

**DESTEK MATERYALSİZ POLİPİROL ELEKTROT
HAZIRLANMASI VE KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

DOĞAN ÇİRMİ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
AĞUSTOS-2018**

**DESTEK MATERYALSİZ POLİPİROL ELEKTROT
HAZIRLANMASI VE KULLANIMI**

DOKTORA TEZİ

DOĞAN ÇİRMİ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA

ANABİLİM DALI

Danışman

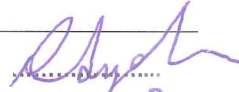


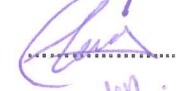

Doç. Dr. Rezan AYDIN

MERSİN

AĞUSTOS - 2018

ONAY

Doğan IRMİ tarafından Doç. Dr. Rezan AYDIN danışmanlığında hazırlanan "Destek Materyalsiz Polipirol Elektrot Hazırlanması ve Kullanımı" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 29 Ağustos 2018 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği Doktora olarak kabul edilmiştir.

| Görevi | Ünvanı, Adı ve Soyadı | İmza |
|--------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Başkan | Doç.Dr. Rezan AYDIN |  |
| Üye | Prof.Dr. Fatih KÖLELİ |  |
| Üye | Prof.Dr. Bahadır K. KÖRBAHTİ |  |
| Üye | Prof.Dr. Tunç TÜKEN |  |
| Üye | Doç.Dr. Didem BALUN KAYAN |  |

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21 / 08 2018 tarih ve 2018/36/1309 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, tablo ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir

ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
 - Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

29 Ağustos 2018/ 29 August 2018

Doğan ÇİRMİ

ÖZET

DESTEK MATERYALSİZ POLİPİROL ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE KULLANIMI

Bu tez kapsamında, kimyasal sentez yöntemiyle FeCl_3 ve I_2 ortamında polipirol çökelti halinde elde edilmiş ve kalıplara dökülerek destek materyali içermeyen polipirol elektrotlar hazırlanmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak elektrotların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Destek materyali içermeyen polipirol elektrotun 0,1 M H_2SO_4 içersinde temel diyagramı alınarak elektrokimyasal olarak aktif olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, hazırlanan polipirol elektrotun hidrojen çıkış ve CO_2 indirgenme reaksiyonlarındaki elektrokatalizör özelliği incelenmiştir.

Destek materyalsiz polipirol elektrotun indirgenme reaksiyonları üzerindeki katalitik etkisinin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri [EIS] kullanılmış ve reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması için yarı logaritmik polarizasyon eğrileri incelenmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, polipirol elektrot üzerinde gerçekleşen hidrojen çıkış reaksiyonunun hız belirleyici basamağının volmer tepkimesi olduğu ve karbondioksit indirgenme reaksiyonunun hidrojenasyon üzerinden yürüdüğü belirlenmiştir.

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşabilecek ürünlerin belirlebilmesi için CO_2 ile doyurulmuş $\text{MeOH} / 0,1 \text{ M LiClO}_4 / X \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ (X; 5 mM, 15 mM, 30 mM, 45 mM) elektrolit ortamında elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Farklı potansiyel (-0,45 V, -0,50 V, -0,55 V, -0,60 V, -0,65 V, -0,70 V) ve zamanlarda (30 dk, 45 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk) gerçekleştirilen elektrolizler sonucunda ürün olarak formik asit elde edilmiş ve elektroliz koşullarına bağlı olarak oluşan ürün miktarının değiştiği gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, destek materyalsiz polipirol elektrotun hidrojen çıkış ve CO_2 indirgenme reaksiyonları için aktif bir elektrokatalizör olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polipirol, Hidrojen çıkış reaksiyonu, CO_2 indirgenme reaksiyonu, Elektrokatalizör, Dönüşümlü Voltametri, Polarizasyon Eğrileri, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Danışman: Doç.Dr. Rezzan AYDIN, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

THE PREPARATION AND USE OF NON-SUPPORTED POLYPYRROLE ELECTRODES

In this study, polypyrrole was precipitated in the presence of FeCl_3 and I_2 by direct chemical synthesis method and non-supported polypyrrole electrode was prepared by pouring of the obtained polypyrrole into molds. The characterization of the electrode was analyzed using Scanning Electron Microscope (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. The electrochemical activity of non-supported polypyrrole electrode was confirmed by taking the basic diagram in 0.1 M H_2SO_4 . Moreover, the electrocatalyst property of prepared non-supported polypyrrole electrode was investigated for hydrogen evolution reaction and reduction of CO_2 reaction.

The catalytic effect of non-supported polypyrrole electrode on reduction reactions was determined using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy and Tafel polarization curves were evaluated to clarify the mechanisms of reduction reaction. When the obtained data were evaluated, it was determined that the hydrogen evolution reaction was compatible with the Volmer-Heyrovsky mechanism on the polypyrrole electrode and that the carbon dioxide reduction reaction proceeded via hydrogenation.

For the determination of products which could be formed at the end of the electrochemical reduction of carbon dioxide, electrolysis experiments were carried out in $\text{MeOH} / 0.1 \text{ M LiClO}_4 / X \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ (X; 5 mM, 15 mM, 30 mM, 45 mM) which saturated with CO_2 . As a result of the experiments which were carried out at different operating potential ranging from -0.45 to -0.7 V and ranging from 30 to 120 minute, formic acid was determined as the main product. In consequence of the obtained data, the non-supported polypyrrole electrode can be used as an electroactive catalyst for hydrogen evolution reaction and reduction of CO_2 reaction.

Keywords: Polypyrrole, Hydrogen Evolution Reaction, reduction of CO_2 reaction, cyclic voltammetric, Electrocatalyst, Polarization curves, Electrochemical Impedance Spectroscopy

Advisor: Doç.Dr. Rezzan AYDIN, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince yapmış olduğum araştırmalarda değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Rezzan AYDIN' a, çalışmaların boyunca desteklerini gördüğüm, önerilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Fatih KÖLELİ' ye, Arş. Gör. Dr. Özkan GÖRMEZ ve eşi Fatma GÖRMEZ, Arş. Gör. Rukan SUNA KARATEKİN ve tüm çalışma arkadaşlarıma, hayatımın her bölümünde beni maddi, manevi hep destekleyen, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli aileme teőekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------|
| İÇ KAPAK | ii |
| ONAY | iii |
| ETİK BEYAN | iv |
| ÖZET | v |
| ABSTRACT | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| TABLolar DİZİNİ | xi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xiii |
| KISALTMALAR ve SİMGELELER | xvi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI | 3 |
| 2.1. İletken Polimerler | 3 |
| 2.2. PiroLün Özellikleri | 4 |
| 2.2.1. PolipiroLün Elektrokimyasal Sentezi | 5 |
| 2.2.2. PolipiroLün Kimyasal Sentezi | 6 |
| 2.3. İletken Polimerlerin Elektrokatalizör Olarak Kullanımı | 10 |
| 2.3.1. PolipiroLün Elektrokatalizör Olarak Kullanımı | 11 |
| 2.4. Metal Destekli Polimer Elektrotlar Üzerinde Hidrojen Çıkışının İncelenmesi | 13 |
| 2.5. Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi | 16 |
| 2.5.1 Karbondioksitin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri | 16 |
| 2.5.2. Karbondioksitin Sulu Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi | 17 |
| 2.5.3. Karbondioksitin Susuz Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi | 21 |
| 2.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri | 25 |
| 2.6.1. Dönüşümlü Voltametri | 25 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.6.1.1. Tersinir Reaksiyonlar | 26 |
| 2.6.1.2 Tersinmez Reaksiyonlar | 28 |
| 2.6.1.3 Yarı Tersinir Reaksiyonlar | 30 |
| 2.6.2 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi | 30 |
| 2.6.2.1 Eşdeğer Devre Elemanları | 32 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 34 |
| 3.1. MATERYALLER | 34 |
| 3.1.1. Elektrokimyasal Hücreler | 34 |
| 3.1.2. Elektrotlar | 34 |
| 3.1.2.1. Çalışma Elektrotu | 34 |
| 3.1.2.2. Karşı Elektrot | 35 |
| 3.1.2.3. Referans Elektrot | 35 |
| 3.1.3. Kullanılan Cihazlar | 35 |
| 3.1.3.1. Elektrokimyasal çalışma ünitesi | 35 |
| 3.1.3.2. Gaz Kromatografisi (GC) | 36 |
| 3.1.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopu(SEM) | 36 |
| 3.1.3.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) | 36 |
| 3.1.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzemeler | 36 |
| 3.2. YÖNTEM | 37 |
| 3.2.1. PPy Elektrotun Hazırlanması | 37 |
| 3.2.2. Voltametrik Ölçümler | 39 |
| 3.2.2.1. Destek Materyalsiz Polipirol Elektrotun Elektroaktifliği | 39 |
| 3.2.2.2. Hidrojen Çıkış Reaksiyonu Deneyleri | 40 |
| 3.2.2.3. CO ₂ İndirgeme Reaksiyonu Deneyleri | 40 |
| 3.2.2.4. CO ₂ Elektroliz Deneyleri | 40 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA | 41 |
| 4.1. Destek Materyalsiz Polipirol Elektrotun Karakterizasyonu | 41 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.1. İletkenlik Ölçümleri | 41 |
| 4.1.2. SEM ve FTIR Analizi | 42 |
| 4.2. Destek Materyalsiz Polipirol Elektrot Yüzeyinde Hidrojen Çıkışının İncelenmesi | 44 |
| 4.2.1. Dönüşümlü Voltamogramlar | 44 |
| 4.2.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri | 46 |
| 4.2.2.1. Hidrojen Çıkış Reaksiyonuna Asit Konsantrasyonunun Etkisi | 48 |
| 4.2.2.2. Hidrojen Çıkış Reaksiyonuna Sıcaklığın Etkisi | 50 |
| 4.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Çalışmaları | 51 |
| 4.2.3.1. Destek Materyalsiz Polipirol elektrotun potansiyele bağlı impedans ölçümleri | 51 |
| 4.2.3.2. Destek Materyalsiz Polipirol elektrotun Asit derişimine bağlı impedans ölçümleri | 52 |
| 4.3. Destek Materyalsiz Polipirol Elektrot Yüzeyinde Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi | 53 |
| 4.3.1. Dönüşümlü Voltamogramlar | 53 |
| 4.3.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri | 56 |
| 4.3.2.1. CO ₂ İndirgenme Reaksiyonuna Asit Konsantrasyonunun Etkisi | 57 |
| 4.3.2.2. CO ₂ İndirgenme Reaksiyonuna Sıcaklığın Etkisi | 59 |
| 4.3.3. Destek Materyalsiz Polipirol Elektrotun Potansiyele Bağlı İmpedans Ölçümleri | 60 |
| 4.3.4. Elektroliz Deneyleri | 61 |
| 4.3.4.1. Destek Materyalsiz Polipirol Elektrot Üzerinde İndirgenme Reaksiyonuna Potansiyelin Etkisi | 61 |
| 4.4. Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenme Mekanizması | 63 |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER | 66 |
| KAYNAKLAR | 68 |
| ÖZGEÇMİŞ | 72 |

