önceden üretilmiştir [95-97]. Bunlar, durgun bir çözeltide, çözelti tabakasının direncinin kaplama tabakasınınkinden büyük olduğu düşünülerek direnç ihmalleri yapılabilir.



Şekil 1.18. Üç elektrotlu empedans hücresi.

1.4. Elektroliz ve Polarizasyon

Tersinir bir elektrotta iyonların deşarjı ve yeniden oluşumu aynı anda olur bu durumda elektrot dengede olup net bir akım geçişi yoktur. Oysa elektroliz de elektrot-çözelti sınırından yani elektriksel çift tabakadan net bir akım geçişi vardır. Bu şekilde elektrot denge durumundan uzaklaşır bu duruma elektrolitik polarizasyon, elektroda da polarize elektrot denir. Polarize olmuş elektrotlardaki olaylara tersinmez elektrot olayları denir ve bu olaylardaki herhangi bir aşama tersinire göre çok daha fazla aktivasyon enerjisi gerektirir bu da olayın yavaş gerçekleşmesine neden olur.



Şekil 1.19. Elektroliz hücresi.

1.5. Aşırı Gerilim

Hidrojen ve oksijen elektrotlardan oluşmuş bir pilin E.M.K. sı 1.23 voltur. Fakat pratikte suyun elektrolizi için 1.70 voltluk bir gerilime ihtiyaç duyulur. Pratik ve teorik gerilim arasındaki fark aşırı gerilim (polarizasyon gerilimi) dir. Bir i akım yoğunluğunda bir elektrodun aşırı gerilimi η_i , E_i tersinmez elektrot potansiyeli, E_r tersinir elektrot potansiyelidir.

$$\eta_i = E_i - E_r$$

Üç çeşit polarizasyon vardır. Ohmik polarizasyon (η_o), konsantrasyon polarizasyonu (η_c), aktivasyon polarizasyonu (η_a) gözlenen aşırı gerilimde bu üç polarizasyonun toplamıdır:

$$\eta = \eta_o + \eta_c + \eta_a$$

Genel olarak bir elektrolitin ayrışma gerilimi:

$$E_d = (E_{a(r)} + \eta_a) - (E_{k(r)} + \eta_k) + IR$$

Anottaki aşırı gerilim Katottaki aşırı gerilim

$E_{a(r)}$ = anyonun tersinir ayrışma gerilimi

$E_{k(r)}$ = katyonun tersinir ayrışma gerilimi

IR = ohmik düşme

Aktivasyon polarizasyonu; elektroda denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığında reaksiyonun bir yönde hızlanması ve diğer yönde yavaşlamasıdır.

Konsantrasyon polarizasyonu; elektroliz sırasında elektrotların çevresinde konsantrasyonun değişmesinden kaynaklanır.

Ohmik polarizasyon; elektrot üzerinde yüksek dirençli bir tabakanın oluşumu ile akımın geçmesine karşı bir direnç göstermesinden ileri gelir [98].

Aşırı gerilim elektrot maddesinin tabiatının ve yüzey halinin etkisine, kolloidlerin, sıcaklığın, akım yoğunluğunun, pH'nın, çözücünün ve zehirlerin etkisine bağlıdır.

Elektrolit içerisinde sürekli bir ayrışmayı sağlamak üzere iki elektrot arasına uygulanması gereken minimum potansiyele “ayrışma gerilimi” denir. Ayrışma geriliminin değeri tersinir pil potansiyelinden aşırı gerilim kadar daha fazladır. Aşırı gerilim ne kadar az ise ayrışma gerilimi de o kadar az olur.

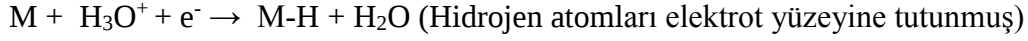
1.5.1. Hidrojen aşırı gerilim teorileri

Bir reaksiyonun bütün aşamaları hızlı ise çözeltideki iyonlarla elektrot arasındaki denge hızlı kurulur, bu elektrot tersinir olarak hareket eder. Eğer herhangi bir nedenle reaksiyonun ara aşamalarından biri yavaş olursa (polarizasyon) ya da elektrot ile elektrotta meydana gelen reaksiyon ürünleri arasında herhangi kompleks bir reaksiyon olursa, denge oluşmaz ve elektrot tersinmez olarak hareket eder. O zaman hidrojen aşırı geriliminin nedenini araştırırken de çözeltideki hidronyum iyonlarının elektrotta deşarj olup gaz haline geçerek çıkışı sırasındaki aşamaları göz önüne alıp hangi aşamanın veya aşamaların yavaş olduğunu tespit etmeye çalışmak gerekir. Elektrot ile hidrojen atomu veya molekülleriyle arasındaki reaksiyonları da düşünmek gerekir. Hidrojen aşırı gerilimini açıklamak için öne sürülen teorilerden biri [99];

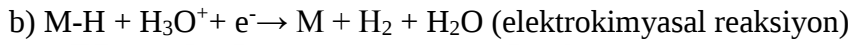
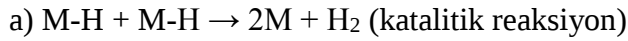
1. H_3O^+ iyonlarının çözelti ve elektrot arasında oluşan elektriksel çift tabakaya kadar difüzyonu,
2. H_3O^+ iyonlarının elektriksel çift tabakadan elektrot yüzeyine transferi,
3. H_3O^+ iyonlarının dehidratasyonu

4. H^+ iyonlarının elektrodun yüzeyinden bir elektron alarak atomik hidrojen haline gelmesi,

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



5. Atomik hale geçen hidrojenlerden, hidrojen moleküllerinin oluşumu, iki yoldan olabilir;



6. Hidrojen moleküllerinin elektrodu bırakması,

7. Hidrojen kabarcıklarının oluşumu ve hidrojen moleküllerinin elektrottan gaz halinde çıkışı.

Bizim için önemli olan aşamaların hepsinin yeterli hızda ve tersinir olarak gerçekleşmesidir. Bu aşamaların herhangi birindeki yavaşlık olayın tersinirliğini azaltır ve aşırı gerilime sebep olur.

1.5.2. Elektrokatalizör

Tepkimede harcanmaksızın kimyasal bir tepkimenin hızını arttıran maddelere katalizör denir. Tepkimeye giren maddeler ile tepkimenin hızını arttıran ve tepkimenin yürümesi için yeni yollar açan katalizör, aynı fazda bulunuyorsa bu duruma homojen kataliz denir. Tepkimeye giren maddeler ile katalizör ayrı fazlarda bulunuyorsa bu duruma heterojen kataliz denir. Doymamış organik bileşiklerin nikel katalizörlüğünde hidrojenasyonu heterojen katalize iyi bir örnektir. Katalizörün fiziksel hali değişse de kimyasal yapısında hiçbir değişiklik meydana gelmez. Elektrokimyasal tepkimelerde bütün olay çalışma elektrodu üzerinde gerçekleşir. Elektrot üzerinde bir çözünme, birikme, değişme olmuyor ise yük transfer reaksiyonlarında katalizör olarak davranır ve buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilir. İki elektrot olsun, birinin üzerinde gerçekleşen reaksiyon diğerine göre daha hızlı gerçekleşiyorsa bu elektrot sabit aşırı gerilimde daha

elektrokatalitiktir. Aynı şekilde akım yoğunluğu cinsinden karşılaştırdığımızda elektrot üzerinden geçen akımın büyüklüğünde elektrokatalitik olmasında etkilidir.

Bir elektrokatalizörü karakterize etmek için en önemli parametrelerden biri zaman ile olan kararlılığıdır. Elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre çalışmasından ziyade düşük aşırı gerilimlerde kısa süre çalışması tercih edilmektedir [100].

Elektrokatalizörde son derece önemli olan başka bir parametre de elektrodun yüzeyidir. Gerçek yüzey alanının bilinmesi sabit bir i değerinde η 'nın veya bunun tersinin karşılaştırılmasında önemlidir. Bir elektrokatalizörün etkinliğini arttırmak için elektrodun yüzey alanını arttırarak düşük aşırı gerilimlerdeki reaksiyon hızını yükseltmek en pratik yoldur. Aşırı gerilim oluşan elektrokimyasal reaksiyonların türüne de bağlıdır.

Elektrokatalitik özellik gösteren elektrotların aşırı gerilimleri daha az elektrokatalitik özellik gösterenlere göre düşüktür. Yükseltgenme/indirgenme sırasında elektrot/elektrolit arayüzeyinde (elektriksel çift tabakada) gerçekleşen reaksiyonlar beş aşamada gerçekleşir.

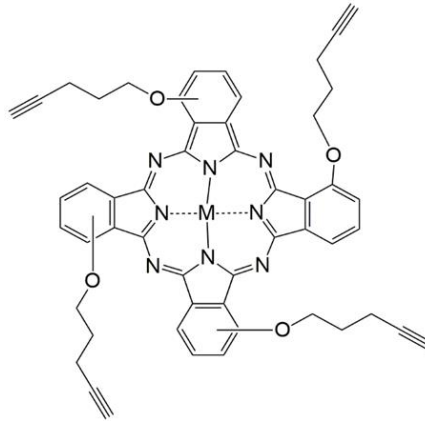
- 1) Difüzyon: İyon veya moleküllerin elektrolit içerisinde elektrot yüzeyine doğru difüzyonu,
- 2) Adsorplanma: Elektrot yüzeyine difüzyonmuş moleküllerin elektrot yüzeyine adsorbe olması,
- 3) Reaksiyon Kademesi: Adsorplanmış iyon veya moleküllerin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyona uğraması,
- 4) Desorplanma: Elektrot yüzeyinde oluşan ürünlerin ayrılması,
- 5) Geriye difüzyon: Desorbe olmuş ürünlerin elektrot yüzeyinden çözelti içine doğru difüzyonudur. Bu sırada elektrot yüzeyi yeni bir reaksiyonu gerçekleştirmek için hazır hale geçer.

Kullanılacak olan elektrokatalizörün seçiminde elektrodun türü, elektriksel alanın etkisi, düşük sıcaklıklarda reaktivite, elektrokatalizörün aktifliği, gözenekli elektrot kullanımı da önemli etkenlerdir.

2. MATERİYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

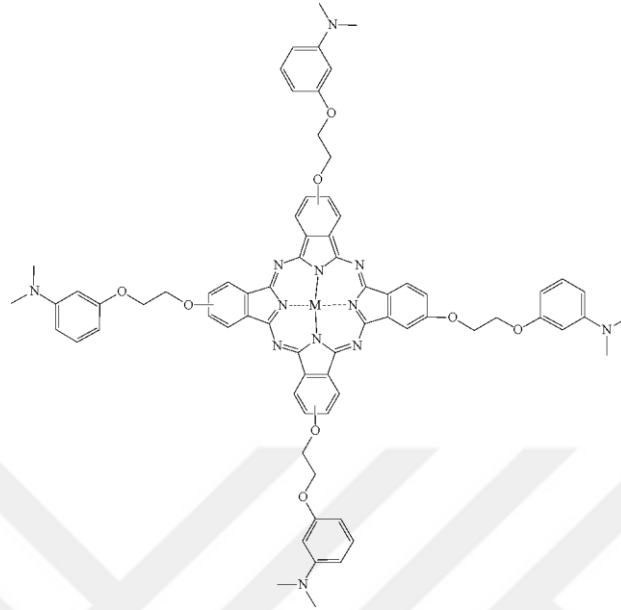
Bu çalışmada deneysel çalışmalar yüksek saflıkta kimyasallarla gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı elektrolit olarak elektrokimyasal saflıkta Fluka marka tetrabütülamonyumperklorat (TBAP) ve sulu ortamlar için Aldrich marka lityum perklorat (LiClO_4) kullanılmıştır. Çözücü olarak % 99.5 saflıkta fluka marka dimetilsülfoksit (DMSO) ve diklormetan (DCM) kullanılmıştır. Elektrokatalitik çalışmalarda, kullanılan NaOH, NaCl, H_3PO_4 , ve KH_2PO_4 , HCl, LiClO_4 , 4-azidoanilin hidroklorit (ANI-N_3) ve diğer reaktanlar Aldrich firmasından temin edilmiştir. CuBr (Merck Milipore, 8146580050) ve CuSO_4 (Merck Milipore, 1027910250) hazır alınarak kullanılmıştır. Grafit tozu Alfa Aesar dan (Graphite flake, natural, -325 mesh, 99.8 % metal basis); potasyum permanganate (KMnO_4), sodyum nitrat (NaNO_3), sülfürik asit(H_2SO_4) Merck den; hidrojen peroksit(H_2O_2), sodyum azit (NaN_3) Sigma-Aldrich' den satın alınmıştır. Terminal alkinil sübstitüentli kobalt ve çinko ftalosiyeninler (TA-CoPc: nonperiferel tetra terminal alkinil (3-pent-4-ynyloxy) sübstitüentli kobalt (II) ftalosiyenin, TA-ZnPc: nonperiferel tetra terminal alkinil (3-pent-4-ynyloxy) sübstitüentli çinko (II) ftalosiyenin) (Şekil 3.20) prosesine göre elektrokatalizör olarak sentezlenmiştir [101].



M: Co^{2+} (TA-CoPc) ve Zn^{2+} (TA-ZnPc)

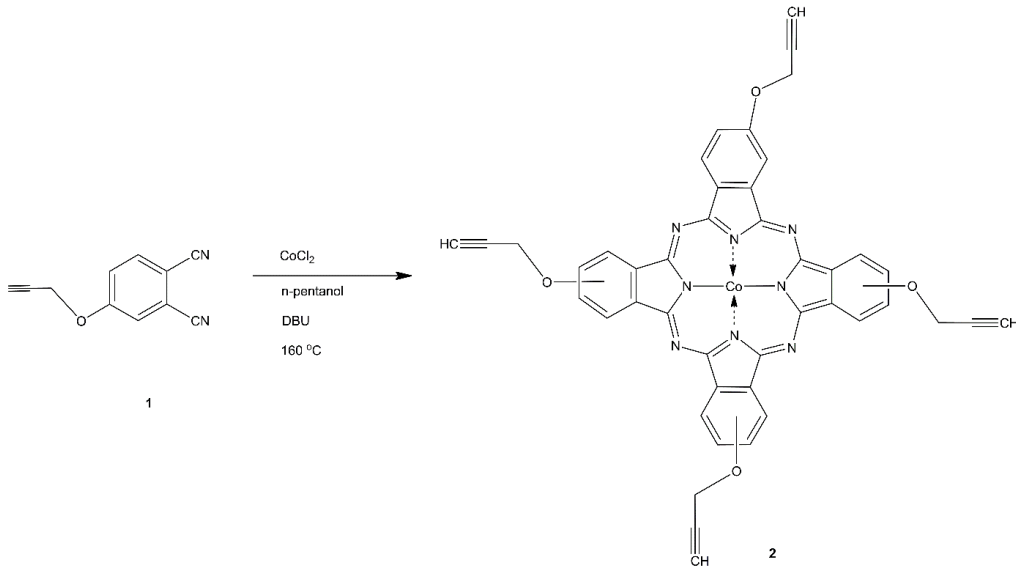
Şekil 3.20. Terminal alkinil sübstitüentli kobalt ve çinko ftalosiyeninlerin yapısı.

Polimerleşebilen MPc'ler Şekil 3.21 prosesine göre elektrokatalizör olarak sentezlenmiştir.



Şekil 3.21. Poli-MPC nin yapısı: tetrakis periferel 2-[3-(dimetilamino)fenoksi]etoksi uç gruplu metaloftalosiyeninler. (M= $2H^+$, Cu^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+}).

Azido grafen oksitin azit grubuyla klik oluşturmak için kullandığımız TA-CoPc (Şekil 3.22) prosesine göre sentezlenmiştir.



Şekil 3.22. Terminal alkinil süstituentli kobalt ftalosiyenin yapısı.

Tampon çözeltiler $0.1 \text{ mol/dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ ve $0.1 \text{ mol/dm}^{-3} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ kullanılarak hazırlanmıştır. İstenilen pH, $0.1 \text{ mol/dm}^{-3} \text{ NaOH}$ çözeltisi veya konjuge asitlerin eklenmesiyle elde edilmiştir.

Çalışmada kullanılan bütün cam malzemelerin temizliği kromik asit ve ultra saf su ($\geq 18 \text{ M}$, Milli-Q, Millipore) kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca ultra saf su ($\geq 18 \text{ M}$, Milli-Q, Millipore) elektrokatalitik çalışmalarda çözücü olarak da kullanılmıştır.

Analizlerde platin disk, camı karbon (GCE), MPC'lerle kaplı GCE ve indiyum kalay oksit kaplı iletken kuartz cam (ITO) çalışma elektrotları, spiral platin tel yardımcı elektrodu ve gümüş, gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

2.2. Cihazlar

Santrifüj için Nuve NF800 santrifüj kullanılmıştır. Elektrokimyasal ve voltametrik ölçümler için potansiyostat (GAMRY Instruments, Reference 600 Potentiostat/Galvanostat /ZRA) kullanılmıştır. UV/vis absorpsiyon spektrumu için Ocean Optics QE65000 diode array spectrophotometer kullanılmıştır. Modifiye elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^{-3} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ - $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sulu çözeltide 10 mV AC voltaj altında, açık devre potansiyeli 0.40 V , AC frekans aralığı 100 kHz den 0.05 Hz 'e, DC voltaj uyarısı 0.40 V da hazırlanmıştır.

2.3. Elektrotların Hazırlanması

2.3.1. Klik kimya (CC) ve klik elektrokimya (CEC) teknikleri ile GCE/PANI- N_3 /TA-CoPc ve GCE/PANI- N_3 /TA-ZnPc elektrotların hazırlanışı

Klik kimya (CC) ve klik elektrokimya (CEC) teknikleri kullanılarak TA-CoPc ve TA-ZnPc, GCE üzerine modifiye edilmiştir. Bu modifikasyon süreci boyunca TA-CoPc ve TA-ZnPc, önceden çalışma elektroduna elektropolimerleştirilmiş olan PANI- N_3 'ün uç azido gruplarına bağlanmıştır. CC ve CEC reaksiyonları için aşağıdaki çözeltiler kullanılmıştır.

Çözelti I (GCE/PANI-N₃ elektrodun elde edilmesi için kullanılmıştır.): 4.0 mg ANI-N₃ ve 0.080 g LiClO₄ önce 4 ml saf suda çözülmüştür sonra çözelti 600 µl derişik H₂SO₄ ile asitlendirilmiştir.

Çözelti II (CC tekniğı ile GCE/PANI-N₃/TA-MPc elektrotlarının elde edilmesi için kullanılmıştır.): 0.017 g TBAP, 1.80 mg CuBr ve 0.180 mg TA-MPc 2.00 ml DMSO içerisinde çözülmüştür.

Çözelti III (CEC tekniğı ile GCE/PANI-N₃/TA-MPc elektrotlarının elde edilmesi için kullanılmıştır.): 0.017 g TBAP, 1.80 mg CuSO₄ ve 0.180 mg TA-MPc 2.00 ml DMSO içerisinde çözülmüştür.

GCE, çözelti I'de elektrokimyasal bir şekilde PANI-N₃ ile kaplanmıştır. Bu amaçla elektrolit olarak 4.0 ml “çözelti I” içeren üç elektrotlu hücrede GCE üzerinde -0.15 V ve 1.10 V arasında tekrarlı 5 CV gerçekleştirilmiştir. CV taraması boyunca, ANI-N₃ GCE üzerinde elektropolimerleşmiştir ve GCE/PANI-N₃ elde edilmiştir. GCE/PANI-N₃ elektrotlar reaksiyona girmeyen türlerden arındırılmak adına ultra saf su ile yıkanmış, oda sıcaklığında kurutulmuş ve sonunda CC ve CEC için azit kaynağı olarak kullanılmıştır.

2.3.1.1. GCE/PANI-N₃/ TA-MPc elektrotların CC ile hazırlanması

GCE/PANI-N₃/TA-MPc (CC) elektrodun elde edilmesi için GCE/PANI-N₃ elektrot çözelti II içerisine daldırılmıştır ve PANI-N₃ ve TA-MPc' nin terminal alkinil grupları arasında kendi kendine klik reaksiyonun gerçekleşmesi için oda sıcaklığında 3 saat bekletilmiştir. Çözelti II içerisindeki Cu(I) iyonları kendi kendine klik reaksiyonu için katalizör olarak davranmıştır. Modifiye edilmiş elektrotlar, GCE/PANI-N₃/ TA-MPc (CC) reaksiyona girmeyen türlerden arındırılmak adına 3 kez DMSO ile yıkanmıştır ve daha sonra oda sıcaklığında kurutulmuş ve sonunda HER için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır.

2.3.1.2. GCE/PANI-N₃/ TA-MPc elektrotların CEC ile hazırlanması

CEC reaksiyonu için, klik reaksiyonunun Cu(I) katalizörü elektrot yüzeyinde kronoamperometri (CA) tekniğı ile kontrollü bir şekilde üretilmiştir. Cu (I)' e dönüşüm

potansiyelini belirlemek için, CuSO_4 ' ın CV sonucu baştan DMSO da test edilmiştir. DMSO' da -0.15 V da $\text{Cu}^{\text{II}} / \text{Cu}^{\text{I}}$ redoks çiftini verdiği belirlenmiş ve bu yüzden CA ölçümleri -0.15 V da gerçekleştirilmiştir. CEC “çözelti III” elektrolitinde GCE/PANI- N_3 çalışma elektrodunda üç adımda gerçekleştirilmiştir. Bunlardan ilki, GCE/PANI- N_3 ün, CEC' den önce “çözelti III” de MPc ve PANI- N_3 ün elektrokimyasal davranışını belirlemek için DMSO çözeltisinde çözülmüş MPc de 0 V ve -0.15 V arasında CV' si kaydedilmiştir. İkinci olarak CEC için ihtiyaç duyulan Cu(I) iyonlarını elektrokimyasal bir şekilde üretmek için GCE/PANI- N_3 çalışma elektroduna CA tekniği ile -0.15 V sabit potansiyel uygulanmıştır. CA tekniğinde zaman aralığı 10 dakika olarak optimize edilmiştir. Son adım olarak da çalışma elektrodunun CV'si CEC' ten sonra GCE/ PANI- N_3 / TA-MPc (CEC) elektrodun elektrokimyasal davranışını belirlemek için -0.15 V ve 1.10 V arasında sıralı bir şekilde kaydedilmiştir. Modifiye edilmiş elektrotlar GCE/ PANI- N_3 / TA-CoPc (CEC) ve GCE/ PANI- N_3 / TA-ZnPc (CEC) reaksiyona girmeyen türlerden arındırılmak adına 3 kez DMSO ile yıkanmış, oda sıcaklığında kurutulmuş ve sonunda HER için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır.

2.3.2. Elektropolimerizasyon tekniği ile GCE/Poli-MPc elektrotların hazırlanışı

Elektropolimerizasyon ölçümleri için CV tekniği ITO ve GCE çalışma elektrotları ile gerçekleştirilmiştir. Yardımcı elektrot olarak bir Pt tel ve referans olarak tuz köprüsü tarafından çözeltinin bulk kısmından ayrılmış olan doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Ultra saf diklormetanda (DCM), 0.10 mol dm^{-3} konsantrasyonda taşıyıcı elektrolit olarak TBAP kullanılmıştır. TBAP/DCM elektrolit sisteminde gerçekleştirilen tekrarlı CV ölçümleri çalışma elektrodu üzerinde MPc'lerin elektropolimerleştirilmesiyle film elde edilmiştir. Film ile modifiye edilen ITO ve GCE hücreden çıkarıldıktan sonra DCM ile son olarak da su ile yıkanmıştır. Modifiye elektrotlar ITO/Poli-MPc ve GCE/Poli-MPc olarak elde edilmiştir. Benzer CV parametreleri komplekslerin eşdeğer ince filmlerini hazırlanmasında kullanılmıştır.

2.3.3. Klık kimya(CC) ve klık elektrokimya (CEC) teknikleri kullanılarak GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/ RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların hazırlanışı

GO-N₃ ve RGO-N₃'le modifiye edilen GC elektrotlar CC ve CEC teknikleri kullanılarak TA-CoPc ile modifiye edilmiştir. Bu modifikasyon süreci boyunca TA-CoPc, GO-N₃ ve RGO-N₃'ün azit uçlarına bağlanmıştır. CC ve CEC reaksiyonları için aşağıdaki çözeltiler kullanılmıştır.

2.3.3.1. GCE/GO-N₃ elektrodun hazırlanması:

5.0 mg GO-N₃, 2.0 ml ultra saf suda çözünmesi için 30 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur. Ardından 30 µL çözelti GCE üzerine damlatılmıştır ve 70 °C de 20 dk vakumlu etüvde kurutulmuştur. Sonunda GCE/GO-N₃ su ile bir kaç kez yıkanmış ve çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

2.3.3.2. GCE/RGO-N₃ elektrodun hazırlanması:

Yardımcı elektrot olarak bir Pt tel, referans elektrot olarak tuz köprüsü kullanılarak çözeltinin bulkından ayrılmış olan Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Ultra saf suda 0.10 mol dm⁻³ konsantrasyonda destek elektrolit olarak LiClO₄ kullanılmıştır. LiClO₄/H₂O elektrolit ortamında -1.20 V and + 1.20 V arasında tekrarlı 50 CV döngüsü alınmış ve GO-N₃ indirgenerek GCE/RGO-N₃ çalışma elektrodu elde edilmiştir. Ardından 70 °C de 20 dk vakumlu etüvde kurutulmuştur. Sonunda GCE/RGO-N₃ su ile bir kaç kez yıkanmış ve çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır.

2.3.3.3. GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların CEC ile hazırlanması:

CEC reaksiyonu için klık reaksiyonun katalizörü Cu (I) kronoamperometri (CA) tekniği ile kontrollü bir şekilde elektrot yüzeyinde üretilmiştir. Cu(I) iyonları CuSO₄ /DMSO çözeltisinden üretilmiştir. CuSO₄, -0.15 V da Cu^{II}/Cu^I çiftini verdiği belirlenmiş bundan dolayı CA ölçümleri elektrot yüzeyinde Cu(I) iyonlarını üretmek için -0.15 V'da gerçekleştirilmiştir. CEC, CuSO₄'da gerçekleştirilmiş ve DMSO'da çözülmüş TA-CoPc

içinde GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃ çalışma elektrotları kullanılarak üç adımda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃'ün, CEC' den önce "çözelti III" deki bakırın elektrokimyasal davranışını belirlemek için 0 V ve -0.15 V arasında CV' si kaydedilmiştir. İkinci olarak CEC için ihtiyaç duyulan Cu(I) iyonlarını elektrokimyasal bir şekilde üretmek için GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃ çalışma elektrotlarına CA tekniği ile -0.15 V sabit potansiyel uygulanmıştır. CA tekniğinde zaman aralığı 10 dakika olarak optimize edilmiştir. Son adım olarak da çalışma elektrotların CV'leri (GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc (CEC)) elektrokimyasal davranışlarını belirlemek için -0.15 V ve 1.10 V arasında sıralı bir şekilde kaydedilmiştir. Modifiye elektrotlar 70 °C de 20 dk vakumlu etüvde kurutulmuş ve HER için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır.

2.3.3.4. GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların CC ile hazırlanması:

GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc (CC) elektrotların elde edilmesi için GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃ elektrotlar çözelti II içerisine daldırılmıştır. GO-N₃ ve RGO-N₃, TA-CoPc' nin terminal alkinil grupları arasında kendi kendine klik reaksiyonun gerçekleşmesi için oda sıcaklığında 3 saat bekletilmiştir. Çözelti II içerisindeki Cu(I) iyonları kendi kendine klik reaksiyonu için katalizör olarak davranmıştır. Modifiye edilmiş elektrotlar, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc (CC) reaksiyona girmeyen türlerden arındırılmak adına 3 kez DMSO ile yıkanmıştır ve daha sonra oda sıcaklığında kurutulmuş ve sonunda HER için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır.

2.4. Voltametrik, Spektroelektrokimyasal ve Elektrokatalitik Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler ve uygulamalar bir potansiyostatla (GAMRY Instruments, Reference 600Potentiostat/ Galvanostat /ZRA) üç elektrotlu hücre sistemi kullanılarak 25 °C de gerçekleştirilmiştir. CV, LSV, SWV, CA, CC ve EIS ölçümleri için çalışma elektrodu 0.071 cm² yüzey alanına sahip boş veya modifiye edilmiş GC elektrot kullanılmıştır. Yardımcı elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Ag/AgCl elektrot tuz köprüsü ile çözeltinin bulk kısmından ayrılmıştır ve referans elektrot olarak

kullanılmıştır. Ölçümler boyunca yüksek saflıktaki N₂ çözeltiye herhangi bir potansiyel uygulamadan önce en az 5 dakika ve uygulama boyunca da sürekli bir şekilde gönderilmiştir. Elektrodun UV-vis absorpsiyon spektrumu Ocean Optics QE65000 diode array spectrophotometer ile ölçülmüştür. GCE üzerine modifiye edilmiş elektrotların EIS ölçümleri açık devre potansiyeli (open circuit voltage = 0.350 V) 0.4 V DC voltaj uyarı ile AC frekans 100 KHz-0.05 Hz aralığında ve 1.0x10⁻³ mol.dm⁻³ K₃Fe(CN)₆- K₄Fe(CN)₆ sulu çözeltisinde 10 mV AC voltaj altında ölçülmüştür.

Elektrokatalitik ölçümler LSV ve CA teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Elektrokatalik ölçümler boyunca farklı pH'larda HER, GCE ve modifiye edilmiş GCE gibi farklı çalışma elektrotları üzerinde analiz edilmiştir. Ultra saf su da taşıyıcı elektrolit olarak 0.1 mol/dm³ LiClO₄ kullanıldığı sulu tampon çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır.

Hidrojen üretimini sağlamak için hidrojen deşarj potansiyelinde elektroliz gerçekleştirilmiş ve üretilen gaz Agilent 6890N Gaz Kromatografisi ile analiz edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

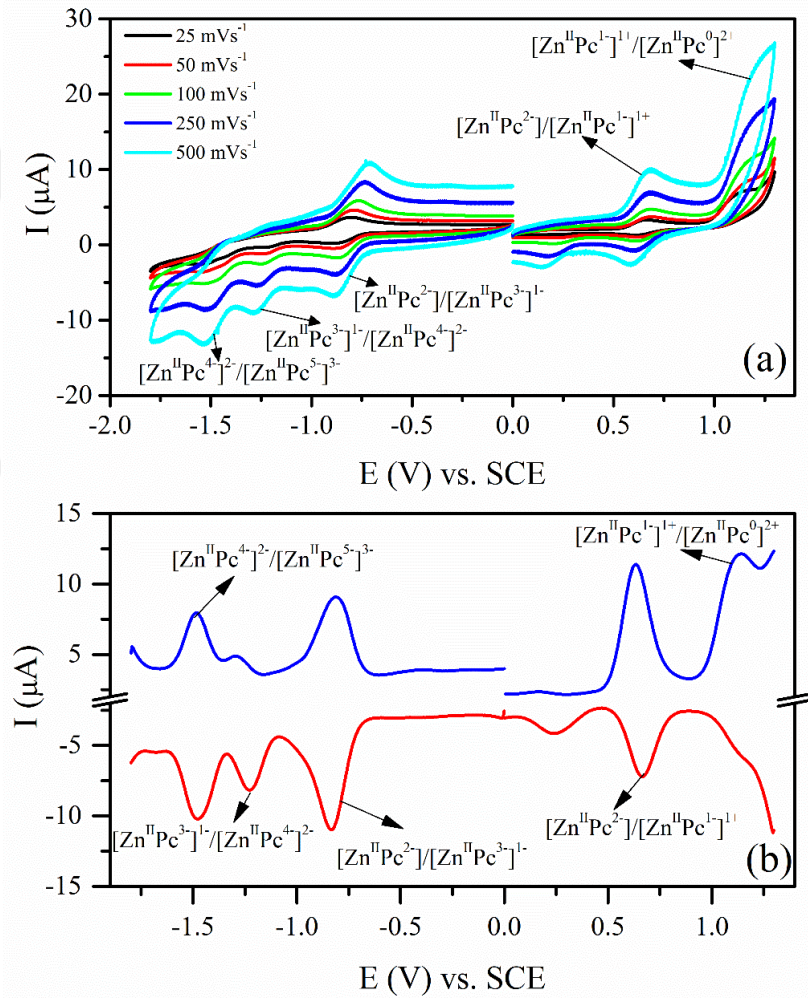
3.1. TA-CoPc ve TA-ZnPc Kompleksleri

3.1.1. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin elektrokimyasal davranışları

Fonksiyonel türlerin çeşitli hedef sistemlerin tespitinde ve elektrokatalitik indirgenme/yükseltgenme proseslerinde kullanılabilmesini belirleyen en önemli parametrelerden biri bu türlerin redoks davranışlarıdır [102-105]. HER için hidrojen deşarj potansiyeli civarında tersinir ve çok elektronlu redoks reaksiyonları verebilen fonksiyonel maddeler elektrokatalizör olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptirler [37, 106]. Bu nedenle HER’ de bir maddenin elektrokatalizör olarak kullanılabilirliğini belirlemek için maddenin elektrokimyasal davranışlarının hem çözeltide ve hemde katı halde ayrıntılı olarak belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin HER’de elektrokatalizör olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi için ilk olarak TA-CoPc ve TA-ZnPc nin elektrokimyasal karakterizasyonu voltametrik ve in situ spektroeletrokimyasal ölçümlerle araştırılmıştır.

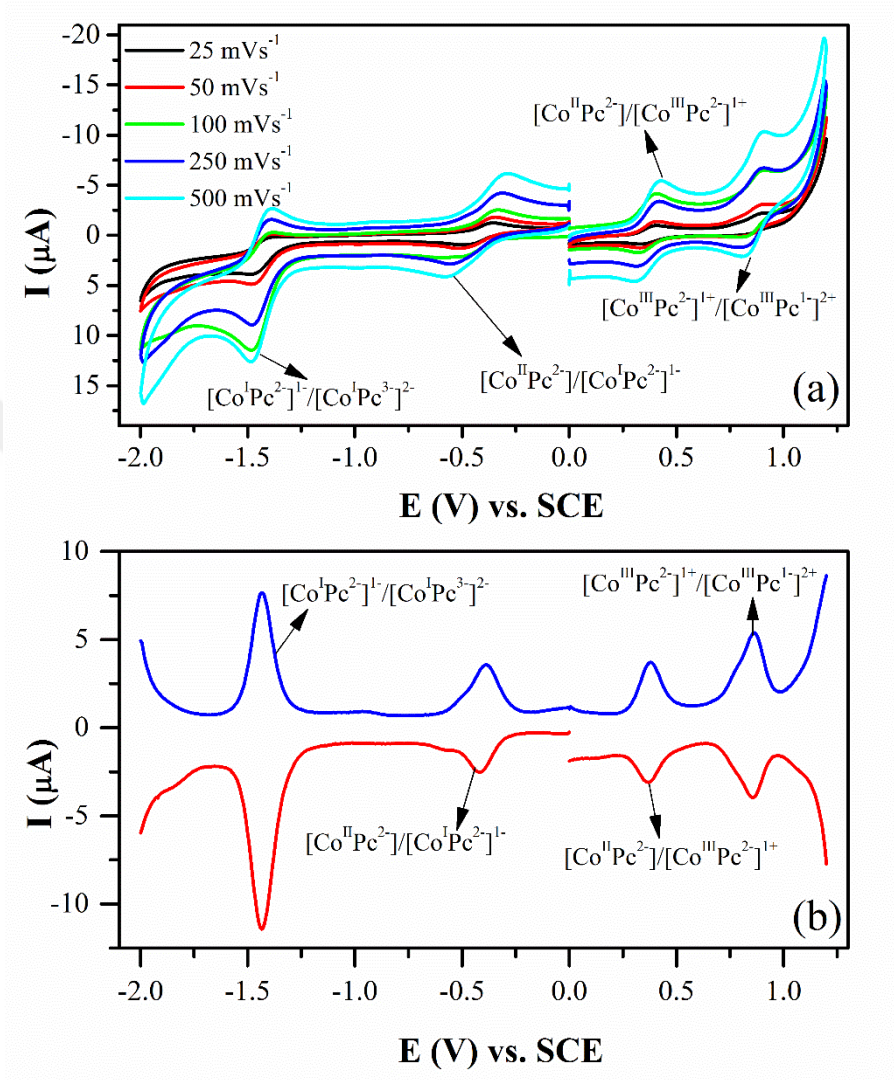
Şekil 3.23’te TA-ZnPc’ nin DMSO/TBAP elektrolit sistemindeki CV ve SWV sonuçları verilmiştir. TA-ZnPc iki yarı tersinir (0.63 V’ da $[Zn^{II}Pc^{2-}]/[Zn^{II}Pc^{1-}]^{1+}$ redoks çifti ve 1.36 V’ da $[Zn^{II}Pc^{1-}]^{1+}/[Zn^{II}Pc^0]^{2+}$ redoks çifti) ve üç yarı tersinir (-0.83 V’ da $[Zn^{II}Pc^{2-}]/[Zn^{II}Pc^{3-}]^{1-}$ redoks çifti, -1.24 V’ da $[Zn^{II}Pc^{3-}]/[Zn^{II}Pc^{4-}]^{2-}$ redoks çifti ve -1.48 V’ da $[Zn^{II}Pc^{4-}]^{2-}/[Zn^{II}Pc^{5-}]^{3-}$ redoks çifti) redoks reaksiyonu vermiştir. Farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogram alındığında TA-ZnPc’ nin tersinirliğindeki değişimin tarama hızıyla değişimi açık bir şekilde Şekil 3.23’ de gözlenmiştir. Düşük tarama hızlarında kompleks daha tersinir bir davranış gösterirken yüksek tarama hızlarında tersinirliğin yarı tersinirliğe kaydığı görülmüştür. TA-ZnPc’ nin SWV ve CV’ lerinden elde edilen temel elektrokimyasal veriler Tablo 3.2’de gösterilmiştir. DMSO/TBAP elektrolit ortamında TA-ZnPc ye ait ftalosiyanın bir elektron alarak indirgendiği potansiyelde ΔE_p ’sinin 100 mV olduğu yani yarı tersinir bir redoks sistemine sahip olduğu Şekil 3.23.a’da gösterilmiştir.

Tablo 3.2’ deki I_{pa}/I_{pc} , $E_{1/2}$ değerlerinden de redoks sisteminin davranışı belirtilmiştir. -1.50 V potansiyelde ftalosiyanın ikinci indirgenme redoks reaksiyonu gerçekleşmiştir. Pozitif potansiyellere doğru tarama yapıldığında ftalosiyanın bir elektron vererek +2’ den +3’ e yükseltgenmiş ve yarı tersinir bir redoks davranışı göstermiştir. Daha pozitif potansiyellerde ftalosiyanın bir elektron daha vererek +3’ den +4’e yükseltgenmiş ve bu redoks reaksiyonu yarı tersinir davranış göstermiştir. Şekil 3.23.b’de TA-ZnPc’ nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında 0.100 Vs^{-1} tarama hızında kare dalga voltamogramı gösterilmiştir.



Şekil 3.23. TA-ZnPc’ nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında GCE üzerinde N_2 altında **a)** Farklı tarama hızlarında CV, **b)** 0.100 Vs^{-1} de kaydedilen kare dalga voltamogramları.

Kobalt bağlı komplekslerin redoks sistemlerinin çoğu, farklı hedef türler için üstün elektrokatalitik aktivite göstermiştir [105-107]. HER’ de elektrokatalizör olarak TA-MPc’lerin kullanılması için komplekslerin redoks özellikleri araştırılmıştır.



Şekil 3.24. TA-CoPc’ nin DMSO/TBAP elektrolit ortamında GCE üzerinde N₂ altında **a)** Farklı tarama hızlarında CV, **b)** 0.100 Vs⁻¹ de kaydedilen kare dalga voltamogramları.

Şekil 3.24’de DMSO/TBAP elektrolit ortamında TA-CoPc’ nin kaydedilmiş CV ve SWV sonuçları gösterilmiştir. TA-CoPc iki indirgenme (-0.41 V’ da [Co^{II}Pc²⁻] / [Co^IPc²⁻]¹⁻ ve -1.43 V’ da [Co^IPc²⁻]¹⁻ / [Co^IPc³⁻]²⁻ redoks çifti) ve iki yükseltgenme (0.38 V’ da [Co^{II}Pc²⁻] / [Co^{III}Pc²⁻]¹⁺ ve 0.87 V’ da [Co^{III}Pc²⁻]¹⁺ / [Co^{III}Pc¹⁻]²⁺ redoks çifti) redoks

reaksiyonu vermiştir. Bütün tarama hızlarında pik akımı, tarama hızının kare kökü ile doğru orantılıdır ve I_{pa}/I_{pc} oranının değeri redoks sisteminin difüzyon kontrollü olup olmadığını göstermektedir (Şekil 3.24) [86, 108]. TA-CoPc' nin farklı tarama hızlarında tersinirliğindeki değişim açık bir şekilde Şekil 3.24' de gözlenmiştir. Düşük tarama hızlarında kompleks daha tersinir bir davranış gösterirken yüksek tarama hızlarında tersinirliğin yarı tersinirliğe kaydığı görülmüştür. Şekil 3.24.a'da TA-CoPc DMSO/TBAP elektrolit ortamında bir elektron alarak Co^{+2} den Co^{+1} e indirgenmiş ve yarı tersinir bir redoks sistemi olduğu Tablo 3.2'deki I_{pa}/I_{pc} , $E_{1/2}$ değerleriyle de gösterilmiştir. -1.42 V'da ftalosiyanın indirgenme reaksiyonunu incelediğimizde tersinir redoks sistemine sahip olduğu görülmüştür.

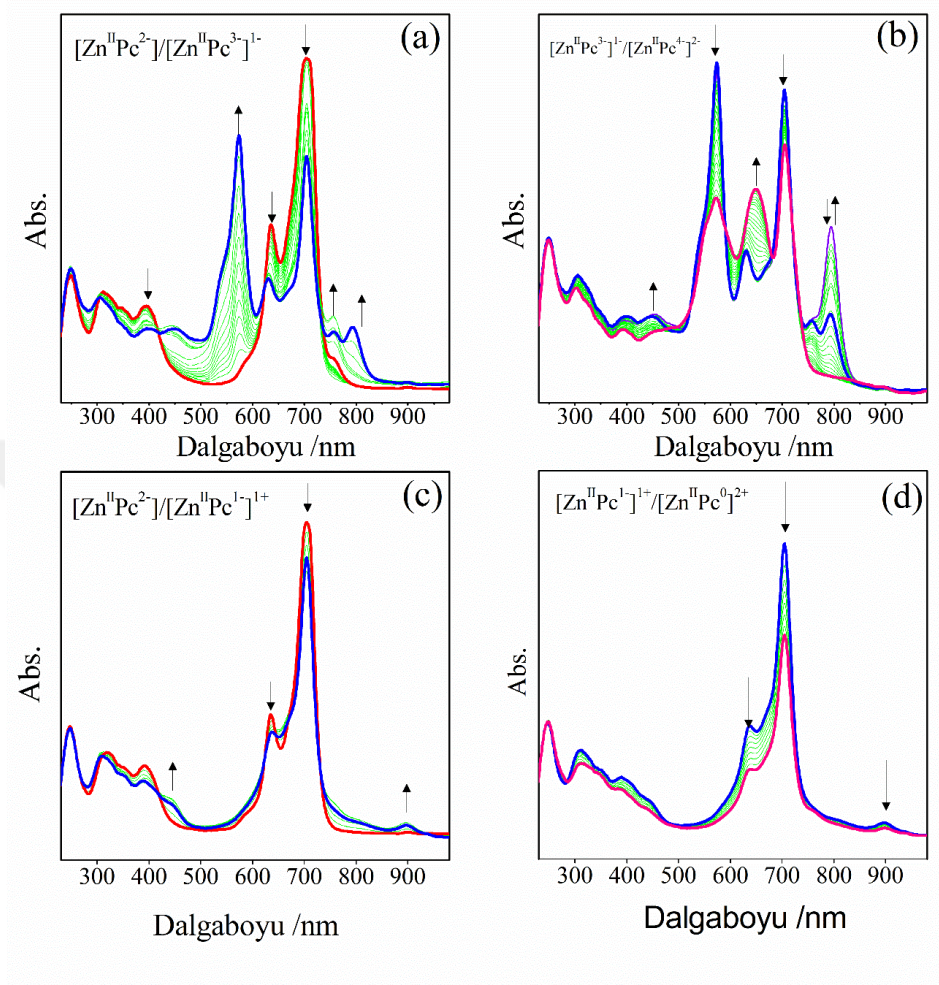
TA-CoPc, 0.45 V da Co^{+2} den Co^{+3} e yarı tersinir ve 0.90 V'da ftalosiyanın kompleksi tersinir yükseltgenme piki vermiştir. DMSO/TBAP elektrolit ortamında 0.100 Vs^{-1} tarama hızında TA-CoPc' nin kare dalga voltamogramı Şekil 3.24.b de gösterilmiştir.

Düşük potansiyellerde MPc komplekslerinin metal merkezli redoks sistemine sahip olmaları metalin kolay indirgenme-yükseltgenme karakterini göstermektedir [75, 109]. Böylece kompleksdeki Co(II) kolay bir şekilde tayin edilmiştir.

3.1.2. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları

Şekil 3.25'de TA-ZnPc' nin CV ve spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları gösterilmiştir. Q bandında bir kayma olmaması ve şarj transfer bölgesinde metal-ligant arasında yeni bantların gözlenmesi TA-ZnPc'nin redoks sisteminin ligant merkezli olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda, metal merkezli redoks sistemine sahip olan türler HER'de aktif elektrokatalizör olarak davranmaktadırlar [38]. Redoks inaktif metaller ve/veya ligant merkezli redoks sisteme sahip türlerin de elektrokatalitik aktiviteleri üzerine bazı örnekler vardır [110, 111]. Örneğin literatürde, sadece ligant merkezli redoks sistemine sahip olan CuPc, HER'de üstün elektrokatalitik aktivite göstermiştir [108, 112]. TA-ZnPc sadece ligant merkezli redoks sistemi göstermesine rağmen HER' de elektrokatalizör olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Redoks

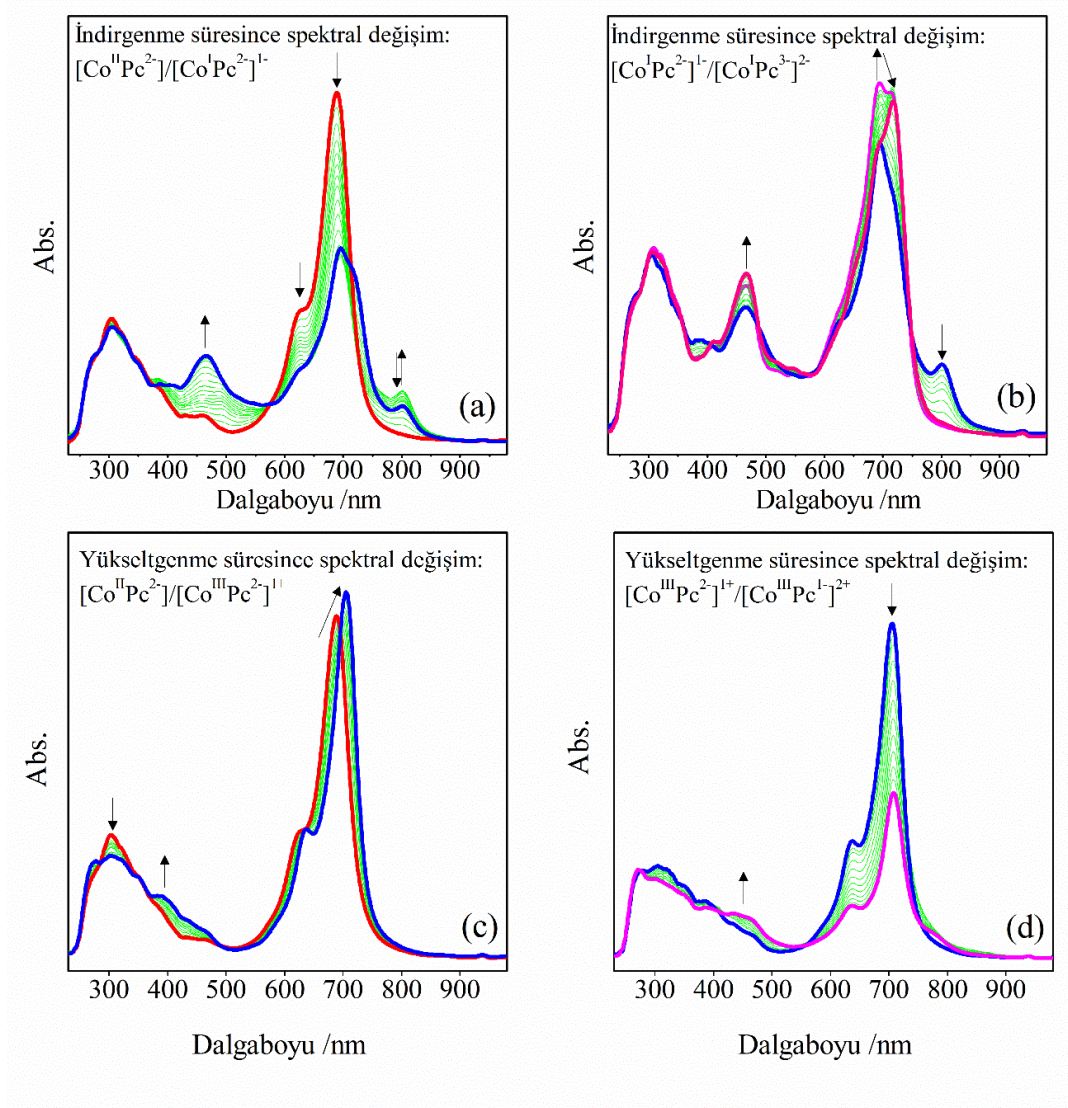
sistemini daha doğru tayin edebilmek için in situ spektroeletrokimyasal ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3.25. TA-ZnPc' nin DMSO/TBAP ortamında spektrofotometrik ölçümleri, **a)** $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{3-}]^{1-}$ indirgenme olayının dalga boyuna karşı absorpsiyon grafiğini, **b)** $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{3-}]^{1-} / [\text{Zn}^{\text{III}}\text{Pc}^{4-}]^{2-}$ indirgenme olayını, **c)** $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{1-}]^{1+}$ yükseltgenme olayını, **d)** $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{1-}]^{1+} / [\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^0]^{2+}$ yükseltgenme olayını gösterir.

Şekil 3.25.a' da absorbans-dalga boyu grafiği, 704 nm' de Q bandının 636 nm' de omuzu ile birlikte katodik potansiyel uygulayınca 573 ve 793 nm' de yeni piklerin çıkması $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{3-}]^{1-}$ ligant merkezli indirgenme olayını göstermektedir. Şekil 3.25.b' de 573 ve 704 nm' deki piklerin kaybolduğu 653 nm' de yeni bir pikin çıktığı ve 793 nm deki pikin önce giderek arttığı sonrasında azaldığı görülmüştür. Şekil 3.25.c' de anodik

polarizasyonunda 704 nm’deki Q bandının giderek azaldığı görülmüştür. 444 ve 898 nm’lerde yeni pikler gözlenmiştir. Bu değişim $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{1-}]^{+1}$ yükseltgenme olayını göstermektedir. Şekil 3.25.d $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{1-}]^{+1} / [\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^0]^{2+}$ yükseltgenme olayında Q bandı azalmaya devam etmiş ve 898 nm’deki bandın da kaybolduğu görülmüştür.