TABLULAR DİZİNİ

| | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Tablo 2.1. Farklı çözücü ortamında elde edilen Polipirol miktarı ve iletkenlikleri | 8 |
| Tablo 2.2. Farklı konsantrasyonda pirol ve DBSA ortamında sentezlenen polipirolün iletkenlik değerleri | 9 |
| Tablo 2.3. -0,4 V (SCE)' ta Pt/PAni elektrot üzerinde CO ₂ indirgenmesi sonucu elde edilen sonuçlar. | 10 |
| Tablo 2.4. CH ₃ OH/0,1 LiClO ₄ / 15 mM H ₂ SO ₄ içerisinde Cu/PPy elektrot üzerinde CO ₂ indirgenmesi sonucu oluşan ürünlerin faradaik verimleri. Potansiyel: 3 V. Elektroliz süresi: 3 saat. Film kalınlığı: 1.4 µm | 11 |
| Tablo 2.5. MoS ₂ /PPy ve MoS ₂ bazlı elektrotların HER performansının karşılaştırılması. | 12 |
| Tablo 2.6. Hidrojen üretim yöntemleri | 13 |
| Tablo 2.7. Farklı polimer elektrotlar üzerinde gerçekleşen HER için hesaplanan aktivasyon enerjileri | 14 |
| Tablo 2.8. CO ₂ ' nin fiziksel ve kimyasal özellikleri | 16 |
| Tablo 2.8. CO ₂ transformasyonu. | 17 |
| Tablo 2.10. Sulu ortam içerisinde farklı metal elektrotlar üzerinde CO ₂ indirgenmesi sonucu oluşan format iyonunun faradaik verimlerin karşılaştırılması | 18 |
| Tablo 2.11. Susuz ortam içerisinde metal ve metal bazlı katalizörler üzerinde CO ₂ indirgenmesi | 18 |
| Tablo 2.12. Farklı elektrotlar üzerinde CO ₂ ' in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen format iyonu ve formik asit için hesaplanan faradaik verimlerin karşılaştırılması | 19 |
| Tablo 2.13. 0.5 M NaHCO ₃ elektrolit içerisinde farklı elektrotlarda üzerinde CO ₂ indirgenmesi sonucu elde edilen faradaik verimler | 21 |
| Tablo 2.14. CO ₂ farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü | 21 |
| Tablo 2.15. Metanol/LiClO ₄ /H ⁺ elektrolit ortamında Pt/PPy elektrot üzerinde CO ₂ indirgenmesi sonucu elde edilen faradaik verimlerin önerilen reaksiyon mekanizması. P: 20 bar | 22 |
| Tablo 2.16. Düşük sıcaklık (243 K) ve basınçta (4 atm) metanol/LiClO ₄ ortamında Cu elektrot üzerinde CO ₂ elektrokimyasal indirgenmesi | 23 |
| Tablo 2.17. Farklı elektrotlar üzerinde -1.10 V ve -1.35 V' ta (SCE) gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan ürünler ve faradaik verimleri | 23 |

| | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Tablo 2.18. Eşdeğer devre elemanları için impedans eşitlikleri | 32 |
| Tablo 3.1. Farklı çözelti ortamında elde edilen polipirolle ilgili gözlemler ve sonuçlar | 39 |
| Tablo 4.1. Farklı I ₂ miktarı kullanılarak hazırlanmış olan polipirol elektrotların iletkenlik değerleri. | 41 |
| Tablo 4.2. Farklı sentez koşullarında hazırlanmış olan polipirol yapıları | 43 |
| Tablo 4.3. Şekil 4.6' dan yararlanılarak hesaplanan farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonlarından edilen kinetik parametreler | 49 |
| Tablo 4.4. Farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonunda polipirol elektrot için elde edilen kinetik parametreler | 58 |
| Tablo 4.5. Polipirol elektrot üzerinde -0,55 V' ta CO ₂ indirgenmesiyle oluşan formik asit | 62 |
| Tablo 4.6. Pt/PPy ve PPy elektrotlarda 1 saatlik elektrolizler sonucu oluşan formik asit miktarlarının karşılaştırılması | 63 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. Bazı iletken polimer zincirlerinin kimyasal yapıları | 3 |
| Şekil 2.2. Pirolün yapısı | 4 |
| Şekil 2.3. Nötral polipirol filminin yapısı | 5 |
| Şekil 2.4. Polipirolün redoks mekanizması | 5 |
| Şekil 2.5. Polipirolün reaksiyon mekanizması | 7 |
| Şekil 2.6. CO ₂ indirgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması | 20 |
| Şekil 2.7. CO ₂ indirgenmesi için önerilen reaksiyon mekanizması | 25 |
| Şekil 2.8 Doğrusal taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde potansiyel taramasının zamanla değişimi | 25 |
| Şekil 2.9. Doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve dönüşümlü voltametri (CV)'de akımın potansiyel tarama hızı ile değişimi. | 26 |
| Şekil 2.10. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi | 27 |
| Şekil 2.11. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV ile farklı tarama hızlarında anodikve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v; a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s. | 29 |
| Şekil 2.12. Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karakökü ile değişimi | 30 |
| Şekil 2.13. Sisteme gönderilen dalga şeklindeki akım ve potansiyel | 31 |
| Şekil 3.1. Üç bölmeli (H-tipi hücre) elektrokimyasal cam hücre | 34 |
| Şekil 3.2. Polipirol elektrot | 35 |
| Şekil 3.3. Polipirol elektrotun hazırlığı sürecinde a) süzme, b) kalıplama, c) kurutma işlemlerinden sonra elde edilen polipirolün fotoğrafları | 38 |
| Şekil 3.4. Polipirol elektrotun 0,1 M H ₂ SO ₄ içerisindeki temel diyagramı. v : 10 mV s ⁻¹ | 39 |
| Şekil 4.1. Polipirol elektrotun SEM görüntüleri | 42 |
| Şekil 4.2. Polipirol elektrotun Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrumu. | 43 |
| Şekil 4.3. PPy ve Pt/PPy elektrotun 0,1 M H ₂ SO ₄ içerisindeki dönüşümlü voltamogramı. v : 10 mV s ⁻¹ | 44 |
| Şekil 4.4. Polipirol elektrotun X M H ₂ SO ₄ (X: 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 M) içerisindeki dönüşümlü voltamogramı. v : 10 mV s ⁻¹ | 45 |

| | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 4.5. Polipirol elektrotun farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonunda elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin H ⁺ derişimiyle logaritmik değişimi | 46 |
| Şekil 4.6. Polipirol elektrotun farklı konsantrasyonlarındaki yarı logaritmik polarizasyon eğrileri v : 10 mV s ⁻¹ | 48 |
| Şekil 4.7. Polipirol elektrotun 0,1 M H ₂ SO ₄ içerisinde farklı sıcaklıklarda (20°C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C) yarı logaritmik polarizasyon eğrileri . v : 10 mV s ⁻¹ | 50 |
| Şekil 4.8. Polipirol elektrotun farklı sıcaklıklarda (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C) belirlenmiş katodik akım yoğunluğu değerlerinin sıcaklığa karşı çizilen grafiği v: 10 mV s ⁻¹ | 51 |
| Şekil 4.9. Polipirol elektrotun a)-0,5 V, b) -0,55 V, c) -0,6 V 'ta elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları | 52 |
| Şekil 4.10. Polipirol elektrotun -0,5 V' ta farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonunda (0,025 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,25 M, 0,5 M) elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları. | 53 |
| Şekil 4.11. Polipirol elektrotun MeOH / 0,1 M LiClO ₄ / 15 mM H ₂ SO ₄ (—) ve CO ₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO ₄ / 15 mM H ₂ SO ₄ (----) içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramı. v : 10 mV s ⁻¹ | 54 |
| Şekil 4.12. Polipirol elektrotun CO ₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO ₄ (—) ve MeOH/ 0,1 M LiClO ₄ / 15 mM H ₂ SO ₄ (----) içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramı.v : 10 mV s ⁻¹ | 55 |
| Şekil 4.13. Polipirol elektrotun CO ₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO ₄ / X H ₂ SO ₄ (X= 5 mM, 15 mM, 30 Mm, 45 mM) içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları. v : 10 mVs ⁻¹ | 56 |
| Şekil 4.14. Polipirol elektrotun CO ₂ içermeyen (—) ve CO ₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO ₄ / 15 mM H ₂ SO ₄ (----) içerisinde alınan yarı logaritmik polarizasyon eğrileri. v : 10 mV s ⁻¹ | 57 |
| Şekil 4.15. Polipirol elektrotun CO ₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO ₄ / X mM H ₂ SO ₄ (X: 5, 15, 30, 45 mM) içerisinde alınan yarı logaritmik polarizasyon eğrileri. v :10 mV s ⁻¹ | 58 |
| Şekil 4.16. Polipirol elektrotun CO ₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO ₄ / 15 mM H ₂ SO ₄ içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan yarı logaritmik polarizasyon eğrileri.v:10 mV s ⁻¹ | 59 |
| Şekil 4.17. Polipirol elektrotun farklı sıcaklıklarda (10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C) belirlenmiş katodik akım yoğunluğu değerlerinin sıcaklığa karşı çizilen grafiği v: 10 mV s ⁻¹ | 60 |

| | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Şekil 4.18. Polipirol elektrotun farklı potansiyelerde elde edilen Nyquist ve bode diyagramları. | 61 |
| Şekil 4.19. CO ₂ ile doyurulmuş MeOH+ 0,1 M LiClO ₄ + 15 mM H ₂ SO ₄ içerisinde PPy elektrotta (Ag/AgCl) 2 saatlik elektroliz sonucunda oluşan formik asit miktarının potansiyele bağlı olarak değişimi. | 62 |
| Şekil 4.20. PPy elektrot üzerinde CO ₂ 'in elektrokimyasal indirgenme mekanizması | 64 |



KISALTMALAR ve SİMGELER

| Kısaltma/Simge | Tanım |
|----------------|---------------------------------------------|
| PPy | Polipirol |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| FTIR | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| HER | Hidrojen Çıkış Reaksiyonu |
| GC | Gaz Kromatografisi |
| EIS | Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi |
| i | Akım Yoğunluğu |
| C | Konsantrasyon |
| α | Tepkime Derecesi |
| b | Tafel Eğimi |
| F | Faraday sabiti |
| T | Sıcaklık |
| R | İdeal Gaz sabiti |
| V | Potansiyel |
| A | Akım |
| E_a | Aktivasyon Enerjisi |
| CPE | Sabit Faz Elemanı |
| W | Warburg Elemanı |
| J_0 | Değişim Akım Yoğunluğu |

1. GİRİŞ

Dünyadaki enerji tüketimi her yıl artmakta ve bu talebi karşılamak için alternatif enerji arayışlarını içeren çalışmalar hızla yaygınlaşmaktadır. Bu araştırmalar yakıt pilleri, güneş pilleri ve metal-hava pilleri gibi yenilenebilir, sürdürülebilir enerji teknolojilerini geliştirme çabalarını arttırmaktadır [1]. Elektrokatalizörler, bu elektrokimyasal sistemlerin en önemli malzemelerini oluşturmaktadır. Metal, metal alaşımları ve metal bazlı materyaller (Pt, Ru, Pd, Au, Sn, Cu, Pt/C ve Pt-Ru/C gibi) bu sistemlerde katalizör olarak kullanılmaktadır [2]. Pt, Pt-bazlı, Pd, Pd-bazlı ve Ru gibi elektrokatalizörlerin, elektrokimyasal reaksiyonlarda en iyi performansı sergiledikleri bilinmektedir. Ancak, bu metallerin doğadaki rezervleri çok az olduğu için maliyeti yüksektir ve kullanım aşamasında katalizör zehirlenmesi gibi nedenlerle kolayca aktivitesini yitirebilmektedirler. Ayrıca, Cu ve çelik gibi ekonomik endüstriyel metallerin korozyona karşı dayanıksızlığı ve yüksek aşırı gerilimleri kullanım alanını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, elektrokimyasal reaksiyonlarda dezavantajları azaltacak, yüksek performans ve verimliliğe sahip, düşük maliyetli, metal içermeyen elektrokatalizör arayışı yoğun araştırmalara neden olmaktadır [3].

İletken polimerler (polianilin, polipirol, politiyofen vs.) yüksek iletkenliği, optik ve elektrokimyasal özellikleri sayesinde çeşitli tepkimelerde elektrokatalizör olarak kullanılabilir [4]. Bu amaçla hazırlanan bir iletken polimer elektrot, genellikle bir metal (Pt, Au, Cu vs.) üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenerek hazırlanmaktadır. Literatürde bu elektrotlar oksijen indirgenme reaksiyonu, oksijen çıkış reaksiyonu, CO₂ indirgenmesi, formik asit ve metanol yükseltgenmesi gibi elektrokimya yaygın olarak incelenen katodik ve anodik reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite sergilemektedirler [5,6].

Daha önce laboratuvarımızda yapılmış olan çalışmalarda, Pt/polipirol, Pt/polianilin, Pt/poliindol, Pt/polipirol-polianilin, Cu/polipirol, Cu/polianilin gibi metal destekli iletken polimer elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotların hidrojen çıkış [7], N₂ [8], NO₃⁻ [9] ve CO₂ indirgenme reaksiyonlarındaki elektrokatalizör özellikleri incelenmiştir [10]. Bu incelemeler, iletken polimerlerin düşük aşırı gerilimlerde elektrot yüzeyinde atomik hidrojen oluşumunu sağlayarak N₂, NO₃⁻, CO₂ gibi moleküllerin hidrojenasyonunu katalizlediğini göstermiştir. Ancak, bugüne kadar elektrokatalizör olarak kullanılan iletken polimerlerin bir destek metali üzerinde bulunduğundan reaksiyonların polimer tarafından mı yoksa metal tarafından mı katalizlendiği tam olarak anlaşılamamıştır. İletken polimerlerin, katalitik etkinliğini anlamak üzere bu tez kapsamında destek materyali olmaksızın polipirol sentezlenecek, elektrot haline getirilecek ve örnek tepkimelerde (H₂ ve CO₂ indirgenmesi) kullanılacaktır.

Bu tez çalışmasında, kimyasal sentez yöntemiyle polipirol (PPy) sentezlenecek ve PPy 'ün iletkenlik değerleri Four-probe cihazı ile ölçülerek PPy'ün en yüksek iletkenliğe sahip olduğu

sentez koşulları belirlenecektir. Hazırlanan polipirol elektrotun fiziksel (SEM, FTIR) ve kimyasal karakterizasyonu yapılacaktır. Destek materyalsiz polipirol elektrotların (PPy) hidrojen çıkış ve CO₂ indirgenme reaksiyonlarında elektrokatalitik etkisi belirlenecektir. Polipirol elektrotun, indirgenme reaksiyonları üzerindeki katalitik etkisi dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleriyle değerlendirilerek, indirgenme reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması için yarı logaritmik polarizasyon eğrileri incelenecektir. Ayrıca, elektroliz süresi, elektrot potansiyeli vb. elektroliz koşullarının indirgenme ürünleri üzerine etkileri belirlenecektir. Buradan elde edilen sonuçlar, daha önceki çalışmalarla birleştirilerek, indirgenme reaksiyonlarının mekanizmaları teyit edilecektir.