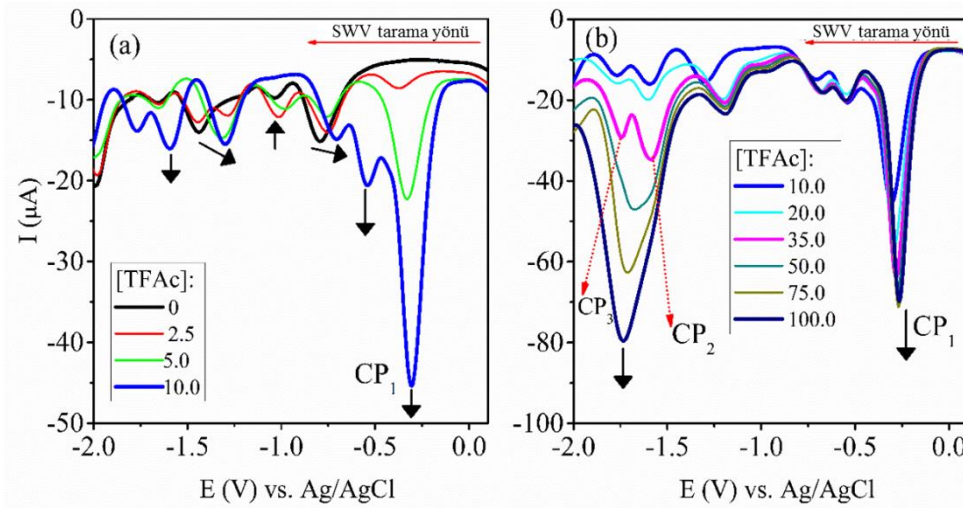


Şekil 3.26. TA-CoPc’nin DMSO/TBAP ortamında spektrofotometrik ölçümleri **a)** $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{-1}$ indirgenme olayının dalga boyuna karşı absorpsiyon grafiğini, **b)** $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{-1} / [\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{+1}$ indirgenme olayını, **c)** $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{1-}]^{+1}$ yükseltgenme olayını **d)** $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{1-}]^{+1} / [\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{1-}]^{+2}$ yükseltgenme olayını gösterir.

Şekil 3.26.a' da 690 nm'den 720 nm' ye Q bandının kayması ve 465 nm de yeni bir bandın gözlenmesi metal merkezli indirgenme (TA-CoPc' nin $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}] / [\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$) reaksiyonunu göstermektedir. Benzer bir şekilde Q bandının 705 nm' ye kayması ve pik şiddetindeki hafif artış ilk yükseltgenme reaksiyonunun metal merkezli elektron transferinin göstergesidir (Şekil 3.26.c). İkinci indirgenme (Şekil 3.26.b) ve ikinci yükseltgenme boyunca kaydedilen spektral değişimler (Şekil 3.26.d) bu redoks sisteminin Pc ligandına bağlı elektron transfer karakterini göstermektedir [108, 113-115].

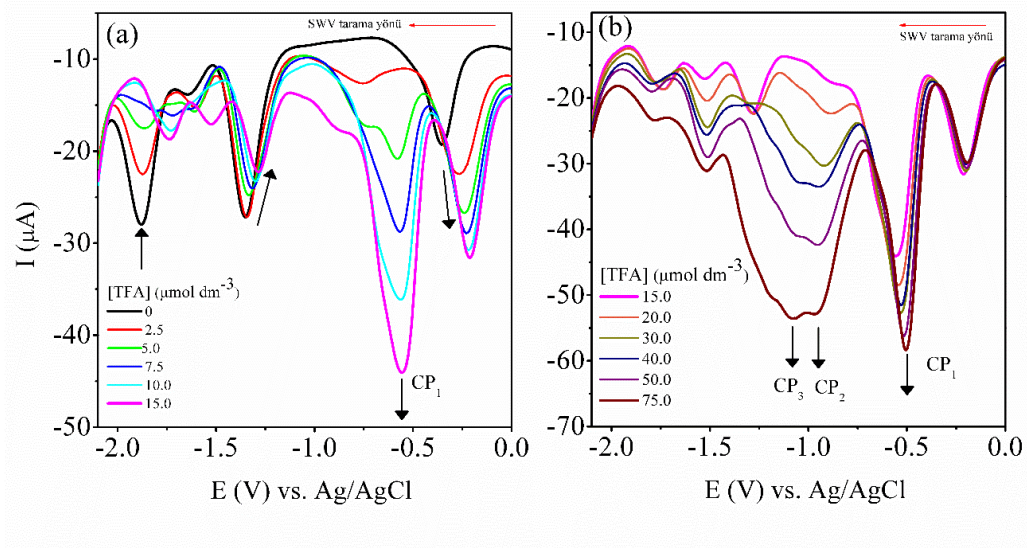
3.1.3. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin TFA ile titrasyonları

TA-CoPc ve TA-ZnPc' nin homojen elektrokatalitik çalışmaları proton kaynağı olarak trifloroasetik asit (TFA) ile titre edilen DMSO çözücüsünde gerçekleştirilmiştir. Boş DMSO' da TFA -1.50 V civarında hidrojen indirgenme piki vermesine rağmen (Şekil 3.27), komplekslerin homojen katalitik aktivitesini gösteren DMSO'da çözünmüş TA-MPc' de HER -0.30 a kadar kaymıştır. TA-ZnPc ile TA-CoPc' nin CV ve SWV sonuçları karşılaştırıldığında açık bir şekilde HER, farklı mekanizmalarda ve farklı potansiyellerde meydana gelmiştir.



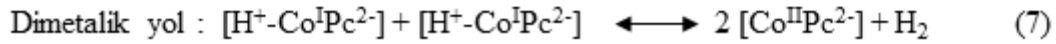
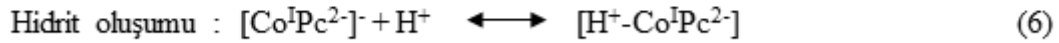
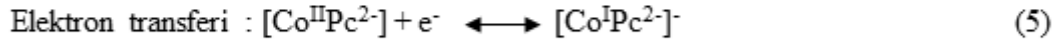
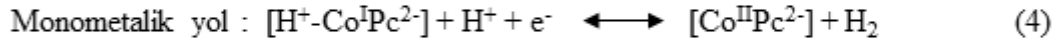
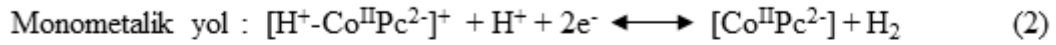
Şekil 3.27. 0.1 mM TFA ile titrasyonu boyunca DMSO/TBAP içerisinde GCE/TA-ZnPc nin SWV leri. Pulse size : 100 mV; Step size: 5 mV ; Frequency: 25 Hz; E_i : 0.30 V; E_f : 2.00 V.

Şekil 3.27.a' da TFA konsantrasyonunun (0 ve 10 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ arasında) artmasına bağlı olarak -0.30 V da yeni bir pikin gözlenmesi (CP_1) TA-ZnPc' nin H^+ ile ilişkisini göstermektedir. 20 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ TFA ekledikten sonra CP_1 piki yavaş bir şekilde artarken yeni pikler (-1.58 V' daki CP_2 ve -1.74 V' daki CP_3) asit konsantrasyonuna bağlı olarak hızlı bir şekilde artmıştır. Bu voltametrik sonuçlar asit konsantrasyonun artışı ile HER mekanizmasının değişimini göstermektedir. TA-ZnPc çözeltisine H^+ ilavesi TA-ZnPc' nin redoks çiftine önemli bir şekilde etki ettiğini de göstermektedir. DMSO içeren elektrolite asit ilave etmediğimizde TA-ZnPc, -0.83 V da $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{3-}]^{1-}$, -1.24 V' da $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{3-}]/[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{4-}]^{2-}$ ve -1.48 V da $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{4-}]^{2-}/[\text{Zn}^{\text{II}}\text{Pc}^{5-}]^{3-}$ redoks çiftleri vermektedir. TFA' ya bağlı olarak TA-ZnPc türleri ile H^+ ve HER katalizörü ilişkisini destekleyen bu çiftler daha düşük negatif potansiyellere kaymaktadır. TA-CoPc' nin DMSO çözücüsünde elektrokatalitik hidrojen üretim reaksiyonu için voltametrik sonuçları Şekil 3.27' de gösterilen TA-ZnPc den önemli derecede farklıdır. Ortama asit ilavesi yapılmadan önce TA-CoPc, -0.41 V' da $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}$ ve -1.43 V' da $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Pc}^{2-}]^{1-}/[\text{Co}^{\text{I}}\text{Pc}^{3-}]^{2-}$ redoks çiftlerini vermektedir.



Şekil 3.28. 0.1 mM TFA ile titrasyonu boyunca DMSO/TBAP içerisinde GCE/TA-CoPc nin SWV leri. Pulse size : 100 mV; Step size: 5 mV ; Frequency: 25 Hz; E_i : 0.30 V; E_f : 2.00 V.

TFA konsantrasyonuna bağlı olarak Şekil 3.28.a’da katalitik bir pik (-0.55 V da CP₁) ortaya çıkmıştır. [Co^{II}Pc²⁻]¹⁻ / [Co^IPc²⁻]¹⁻ redoks çiftinin akım yoğunluğu artmış ve daha pozitif potansiyellere kaymıştır. -1.43 V’ daki [Co^IPc²⁻]¹⁻ / [Co^IPc³⁻]²⁻ redoks çifti akım yoğunluğundaki azalış ile -1.28 V’ a kaymıştır. Bu voltametrik sonuçlar [Co^{II}Pc²⁻] ve [Co^IPc²⁻]¹⁻ türlerinin H⁺ ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Yüksek asit konsantrasyonunda CP₁ piki sabit bir duruma ulaşırken daha negatif potansiyellerde yeni pikler (-0.95 V ’da CP₂ ve -1.10’ V da CP₃) gözlenmiştir (Şekil 3.28.a). Asit konsantrasyonunun artışı ile CV’lerde yeni dalgalardan gözlenmesi HER mekanizmasının değiştiğini göstermektedir. Şekil 3.28’ de gösterilen CV sonuçlarına göre homojen elektrokatalitik HER için aşağıdaki mekanizma önerilmiştir:



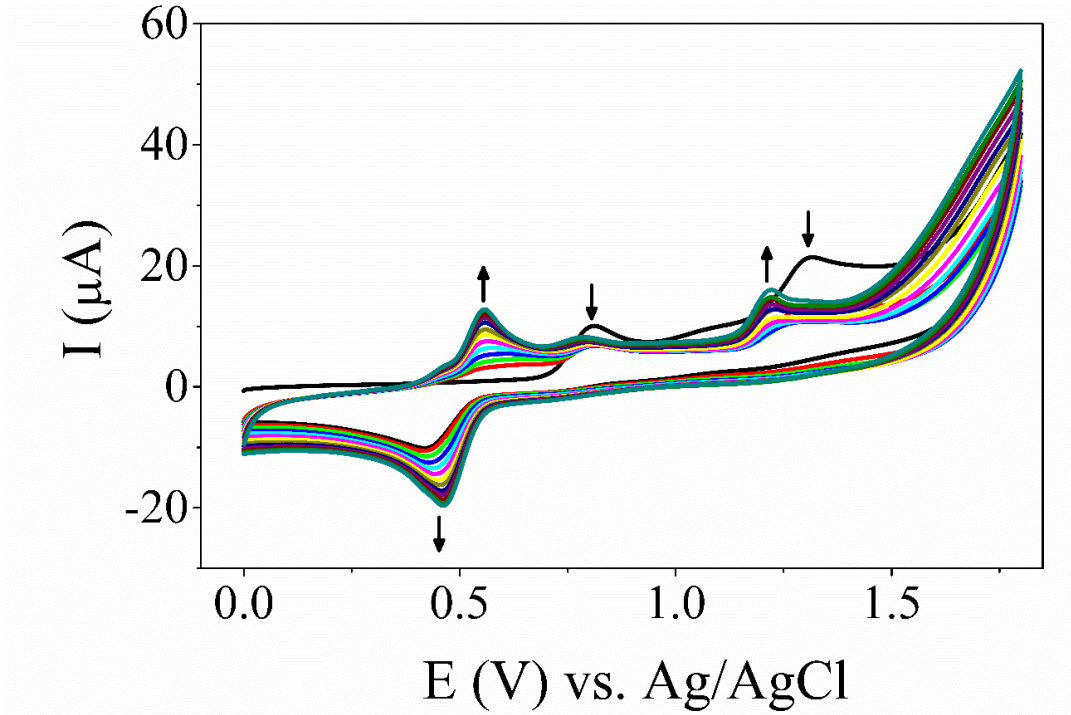
X.Hu ve arkadaşları elektrokatalitik hidrojen üretimi için benzer mekanizmalar önermişlerdir [115]. Bu kompleksler -0.50 V civarında Co(II)/Co(I) ait bir redoks çifti vermektedir. Oluşan Co(I) protonlanmış ve elektrolit ortamında Co(I)-H şeklinde bulunmaktadır. Protonasyon ve indirgenme reaksiyonları sonucunda bu ortamda dihidrojen üretilmiştir [4]. X.Hu ve ark. elektrokatalitik HER için farklı kobalt komplekslerini kullanarak elektron transferi, hidrit oluşumu, monometalik yol ve

dimetalik yoldan oluşan benzer bir mekanizma önermişlerdir [4]. Stacey J.Borg ve arkadaşları da dithiolate-bridged diiron (Fe_2L) örneğini kullanarak HER için benzer bir mekanizma önermişlerdir. Fe_2L 'nin indirgenmesinden oluşan bu mekanizma hidrit oluşumunu takip etmiştir. $\text{H-Fe}_2\text{L}$ tekrar protonlanmış ve dihidrojen, Fe_2L türleri yeniden oluşmuştur [116]. TA-ZnPc ve TA-CoPc kompleksleri homojen elektrokatalitik hidrojen üretimi çalışmalarında farklı potansiyellerde farklı mekanizmalar ile katalizör olarak davranmışlardır. TA-ZnPc ligant merkezli bir sisteme göre protonlanmış iken TA-CoPc kompleksi metal merkezine göre protonlanmıştır. Bu farklı mekanizmalar asit titrasyonu boyunca komplekslerin CV sonuçlarını değiştirmiştir. Bu çalışma hidrojen üretim reaksiyonunda kullanılan elektrokatalizörlerin aktivitelerinin, MPc komplekslerinin merkezindeki metal iyonlarının doğasına güçlü bir bağla bağlı olduğunu da desteklemiştir.

3.1.4. 4-azidoanilin hidroklorür (ANI-N_3) in GCE üzerine elektropolimerizasyonu

Pratik uygulamalar için elektrokatalizörün elektroda modifiye edilmesi ve bu katalizörün HER için heterojen aktif katalizör olarak davranması gerekmektedir. HER için heterojen katalizör üzerine yapılan çalışmalar katalizörün aktivitesi üzerine en etkili parametrelerden birinin modifiye elektrodun oluşumu için sabitleyici (immobilizasyon) tekniklerinin kullanımı olduğunu göstermiştir [37, 117]. Çoğu farklı teknik; damlatıp kaplama (cast film), daldırarak kaplama (dip coating), fiziksel adsorpsiyon, elektro kaplama (electrodeposition) ve LB teknikleri, HER'ün elektrokatalizörü olarak modifiye elektrodun oluşumu için literatürde bildirilmiştir [1, 2, 108, 118, 119]. Burada yeni bir elektrot modifikasyon tekniği olan CEC ile GCE üzerine modifiye edilen TA-ZnPc ve TA-CoPc' nin heterojen elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bu elektrotlar HER için elektrokatalizör olarak test edilmiştir. Literatürde CEC yöntemi kullanılarak modifiye elektrotlar elde edilmiş ve seçici-hassas elektrokimyasal sensör amacıyla kullanılmıştır [120, 121]. Burada, HER elektrokatalizörünün gelişimi için bu teknik kullanılmıştır. CEC ile modifiye edilen elektrotların redoks fonksiyonellikleri ve kararlılıkları artmıştır. Elektropolimerizasyon tekniği kullanılarak ANI-N_3 GCE üzerine

modifiye edilmiş ve oluşan GCE/PANI-N₃ elektrot fonksiyonel TA-MPc komplekslerinin sabitlenmesi için azit kaynağı olarak kullanılmıştır (Şekil 3.29).

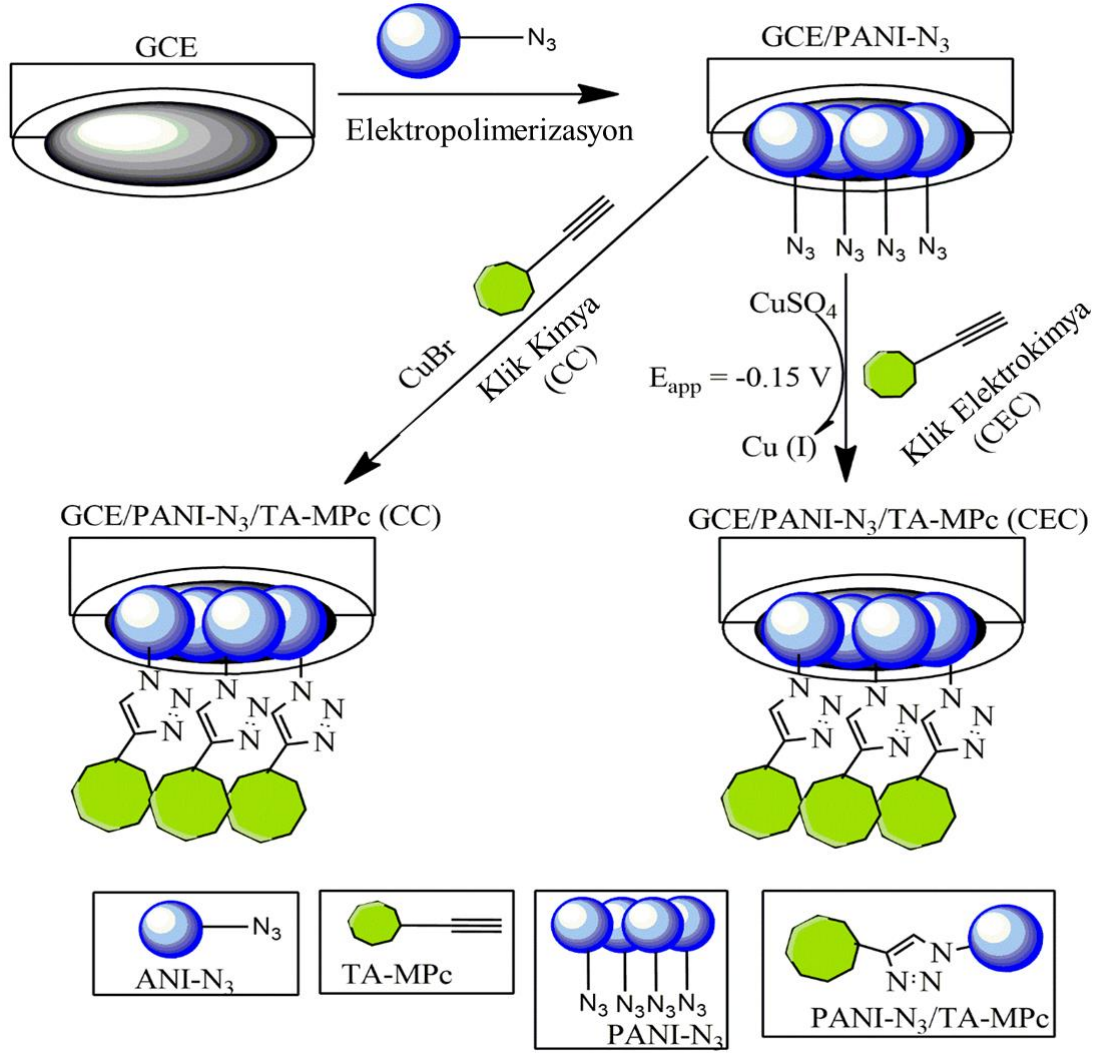


Şekil 3.29. ANI-N₃ ($5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) ün 100 mV s^{-1} tarama hızında GCE üzerinde DCM/TBAP elektrolit sisteminde tekrarlı CV'leri.

ANI-N₃ türü 1.20 V ' da ilk CV taramasında oksitlenmiş ve tekrarlı CV taraması boyunca çalışma elektrodu üzerinde elektropolimerleşmiştir. Tekrarlı CV taraması boyunca akım yoğunluğunun artması ile yeni çiftlerin gözlenmesi ANI-N₃ türünün elektropolimerizasyonunu ve GCE üzerine PANI-N₃ filminin oluşumunu göstermektedir.

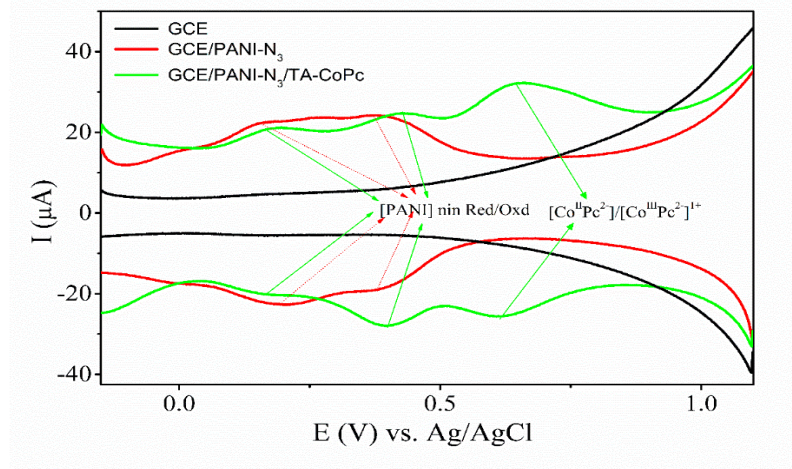
TA-MPc komplekslerinin terminal alkinil grubu ile GCE/PANI-N₃ üzerindeki azit grupları elektrokimyasal bir şekilde bağlanmıştır. Literatürde azit ve terminal alkinil grupları arasındaki CEC reaksiyonu, CA süresince Cu(I) iyonları ile elektrokatalitik bir şekilde oluşturulmuştur [3, 5, 108]. CA tekniği ile CuSO₄/DMSO çözeltisinde Cu(I) iyonları -0.15 V da GCE/PANI-N₃' ün yüzeyinde elektrokimyasal bir şekilde üretilmiştir. Burada Cu(I) iyonları PANI-N₃ ve TA-MPc'nin terminal alkinil grubu arasındaki klik reaksiyonunu katalizlemiş ve katalitik reaksiyon kaynağı GCE/PANI-N₃/TA-MPc elektrodu oluşturmuştur. GCE/PANI-N₃/TA-MPc elektrotları CEC reaksiyonunun

oluşumunu ve bu tekniklerin performansını kanıtlamak için hem CC (GCE/PANI-N₃/TA-MPc(CC)) hem de CEC (GCE/PANI-N₃/TA-MPc(CEC)) teknikleri ile hazırlanmıştır. GCE/PANI-N₃/TA-MPc(CC) ve GCE/PANI-N₃/TA-MPc(CEC) elektrotların oluşum şeması Şekil 3.30’da verilmiştir.



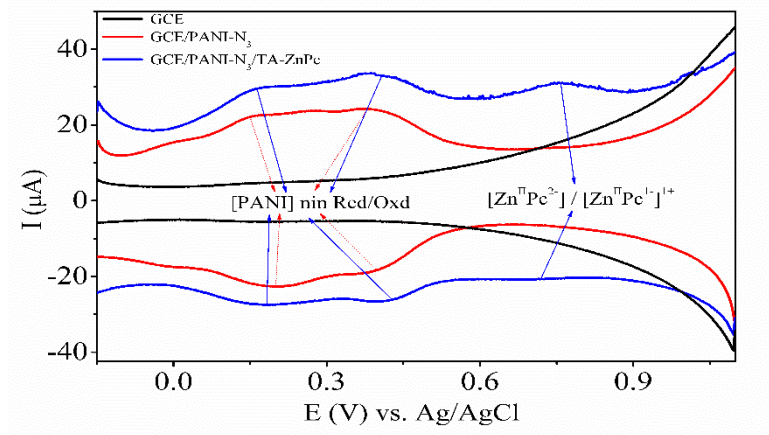
Şekil 3.30. Pani-N₃ ve TA-MPc arasında “klik kimya”(CC) ve “klik elektrokimya”(CEC) yoluyla elektrot modifikasyonu.

3.1.5. TA-MPc (CC) ve TA-MPc (CEC) ile modifiye elektrotların sulu ortamda SWV analizleri



Şekil 3.31. TA-CoPc ile klik yapılmış elektrodun $H_2O/LiClO_4$ ortamında kare dalga voltamogramı.

GCE/PANI- N_3 elektrot ile GCE karşılaştırıldığında üzerinde 0 V civarında PANI- N_3 'e ait redoks dalgası gözlenmiştir. Hem GCE/PANI- N_3 /TA-CoPc(CC) hemde GCE/PANI- N_3 /TA-CoPc(CEC) elektrotlar üzerinde $[Co^{II}Pc^{2-}] / [Co^{I}Pc^{2-}]^{1-}$ ait pikin gözlenmesi TA-CoPc' nin klik olduğunu göstermiştir.

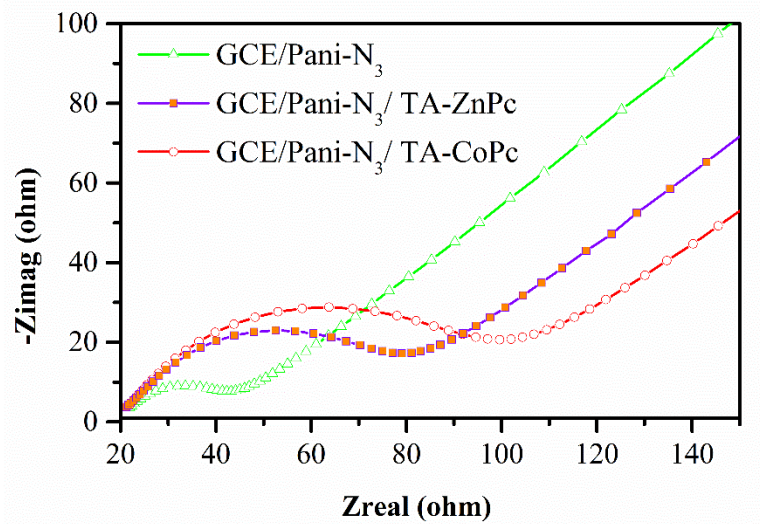


Şekil 3.32. TA-ZnPc ile klik yapılmış elektrodun $H_2O/LiClO_4$ ortamında kare dalga voltamogramı.

GCE/PANI-N₃/TA-CoPc(CC), GCE/PANI-N₃/TA-CoPc(CEC) elektrotların SWV analizlerinin sonuçlarına benzer şekilde GCE herhangi bir redoks cevap vermezken GCE/PANI-N₃ elektrot üzerinde 0 V civarında PANI-N₃' e ait redoks dalgası gözlenmiş olması ve GCE/PANI-N₃/TA-ZnPc(CC) , GCE/PANI-N₃/TA-ZnPc(CEC) elektrotların üzerinde $[Zn^{II}Pc^{2-}] / [Zn^{II}Pc^{1-}]^{+1}$ ait piklerin gözlenmesi TA-ZnPc' nin klik olduğunu göstermektedir.

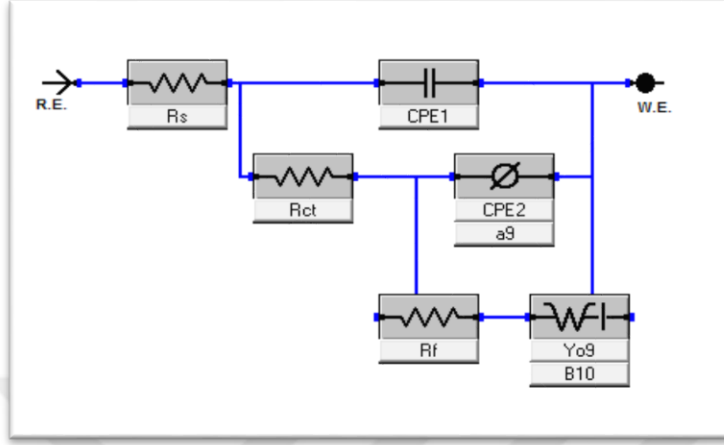
3.1.6. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin empedans analiz sonuçları

GCE/PANI-N₃/TA-CoPc(CEC) ve GCE/PANI-N₃/TA-ZnPc(CEC) elektrotların EIS sonuçları yarı çemberin çapının artmasına bağlı olarak elektrot yüzeyindeki yeni türlerin bağlanmış olduğunu göstermektedir. GCE üzerinde PANI-N₃ türlerinin sabitlenmesi GCE' nin iletkenliğini azaltmışken benzer şekilde GCE/PANI-N₃ elektrot üzerine TA-MPc' nin bağlanması iletkenliğin daha fazla azalmasına neden olmaktadır. Modifiye elektrotların iletkenliği azalmasına rağmen bu elektrotların iletkenliği HER'de elektrokatalizör olarak kullanılmaları için yeterli olmuştur. Sonuçlar, GCE/PANI-N₃/TA-MPc elektrotların iletkenlikleri ve redoks aktiviteleri HER için heterojen elektrokatalizör olarak kullanılabilirliklerini göstermektedir. Bu elektrotların HER için elektrokatalitik aktiviteleri farklı voltametrik ve konoamperometrik tekniklerle incelenmiştir.



Şekil 3.33. GCE/Pani-N₃, GCE/Pani-N₃/TA-CoPc ve GCE/Pani-N₃/TA-ZnPc elektrotların $[Fe(CN)_6]^{3-} / [Fe(CN)_6]^{4-}$ sulu çözeltisinde kaydedilen EIS sonuçları.

Şekil 3.34’de Gamry’nin Echems yazılımına ait simülasyon işlemi ile deneysel empedans grafiklerini temsil eden en uygun eşdeğer devre bulunmuş ve bu devrenin değiştirilmiş Randles devresi olduğu görülmüştür.



Şekil 3.34. Empedans deneylerinde Nyquist grafiğinde kullanılan eşdeğer elektriksel devre.

Tablo 3.1. 25 °C de $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6\text{-K}_4\text{Fe}(\text{CN})_4$ ortamında komplekslerin empedans parametreleri.

Kompleksler	$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_f (\Omega \text{ cm}^2)$	$\text{CPE}_1 (\text{mF/cm}^2)$
GCE / Pani-N ₃	20.84	27.02	4.18E-07
GCE / Pani-N ₃ / TA-ZnPc	18.92	55.51	2.28E-07
GCE / Pani-N ₃ / TA-CoPc	20.65	79.11	2.62E-07

R_s : seri bağılı çözelti direncini,

R_{ct} : yük transfer direncini,

$CPE1$: kapasitör

Y_{09} : Warburg direncini,

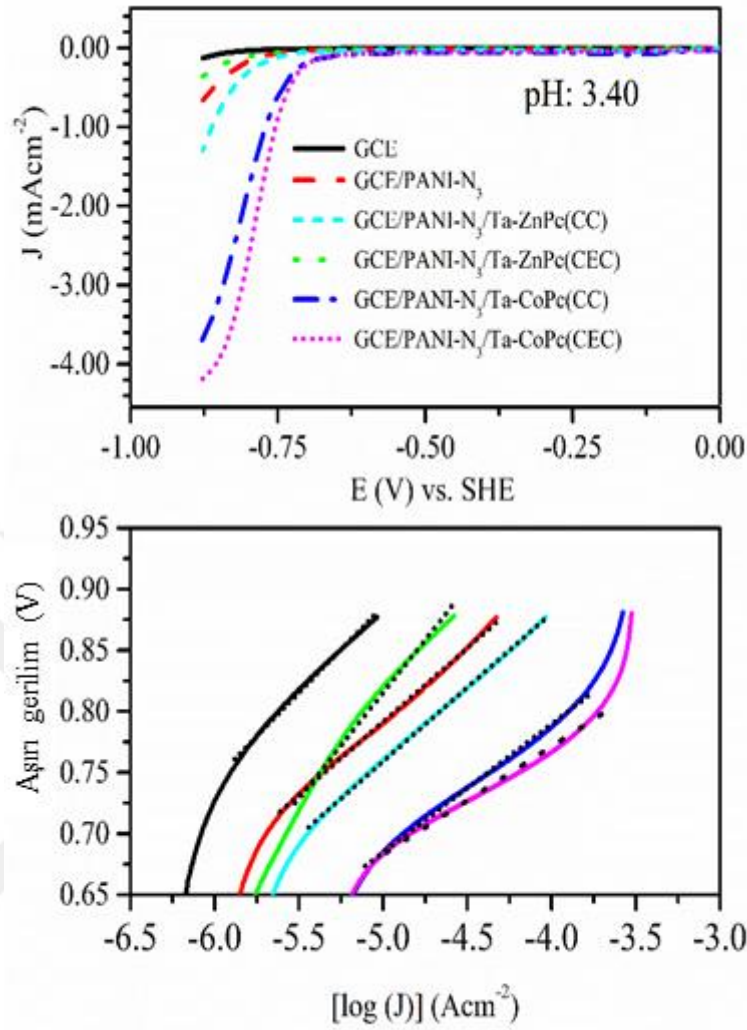
$CPE2$: sabit faz elemanını,

R_f : elektrot direncini ifade etmektedir.

Boş ve modifiye elektrotların çözelti dirençleri karşılaştırıldığında yaklaşık aynı olduğu görülmektedir. Ortam şartlarının her elektrot için aynı olduğu Tablo 3.1' de gösterilmiştir. Elektrot dirençleri karşılaştırıldığında GCE/Pani-N₃/TA-CoPc modifiye elektrodun en fazla direnç gösterdiği ve buna bağılı olarak da iletkenliğin azaldığı görülmüştür. Modifiye elektrotların kapasitör özelliğine bakıldığında en az kapasitif özellik GCE/Pani-N₃/ TA-CoPc elektrodun gösterdiği görülmüştür.

3.1.7. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerin LSV, CA, CC ve Tafel analiz sonuçları

LSV analizi, elektrotların katalitik aktivitelerini karşılaştırmak amacıyla boş ve modifiye elektrotlar için gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.35). Elektrokatalitik çalışmalar, GCE/PANI-N₃/TA-CoPc elektrodun çözeltinin pH' ına bağılı olarak elektro-indirgenmiş türler tarafından proton indirgenmesini katalizlediğini göstermektedir. pH' 3.40 da en iyi sonuçlar gözlenmiştir.



Şekil 3.35. GCE/Pani-N₃/TA-MPc(CC) ve GCE/Pani-N₃/TA-MPc(CEC) elektrotların 0.1 M LiClO₄ içeren PBS ortamında kaydedilmiş (a) LSV grafiği (b) tafel grafiği (dönme hızı : 1000 rpm, uyarı zamanı :1200 sn).

Şekil 3.35’ de gösterildiği gibi HER’ ün başlangıç potansiyelinin pozitif potansiyellere kayması ve HER süresince akım yoğunluğundaki artış elektrodun elektrokatalitik etkisini göstermektedir [8, 40, 108, 112, 122]. Aşırı gerilimin azalışı (ΔE_o) ve boş elektroda göre modifiye elektrot üzerindeki HER’ ün akım yoğunluğu oranı (J_m/J_b) modifiye edilmiş elektrotların çözeltinin pH’ ına göre elektrokatalitik aktiviteleri ve modifikasyon tekniğinin etkisini göstermek amacıyla Tablo 3.2 de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. TA-CoPc ve TA-ZnPc komplekslerinin voltametrik verileri

Elektrotlar		Elektrolitin pH'ı			
		3.40	5.60	7.40	10.0
GCE/Pani-N₃	$\Delta E/mV^a$	96	60	72	80
	$J(m)/J(b)^b$	5.19	0.76	0.59	0.89
	$Q(m)/Q(b)^c$	4.32	3.20	2.50	2.10
	$\beta c(mV)^d$	120	139	284	293
GCE/Pani-N₃/Ta-ZnPc(CC)	$\Delta E/mV^a$	70	120	120	120
	$J(m)/J(b)^b$	10.07	1.20	1.28	1.97
	$Q(m)/Q(b)^c$	7.61	6.55	4.10	3.23
	$\beta c(mV)^d$	173	167	215	234
GCE/Pani-N₃/Ta-ZnPc(CEC)	$\Delta E/mV^a$	140	70	72	80
	$J(m)/J(b)^b$	2.93	0.83	0.65	0.84
	$Q(m)/Q(b)^c$	5.10	3.45	2.10	1.87
	$\beta c(mV)^d$	121	157	274	288
GCE/Pani-N₃/Ta-CoPc(CEC)	$\Delta E/mV^a$	185	160	138	140
	$J(m)/J(b)^b$	32.69	6.89	3.51	4.48
	$Q(m)/Q(b)^c$	33.30	28.12	14.40	9.55
	$\beta c(mV)^d$	88	122	211	231
GCE/Pani-N₃/Ta-CoPc(CC)	$\Delta E/mV^a$	216	140	130	130
	$J(m)/J(b)^b$	29.14	3.01	2.28	2.84
	$Q(m)/Q(b)^c$	29.67	24.23	12.10	8.22
	$\beta c(mV)^d$	104	133	277	287

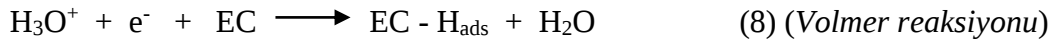
^a $\Delta E/mV$: HER ün LSV analizi esnasında ölçülmüş olan boş ve modifiye elektrotların arasındaki başlangıç potansiyel farkları. ^b $J(m)/J(b)$: final potansiyelde LSV ile

kaydedilmiş boş ve modifiye elektrotlar üzerindeki HER ün akım yoğunluğu oranı. ^c Q(m)/Q(b): CC ile kaydedilmiş boş ve modifiye elektrotlar üzerindeki HER'ün yük yoğunluğu oranı. ^d βc (mV): LSV' den türetilmiş tafel eğimi.

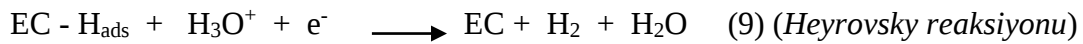
Şekil 3.35.a ve Şekil 3.35.b'de gösterildiği gibi GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CC) ve GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CEC) HER' ün aşırı gerilimini pH: 3.40 da GCE'ye göre yaklaşık 200 mV azaltmıştır. Bu elektrotların düşük aşırı gerilimleri ve HER' ün akım yoğunluğundaki yaklaşık 33 katlık artış bu elektrotların üstün katalitik aktivitelerini göstermektedir. Elektrotların elektrokatalitik aktivitesi Şekil 3.35'de gösterildiği gibi çözeltinin pH' ının artışı ile azalmaktadır. Modifiye elektrotlar 3.40' dan daha düşük pH' lara sahip çözeltilerde aktivitelerini hemen hemen kaybetmektedirler. Buna rağmen TA-ZnPc ile klik edilen elektrotlar HER için kaydadeğer elektrokatalitik sonuç göstermemişken TA-CoPc ile klik edilen elektrotlar oldukça iyi elektrokatalitik sonuç göstermişlerdir.

Tafel analiz sonuçlarında GCE yaklaşık 870 mV aşırı gerilim göstermiştir. GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CC) ve GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CEC) elektrotların başlangıç potansiyelleri sırasıyla 530 ve 540 mV' a kadar azaldığı görülmüştür.

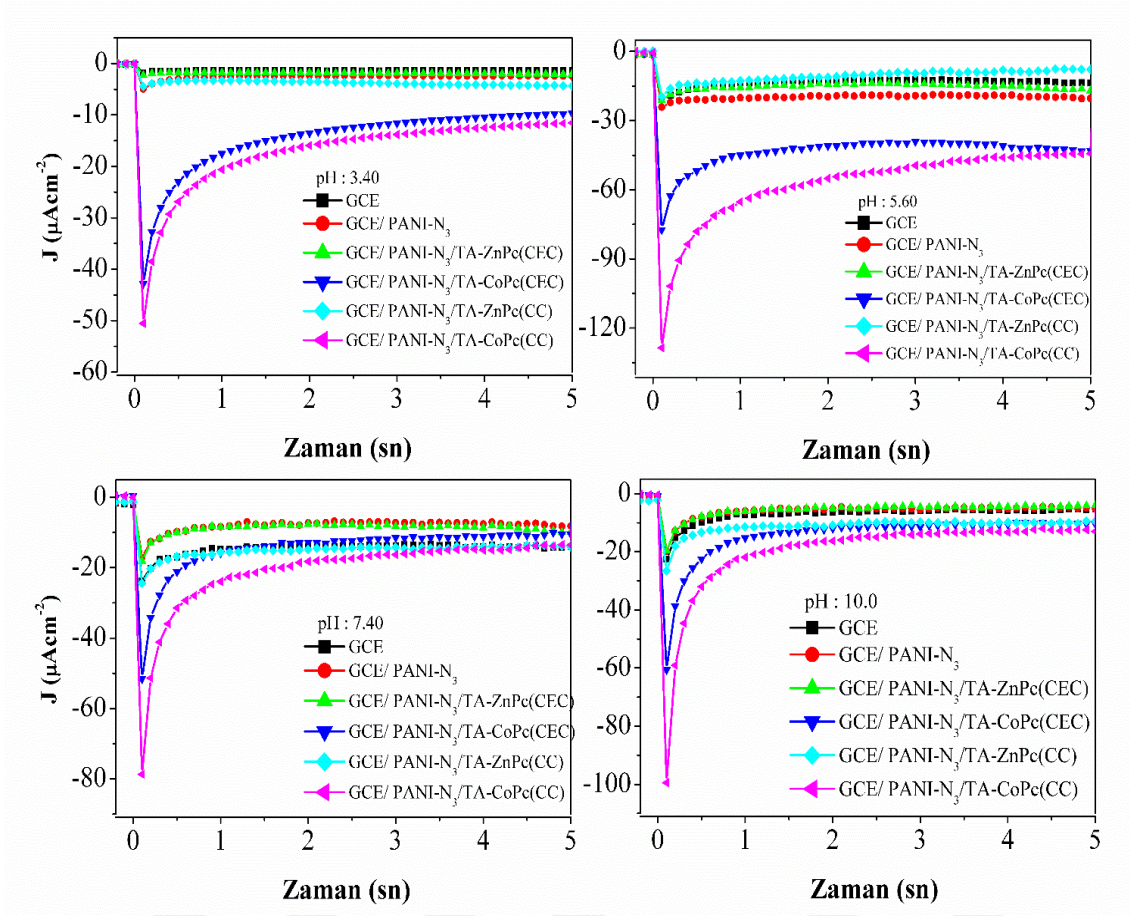
Mekanizmanın anlaşılması için farklı elektrot malzemelerinin HER' deki aktivitesini tamamen karakterize etmek gerekmektedir. Tafel grafiği genelde mekanizma belirlemek için ve katalitik reaksiyonun etkisini değerlendirmek için kullanılmaktadır[123]. Asidik ortamda HER süresince, aşağıdaki gibi elektrot yüzeyine H_{ads}.nın absorpsiyonunu takip eden başlangıç adımı çözeltide protonun indirgenmesini içermektedir:



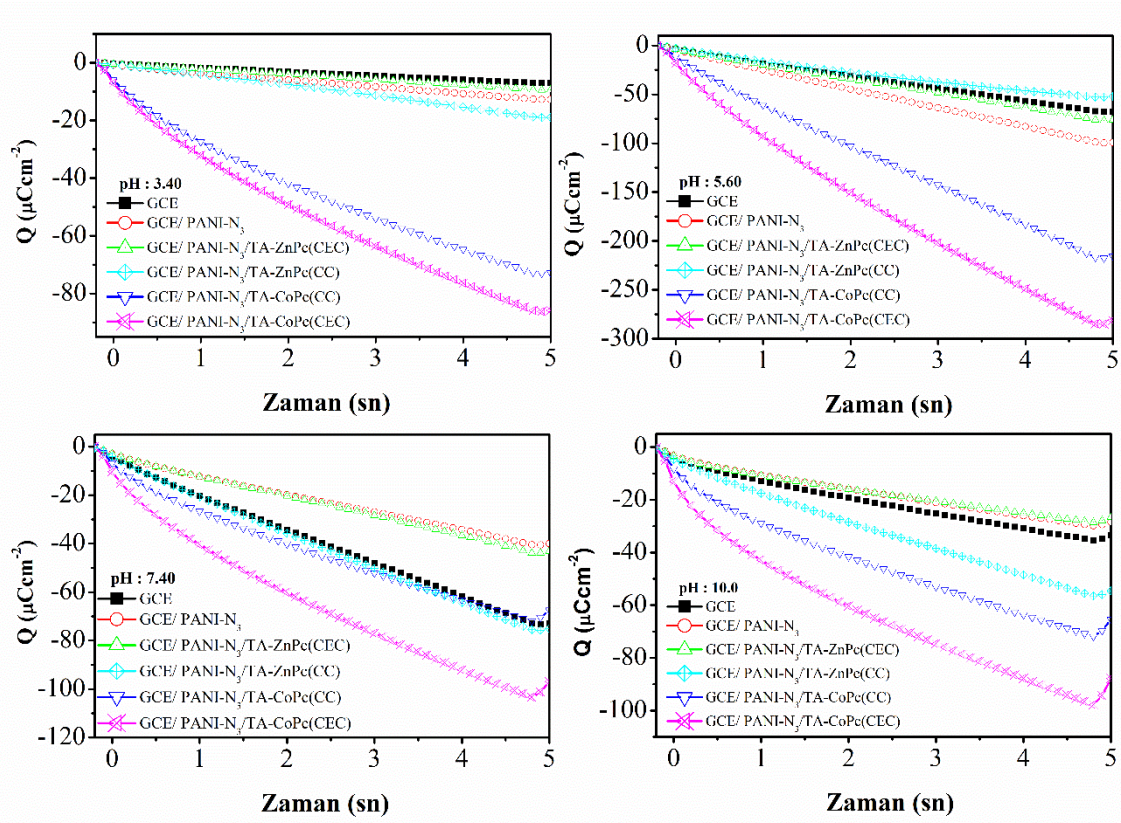
Yaklaşık 120 mV dec⁻¹ bir tafel eğimi bu reaksiyonun adımıyla ilişkilidir. Bu aşağıdaki reaksiyonların ikisi tarafından H₂ nin desorpsiyonuyla sürdürülmüştür.



H_{ads} yüzeyi kaplaması nispeten düşük olduğu zaman ortaya çıkan mekanizmadır ve tafel eğimi 120 mV dec^{-1} dir. İkinci reaksiyon yaklaşık 30 mV dec^{-1} in tafel eğimi göstermektedir. Birinci reaksiyon; HER' ün, Pt elektrotta Volmer-Tafel mekanizmasına uygun olarak gerçekleştiğinin göstergesidir. Bu çalışmada GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CC) ve GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CEC) elektrotlar sırasıyla 104 ve 88 mV dec^{-1} düşük tafel eğimi göstermişlerdir. Bu veriler elektrotlardaki HER'ün Volmer-Heyrovsky mekanizması aracılığıyla (8) ve (9) daki denklemlerdeki gibi ilerlediğini göstermektedir [124, 125]. Ayrıca, bu sonuçlar akım yoğunluğundaki değişimin farklı teknikler ve farklı fonksiyonel maddeler ile oluşan katalizörlerin çeşitli katalitik aktivitesinden kaynaklandığını desteklemektedir. Elektrodun yeniden üretilebilirliği ve kararlılığını göstermek amacıyla GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CEC) nin pH 3.40'da fosfat tamponu çözeltisinde LSV sonuçları kaydedilmiştir ve başlangıç potansiyelleri, HER' ün yük yoğunluğu bu ölçümlerden oluşturulmuştur. Akım yoğunluklarında % 4.5 sapma gözlenirken başlangıç potansiyelleri birbirlerinden sadece % 2.5 kadar sapmıştır. Kararlılık testi süresince, GCE/PANI-N₃/TA-CoPc(CEC) elektrodunun LSV performansı 100 kez test edilmiştir. İlk LSV ölçümünden sonra 100. LSV de akım yoğunluğu yaklaşık % 12 azalmıştır. Bu bilgi GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CEC) elektrodun yeniden üretilebilirliğini ve kararlılığını göstermektedir [108]. HER için GCE/PANI-N₃/TA-MPc elektrotların pratik kullanımını göstermek amacıyla her elektrodun CA analizi tampon çözeltisi içerisinde farklı pH larda gerçekleştirilmiştir ve elektrotların yük-zaman, akım-zaman ilişkileri Şekil 3.36 ve Şekil 3.37' de gösterilmiştir. En yüksek elektrokatalitik aktivite pH 3.40 da gözlenmiştir.



Şekil 3.36. GCE/Pani-N₃/TA-MPc(CC) ve GCE/Pani-N₃/TA-MPc(CEC) elektrotların 0.1 M LiClO₄ içeren PBS ortamında E_i : 0.0 V ve E_f : -1.10 V potansiyelleri ile kaydedilmiş CA grafikleri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00. (dönme hızı : 1000 rpm, uyarı zamanı : 1200 sn).



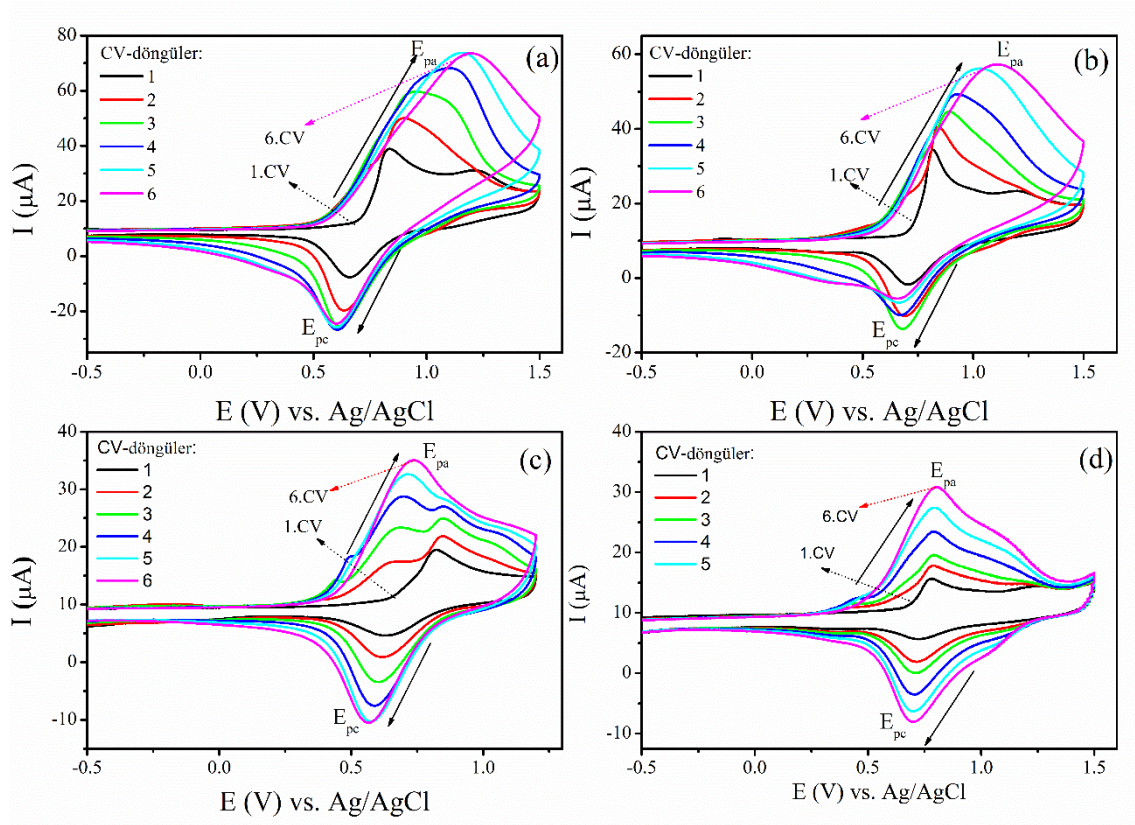
Şekil 3.37. GCE/Pani-N₃/TA-MPc (CC) ve GCE/Pani-N₃/TA-MPc (CEC) elektrotların 0.1 M LiClO₄ içeren PBS ortamında E_i: 0.0 V ve E_f: -1.10 V potansiyelleri ile kaydedilmiş CC grafikleri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00. (dönme hızı: 1000 rpm, uyarı zamanı:1200 sn).

Şekil 3.36 ve Şekil 3.37’ de gösterildiği gibi en büyük akım ve yük yoğunluğu 5 saniye sabit potansiyel altında GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CC) ve GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CEC) elektrotlarda gözlenmiştir. TA-ZnPc ile klik yapılmış olan PANI-N₃ elektrotlar, GCE ile kıyaslandığında hidrojen üretim miktarında önemli bir artış görülmemiştir. Devreden geçen yük miktarı Faraday kanununa göre elektrotlarda üretilmiş maddenin miktarı ile direk ilişkili olduğu bilinmektedir. Modifiye elektrotlar içerisinde hidrojen gazının miktarı en çok GCE/PANI-N₃/TA-CoPc (CEC) elektrot üzerinde üretilmiştir.