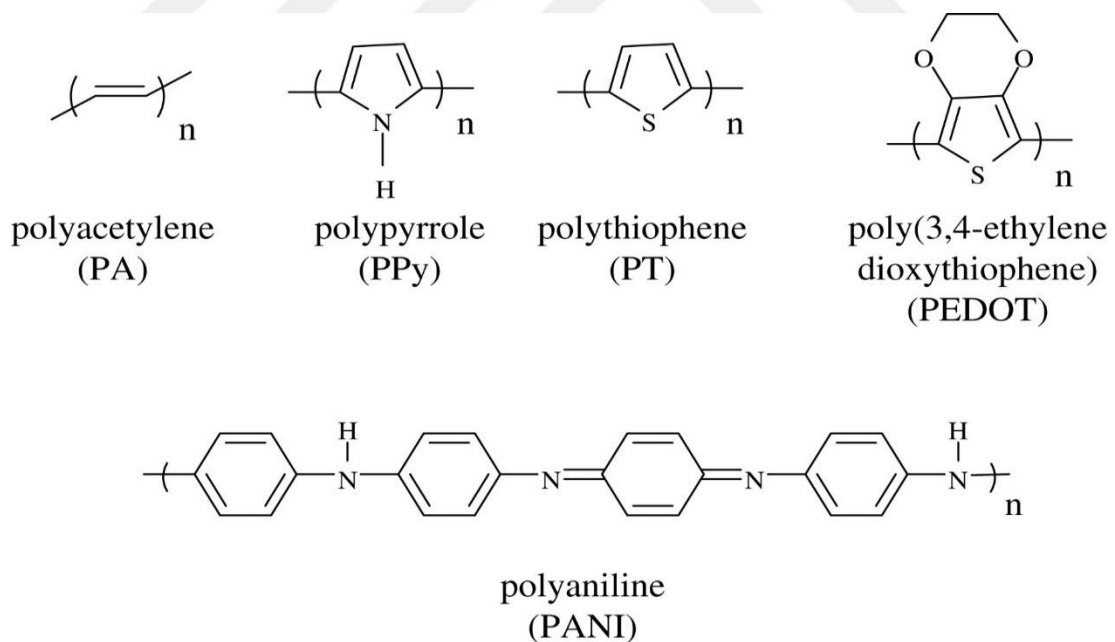


2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi olan maddeler olarak bilinirler ve elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları polimerlerin diğer üstün özellikleridir [11]. İletken polimerler ise metaller ve yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip polimerlerdir. Metaller ve yarı iletkenlerde, doğal olarak var olmayan bazı malzeme özellikleri iletken polimerlerle kazanıldığı için iletken polimerler genellikle sentetik metal veya organik metal olarak da isimlendirilmektedir.

İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik ve yapılarındaki uzun konjuge çift bağlı zincirler nedeniyle iletkenlik özelliği taşımalarıdır. Dolayısıyla sadece konjuge olmuş polimerler elektriği iletebilir. Bu polimerler çok önceleri değişik metotlarla sentezlenmiş fakat iletkenliklerinin farkına varılamadığı için önemsenmemiştir. İlk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarda, bir polimerin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği anlaşılmıştır. Shirakawa sentezlediği poliasetilenin iletkenliğini katkılama (doplama) yoluyla büyük ölçüde arttırarak, iletken polimerler üzerine dikkat çekici bir araştırma yapmıştır. Şekil 2.1'de bazı iletken polimer zincirlerinin kimyasal yapıları gösterilmiştir [12].

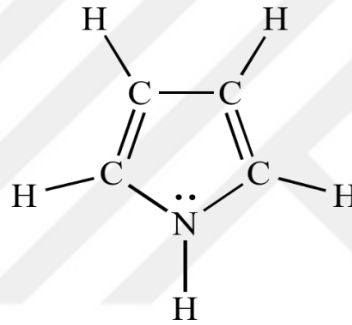


Şekil 2.1. Bazı iletken polimer zincirlerinin kimyasal yapıları

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bunların toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Bu iletken polimerler arasında polipirol, kimyasal kararlılığı, doplama işlemi sonrası yüksek iletkenliği ve optik özelliği nedeniyle en yaygın olarak incelenen konjuge organik polimerdir [13].

2.2. Pirolün Özellikleri

Pirol heterosiklik aromatik bir bileşiktir ve C_4H_4NH formülünde halkalı bir yapıya sahiptir. Pirol distile edildiğinde renksiz bir sıvıdır. Fakat havaya maruz kaldığında kahverengine dönüşmektedir. Erime noktası $-23\text{ }^{\circ}C$ ve kaynama noktası $130\text{ }^{\circ}C$ 'dır. Pirol nem çekici bir maddedir ve suda az çözünmektedir. Pirolün yoğunluğu $0,967\text{ g/cm}^3$ ve vizkositesi $0,001225\text{ Pa.s}$ (pascal.saniye) dir [6]. Pirolün yapısı Şekil 2.2' te görülmektedir [14].



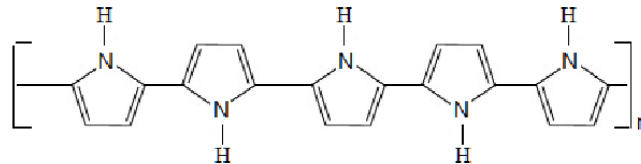
Şekil 2.2. Pirolün yapısı

Runge 1834 yılında ilk defa proteinlerde, kemik yağlarından elde edilen ürünlerde pirolün varlığından bahsetmiştir. Pirol suda az (8 g pirol, 100 g suda) fakat organik çözücülerde çok miktarda çözünebilmektedir. Pirolün yükseltgenmesi sonucu özellikleri tam olarak tanımlanamamış polimerik bir madde olan "pirol siyahı" oluşumu uzun süreden beri bilinmektedir [15].

Polypyrrole (PPy), sentez kolaylığı iyi elektriksel iletkenliği ve kararlılığı nedeniyle en çok çalışılan iletken polimerlerden biridir ve pirol monomerinin (Py) kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenmesiyle hazırlanabilmektedir. Konjuge yapılara olan ilginin artması ve uygun özellikleri dolayısıyla polipirolün sentez yöntemi ve özelliklerinin araştırılmasına dair çalışmalar artarak devam etmektedir [16].

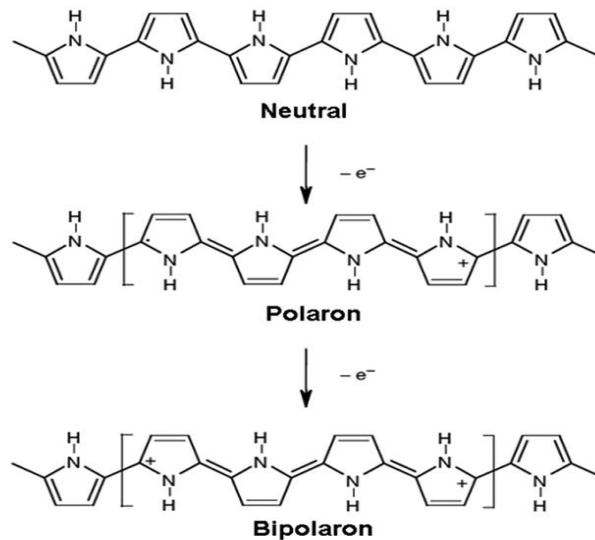
2.2.1. Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi

Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu ilk kez Diaz ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir [17]. Bu alandaki araştırmalar genellikle aprotik ortamda, asetonitril, propilen karbonat vb. gibi organik çözücülerde, elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu meydana gelen nötral polimerin yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir [17].



Şekil 2.3. Nötral polipirol filminin yapısı.

Polipirolün morfolojisi çözücüye, elektrolitin derişimine, elektrolitin doğasına ve akım yoğunluğuna bağlıdır. PPy filmindeki elektronik ve iyonik yük tasıma özellikleri de bunlar tarafından belirlenir. Genelde, uygun bir polipirol filminin yoğunluğu 1,48 g/cm³ tür. Sentezlenen PPy, pirolden daha düşük bir potansiyelde yükseltgenebilmektedir. Şekil 2.2'de gösterilen nötral polipirol, uygulanan potansiyele bağlı olarak tersinir bir şekilde yükseltgenmekte ve indirgenebilmektedir. Polipirolün redoks mekanizması Şekil 2.4'de gösterilmiştir [18].



Şekil 2.4. Polipirolün redoks mekanizması.

Pirol monomerinin yükseltgenme potansiyelinin düşük olması, polipirolün sulu çözeltilerden kolayca hazırlanabilmesi, dayanıklılığının ve elektrik iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle birçok çalışmaya konu olmuştur. Pt, Au, Pd, Ag, Ti, Cr, Ni, Al ve In gibi metaller üzerinde pirolün elektropolimerizasyonu çok değişik koşullar altında kolayca yapılabilmektedir.

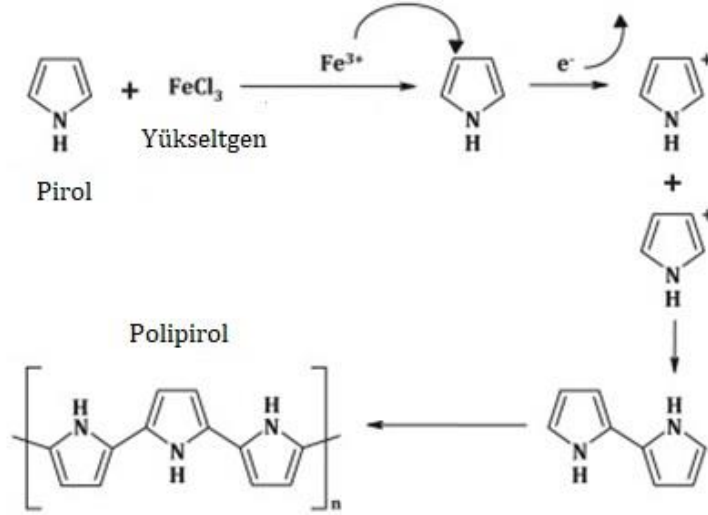
Santos ve ark., sulu ortamda elektrolit olarak okzalik asit, sodyum okzalat ve sodyum/potasyum tartarat kullanarak bakır elektrotlar üzerine polipirol filmi başarılı bir şekilde elektrokimyasal olarak ayırtmışlar ve film özellikleri bakımından karşılaştırmışlardır. Uygun elektrolitin kullanımıyla bakır gibi oksitlenebilir metallerde pirolün elektrokimyasal oksidasyonu ile PPy filmlerin çökeltildiği, pirollü ve pirolsüz bu elektrolitlerin varlığında yapılan elektrokimyasal ölçümler bakırın polipirol çökeltisinden önce yeterli biçimde pasifleştiği gösterilmiştir. Yapılan FT-IR analizlerinin pirol elektropolimerizasyonundan önce oluşan ince pasifleştirici tabakanın kimyasal oluşumu açıkladığı ve bu katmanın polimer oluşumunu engellemeden bakırın korozyonunu önlediği belirlenmiştir [19].

Erdoğan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, nötr sodyum salisilat çözelti içerisinde bakır elektrotun elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Bakır yüzeyine PPy ve polianilin (PAN)'in elektrokimyasal sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Sodyum salisilat çözeltisi içerisinde yeterince PPy ve PAN sentezine rastlanmadığından, çalışmalara açıklık getirmek amacıyla aynı deneyler Pt elektrotta denenmiştir. Uygulanan potansiyele bağlı olarak Cu elektrotların yüzeyine ayırtılmış PPy ve PAN filmlerinin homojen ve sıkı yapılı olduğu ancak tekrarlanabilirliğinin düşük olduğu görülmüştür [17].

Çirimi ve ark. 0,2 M potasyum sodyum tartarat ($KNaC_4H_4O_6$) içerisinde bakır yüzeyine polipirol filmi (Cu/PPy) sentezlemiş ve Cu/PPy elektrot üzerinde NO_3^- iyonun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelemiştir. 50 mM KNO_3 + 0,001 M $HClO_4$ + 0,1 M $LiClO_4$ içerisinde gerçekleştirilen elektrolizler sonucunda -0,6 V'ta [Ag/AgCl] Cu-PPy elektrotta en yüksek NO_3^- dönüşümü %33 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, Cu-PPy elektrotun NO_3^- iyonunun elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu için iyi katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir [9].

2.2.2. Polipirolün Kimyasal Sentezi

Pirolün kimyasal polimerizasyonu, özel cihazlar gerektirmeyen basit ve hızlı bir işlemdir. Sulu veya susuz ortamda kimyasal yükseltgenler ($(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2 ve Fe^{+3} , Cu^{+2} , Cr^{+6} , Ce^{+4} , Ru^{+3} ve Mn^{+2}) kullanılarak monomerin yükseltgenmesiyle bol miktarda ince tozlar halinde PPy elde edilebilmektedir. Pirolün monomerinin yükseltgenmesi ile oluşan polipirolün polimerizasyon şeması Şekil 2.5'te görülmektedir [20].



Şekil 2.5. Polipirolün reaksiyon mekanizması.

Demir tuzları yüksek iletken polipirol komplekslerinin kimyasal sentezi için kullanılan en genel oksidantlardır. Genelde polimer iletkenliği sentezin sıcaklığı, reaksiyon zamanı, çözücü, oksidant maddenin konsantrasyonu ve monomerin bir fonksiyonu olarak değişiklik gösterir. Polipirolün kimyasal sentezi literatürde geniş bir şekilde bilinmektedir [15].

Mei li ve ark., esnek yapıya sahip polipirol filmi kimyasal yöntem kullanarak sentezlemişlerdir. Polipirol elde etmek için metil oranj-FeCl₃ kompleksi yükseltgeyici reaktif olarak kullanılmıştır. Elde edilen polipirol etanol içerisine dispersiyeye edilmiş ve süspansiyon cam tabak içerisine dökülerek kurutma işlemi uygulanmıştır. Yapılan işlemler sonrası polipirol substrat yüzeyinden sıyrılarak film halinde elde edilmiştir. PPy filminin yüzey morfolojisi SEM cihazı, elektrokimyasal performansı ise dönüşümlü voltametri tekniğiyle belirlenmiştir. İncelemeler sonucunda, PPy tanecik boyutunun 50-60 nm aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Pellet haline getirilmiş olan PPy film elektrot, yüksek kapasitans ve iyi bir kararlılık göstermiştir [21].

Qiao ve ark., FeCl₃ yükseltgen reaktif ortamında polipirol partikülleri sentezlemişlerdir. Deneysel aşamada, pirol kaynağı olarak destillenmiş pirol monomeri ve N- metilpirol monomeri kullanılmıştır. Pirol ve N- metilpirol monomerlerini polimerleştirme işlemi FeCl₃ ve I₂ ortamında gerçekleştirilmiştir. Yarı küresel yapılı polipirol partiküllerinin, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemi yardımıyla termal geçişleri incelenmiştir. Taneciklerin 88°C' ta camlaştığı ve 193 °C'ta eridiği belirlenmiştir. Hazırlanan polipirolün yüzey morfolojisi SEM cihazı ile görüntülenmiş ve SEM görüntüleri, polipirol partiküllerinin, dairesel açıklığı ve simetrik duvarları olan yarı küresel bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir [22].

Wu ve ark., termoelektrik uygulamalarında kullanmak amacı ile destek materyali içermeyen esnek yapıda polipirol nanotüp filmi sentezlemişlerdir. Sentez işlemi, HCl ve Metiloranj (MO) ortamında gerçekleştirilmiştir ve yükseltgen reaktif olarak FeCl₃ kullanılmıştır. Bu sentez sonucunda, 3.43 S/cm iletkenlik değerinde esnek yapıya sahip polipirol nanotüp filmleri elde edilmiştir [23].

Veerender ve ark., katı boyaya duyarlı güneş pilleri için destek materyali içermeyen polipirol filmleri sentezlemiştir. Sentez işlemi, CH₂Cl₂ (metilen klorid) çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiş ve yükseltgen reaktif olarak FeCl₃ kullanılmıştır. Polipirol filmin oluşumu, birbiri içerisine karışmayan diklorometan ve FeCl₃ çözeltisi ara yüzeyinde meydana gelmiştir. Destek materyali içermeyen PPy filmlerin katalitik davranışını daha iyi anlamak için elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. İncelemeler sonucunda elde edilen Nyquist diyagramında, polipirol filmi için biri küçük ve diğeri büyük olan iki yay görülmüş ve sistem için bir eşdeğer devre önerilmiştir. Yüksek frekanslarda (500 kHz – 500 Hz) görülen küçük yay şeklindeki diyagram polipirol/elektrolit arayüzeyindeki yük transfer direncini (R1), orta frekanslarda (500 – 0,1 Hz) görülen geniş yay TiO₂/boya/elektrolit yük transfer direncini (R2) ifade ettiği belirtilmiştir. Bu sonuçlar, polipirol filminin 3 boyutlu gözenekli yapıya sahip olduğunu ve I₃/I redoks reaksiyonunda katalitik olarak aktif olduğunu göstermiştir [24].

Nurhizwati Abd. Rahman ve ark., farklı çözelti ortamında (hidroklorik asit, su ve asetonitril) iletken polipirol sentezlemiş ve iletkenlik değerlerini karşılaştırmışlardır. Sentezleme işleminde, yükseltgen reaktif olarak FeCl₃ kullanılmıştır. Su çözücü olarak kullanıldığında elde edilen PPy numunesi, pirol halkaları arasındaki en düşük iletkenliği göstermiştir (Tablo 2.1.). Bu durum, elektronların bir katmandan diğere atarken zorluklarla karşı karşıya kalmış olma olasılığıyla açıklanmıştır [25].