3.2. Poli-MPc Kompleksleri

3.2.1. Poli-MPc komplekslerinin elektropolimerizasyon sonuçları

Bu çalışmada elektrodun aşırı gerilimini azaltmak için katot aktif elektrokatalizör olarak çeşitli Poli-MPc kompleksleri kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon tekniği ile Poli-MPc kompleksleri GCE' ler üzerine modifiye edilmiştir. Bütün kompleksler tekrarlı CV tekniği ile elektropolimerleştirilmiştir. Elektrokatalizör olarak kullanmak amacıyla kompleksler DCM/TBAP elektrolit ortamında belirlenen potansiyel aralığında, belirlenen kalınlıkta, dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak GCE üzerine polimerleştirilmiştir. Şekil 3.38.a H_2Pc ' nin 100 mVs^{-1} tarama hızında tekrarlı CV'sini göstermektedir. Potansiyel uyguladığımızda 1.CV döngüsünde 1.20 V 'daki anodik pik kaybolup 0.83 V 'daki anodik pik 1.21 V ' a kaymıştır. Anodik pik akımının giderek artarak 0.66 V 'daki katodik pikin 0.58 V 'a kaydığı görülmüştür. H_2Pc için en uygun polimerleşme potansiyeli tespit edilmeye çalışılmış ve $(-1.50 \text{ V}) - (+1.50 \text{ V})$ potansiyel aralığında GCE üzerine 5 kat kaplama yapılmıştır. Diğer kompleksler de benzer şekilde belirlenen potansiyel aralıklarında GCE üzerine 5'er kat kaplama yapılmıştır (Şekil 3.38.b,c ve d).

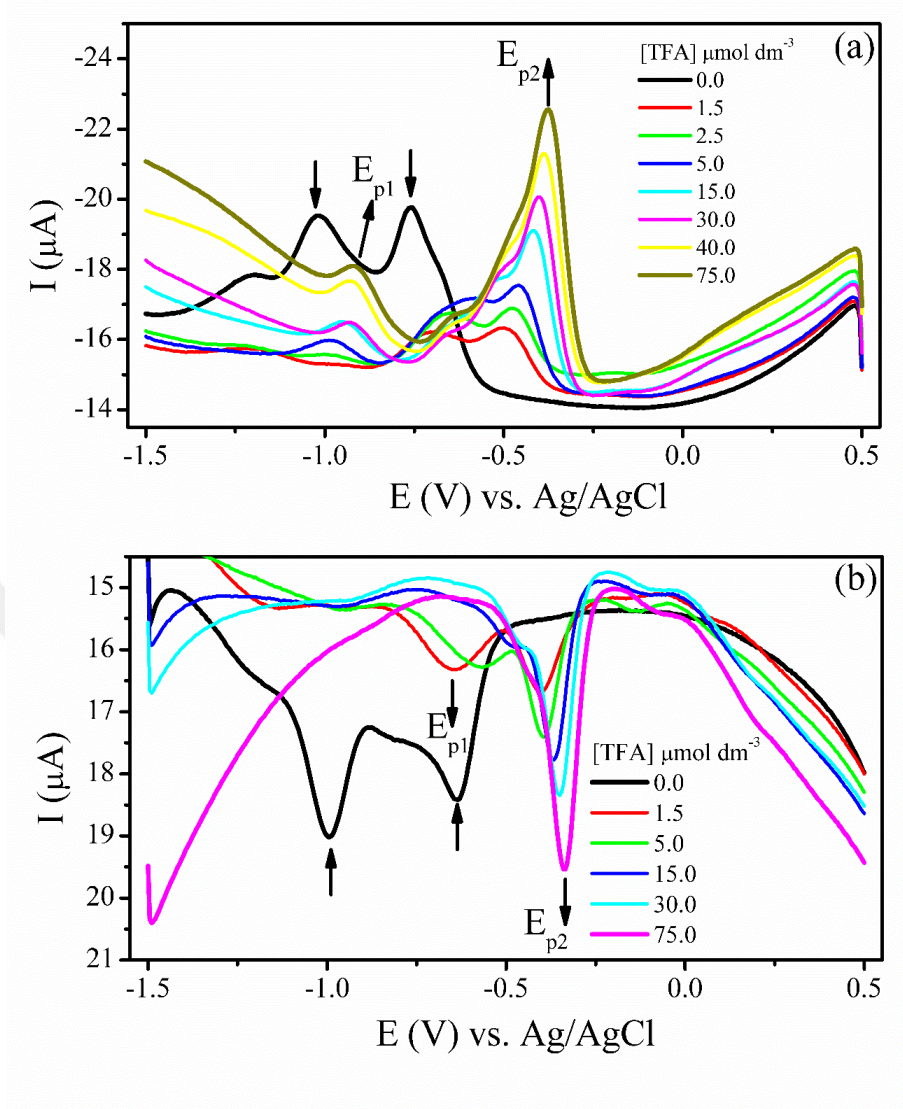


Şekil 3.38. DCM/TBAP ortamında 0.100 mVs^{-1} tarama hızında GCE üzerine Poli-MPC lerin tekrarlı CV leri. **a)** Poli- H_2Pc **b)** Poli-NiPc **c)** Poli-CuPc **d)** Poli-CoPc.

Şekil 3.38’ de gösterildiği gibi bütün kompleksler benzer CV sonuçları göstermiştir, yeni piklerin oluşumu ve sıralı CV döngüleri ile bu piklerin pik potansiyelleri artmıştır. Bu CV sonuçları elektropolimerizasyon reaksiyonu için karakteristik değişimlerdir.

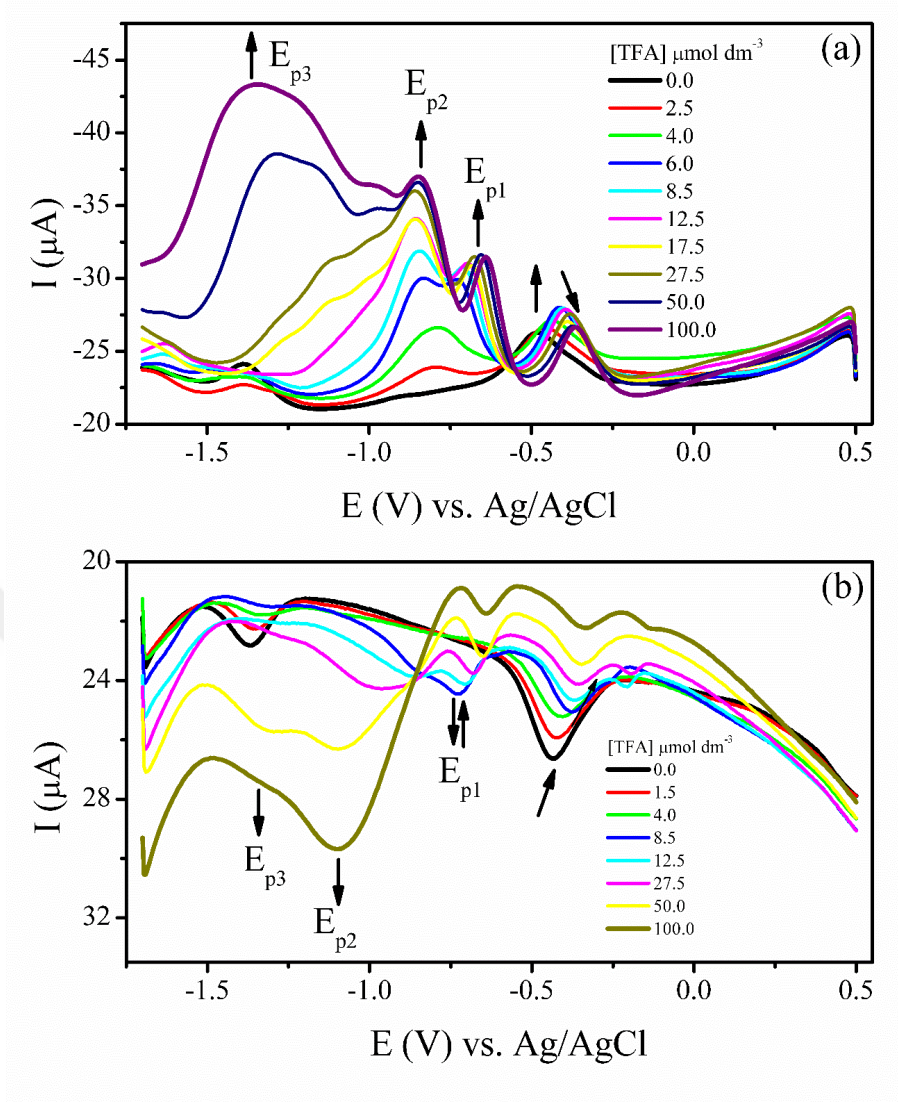
3.2.2. Poli-MPC komplekslerinin TFA ölçüm sonuçları

GCE/Poli- H_2Pc modifiye elektrodunun DCM/TBAP ortamında azot atmosferi altında TFA ile titrasyonu yapılmıştır. Şekil 3.39.a’daki kare dalga voltamogramda görüldüğü gibi başlangıçta -0.76 V ve -1.02 V da bulunan ftalosiyanın piklerinin asit ilavesine bağlı olarak kaybolduğu ve -0.92 V ’ da E_{p1} , -0.37 V ’ da E_{p2} etkileşim piklerinin çıktığı görülmektedir. Şekil 3.39.b’de -0.64 V ve -1.00 V daki ftalosiyanın piklerinin kaybolduğu asitle etkileşim piklerinin -0.57 ve -0.34 V ’ da çıktığı görülmüştür.



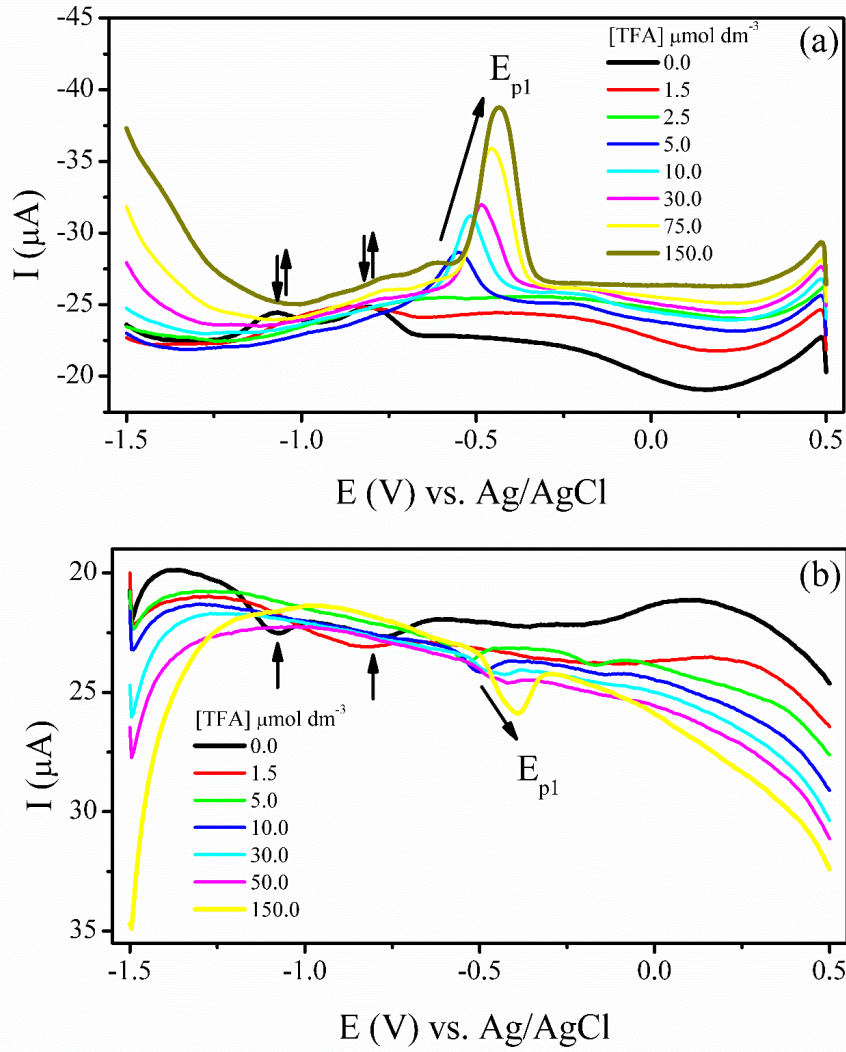
Şekil 3.39. a) Pozitif- negatif yönlü H_2Pc ' nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV, **b)** Negatif-pozitif yönlü H_2Pc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV.

CoPc ' nin H_2Pc ile aynı şartlarda TFA ile titrasyonu yapıldığında Şekil 3.40.a' da SWV de pozitif potansiyellerden negatif potansiyellere gidildikçe başlangıçta -0.48 V'daki Co^{+2} nin pikinin asit ilavesiyle önce arttığı daha sonra kayarak azaldığı görülmektedir. -1.38 V'daki ftalosiyanın piki kaybolmuş ve -0.64 V, -0.84 V, -1.35 V'da etkileşim pikleri ortaya çıkmıştır. Şekil 3.40.b' de negatiftan pozitif yöne gidildikçe $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+}$ indirgenme pikinin -0.44 V'dan -0.34 V'a kayarak kaybolduğu görülmüştür. -0.72 V'daki E_{p1} piki önce artıp sonra azalırken -1.00 V, -1.34 V'da etkileşim pikleri artmıştır.



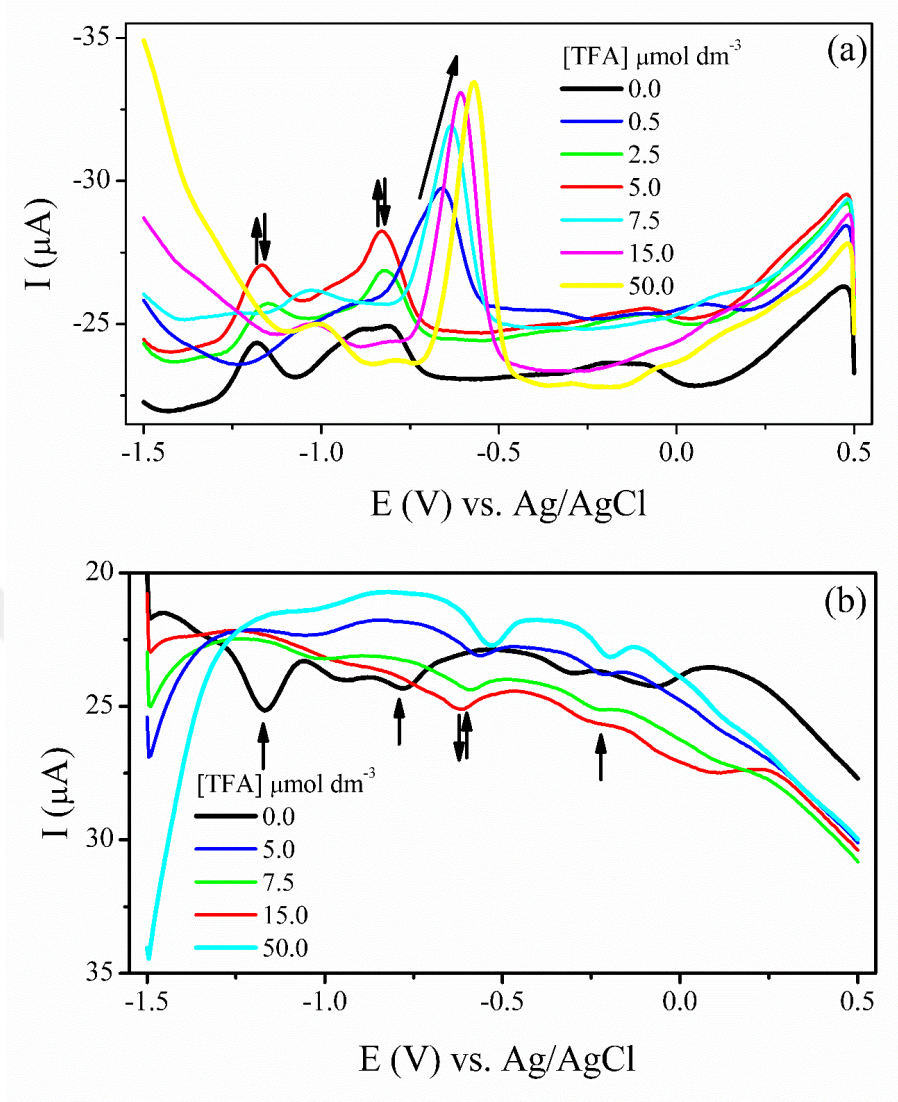
Şekil 3.40. a) Pozitif-negatif yönde CoPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV, **b)** Negatif-pozitif yönde CoPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV.

Şekil 3.41.a'da benzer şartlar altında pozitif-negatif yönde tarama yapıldığında -1.00 V, -0.80 V daki ftalosiyanın indirgenme piklerinin kaybolup asit ilavesine bağlı olarak -0.43 V da etkileşim pikinin ortaya çıktığı görülmektedir. Şekil 3.41.b'de CuPc'nin karakteristik -0.80 V ve -1.08 V daki ftalosiyanın piklerinin asidik ortamda kaybolup -0.40 V da etkileşim pikinin (E_{p1}) ortaya çıktığını görülmüştür.



Şekil 3.41. a) Pozitif-negatif yönde CuPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV, **(b)** Negatif-pozitif yönde CuPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV.

Şekil 3.42.a'da NiPc' nin DCM ortamında TFA ile titrasyonunda alınan SWV sonucu -1.18 V ve -0.84 V'daki Pc piklerinin kaybolduğunu CuPc'ye benzer bir şekilde -0.57 V da etkileşim pikinin ortaya çıkmış olduğunu göstermiştir. Asit ilavesine bağlı olarak da akım yoğunluğu giderek artış göstermiştir. Şekil 3.42.b -0.78 V ve -1.18 V Pc piklerinin asit ilavesiyle azalıp yok olmasını ve -0.61 V da NiPc nin asit ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan etkileşim pikini göstermektedir.

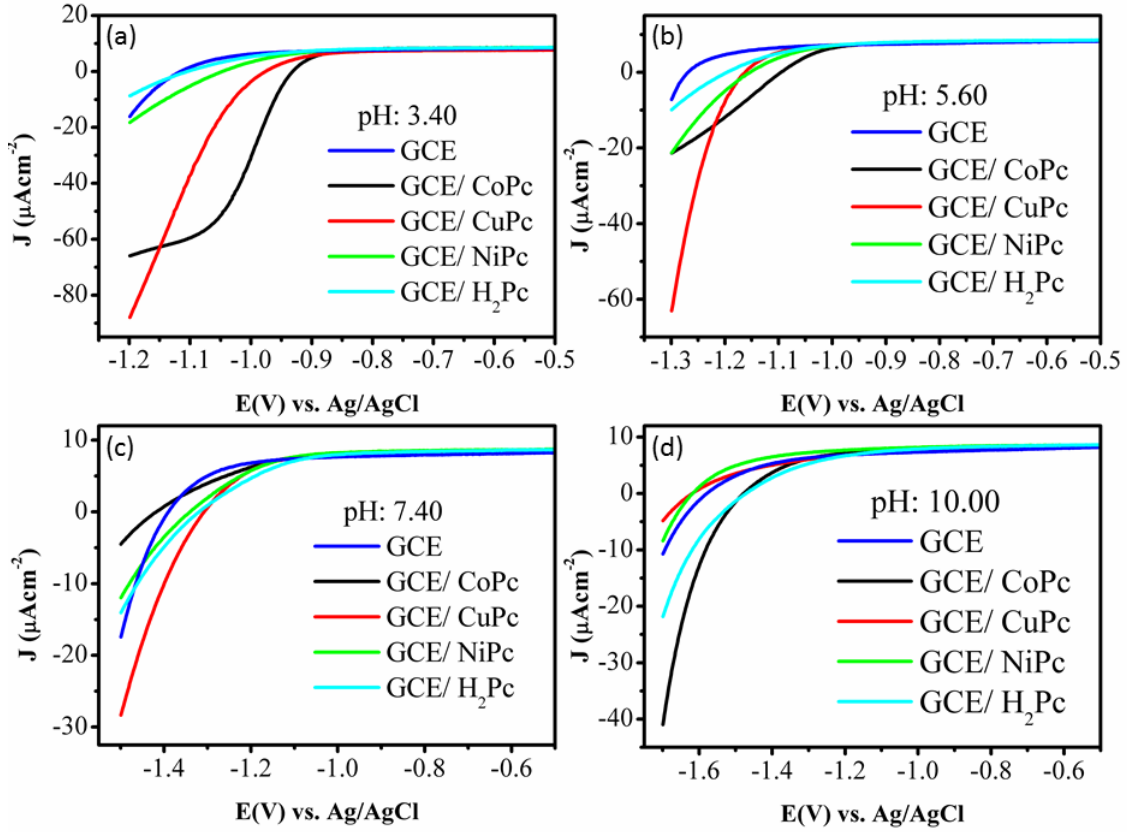


Şekil 3.42. a) Pozitif-negatif yönde NiPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV, **b)** Negatif-pozitif yönde NiPc nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV.

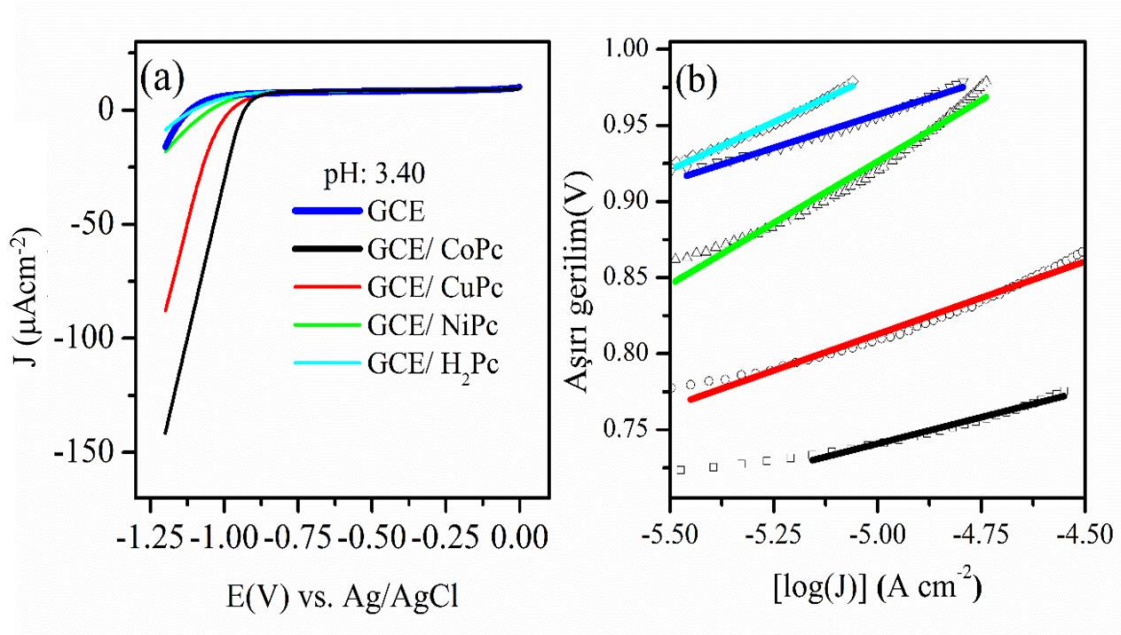
3.2.3. Poli-MPc komplekslerinin LSV, CA, CC ve Tafel analiz sonuçları

Bütün kompleksler elektropolimerizasyon tekniği ile GCE üzerine modifiye edilmiş ve hidrojen üretim reaksiyonu için aktif elektrokatalizör olarak test edilmişlerdir. Bu amaçla elektrotların LSV ve CA sonuçları komplekslerin katalitik aktivitesini göstermek için kaydedilmiştir.

GCE/Poli-H₂Pc ve GCE/Poli-NiPc elektrotlar herhangi bir katalitik aktivite göstermezken GCE/Poli-CoPc ve GCE/Poli-CuPc elektrotların proton indirgenmesini katalizlediği elektrokatalitik çalışmalarda gösterilmiştir. Komplekslerin katalitik aktivitesi pH artışı ile azalmış ve en iyi sonuçlar pH 3.40’ da gözlenmiştir.



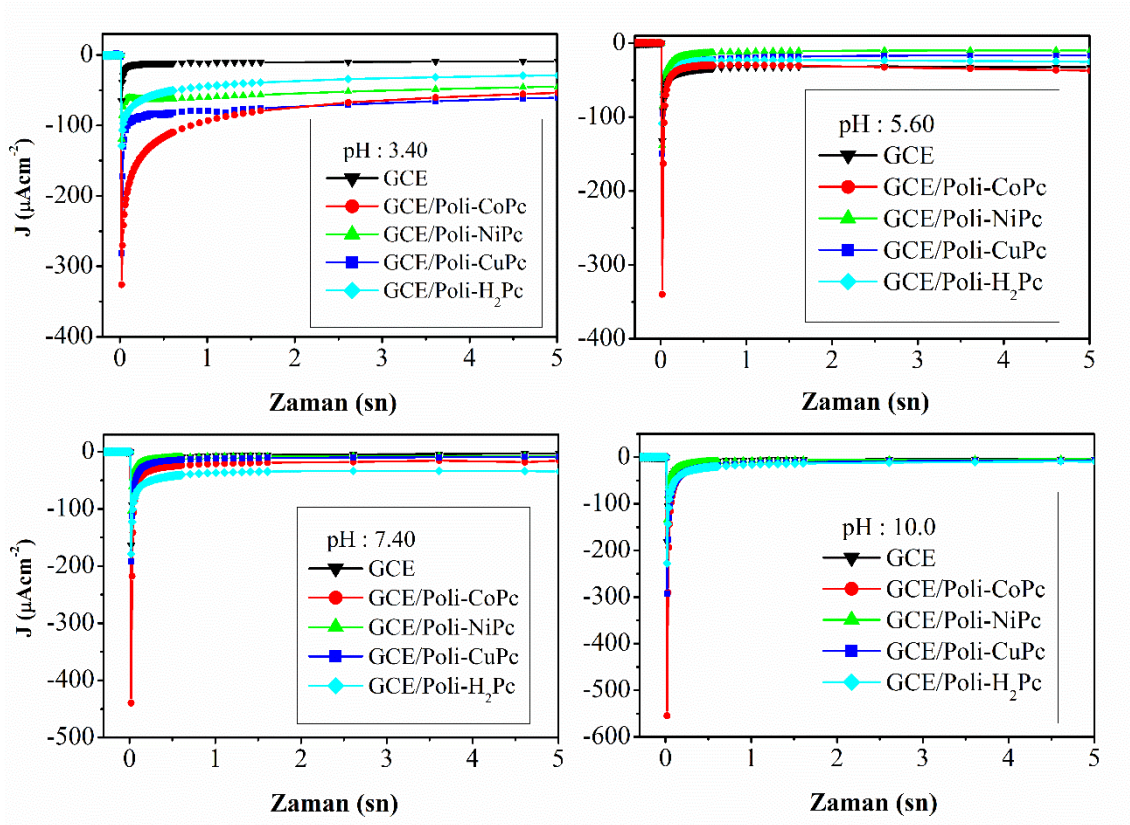
Şekil 3.43. GCE/Poli-MPc elektrotların 0.1 M LiClO₄ içeren PBS’de LSV’ leri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ları tampon çözeltinin konjuge aside ile ayarlanmıştır).



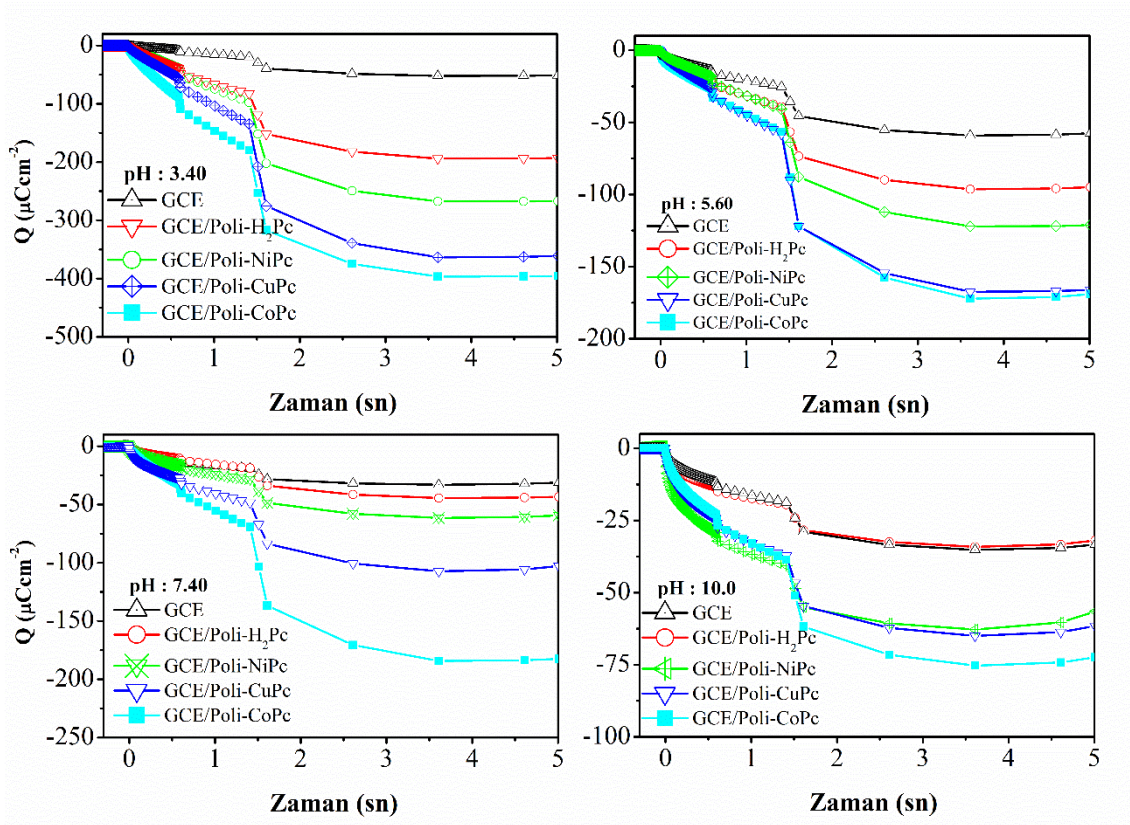
Şekil 3.44. GCE/Poli-MPc elektrotların 0.010 mV s^{-1} tarama hızında 1000 rpm dönerli (rotating) hız ile 0.1 M LiClO_4 içeren PBS’de LSV leri (a) LSV analizi (b) Tafel analizi.

Şekil 3.44’ de gösterildiği gibi HER’ ün akım yoğunluğu önemli derecede artmış ve HER’ ün başlangıç potansiyeli yaklaşık 0.25 V azalmıştır [8, 9, 40, 112, 122]. Bu elektrotlar hem aşırı gerilimin azalması hemde HER’ün akım yoğunluğundaki yaklaşık 4 katlık artış GCE/Poli-CoPc ve GCE/Poli-CuPc elektrotların üstün katalitik aktivite gösterdiğini kanıtlamıştır.

HER’de GCE/Poli-MPc elektrotların pratik kullanımını göstermek için her elektrodun CA analizi farklı pH’larda fosfat tamponu çözeltisinde gerçekleştirilmiş ve elektrotların akım-zaman, yük-zaman sonuçları gösterilmiştir. En yüksek elektrokatalitik aktivite pH 3.40’ da gözlenmiştir.



Şekil 3.45. GCE/Poli-MPc elektrotların 0.010 mV s^{-1} tarama hızında 1000 rpm dönerli (rotating) hız ile 0.1 M LiClO_4 içeren PBS’ de CA leri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ları tampon çözeltinin konjuge aside ile ayarlanmıştır).



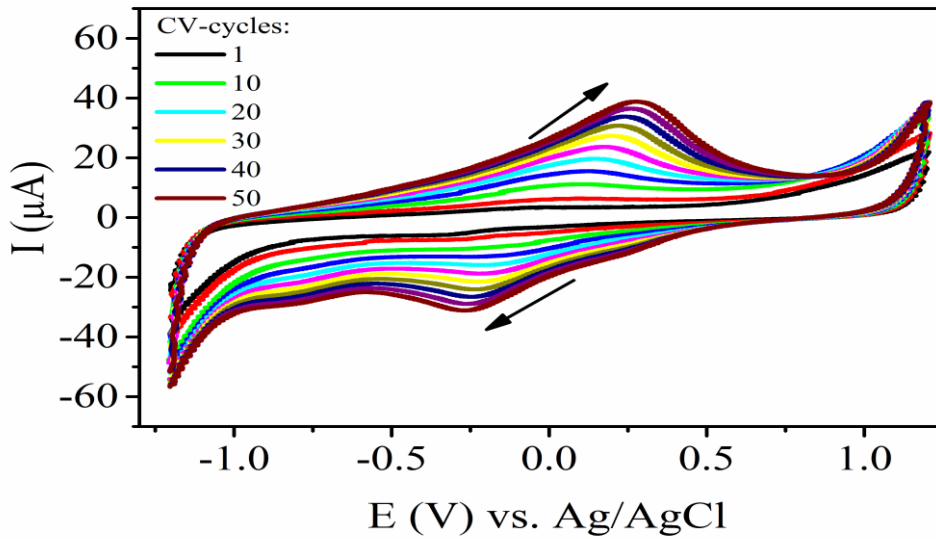
Şekil 3.46. GCE/Poli-MPc elektrotların 0.010 mV s^{-1} tarama hızında 1000 rpm dönerli (rotating) hız ile 0.1 M LiClO_4 içeren PBS’de CC grafikleri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00. (Elektrolitin pH ları tampon çözeltinin konjuge aside ile ayarlanmıştır).

Şekil 3.45 ve Şekil 3.46’ da gösterildiği gibi en büyük akım ve yük yoğunluğu 5 sn sabit potansiyel uyarısı ile GCE/Poli-CoPc ve GCE/Poli-CuPc elektrotlar üzerinde gözlenmiştir. Bir devreden geçen yük miktarı Faraday Kanununa göre elektrotlarda üretilen maddelerin miktarı ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı en yüksek miktarda hidrojen gazı üretimi GCE/Poli-MPc’lerle karşılaştırıldığında GCE/Poli-CoPc elektrot üzerinde üretilmiştir.

3.3. GCE/GO-N₃, GCE/RGO-N₃, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc Kompleksleri

3.3.1. GCE/GO-N₃ elektrot tekrarlı CV tekniği ile indirgenerek GCE/RGO-N₃ elektrodun oluşumu

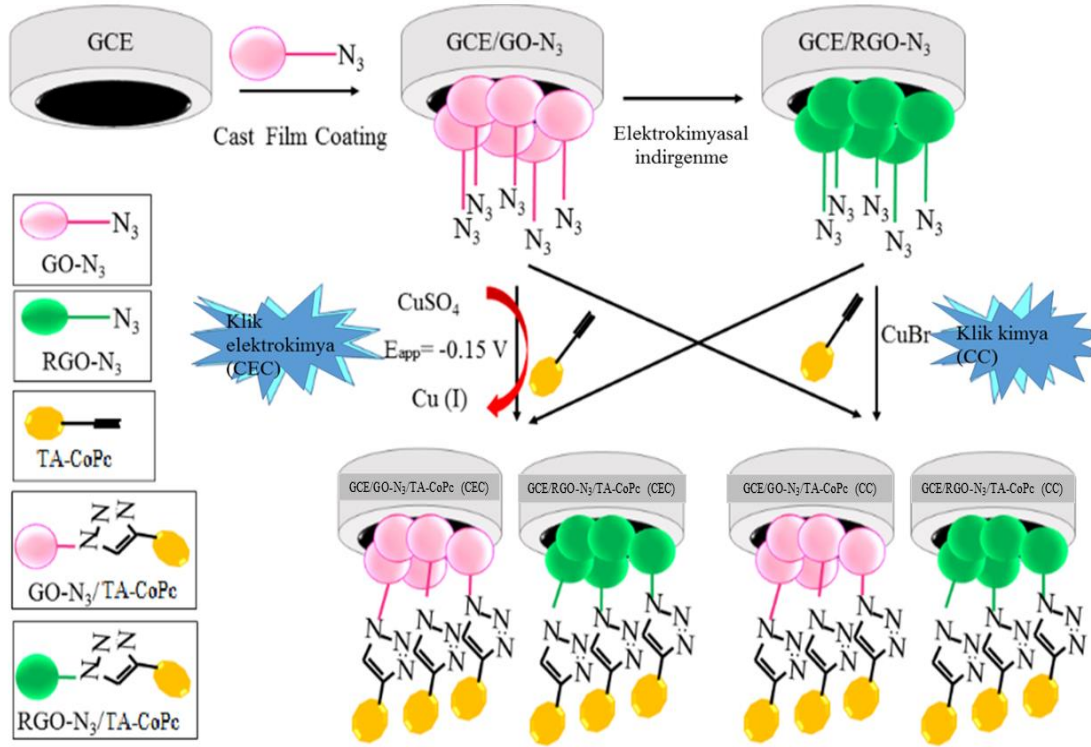
CEC modifikasyon tekniği için GO, azit grupları ile fonksiyonelleştirilmiştir. Azit fonksiyonlu GO (GO-N₃) cast film tekniği ile GCE üzerine kaplanmış ve GCE/GO-N₃ elektrot elde edilmiştir. GCE/GO-N₃ elektrot CV tekniği ile GCE/RGO-N₃ elektroda elektrokimyasal bir şekilde indirgenmiştir. GO'nun oksijen fonksiyonlu grupları onun hidrofilik özelliğini artırarak suda çözünmesini kolaylaştırmaktadır [126, 127]. Suda çözünmüş olan GO elektrokimyasal olarak kolayca RGO'ya dönüştürülebilmektedir. [128].



Şekil 3.47. GCE/GO-N₃ elektrodun 100 mV s⁻¹ tarama hızında LiClO₄/H₂O elektrolit sisteminde tekrarlı CV sonucu.

Şekil 3.47' de gösterildiği gibi GO-N₃'ün RGO-N₃'e indirgenmesi sonucu pik akımlarının sürekli arttığı bir redoks çifti gözlenmiştir. Benzer sonuçlar GO' nun RGO' ya elektrokimyasal indirgenmesi konusunda literatürde bildirilmiştir [129-131]. Ardından GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃ elektrotlar TA-CoPc ile modifiye edilmiştir. CEC

modifikasyon süreci boyunca Cu(I) in katalitik yardımı ile TA-CoPc' nin terminal alkinil grubu ve "azit" arasındaki reaksiyon ile GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃ elektrotların azit gruplarına TA-CoPc bağlanmıştır. Cu (I) iyonları -0.15 V' da CA tekniği ile GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃ elektrotların yüzeyinde CuSO₄/DMSO çözeltisinden elektrokimyasal bir şekilde üretilmiştir. GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃ elektrotlarının yüzeyinde Cu(I) iyonları RGO-N₃ ve TA-CoPc' nin terminal alkinil grupları arasındaki klick reaksiyonunu katalizlemiş ve bu katalitik reaksiyon Şekil 3.48'de verildiği gibi GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotlarının oluşumunu sağlamıştır.

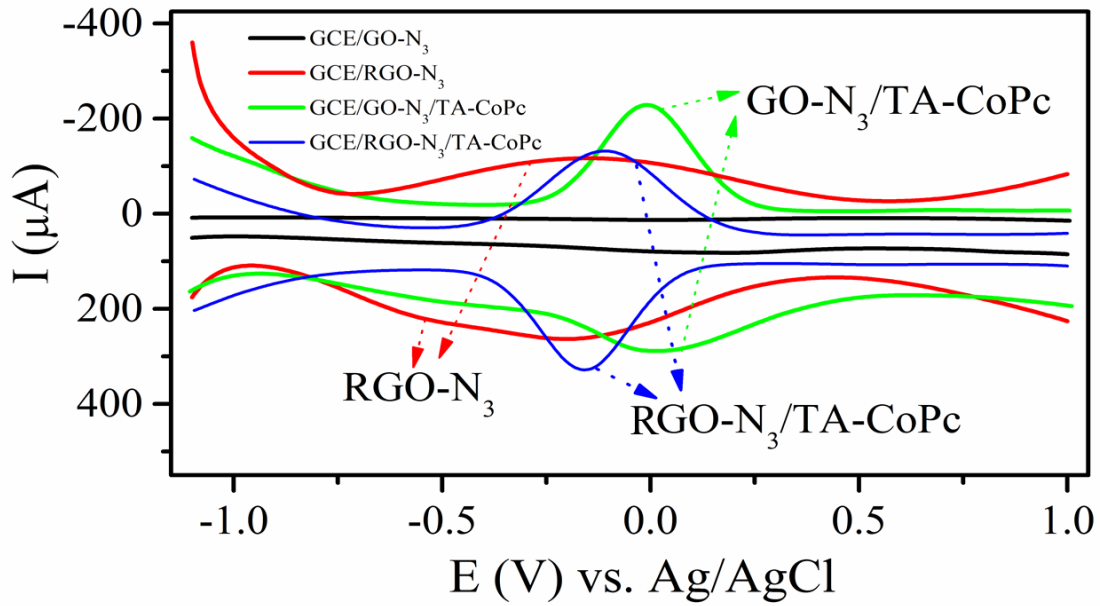


Şekil 3.48. GO-N₃, RGO-N₃ ve TA-CoPc arasında CC ve CEC yoluyla elektrot modifikasyonu.

3.3.2. Modifiye elektrotların SWV ve EIS analiz sonuçları

Modifiye elektrotlar SWV ve EIS teknikleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 3.49 LiClO₄/H₂O elektrolit ortamında GCE, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-

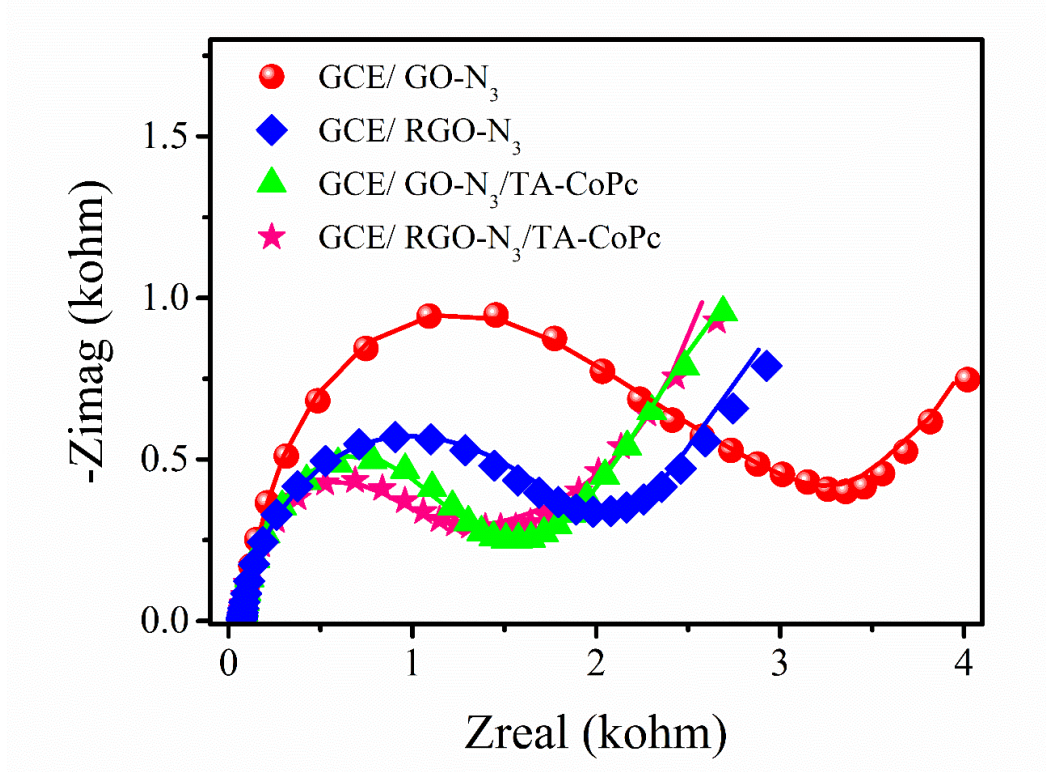
CoPc elektrotların SWV sonuçlarını göstermektedir. GCE/GO-N₃ elektrot herhangi bir redoks tepki vermezken GCE/RGO-N₃ elektrot 0.2 V civarında geniş bir redoks çifti vermektedir. GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotlar 0.0 V ve 0.10 V da sırasıyla [Co^{II}Pc²⁻] / [Co^IPc²⁻]¹⁻ bağlı redoks çifti vermişlerdir. Bu sonuçlar, literatürde verilmiş olan çeşitli MPc'lerin CEC reaksiyonları ile uyumludur [120, 121]. TA-CoPc'ye ait [Co^{II}Pc²⁻] / [Co^IPc²⁻]¹⁻ piklerin gözlenmesi GO-N₃ ve RGO-N₃'lerin azido uçlarına TA-CoPc kompleksinin bağlandığını göstermiştir.



Şekil 3.49. GCE/GO-N₃, GCE/RGO-N₃, GCE/GO-N₃/TA-CoPc, ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların 0.1 M LiClO₄ içeren PBS ortamında 100 mV s⁻¹ tarama hızında SWV sonuçları.

Modifiye elektrotların EIS analizleri de GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların oluşumunu göstermektedir. Şekil 3.50'de GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃ elektrotların TA-CoPc'e bağlanması iletkenliği arttırmaktadır. GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrot modifiye elektrotlar arasında en yüksek iletkenliği göstermiştir. Sonuç olarak GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların redoks aktivitesi ve etkin iletkenlikleri HER için heterojen elektrokatalizör olarak bu elektrotların kullanılabilirliğini göstermektedir. Bundan dolayı HER için bu elektrotların

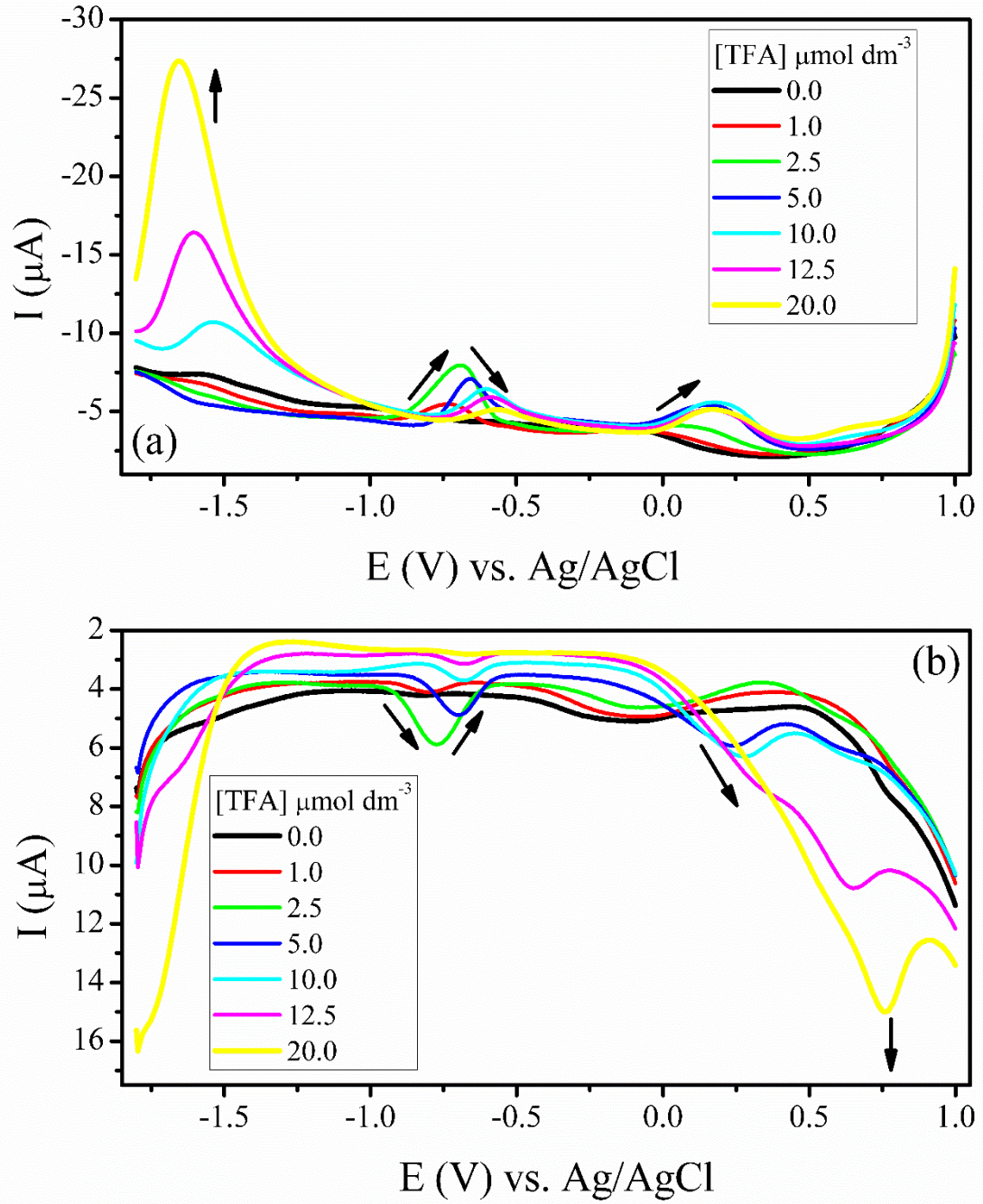
elektrokatalitik aktiviteleri farklı voltametrik ve kronoamperometrik teknikler ile incelenmiştir.



Şekil 3.50. GCE/GO-N₃, GCE/RGO-N₃, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların [Fe(CN)₆]³⁻ / [Fe(CN)₆]⁴⁻ sulu çözeltisinde kaydedilen EIS sonuçları.

3.3.3. GCE/GO-N₃/TA-CoPc elektrodun TFA ile titrasyonu

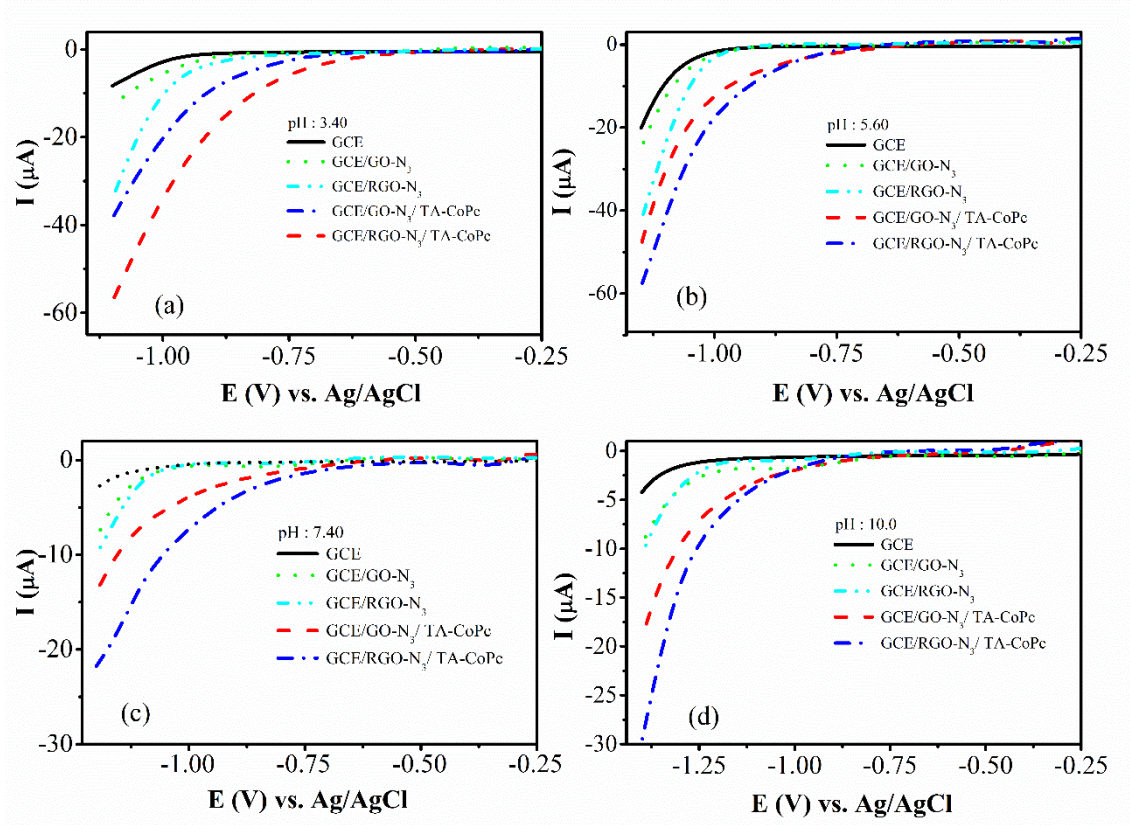
TFA' nın ilavesine bağlı olarak Şekil 3.51.a' da -0.8 V' da ve -1.5 V' da katalitik pikler ortaya çıkmıştır. 2.5 µmol/dm³ asit ilave edildiğinde -0.8 V' daki [Co^{II}Pc²⁻]¹⁻ / [Co^IPc²⁻]¹⁻ pikin önce artıp sonra azaldığı ve 0.2 V' daki GO pikinin kayarak arttığı görülmüştür. -1.5 V' da asit ilavesiyle akım yoğunluğundaki 6 katlık artış da türlerin H⁺ ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Şekil 3.51.b' de 0.2 V' da pikin daha pozitif potansiyellere kayması etkileşimi desteklemiştir.