Tablo 2.1. Farklı çözücü ortamında elde edilen Polipirol miktarı ve iletkenlikleri[25].

| Çözücü | Miktar | İletkenlik (30 °C) | İletkenlik (90 °C) |
|------------------|----------|------------------------------|------------------------------|
| HCl | 0,124 g | 7.40 x 10 ⁻⁵ S/cm | 5.83 x 10 ⁻³ S/cm |
| ACN | 0,0650 g | 7.18 x 10 ⁻⁵ S/cm | 2.92 x 10 ⁻³ S/cm |
| H ₂ O | 0,0990 g | 2,06 x 10 ⁻⁶ S/cm | 1.81 x 10 ⁻⁴ S/cm |

Manish Taunk ve ark., amonyum persulfat kullanarak kimyasal yöntemle polipirol tozu ve esnek yapıya sahip polipirol filmi sentezlemiş ve iletkenlik değerlerini karşılaştırmışlardır.

İletkenlik ölçüleri sonucunda, 300 K'de polipirol filminin iletkenliği $2,6 \times 10^{-3}$ S/cm, polipirol pelletin iletkenliği $2,4 \times 10^{-2}$ S/cm olarak belirlenmiştir [26].

Guijin Qi ve ark., kimyasal arayüzey polimerizasyonu yöntemi ile polipirol filmleri sentezlemiş ve filmlerin iletkenlik ve % geçirgenlik değerlerini belirlemişlerdir. Polipirol sentez işlemi sikloheksan/su arayüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Sentez işleminde yükseltgen reaktif olarak $FeCl_3$ ve p-toluensulfonik asit (PTS) kullanılmıştır. Elde edilen polipirol filmin iletkenliği 560 S/cm ve geçirgenliği % 31 olarak belirlenmiştir. Polipirol filminin bu derece yüksek bir iletkenliğe sahip olmasının nedeni, dopant olarak kullanılan PTS'den kaynaklanmaktadır. PTS apolar (toluen grubu) ve polar (sülfonik asit grubu) olmak üzere iki bölgeye sahiptir. PTS'nin ara yüzde yer alan kısmı, film oluşumu sırasında PPy filmine kolaylıkla dahil olur ve PTS'nin oluşturduğu PPy filmleri için yüksek C / N oranlarının oluşumu sağlar. PTS'nin sulu fazdaki diğer kısmı ise doping reaksiyonunda yer alır. PPy film oluşumu sırasında meydana gelen bu iki olay polipirolün iletkenliğinin önemli derecede atmasına neden olur [27].

Chang He ve ark., kimyasal yükseltgeme yöntemiyle mercan biçimli nanoağlar ve nanotel ağlar şeklinde polipirol sentezlemişlerdir. Sentezleme işleminde, dopant olarak dodesilbenzensülfonik asit (DBSA), yükseltgeyici reaktif olarak $FeCl_3$ ve katkı maddesi olarakda polivinilalkol kullanılmıştır. Farklı değerlerde dopant ve pirol miktarına göre sentezlenen polipirolün yüzey morfolojileri incelenmiş ve iletkenlikleri karşılaştırılmıştır (Tablo.2.2) [28].

Tablo 2.2. Farklı konsantrasyonda pirol ve DBSA ortamında sentezlenen polipirolün iletkenlik değerler[28].

| Morfoloji | DBSA konsantrasyonu (M) | Pirol konsantrasyonu (M) | İletkenlik (S/cm) |
|--------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| <i>Nanotel</i> | 0,07 | 0,07 | 17.61 |
| <i>Granül</i> | 0,13 | 0,13 | 16.20 |
| <i>Nanotel ağı</i> | 0,18 | 0,18 | 43.18 |

2.3. İletken Polimerlerin Elektrokatalizör Olarak Kullanımı

İletken polimerler sadece bilimsel meraktan değil, aynı zamanda moleküler elektronik cihazlar, gaz sensörleri, biyosensörler, kapasitörler ve katalizörlerin potansiyel uygulamalardaki yerinden dolayı büyük ilgi toplamıştır. İletken polimerlerin en çarpıcı özelliklerinden biri ise, bazı elektrot reaksiyonlarını katalize etme yetenekleridir. Polimer elektrotlar kullanıldığı elektrokatalitik prosesler, elektrokimyanın çeşitli alanlarında hızlı büyüyen bir araştırma alanına dönüşmüştür.

Köleli ve ark, elektrokimyasal olarak platin elektrot yüzeyini polianilin (Pt/PAni) ile kaplamış ve elde edilen Pt/PAni elektrot üzerinde metanol ortamında CO₂ indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. -0,4 V (SCE)'ta zamana bağlı olarak yapılan elektrolizler sonucunda, Pt/PAni elektrot üzerinde CO₂ indirgenmesi sonucu ürün olarak formik asit ve asetik asit tespit edilmiştir [Tablo 2.3]. Ürünlerin faradaik verimi formik asit için %12 ve asetik asit için %78 olarak belirlenmiştir [29].

Tablo 2.3. -0,4 V (SCE)' ta Pt/PAni elektrot üzerinde CO₂ indirgenmesi sonucu elde edilen sonuçlar[29].

| Zaman (dk) | Yük (A.s) | HCOOH | | CH ₃ COOH | |
|------------|-----------|-------|------|----------------------|------|
| | | mmol | %η | mmol | %η |
| 30 | 26,5 | 0,017 | 12,7 | 0,11 | 78,6 |
| 60 | 52,7 | 0,03 | 11,2 | 0,12 | 46,5 |
| 90 | 78,8 | 0,04 | 10,2 | 0,15 | 37,5 |
| 120 | 91,9 | 0,05 | 10,5 | 0,16 | 32,9 |

R.H. Tammam ve ark., Pt elektrot üzerine nanoboyutta poly(p-anisidin) (PPA) sentezlenmiş ve elektrot üzerinde formik asit oksidasyonunu incelemişlerdir. SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile yapılan yüzey analizleri sonucunda, polimer liflerin ortalama 50 nm tanecik boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Dönüşümlü voltamogram sonuçlarına bakıldığında ise, PPA/Pt elektrotta gerçekleşen formik asit oksidasyonu başlangıç potansiyelinin, çıplak Pt elektrotla karşılaştırıldığında daha negatif potansiyellere kaydığı gözlemlenmiştir [30].

G.K. Surya Prakash ve ark., Karbon elektrot üzerine nanofiber yapıya sahip polianilin/ γ -MnO₂ sentezlemişlerdir. Elektrotun yüzey morfolojisi SEM cihazı ile incelenmiştir. İncelemeler sonucunda, tanecik boyutunun 400-500 nm arasında bir boyuta sahip olduğu gözlemlenmiştir. Daha sonra elektrotun formik asit yakıt hücresindeki performansı incelenmiştir. İncelemeler

sonucunda, güç yoğunlukları 30, 60 ve 80 °C 'ta sırasıyla 3,5, 11, 26 mW/cm² olarak belirlenmiş. Elde edilen değerler, nanokompozit elektrotun formik asit oksidasyonunda iyi bir aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir [31].

Zhong-Ai Hu ve ark, elektrokimyasal yöntem ile SnO₂ yüzeyine polianilin (PAni) ayrıştırarak SnO₂/PAni elektrot hazırlamışlar ve hazırlanan bu elektrotun kapasitör özelliğini incelemişlerdir. İncelemeler sonucunda SnO₂/PAni elektrotun 305 F g⁻¹ spesifik kapasitans değerine ve %96 faradaik verime sahip olduğu belirlenmiştir [32].

2.3.1 Polipirolün Elektrokatalizör Olarak Kullanımı

Polypyrrole (PPy), elektrokimyasal sensör, gelişmiş bataryalar, elektrokimyasal kondansatörler gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılan en önemli iletken polimerlerden biridir. Polipirol mükemmel enerji depolama kabiliyeti, esneklik, yüksek iletkenlik ve güçlü hidrofobiklik özellikleri nedeniyle elektrokatalitik reaksiyonlarda kullanılan fonksiyonel materyallerden biri haline gelmiştir [33].

Aydin R. ve ark, polipirol kaplı bakır elektrot (Cu/PPy) üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. Cu/PPy elektrotta -0,8 V ve -0,1 V'ta (Ag/AgCl) gerçekleştirilen elektrolizler sonucunda ürün olarak formik asit, metan, etilen, karbonmonoksit ve asetik asit tespit edilmiştir. Elektroliz koşullarının optimize edilmesi sonucu elde edilen maksimum faradaik verimler Tablo 2.4'te verilmiştir [34].