Şekil 3.51. a) Pozitif-negatif yönde GCE/GO-N₃/TA-CoPc'nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV, b) Negatif-pozitif yönde GCE/GO-N₃/TA-CoPc'nin TFA ile titrasyonunu gösteren SWV.

3.3.4. Modifiye elektrotların LSV, CA, CC ve Tafel analiz sonuçları

HER’de kullanılan elektrotların katalitik aktivitelerini karşılaştırmak ve ortamın asit- baz etkisini görmek amacıyla LSV analizleri farklı pH’larda gösterilmiştir (Şekil 3.52).

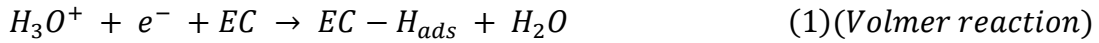


Şekil 3.52. GCE/GO-N₃, GCE/RGO-N₃, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların 10 mV s⁻¹ tarama hızında 1000 rpm rotating hız ile 0.1 M LiClO₄ içeren PBS de LSV leri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ ları tampon çözeltinin konjuge aside ile ayarlanmıştır).

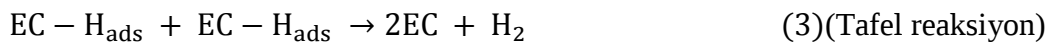
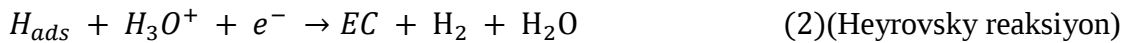
HER’ ün başlangıç potansiyeli, GCE, GO-N₃’le modifiye edildiği zaman -0.98 V’ dan -0.90 V’ a kaymıştır. GO-N₃’ ün indirgenmesiyle RGO-N₃’ ün başlangıç potansiyeli -0.85 V’a kadar değişmiştir. GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃ elektrotların modifikasyonu HER’ ün başlangıç potansiyelini sırasıyla -0.74 V ve -0.64 V’a kadar azaltmıştır. Bu LSV çalışmaları GCE/GO-N₃/TA-CoPc, GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların proton indirgenmesini etkin bir şekilde katalizlediğini göstermektedir. Elektrotların katalitik

aktivitesi çözeltinin artan pH'sı ile değişmiştir. Şekil 3.52.a' da gösterilmiş olan HER başlangıç potansiyellerinin pozitif potansiyellere kayması ve HER süresince akım yoğunluğunun artması elektrotların elektrokatalitik aktivitelerini göstermektedir. En iyi sonuçlar düşük pH'larda gözlenmiştir [8, 9, 40, 112, 122]. pH'ın artması ile akım yoğunluğu azalırken GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrot üzerindeki aşırı gerilim düşüşü pH 7.40'da 380 mV'a ulaşmıştır. Farklı pH'larda aşırı gerilim düşüşü (ΔE_o), akım yoğunluğu oranı (J_m/J_b) ve modifiye elektrotların tafel eğimleri Tablo 3.3' de verilmiştir. En yüksek katalitik aktivite akım yoğunluğu açısından pH 3.40' da ve aşırı gerilim açısından pH 7.40' da GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrot üzerinde gözlenmiştir. HER için GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların aşırı gerilimi pH 3.40'da sırasıyla yaklaşık 240 ve 340 mV ve pH 7.40'da 320 ve 380 mV azalmıştır. GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotlar üzerinde pH 3.40'da HER'ün akım yoğunluğu sırasıyla yaklaşık 9 ve 15 kat artmış olması da elektrotların üstün katalitik aktivitelerini göstermektedir.

Tafel grafikleri mekanizma belirlemek için ve katalitik reaksiyonların etkililiğini değerlendirmek için kullanılmıştır [123]. Asidik ortamda HER süresince başlangıç adımı elektrot yüzeyine göre H_{ads} 'ın yoluyla çözeltide protonun indirgenmesini içermektedir.



Yaklaşık 120 mV dec⁻¹ lik bir tafel eğimi bu reaksiyon adımları ile ilişkilidir. Aşağıdaki reaksiyonların her ikisi de H₂'nin desorpsiyonunu takip etmektedir.

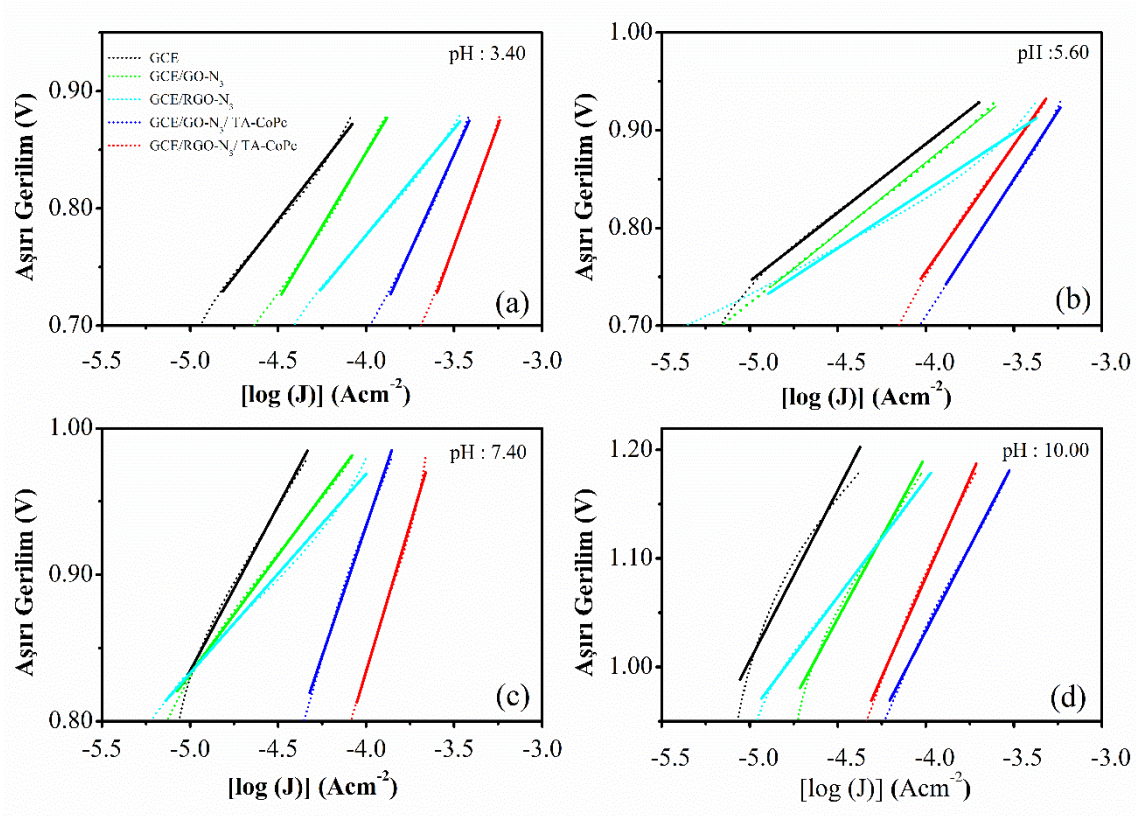


İkinci reaksiyonun tafel eğimi yaklaşık 30 mV dec⁻¹ dir. H_{ads} 'nın kapsadığı yüzey kısmen düşük olduğu zaman birinci reaksiyonun tafel eğimi yaklaşık 120 mV dec⁻¹ dir. Literatürde bir Pt elektrodun Volmer-Tafel mekanizması yoluyla HER için tafel eğimi 30 mV dec⁻¹ olarak bilinmektedir. GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotlar pH 3.40 da sırasıyla 121 ve 131 mV dec⁻¹ tafel eğimi göstermiştir (Şekil 3.53). Yaklaşık 120 mV dec⁻¹civarında tafel eğimi gözlenmesi bu elektrotların HER'ün Volmer-Heyrovsky (1) ve (2) denklemleriyle yürüdüğünü göstermektedir [124, 125].

Tablo 3.3. HER ölçümleri süresince modifiye elektrotların LSV, CA ve CC ölçüm sonuçlarının analizi

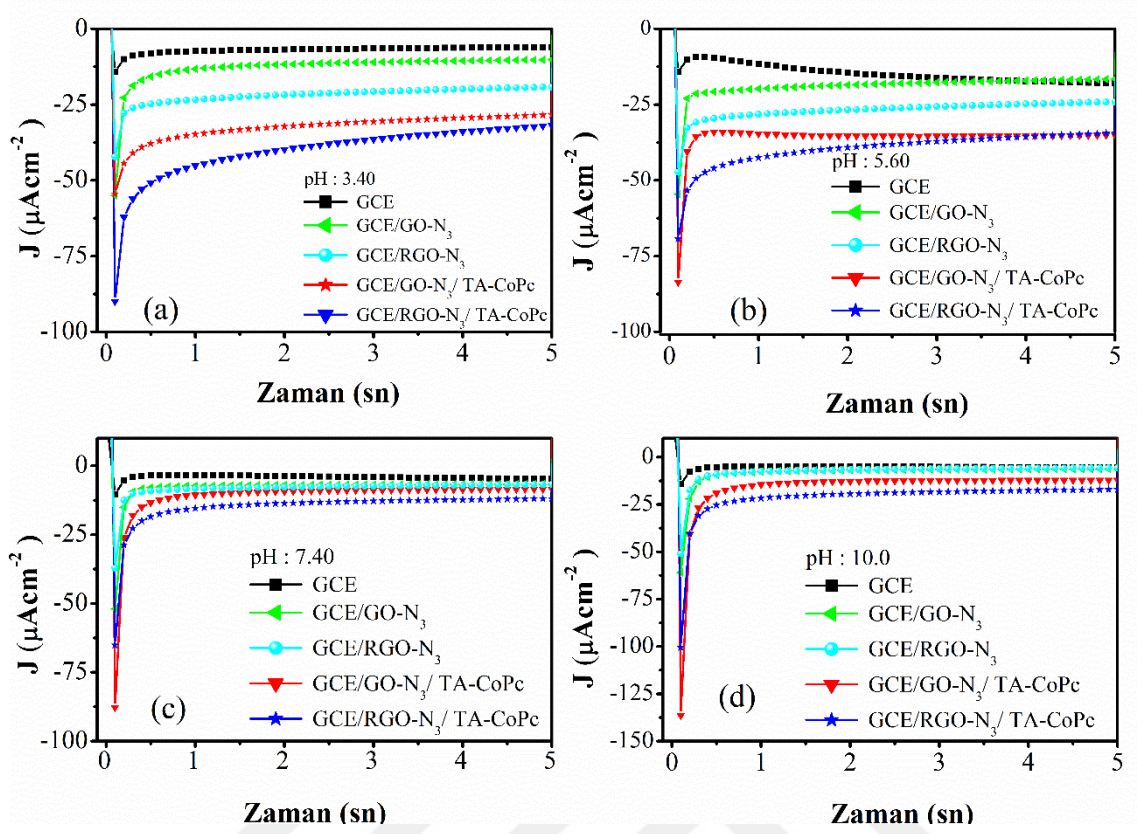
Elektrotlar		Elektrolitin pH' ı			
		3.40	5.60	7.40	10.0
GCE/GO-N₃	$\Delta E/mV^a$	80	40	48	80
	$J(m)/J(b)^b$	2.40	1.7	2.3	2.6
	$Q(m)/Q(b)^c$	1.8	1.3	1.7	1.2
	$\beta c(mVdec^{-1})^d$	139	128	136	147
GCE/RGO-N₃	$\Delta E/mV^a$	130	42	50	110
	$J(m)/J(b)^b$	4.1	1.8	3.1	2.7
	$Q(m)/Q(b)^c$	3.1	1.6	1.9	1.4
	$\beta c(mVdec^{-1})^d$	91	105	117	106
GCE/GO-N₃/TA-CoPc	$\Delta E/mV^a$	240	300	320	300
	$J(m)/J(b)^b$	9.2	7.5	7.2	6.2
	$Q(m)/Q(b)^c$	4.8	2.2	2.2	2.5
	$\beta c(mVdec^{-1})^d$	121	138	145	135
GCE/RGO-N₃/TA-CoPc	$\Delta E/mV^a$	340	320	380	310
	$J(m)/J(b)^b$	15.0	10.5	13.3	9.3
	$Q(m)/Q(b)^c$	6.6	2.7	3.5	4.2
	$\beta c(mVdec^{-1})^d$	131	120	137	140

^a $\Delta E/mV$: HER' ün LSV analizi esnasında ölçülmüş olan boş ve modifiye elektrotların arasındaki başlangıç potansiyel farkları. ^b $J(m)/J(b)$: final potansiyelde LSV ile kaydedilmiş boş ve modifiye elektrotlar üzerindeki HER' ün akım yoğunluğu oranı. ^c $Q(m)/Q(b)$: CC ile kaydedilmiş boş ve modifiye elektrotlar üzerindeki HER' ün yük yoğunluğu oranı. ^d $\beta c(mV)$: LSV' den türetilmiş tafel eğimi

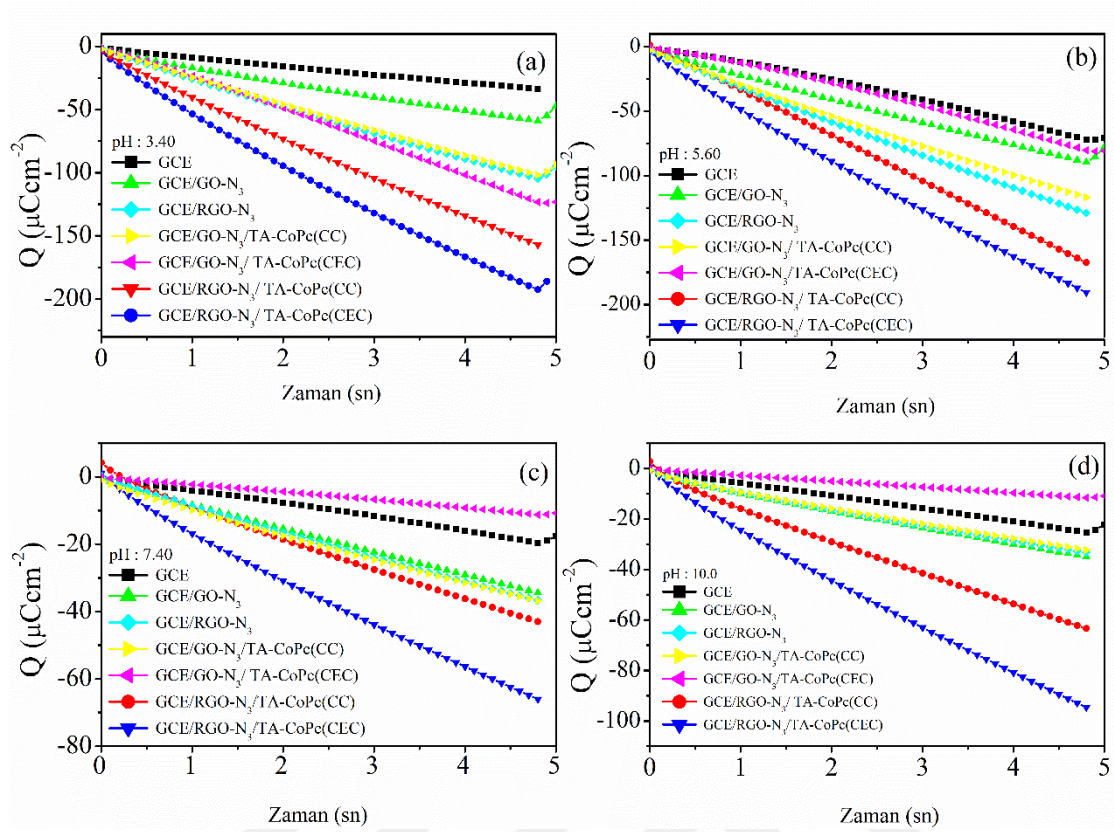


Şekil 3.53. GCE/GO-N₃, GCE/RGO-N₃, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların 0.010 mV s⁻¹ tarama hızında 1000 rpm rotating hız ile 0.1 M LiClO₄ içeren PBS’de tafel grafikleri (a) pH = 3.40, (b) pH = 5.60, (c) pH = 7.40, (d) pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ sı tampon çözeltinin konjuge asidi ile ayarlanmıştır).

Her bir elektrodun CA ve CC ölçümleri HER’de elektrotların pratik kullanımını göstermek amacıyla farklı pH’ larda fosfat tamponu çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. CA ve CC analizleri süresince elektrotların akım yoğunluğu-zaman, yük yoğunluğu- zaman sonuçları gözlenmiştir (Şekil 3.54 ve Şekil 3.55). En yüksek akım ve yük yoğunluğu 5 saniye sabit potansiyel uyarısı ile GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrot yüzeyinde gözlenmiştir. Bir devreden geçen yükün miktarı Faraday kanununa göre elektrotta üretilen maddenin miktarı ile ilişkilidir. Bundan dolayı hidrojen gazının en yüksek miktarı burada çalışılan elektrotlarla karşılaştırıldığında GCE/RGO-N₃/TA-CoPc üzerinde üretilmektedir.



Şekil 3.54. GCE/GO-N₃, GCE/RGO-N₃, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların 0.010 mV s^{-1} tarama hızında 1000 rpm rotating hız ile 0.1 M LiClO₄ içeren PBS’de CA grafikleri **a)** pH = 3.40, **b)** pH = 5.60, **c)** pH = 7.40, **d)** pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ sı tampon çözeltinin konjuge asidi ile ayarlanmıştır).



Şekil 3.55. GCE/GO-N₃, GCE/RGO-N₃, GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrotların 0.010 mV s⁻¹ tarama hızında 1000 rpm rotating hız ile 0.1 M LiClO₄ içeren PBS’de CC grafikleri **a)** pH = 3.40, **b)** pH = 5.60, **c)** pH = 7.40, **d)** pH = 10.00. (Elektrolitin pH’ sı tampon çözeltinin konjuge asidi ile ayarlanmıştır).

Elektrotların kararlılık ve yeniden kullanılabilirlik testi yapılmıştır. 10 farklı GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrot modifiye edilmiş ve onların katalitik aktiviteleri pH 3.40 da fosfat tamponu çözeltisinde LSV ile test edilmiştir. Bu elektrotlar üzerinde HER ün başlangıç potansiyeli ve yük yoğunluğu karşılaştırılmış ve birbirlerinden akım yoğunlukları sadece % 3.4 kadar değişirken başlangıç potansiyelleri % 2.2 kadar sapmıştır. GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrodun LSV sonucu 100 kez kaydedilmiştir. İlk LSV ölçümüne göre 100 LSV’den sonra akım yoğunluğunda sadece % 8 sapma olurken HER’ün başlangıç potansiyeli hemen hemen değişmemiştir. Elektrotların karalılıkları, karşılaştırıldığı zaman GCE/GO-N₃/TA-CoPc’nin indirgenmiş formu GCE/RGO-N₃/TA-CoPc’ nin karalılığı önemli bir şekilde artmıştır. HER’ ün aşırı gerilimini azaltan yeni aktif

elektrokatalizörlerin bulunuşu ve etkililiklerinin artışı artık büyük bir ilgi alanıdır. Bu amaç için her yıl sayısız madde test edilmektedir. Bu alanda yoğun araştırmalara rağmen yüksek aktiviteli yeni katalizörlerin geliştirilmesi ve maksimum akım yoğunluğu ile minimum aşırı gerilimlerde elektrotlar elde edilmesi konusunda çalışılması gerekmektedir. Literatürde MPC'ler, çoğu farklı hedef tür için aktif elektrokatalizör olarak ve heterojen-homojen HER katalizörü olarak bildirilmiştir. Bu tez çalışmasında RGO-N₃'le modifiye edilen TA-CoPc HER elektrokatalizörü olarak ilk defa kullanılmıştır. HER'de GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrot yüksek akım yoğunluğu ve düşük aşırı gerilim göstermiştir. GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrodun moleküler hidrojene göre H⁺ nın elektrokatalitik indirgenmesinde oldukça aktif heterojen katalizör olarak davranışı bu modifiye elektrodun avantajlarından biridir.

4. SONUÇLAR

Sonuç olarak TA-MPc komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal karakterizasyonu ilk olarak bu tez çalışmasında analiz edilmiştir. Komplekslerin çoklu-elektron ve tersinir indirgenme reaksiyonları elektrokatalizör olarak komplekslerin kullanılabilirliğini göstermiştir. TFA ile titrasyon süresince komplekslerin SWV analizleri ile gözlenen -1.50 V dan -0.30 V a kadar kayma HER için komplekslerin homojen elektrokatalitik aktivitelerini göstermektedir. HER’de heterojen elektrokatalizör olarak komplekslerin pratik kullanımı, TA-MPc elektrotları üretmek için ve bu elektrotları HER’de katalizör olarak kullanmak için CEC yöntemi kullanılmıştır. CEC modifikasyon metodu tekrarlanabilir ve kararlı elektrotların oluşumuna sebep olmuştur. GCE/Pani-N₃/TA-CoPc elektrot üstün katalitik aktivitesi, tekrarlanabilirlik, düşük aşırı gerilim ve yüksek yük akımı göstermiştir. Elektrotların tafel analiz sonuçları HER süresince Volmer-Heyrovsky mekanizmasının işleyişini göstermiştir.

HER’de MPc türlerinin, elektrokatalitik etkilerini incelemek amacıyla elektropolimerizasyon tekniği kullanılarak GCE üzerine modifiye edilmiş ve GCE/Poli-MPc elektrotlar elde edilmiştir. Elde edilen elektrotlardan GCE/Poli-CoPc elektrodun HER’deki elektrokatalitik aktivitesinin yüksek olduğu gerekli yöntemlerle tespit edilmiştir. GCE/Poli-CoPc elektrodun, HER’ de elektrokatalizör olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir.

GO ve RGO, HER elektrokatalizörü olarak ilk defa bu çalışmada kullanılmıştır. GO’ nun TA-CoPc ile modifikasyonu için GO, azit grupları ile (GO-N₃) fonksiyonelleştirilmiştir. GO-N₃, (GCE/GO-N₃) elektrot olarak pratik kullanım için GCE üzerine modifiye edilmiştir. Elektrokatalitik aktiviteyi arttırmak için GCE/GO-N₃ , GCE/RGO-N₃’e indirgenmiştir. GCE/GO-N₃ ve GCE/RGO-N₃ elektrotların başka aktif elektrokatalizörlerle modifikasyonu, TA-CoPc ile gerçekleştirilmiş ve elektrokatalitik olarak modifiye edilen elektrotlar (GCE/GO-N₃/TA-CoPc ve GCE/RGO-N₃/TA-CoPc) üretmek amaçlanmıştır. TA-CoPc, GO-N₃ ve RGO-N₃ ün aktif azit uçlarına klik edilmiştir. Hem GCE/GO-N₃/TA-CoPc hem de GCE/RGO-N₃/TA-CoPc HER için aktif elektrokatalizör olarak davranmıştır. HER’ ün aşırı gerilimi GCE/RGO-N₃/TA-CoPc

elektrot üzerinde pH 3.40' da 340 mV kadar azalmıştır. GCE ile karşılaştırıldığında 15 kat HER'ün akım yoğunluğunun artması modifiye edilen elektrotların başka bir üstünlüğünü göstermektedir. Elektrotların Tafel sonuçlarının analizi HER süresince Volmer-Heyrovsky mekanizmasının işleyişini göstermiştir. LSV ve CA analiz sonuçları GCE/RGO-N₃/TA-CoPc elektrodun önemli ölçüde tekrar kullanılabilirliğini ve kararlılığını göstermektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışması kapsamında hidrojen üretim reaksiyonunda kullanılmak üzere üstün elektrokatalitik etki gösteren yeni elektrotlar geliştirilmiştir. Elektrolizde karşılaşılan aşırı gerilim, elektrotlardan ve elektrikten kaynaklanan maliyet problemleri elde ettiğimiz elektrokatalizörlerle azaltılmaya çalışılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Kaninski MPM, Nikolic VM, Tasic GS and Rakocovic ZL (2009) Electrocatalytic activation of Ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of Co and V species. *International Journal of Hydrogen Energy* 34:703-709.
2. Liao L, Wang S, Xiao J, Bian X, Zhang Y, Scanlon MD, Hu X, Tang Y, Liu B and Girault HH (2014) A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Energy & Environmental Science* 7:387-392.
3. Zhang Y, Wang C, Wan N, Liu Z and Mao Z (2007) Study on a novel manufacturing process of membrane electrode assemblies for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochemistry communications* 9:667-670.
4. Hu X, Brunschwig BS and Peters JC (2007) Electrocatalytic hydrogen evolution at low overpotentials by cobalt macrocyclic glyoxime and tetraimine complexes. *Journal of the American Chemical Society* 129:8988-8998.
5. Moses JE and Moorhouse AD (2007) The growing applications of click chemistry. *Chemical Society Reviews* 36:1249-1262.
6. Becer CR, Hoogenboom R and Schubert US (2009) Click Chemistry beyond Metal-Catalyzed Cycloaddition. *Angewandte Chemie International Edition* 48:4900-4908.
7. Osmanbas OA, Koca A, Kandaz M and Karaca F (2008) Electrocatalytic activity of phthalocyanines bearing thiophenes for hydrogen production from water. *International Journal of Hydrogen Energy* 33:3281-3288. doi: DOI 10.1016/j.ijhydene.2008.04.018
8. Abe T, Taguchi F, Imaya H, Zhao F, Zhang J and Kaneko M (1998) Highly active electrocatalysis by cobalt tetraphenylporphyrin incorporated in a Nafion membrane for proton reduction. *Polymers for Advanced Technologies* 9:559-562.