Tablo 2.4. CH₃OH/0,1 LiClO₄/ 15 mM H₂SO₄ içerisinde Cu/PPy elektrot üzerinde CO₂ indirgenmesi sonucu oluşan ürünlerin faradaik verimleri. Potansiyel: 3 V. Elektroliz süresi: 3 saat. Film kalınlığı: 1.4 µm [34]

| P(CO ₂) (bar) | Faradaik Verim (%) | | | | |
|---------------------------|--------------------|-------------------------------|------|-------|----------------------|
| | CH ₄ | C ₂ H ₄ | CO | HCOOH | CH ₃ COOH |
| 1 | 3,2 | 0,5 | 22,2 | 6,2 | 50,2 |
| 10 | 16,4 | 4,1 | 17,8 | 15,2 | 48,4 |
| 20 | 25,5 | 3,1 | 15,1 | 22,1 | 40,2 |
| 40 | 13,1 | 3,0 | 14,2 | 24,1 | 39,9 |
| 60 | 6,3 | 2,2 | 13,1 | 24, | 40,1 |

DongxinZhang ve ark., basit ve çevre dostu bir yöntemle MoS₂ nanosheet/polipirol nanofiber (MoS₂ NSs@PPy NFs) elektrot sentezi gerçekleştirmiş ve bu elektrot üzerinde hidrojen çıkış reaksiyonunu (HER) incelemişlerdir. Yapılan incelemeler sonucunda, 10 mA/cm²'lik akım artışı için gerekli potansiyel değeri 60 mV olarak belirlenmiştir. Bu sonuca göre, MoS₂/PPy elektrot için Tafel eğimi değeri 33 mV/dec olarak hesaplanmış ve MoS₂ bazlı diğer elektrotlarla karşılaştırılmıştır (Tablo 2.5). Bu sonuçlara göre, HER'nun Tafel-Volmer reaksiyon mekanizması üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir [35].

Tablo 2.5. MoS₂/PPy ve MoS₂ bazlı elektrotların HER performansının karşılaştırılması[35].

| Katalizör | $\eta_{(10)}$ (mV) | $\eta_{(100)}$ (mV) | Başlangıç η (mV) | Tafel Eğimi (mV/dec) |
|---------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|
| MoS ₂ /Karbon | - | - | 100 | 39 |
| MoS ₂ /AC | - | - | 80 | 40 |
| MoS ₂ /PAni | - | - | 100 | 45 |
| 2H-MoS ₂ NS/CC | 97 | 132 | - | 38 |
| Hh-MoS ₂ | 214 | - | 112 | 74 |
| MoS ₂ /PPy | 60 | 196 | 20 | 33 |

Yanchun Zhao ve ark, Pd destekli polipirol grafen(Pd/PPy-grafen) elektrot üzerinde metanolün elektrokatalitik oksidasyonunu incelemiş ve Pd destekli karbon elektrotla (Pd/Vulcan) karşılaştırmıştır. Yapılan voltametrik incelemeler sonucunda, CO oksidasyonu Pd/Vulcan elektrotta -0,22 V (SCE), Pd/PPy-grafen elektrotta ise -0,28 V'ta gözlemlenmiştir. Pd/PPy-grafen elektrotta CO oksidasyonun daha düşük potansiyelde gerçekleştiği ve Pd/PPy-grafen elektrotun metanol oksidasyonu sırasında CO_{ads} türleri tarafından daha az zehirlenmeye uğradığı belirtilmiştir. Bu sonuca göre, Pd/PPy-grafen elektrotun katalitik aktivitesinin Pd/Vulcan elektrotta göre daha iyi olduğu belirlenmiştir [36].

Keqiang Ding ve ark, sandviç yapıda Pd/Polipirol/Pd elektrot hazırlamış ve bu elektrotta üzerinde formik asit oksidasyon reaksiyonunu incelemişlerdir. Yapılan voltametrik incelemeler sonucunda, formik asit oksidasyon piki 0,75 V'ta (SCE) gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, Pd/Polipirol/Pd elektrot üzerinde gerçekleşen formik asit oksidasyonunun tarama hızına bağlı voltamogramları alınmış ve elektrot yüzeyindeki formik asit oksidasyonun diffüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir [37].

2.4. Metal Destekli Polimer Elektrotlar Üzerinde Hidrojen Çıkışının İncelenmesi

Enerjinin fosil yakıtlardan karşılanması ve çevreye olumsuz etkileri bilim insanlarını alternatif enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir. Hidrojen enerjisi ise alternatif enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda hidrojen üretimi üzerine birçok yöntem geliştirilmiştir (Tablo 2.6) [38].

Tablo 2.6. Hidrojen üretim yöntemleri[38].

| Yöntem | Proses | Kaynak | Enerji |
|------------------------|-------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------|
| <i>Termal</i> | Buharlı dönüşüm | Doğalgaz | Yüksek sıcaklıkta buhar |
| | Termokimyasal su ayrışımı | Su | Nükleer reaktörden elde edilen sıcaklık |
| | Gazifikasyon | Kömür-Biyokütle | Yüksek sıcaklık ve basınçta su buharı ve oksijen |
| <i>Biyolojik</i> | Fotobiyolojik | Su ve alg bakterisi | Güneş ışığı |
| | Oksijensiz sindirim | Biyokütle | Yüksek ısı |
| | Fermentatif mikroorganizmalar | Biyokütle | Yüksek ısı |
| <i>Elektrokimyasal</i> | Elektroliz | Su | Elektrik (Rüzgar, Güneş, Nükleer) |
| | Elektroliz | Su | Elektrik (Kömür, Doğalgaz) |
| | Foto-elektrokimyasal | Su | Güneş ışığı |

İletken polimerler yüksek iletkenlik ve elektroaktif özelliklerinin iyi olması ve birçok redoks reaksiyonlarını katalize etme yeteneklerine sahip olmasından dolayı alternatif elektrokatalizörler olarak kullanılabilir [7].

Aydın ve ark, asidik ortamda Pt destekli polipirol(Pt/PPy), polianilin (Pt/PAni) ve polipirol polianilin (Pt/PPy-PAni) elektrotlar üzerinde Hidrojen çıkış reaksiyonunu(HER) incelemişlerdir. Farklı konsantrasyondaki asit çözeltisi içerisinde alınan Tafel eğrilerinden yararlanarak HER için Tafel eğimlerini hesaplamışlardır. Yapılan incelemeler sonucunda Tafel eğimlerin, Pt/PPy için 30.8–35.9 mV/dec, Pt/PAni 28.5–35.5 mV/dec, Pt/PPy-PAni 31.6–44.8

mV/dec aralığında olduğu belirlenmiştir. Elde edilen Tafel eğimleri, HER 'nun üç elektrot üzerinde de Volmer- Tafel mekanizması üzerinden gerçekleştiği göstermiştir. Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen grafiklerden, Pt, Pt/PAni, Pt/PPy, Pt/PPy-PAni elektrotları üzerinde gerçekleşen HER aktivasyon enerjileri (Tablo2.7) hesaplanmıştır [7].

Tablo 2.7. Farklı polimer elektrotlar üzerinde gerçekleşen HER için hesaplanan aktivasyon enerjileri[7].

| Elektrot | Ea (kJ/mol) |
|-------------|-------------|
| Pt | 20,64 |
| Pt/PAni | 25,98 |
| Pt/PPy, | 36,54 |
| Pt/PPy-PAni | 40,61 |

Sukanta Chakrabartty ve ark., fotokimyasal sentez yoluyla düşük Pt içerikli politertiyofen-Pt (polyTT/Pt) elektrot hazırlamış ve bu elektrot üzerinde hidrojen çıkış reaksiyonunu (HER) incelemişlerdir. Sentezlenen elektrotun elektroaktif yüzey alanı $35.7 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ olarak hesaplanmıştır. HER'nun hangi mekanizma üzerinden yürüdüğünü belirlemek için polyTT/Pt elektrotun asidik ortamda Tafel eğim değerleri belirlenmiş ve yapılan ölçümler sonucunda, polyTT/Pt elektrot için Tafel eğimi değeri 37 mV/dec olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, HER'nun Tafel-Volmer reaksiyonu üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir [39].

Xinxin Xiao ve ark., elektrodepolama yöntemi ile nano gözenekli Au (NPG) yüzeyine tungsten disulfide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT/WS₂) kaplayarak NPG/PEDOT/WS₂ elektrot hazırlamış ve bu elektrot üzerinde HER 'nu incelemişlerdir. Hazırlanan NPG/PEDOT/WS₂ elektrotun HER'daki aktivitesinin Au/PEDOT/WS₂ elektrota göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak, nanogözenekli Au'nun (NPG) saf Au'a göre iletkenliğinin ve aktif yüzey alanının daha yüksek olması gösterilmiştir. Reaksiyon mekanizmasını açıklayabilmek için yapılan Tafel ölçümleri sonucunda ise, NPG/PEDOT/WS₂ elektrot için Tafel eğimi 53 mV/dec olarak belirlenmiştir. Bu eğim değerine göre, HER'nun Volmer-Heyrovsky mekanizması üzerinden yürüdüğü ve hız belirleyici basamağın Heyrovsky basamağı olduğu belirlenmiştir [40].