9. Maruyama J, Ioroi T, Hasegawa T, Mori T, Orikasa Y and Uchimoto Y (2014) Carbonaceous Hydrogen-Evolution Catalyst Containing Cobalt Surrounded by a Tuned Local Structure. *ChemCatChem* 6:2197-2200.
10. Compton OC and Nguyen ST (2010) Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *small* 6:711-723.
11. Song Y, Qu K, Zhao C, Ren J and Qu X (2010) Graphene oxide: intrinsic peroxidase catalytic activity and its application to glucose detection. *Advanced Materials* 22:2206-2210.
12. He Q, Sudibya HG, Yin Z, Wu S, Li H, Boey F, Huang W, Chen P and Zhang H (2010) Centimeter-long and large-scale micropatterns of reduced graphene oxide films: fabrication and sensing applications. *Acs Nano* 4:3201-3208.
13. Becerril HA, Mao J, Liu Z, Stoltenberg RM, Bao Z and Chen Y (2008) Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS nano* 2:463-470.
14. Sreeprasad T, Maliyekkal SM, Lisha K and Pradeep T (2011) Reduced graphene oxide-metal/metal oxide composites: facile synthesis and application in water purification. *Journal of hazardous materials* 186:921-931.
15. Yang S-T, Chang Y, Wang H, Liu G, Chen S, Wang Y, Liu Y and Cao A (2010) Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu 2+ removal. *Journal of colloid and interface science* 351:122-127.
16. Kim SR, Parvez MK and Chhowalla M (2009) UV-reduction of graphene oxide and its application as an interfacial layer to reduce the back-transport reactions in dye-sensitized solar cells. *Chemical Physics Letters* 483:124-127.
17. Kavan L, Yum JH and Grätzel M (2010) Optically transparent cathode for dye-sensitized solar cells based on graphene nanoplatelets. *Acs Nano* 5:165-172.

18. Hou J, Wang Z, Kan W, Jiao S, Zhu H and Kumar R (2012) Efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production using CdS@ TaON core-shell composites coupled with graphene oxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry* 22:7291-7299.
19. Gao P, Liu J, Lee S, Zhang T and Sun DD (2012) High quality graphene oxide-CdS-Pt nanocomposites for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry* 22:2292-2298.
20. Zhang J, Yu J, Jaroniec M and Gong JR (2012) Noble Metal-Free Reduced Graphene Oxide-Zn_xCd_{1-x}S Nanocomposite with Enhanced Solar Photocatalytic H₂-Production Performance. *Nano letters* 12:4584-4589.
21. Wang D, Li X, Chen J and Tao X (2012) Enhanced photoelectrocatalytic activity of reduced graphene oxide/TiO₂ composite films for dye degradation. *Chemical Engineering Journal* 198:547-554.
22. Dreyer D (2010) SP ark, CW Bielawski and RS Ruoff. *Chem. Soc. Rev* 39:90.
23. Robinson JT, Perkins FK, Snow ES, Wei Z and Sheehan PE (2008) Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano letters* 8:3137-3140.
24. Lu G, Ocola LE and Chen J (2009) Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. *Nanotechnology* 20:445502.
25. Li Y, Gao W, Ci L, Wang C and Ajayan PM (2010) Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. *Carbon* 48:1124-1130.
26. Iwase A, Ng YH, Ishiguro Y, Kudo A and Amal R (2011) Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-scheme photocatalytic water splitting under visible light. *Journal of the American Chemical Society* 133:11054-11057.
27. Yin Z, Wu S, Zhou X, Huang X, Zhang Q, Boey F and Zhang H (2010) Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells. *Small* 6:307-312.

28. Zhao B, Liu P, Jiang Y, Pan D, Tao H, Song J, Fang T and Xu W (2012) Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide. *Journal of power sources* 198:423-427.
29. Zhang J and Zhao X (2012) Conducting polymers directly coated on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* 116:5420-5426.
30. Fan W, Lai Q, Zhang Q and Wang Y (2011) Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution. *The Journal of Physical Chemistry C* 115:10694-10701.
31. Min S and Lu G (2011) Dye-sensitized reduced graphene oxide photocatalysts for highly efficient visible-light-driven water reduction. *The Journal of Physical Chemistry C* 115:13938-13945.
32. Ng YH, Iwase A, Kudo A and Amal R (2010) Reducing graphene oxide on a visible-light BiVO₄ photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1:2607-2612.
33. Zhai C, Zhu M, Lu Y, Ren F, Wang C, Du Y and Yang P (2014) Reduced graphene oxide modified highly ordered TiO₂ nanotube arrays photoelectrode with enhanced photoelectrocatalytic performance under visible-light irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16:14800-14807.
34. Li Y, Li Y, Zhu E, McLouth T, Chiu C-Y, Huang X and Huang Y (2012) Stabilization of high-performance oxygen reduction reaction Pt electrocatalyst supported on reduced graphene oxide/carbon black composite. *Journal of the American Chemical Society* 134:12326-12329.
35. Yan X-Y, Tong X-L, Zhang Y-F, Han X-D, Wang Y-Y, Jin G-Q, Qin Y and Guo X-Y (2012) Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Chemical Communications* 48:1892-1894.

36. Losse S, Vos JG and Rau S (2010) Catalytic hydrogen production at cobalt centres. *Coordination Chemistry Reviews* 254:2492-2504.
37. Zeng K and Zhang D (2010) Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 36:307-326.
38. Singh WM, Baine T, Kudo S, Tian S, Ma XAN, Zhou H, DeYonker NJ, Pham TC, Bollinger JC and Baker DL (2012) Electrocatalytic and photocatalytic hydrogen production in aqueous solution by a molecular cobalt complex. *Angewandte Chemie* 124:6043-6046.
39. Srinivasan S and Salzano FJ (1977) Prospects for hydrogen production by water electrolysis to be competitive with conventional methods. *International Journal of Hydrogen Energy* 2:53-59.
40. Osmanbaş ÖA, Koca A, Kandaz M and Karaca F (2008) Electrocatalytic activity of phthalocyanines bearing thiophenes for hydrogen production from water. *International Journal of Hydrogen Energy* 33:3281-3288.
41. Koca A, Kalkan A and Bayır ZA (2011) Electrocatalytic oxygen reduction and hydrogen evolution reactions on phthalocyanine modified electrodes: electrochemical, in situ spectroelectrochemical, and in situ electrocolorimetric monitoring. *Electrochimica Acta* 56:5513-5525.
42. Koca A, Şener MK, Koçak MB and Gül A (2006) Investigation of the electrocatalytic activity of metalophthalocyanine complexes for hydrogen production from water. *International journal of hydrogen energy* 31:2211-2216.
43. Croissant M, Napporn T, Léger J-M and Lamy C (1998) Electrocatalytic oxidation of hydrogen at platinum-modified polyaniline electrodes. *Electrochimica Acta* 43:2447-2457.
44. Banks CE and Compton RG (2006) New electrodes for old: from carbon nanotubes to edge plane pyrolytic graphite. *Analyst* 131:15-21.

45. Danaee I and Noori S (2011) Kinetics of the hydrogen evolution reaction on NiMn graphite modified electrode. *international journal of hydrogen energy* 36:12102-12111.
46. Opallo M and Lesniewski A (2011) A review on electrodes modified with ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 656:2-16.
47. Walcarius A (1998) Analytical Applications of Silica-Modified Electrodes—A Comprehensive Review. *Electroanalysis* 10:1217-1235.
48. Zhao H, Zhang Y and Yuan Z (2001) Study on the electrochemical behavior of dopamine with poly (sulfosalicylic acid) modified glassy carbon electrode. *Analytica chimica acta* 441:117-122.
49. Imisides MD, John R, Riley PJ and Wallace GG (1991) The use of electropolymerization to produce new sensing surfaces: a review emphasizing electrode position of heteroaromatic compounds. *Electroanalysis* 3:879-889.
50. Guo M, Chen J, Li J, Tao B and Yao S (2005) Fabrication of polyaniline/carbon nanotube composite modified electrode and its electrocatalytic property to the reduction of nitrite. *Analytica Chimica Acta* 532:71-77.
51. Solmaz R (2009) Hidrojen gazı eldesi ve metanol elektrooksidasyonu. ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ.
52. Solmaz R, Kardaş G, Zaimoğlu Z, Yazıcı B and Erbil M (2008) Nikel Çöktürülmüş Karbon Keçe Elektrotun Alkali Ortamda Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisinin İncelenmesi.
53. Koca A, Sener MK, Kocak MB and Gul A (2006) Investigation of the electrocatalytic activity of metalophthalocyanine complexes for hydrogen production from water. *International Journal of Hydrogen Energy* 31:2211-2216.
54. İşcanlı Y (2010) Nikel bakır çöktürülmüş karbon keçe elektrotta hidrojen gazı çıkışının araştırılması. Çukurova Üniversitesi.
55. SAĞIR H (2007) Enerji sorunu, çevre ve alternatif enerji kaynakları.
56. <hidrojen-beşergil.pdf>.

57. Sahbudak B (2009) Etanolden buharla yeniden oluşturma yöntemiyle katalitik H₂ üretimi. Gazi Üniversitesi.
58. Solmaz R (2009) Hidrojen gazı eldesi ve metanol elektrooksidasyonu için katalitik yüzeyli elektrot geliştirilmesi. Çukurova Üniversitesi.
59. Koca A, Kandaz M and Karaca F (2009) Hidrojen üretiminde ftalosiyanin komplekslerinin elektrokatalitik aktivitelerinin incelenmesi.
60. Züttel A, Borgschulte A and Schlapbach L (2011) Hydrogen as a future energy carrier. John Wiley & Sons.
61. Kudo A (2007) Photocatalysis and solar hydrogen production. Pure and Applied Chemistry 79:1917-1927.
62. Warner J and Berry RS (1986) Hydrogen separation and the direct high-temperature splitting of water. International journal of hydrogen energy 11:91-100.
63. Öztürk M (2009) Hidrojen üretim metotlarının incelenmesi. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
64. Andreassen K (1998) Hydrogen production by electrolysis. Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions, Springer, pp. 91-102
65. Gandía LM, Oroz R, Ursúa A, Sanchis P and Diéguez PM (2007) Renewable hydrogen production: performance of an alkaline water electrolyzer working under emulated wind conditions. Energy & fuels 21:1699-1706.
66. Carmo M, Fritz DL, Mergel J and Stolten D (2013) A comprehensive review on PEM water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 38:4901-4934. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151
67. Ni M, Leung M and Leung D (2008) Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC). International Journal of Hydrogen Energy 33:2337-2354. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.048
68. Choi P (2004) A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. Solid State Ionics 175:535-539. doi: 10.1016/j.ssi.2004.01.076

69. Karapınar E (2008) Alkali sodyum borhidrür çözeltisinden katalitik hidrojen üretimi. Gazi Üniversitesi.
70. Thomas AL (1990) Phthalocyanine research and applications. CRC Press.
71. Gürek AG (1996) Tetratiya makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyaninler.
72. Wei S, Huang D, Li L and Meng Q (2002) Synthesis and properties of some novel soluble metallophthalocyanines containing the 3-trifluoromethylphenoxy moiety.
73. McKeown NB (1999) Phthalocyanine-Containing Dendrimers. *Advanced Materials* 11:67-69.
74. Brewis M, Hassan BM, Li H, Makhseed S, McKeown NB and Thompson N (2000) The synthetic quest for ‘splendid isolation’ within phthalocyanine materials. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 4:460-464.
75. Leznoff CC and Lever ABP (1989) *Phthalocyanines: properties and applications*. VCH New York.
76. Chiti G, Municchi M, Paschetta V and Roncucci G (2005) LC–MS/MS determination in rabbit plasma of the main photoproduct of RLP068/Cl, a cationic sensitizer proposed for photodynamic therapy (PDT) of microbial infections. *Journal of Chromatography B* 814:133-141.
77. Alvaro M, Carbonell E, Esplá M and Garcia H (2005) Iron phthalocyanine supported on silica or encapsulated inside zeolite Y as solid photocatalysts for the degradation of phenols and sulfur heterocycles. *Applied Catalysis B: Environmental* 57:37-42.
78. Peñacorada F, Souto J, de Saja JA and Brehmer L (2005) Brewster angle microscopy and surface potential measurements of Langmuir–Blodgett films of zinc tri (tert-butyl)-4-sulphophthalocyanine. *Applied surface science* 246:425-429.
79. Cook MJ (1996) Thin film formulations of substituted phthalocyanines. *Journal of Materials Chemistry* 6:677-689.

80. Ozan N and Bekaroğlu Ö (2003) Synthesis and characterization of a triazine containing three phthalocyanines. *Polyhedron* 22:819-823.
81. Kobayashi T and Isoda S (1993) Lattice images and molecular images of organic materials. *J. Mater. Chem.* 3:1-14.
82. Cook MJ, Dunn AJ, Howe SD, Thomson AJ and Harrison KJ (1988) Octa-alkoxy phthalocyanine and naphthalocyanine derivatives: dyes with Q-band absorption in the far red or near infrared. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 1:2453-2458.
83. Haram SK, Quinn BM and Bard AJ (2001) Electrochemistry of CdS nanoparticles: a correlation between optical and electrochemical band gaps. *Journal of the American Chemical Society* 123:8860-8861.
84. Wang J (2006) *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons.
85. Zoski CG (2007) *Handbook of electrochemistry*. Elsevier.
86. Kissinger P and Heineman WR (1996) *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, revised and expanded. CRC press.
87. Di Toro DM (2001) *Sediment flux modeling*. Wiley-Interscience New York.
88. Scholz F (2010) *Books on Fundamental Electrochemistry and Electroanalytical Techniques. Electroanalytical Methods*, Springer, pp. 343-345
89. Bard AJ and Faulkner LR (2001) *Fundamentals and applications. Electrochemical Methods*, 2nd ed.; Wiley: New York.
90. Walter G (1986) A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. *Corrosion Science* 26:681-703.
91. Bard AJ, Inzelt G and Scholz F (2008) *Electrochemical dictionary*. Springer Science & Business Media.
92. Gileadi E (1993) *Electrode kinetics for chemists, chemical engineers, and materials scientists*. Capstone.
93. Macdonald JR (2005) *Impedance spectroscopy: Models, data fitting, and analysis*. *Solid state ionics* 176:1961-1969.

94. Jacobsen T and West K (1995) Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochimica acta* 40:255-262.
95. Hubrecht J, Embrechts M and Bogaerts W (1993) The metal/coating/electrolyte interfacial impedance and its global fractal model. *Electrochimica acta* 38:1867-1875.
96. Diard J-P, Glandut N, Montella C and Sanchez J-Y (2005) One layer, two layers, etc. An introduction to the EIS study of multilayer electrodes. Part 1: Theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578:247-257.
97. Freger V (2005) Diffusion impedance and equivalent circuit of a multilayer film. *Electrochemistry communications* 7:957-961.
98. Üneri S and Fakültesi AÜF (1998) Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği.
99. BERKEM A (1993) Elektrokimya. Final Ofset AŞ, İstanbul.
100. Bockris JOM and Reddy AK (2012) Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area. Springer Science & Business Media.
101. Kanat Z and Dinçer H (2014) The synthesis and characterization of nonperipherally tetra terminal alkynyl substituted phthalocyanines and glycoconjugation via the click reaction. *Dalton Transactions* 43:8654-8663.
102. Lalande G, Cote R, Tamizhmani G, Guay D, Dodelet J, Dignard-Bailey L, Weng L and Bertrand P (1995) Physical, chemical and electrochemical characterization of heat-treated tetracarboxylic cobalt phthalocyanine adsorbed on carbon black as electrocatalyst for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 40:2635-2646.
103. Sadakane M and Steckhan E (1998) Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. *Chemical Reviews* 98:219-238.
104. Guerrini E and Trasatti S (2009) Electrocatalysis in water electrolysis. *Catalysis for Sustainable Energy Production*:235-269.
105. Koç I, Özer M, Özkaya A and Bekaroğlu Ö (2009) Electrocatalytic activity, methanol tolerance and stability of perfluoroalkyl-substituted mononuclear, and ball-type

dinuclear cobalt phthalocyanines for oxygen reduction in acidic medium. Dalton Transactions:6368-6376.

106. Grigoriev S, Porembsky V and Fateev V (2006) Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. International Journal of Hydrogen Energy 31:171-175.

107. Chang YH, Lin CT, Chen TY, Hsu CL, Lee YH, Zhang W, Wei KH and Li LJ (2013) Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Production by MoS_x Grown on Graphene-Protected 3D Ni Foams. Advanced Materials 25:756-760.

108. Akyüz D, Dinçer H, Özkaya AR and Koca A (2015) Electrocatalytic hydrogen evolution reaction with metallophthalocyanines modified with click electrochemistry. International Journal of Hydrogen Energy 40:12973-12984.

109. Moser FH (1983) Phthalocyanines. Vol. 1. Properties.

110. Hu Z, Wu M, Wei Z, Song S and Shen PK (2007) Pt-WC/C as a cathode electrocatalyst for hydrogen production by methanol electrolysis. Journal of Power Sources 166:458-461.

111. Rozendal RA, Hamelers HV, Euverink GJ, Metz SJ and Buisman CJ (2006) Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 31:1632-1640.

112. Koca A (2009) Copper phthalocyanine complex as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. Electrochemistry Communications 11:838-841.

113. Nevin WA, Hempstead MR, Liu W, Leznoff CC and Lever A (1987) Electrochemistry and spectroelectrochemistry of mononuclear and binuclear cobalt phthalocyanines. Inorganic Chemistry 26:570-577.

114. Nevin W, Liu W, Melnik M and Lever A (1986) Spectro-electrochemistry of cobalt and iron tetrasulphonated phthalocyanines. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry 213:217-234.

115. Nombona N and Nyokong T (2009) The synthesis, cyclic voltammetry and spectroelectrochemical studies of Co (II) phthalocyanines tetra-substituted at the α and β positions with phenylthio groups. *Dyes and Pigments* 80:130-135.
116. Hu X, Cossairt BM, Brunschwig BS, Lewis NS and Peters JC (2005) Electrocatalytic hydrogen evolution by cobalt difluoroboryl-diglyoximate complexes. *Chemical communications*:4723-4725.
117. Borg SJ, Behrsing T, Best SP, Razavet M, Liu X and Pickett CJ (2004) Electron transfer at a dithiolate-bridged diiron assembly: Electrocatalytic hydrogen evolution. *Journal of the American Chemical Society* 126:16988-16999.
118. Karyakin AA, Karyakina EE and Gorton L (1998) The electrocatalytic activity of Prussian blue in hydrogen peroxide reduction studied using a wall-jet electrode with continuous flow. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 456:97-104.
119. Berben LA and Peters JC (2010) Hydrogen evolution by cobalt tetraimine catalysts adsorbed on electrode surfaces. *Chemical Communications* 46:398-400.
120. İpek Y, Dincer H and Koca A (2014) Electrode modification based on “click electrochemistry” between terminal-alkynyl substituted cobalt phthalocyanine and 4-azidoaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical* 193:830-837.
121. İpek Y, Dinçer H and Koca A (2014) Selective Electrochemical Pesticide Sensor Modified with “Click Electrochemistry” between Cobaltphthalocyanine and 4-Azidoaniline. *Journal of The Electrochemical Society* 161:B183-B190.
122. Zhao F, Zhang J, Abe T, Wöhrle D and Kaneko M (1999) Electrocatalytic proton reduction by phthalocyanine cobalt derivatives incorporated in poly (4-vinylpyridine-co-styrene) film. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 145:245-256.
123. Chen L and Lasia A (1991) Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* 138:3321-3328.
124. Bhardwaj M and Balasubramaniam R (2008) Uncoupled non-linear equations method for determining kinetic parameters in case of hydrogen evolution reaction

following Volmer–Heyrovsky–Tafel mechanism and Volmer–Heyrovsky mechanism. International Journal of Hydrogen Energy 33:2178-2188.

125. Koper MT (2011) Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: Implications for electrocatalysis. Journal of Electroanalytical Chemistry 660:254-260.

126. Dunn S (2002) Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. International journal of hydrogen energy 27:235-264.

127. Shen J, Hu Y, Li C, Qin C and Ye M (2009) Synthesis of amphiphilic graphene nanoplatelets. small 5:82-85.

128. Thangavel S and Ramaraj R (2008) Polymer membrane stabilized gold nanostructures modified electrode and its application in nitric oxide detection. The Journal of Physical Chemistry C 112:19825-19830.

129. Ramesha GK and Sampath S (2009) Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ Raman spectroelectrochemical study. The Journal of Physical Chemistry C 113:7985-7989.

130. Zhou M, Wang Y, Zhai Y, Zhai J, Ren W, Wang F and Dong S (2009) Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. Chemistry-A European Journal 15:6116-6120.

131. Chen L, Tang Y, Wang K, Liu C and Luo S (2011) Direct electrodeposition of reduced graphene oxide on glassy carbon electrode and its electrochemical application. Electrochemistry Communications 13:133-137.

ÖZGEÇMİŞ
DUYGU AKYÜZ

TC Kimlik No / Pasaport No:	13892929328
Doğum Tarihi:	04.04.1990
e-posta :	duyguakyuz@marun.edu.tr

EĞİTİM BİLGİLERİ

Ülke	Lise/Üniversite	Fakülte/Enstitü	Öğrenim Alanı	Derece	Mezuniyet Yılı
Türkiye	Darıca Lafarge Aslan Çimento Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi	Kimya	Kimya Bölümü	Lise	2008
Türkiye	Necmettin Erbakan Üniversitesi	Eğitim Bilimleri Fakültesi	Eğitim Programları Bölümü	Lisans	2013

UZMANLIK ALANLARI

Uzmanlık Alanları
Fizikokimya

PROJE DENEYİMİ

Proje Adı	Kurum	Tarih	Görev	Proje Türü
Elektrokatalitik Hidrojen Üretimi	Marmara Üniversitesi	15.04.2015-15.04.2016	Araştırmacı/ Uzman	Ulusal
Fotokatilitik, elektrokatalitik ikili hidrojen üretim sistemi	Türkiye Bilimler Akademisi (TÜBA)	15.04.2014-15.04.2016	Bursiyer	Ulusal

Hakemli konferans/sempozyumların bildiri kitaplarında yer alan yayımlar

Electropolymerized Metallophthalocyanine Thin Film, Science and Applications of Thin Films, Congress & Exhibition - SATF 2014, 2014 İzmir-Türkiye
Duygu AKYÜZ, Ali Rıza ÖZKAYA, Atıf KOCA

Hydrogen evolution reaction on an electrode modified with click electrochemistry , 11th ECHEMS - Electrochemistry in renewable energy based on molecular mechanisms, 2015 Bremen-Germany
Duygu AKYÜZ, Hatice DİNÇER, Atıf KOCA

Oxygen-sensing Properties of Titanyl Phthalocyanines, Electrochemistry in renewable energy based on molecular mechanisms.(11 th ECHEMS), 2015, Bremen-Germany
Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Duygu AKYÜZ, Atıf KOCA

Photocatalytic-Electrocatalytic Dual Hydrogen Production System, International Conference on Hydrogen Production-2015, Ontario-Canada

Mehmet AYDEMİR, Duygu AKYÜZ, Burag AGOPCAN, Cevat SARIOĞLU, M.Kasım ŞENER, Fatma Karaca ALBAYRAK, Atıf KOCA

Kobalt Ftalosiyanin İle Modifiye Edilmiş İndirgenmiş Grafen Oksit Elektrotlar İle Elektrokatalitik Hidrojen Üretimi. Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi, UHTEK-2015, İstanbul-Türkiye

Duygu AKYÜZ, Mehmet Aydemir, Burag Agopcan, Cevat Sarioğlu, M.Kasım Şener, Fatma Karaca Albayrak, Atıf Koca

CdZnS ve TiO₂'in sentezlenmesi ve Foto-elektrot Olarak Kullanılması. Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi, UHTEK-2015, İstanbul-Türkiye

Burag Agopcan, Mehmet Aydemir, Duygu Akyüz, Cevat Sarioğlu, M.Kasım Şener, Fatma Karaca Albayrak, Atıf Koca

Fotokatalizör Dizaynı ve Fotokatalitik Hidrojen Üretimi. Ulusal Hidrojen Teknolojileri Kongresi, UHTEK-2015, İstanbul-Türkiye

Mehmet Aydemir, Burag Agopcan, Duygu Akyüz, Cevat Sarioğlu, M.Kasım Şener, Fatma Karaca Albayrak, Atıf Koca

YAYINLARI

SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler

1. Akyüz D, Dinçer H, Özkaya AR and Koca A (2015) Electrocatalytic hydrogen evolution reaction with metallophthalocyanines modified with click electrochemistry. *International Journal of Hydrogen Energy* 40:12973-12984.
2. Demirbaş Ü, Akyüz D, Mermer A, Akçay HT, Demirbaş N, Koca A and Kantekin H (2016) The electrochemical and spectroelectrochemical properties of metal free and metallophthalocyanines containing triazole/piperazine units. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 153:478-487.
3. Demirbaş Ü, Akyüz D, Barut B, Bayrak R, Koca A and Kantekin H (2016) Electrochemical and spectroelectrochemical properties of thiadiazole substituted metallo-phthalocyanines. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 153:71-78.