Tingxia Wang ve ark., karbon nanotüp yüzeyine poliimid kaplayarak üzerine grafen oksit (RGO-PI/CNT) indirgemiş ve hazırlanan bu elektrot yüzeyine elektrodepolama yöntemi ile NiSe nanopartükülleri ayrıştırılarak NiSe-RGO-PI/CNT elektrot hazırlamışlardır. Hazırlanan bu elektrot üzerinde HER'nu incelenmişlerdir. Voltametrik ölçümler, NiSe-RGO-PI/CNT elektrotun

HER da RGO-PI/CNT elektrottan aktif olduğunu göstermiştir. Bu durum ise, NiSe nanopartiküllerinin aktif yüzey alanının fazla olmasıyla açıklanmaktadır. Reaksiyon mekanizmasını açıklayabilmek için yapılan Tafel ölçümleri sonucunda ise, NiSe-RGO-PI/CNT elektrot için Tafel eğimi 61 mV/dec olarak belirlenmiştir. Bu eğim değerine göre, HER'nun Volmer-Heyrovsky mekanizması üzerinden yürüdüğü ve hız belirleyici basamağın Volmer basamağı olduğu belirtilmiştir [41].

Maoguo Li ve ark, MoS_x destekli çok duvarlı karbon nanotüp modifiyeli polidihidroksiifenalinin (MoS_x/MWCNTs-PDOPA) elektrot üzerinde HER incelmışler ve MoS_x elektrotla karşılaştırmışlardır. MoS_x/MWCNTs-PDOPA elektrotun, elektriksel iletkenliğinin yüksek olması ve daha fazla aktif yüzey alanına sahip olmasından dolayı HER'da MoS_x elektrotta göre daha yüksek aktivite göstermiştir. MoS_x/MWCNTs-PDOPA elektrot üzerinde gerçekleşen HER'nun Tafel eğimi ise 53 mv/dec olarak belirlenmiş ve reaksiyonun Volmer-Heyrovsky ya da Volmer-Tafel mekanizması üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir [42].

Jukic ve ark, GdNi₄Al ve polipirol kaplı GdNi₄Al (GdNi₄Al/PPy) elektrot üzerinde HER reaksiyonunu incelemişlerdir. 1 M NaOH elektrolit içerisinde elde edilen polarizasyon eğrilerinden HER için kinetik veriler hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda, GdNi₄Al için denge akım yoğunluğu değerleri 1,45 x10⁻⁵ A/cm², GdNi₄Al/PPy için ise 1,8 x10⁻⁵ A/cm² olarak belirlenmiştir. Ayrıca, GdNi₄Al/PPy elektrot için Tafel polarizasyon eğrilerinden elde edilen Tafel eğiminin GdNi₄Al elektrotta göre daha düşük olduğu belirtilmiştir [43].

Alexis Damian ve ark, Ni, Ni/PAni ve NiMo/PAni elektrot üzerinde HER'nu incelemişlerdir. Elektrotların yüzey morfolojisini incelemek için alınan SEM görüntüleri, kullanılan polianinin elektrot yüzeyinin porözitesini arttırdığını göstermiştir. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen HER mekanizmasını açıklayabilmek için ise elektrotun 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki Tafel polarizasyon eğrileri incelenmiştir. Tafel polarizasyon eğrilerinden elde edilen eğimler karşılaştırıldığında en yüksek eğim 147 mV/dec ile Ni elektrotta, en düşük Tafel eğimi ise 55 mV/dec olarak NiMo/PAni elde edilmiştir. Bu sonuçlar, NiMo/PAni elektrot üzerinde gerçekleşen HER'nun Heyrovsky mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermiştir [44].

2.5. Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi

2.5.1 Karbondioksitin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Karbondioksit molekül ağırlığı 44,01 g/mol olan renksiz, kokusuz ve yanıcı olmayan bir gazdır. Karbondioksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.8'de görülmektedir.

Tablo 2.8. CO₂'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

| | |
|--------------------|-----------------------------|
| Molekül formülü | CO ₂ |
| Molekül ağırlığı | 44.1 |
| Kaynama noktası | -78,5 °C (1 atm) |
| Donma noktası | -56,6 °C (76 psi) |
| Kritik sıcaklık | 31 °C |
| Kritik basınç | 72.9 atm |
| Yoğunluk (sıvı) | -37 °C, 1 atm, 1105.33 g/lt |
| Yoğunluk (gaz) | 20 °C, 1 atm, 1,843 g/lt |
| Yoğunluk (katı) | -79 °C, 1 atm, 1561.3 g/lt |
| Sudaki çözünürlüğü | 20°C, 1 atm % 87,8 v/v |

Dünya atmosferi çeşitli gazlardan oluşur. Ayrıca küçük miktarlarda asal gazlar da bulunur. Güneşten gelen ışınlar (ısı ışınları, kısa dalgalı ışınlar) atmosferi geçerek yeryüzünü ısıtır. Atmosferdeki gazlar yeryüzündeki ısının bir kısmını tutar ve yeryüzünün ısı kaybına engel olur. CO₂ havada en çok ısı tutma özelliği olan gazdır ve CO₂ miktarındaki artış, atmosferin ısısının yükselmesine sebep olmaktadır. Bu da küresel ısınmayı tetiklemektedir. Bu durumun, buzulların erimesi ve okyanusların yükselmesi gibi ciddi sonuçlar doğuracak iklim değişmelerine yol açmasından endişe edilmektedir [45]. Milyonlarca yıldan beri atmosferdeki miktarı değişmeyen CO₂'in Sanayi Devriminin başlangıcından günümüze kadar %31 oranında arttığı saptanmıştır. 1990 yılından önceki 20 yılda atmosferdeki CO₂ gazının yıllık artışı %0,4 iken daha sonraki yıllarda artış miktarı %0,2 ila %0,8 arasında değişmiştir. İnsan aktivitesi sonucu atmosfere salınan CO₂'in büyük bir kısmı yoğun olarak kullanılan fosil yakıtlardan kaynaklanmaktadır. Bu sebeple, bilim insanları atmosferdeki CO₂ miktarını azaltmak amacıyla, fosil yakıtlarından vazgeçirecek alternatif enerji kaynağı arayışına yönelmişlerdir [46].

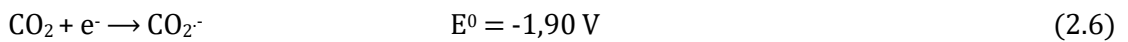
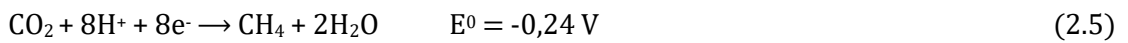
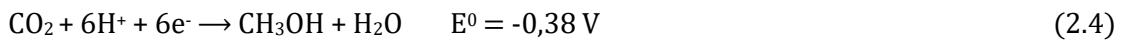
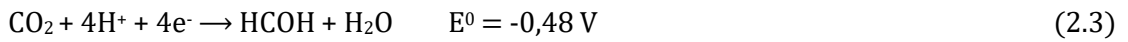
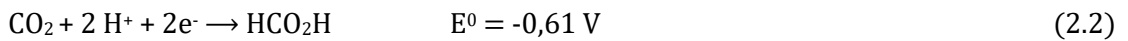
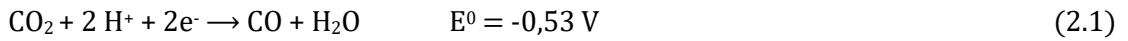
Atmosferdeki CO₂ miktarını azaltmak ve yararlı ürünlere (metanol, formik asit, formaldehit ve asetik asit vb.) dönüştürmek için birçok yöntem geliştirilmiştir (Tablo 2.9) [47].

Tablo 2.9. CO₂ transformasyonu.

| Yöntem | Ürünler |
|------------------------|----------------------------------------------------------|
| <i>Kimyasal</i> | Karbonatlar, Karbamatlar, Hidrokarbonlar, MeOH, EtOH vb. |
| <i>Fotokimyasal</i> | CO, HCO ₂ H, CH ₄ |
| <i>Elektrokimyasal</i> | CO, HCO ₂ H, MeOH |
| <i>Biyolojik</i> | EtOH, Şeker, CH ₃ COO ₂ H |
| <i>Reforming</i> | CO, H ₂ |
| <i>İnorganik</i> | Karbonatlar, M ₂ CO ₃ |

2.5.2 Karbondioksitin Sulu Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi

Karbondioksit bol ve yenilenebilir bir karbon kaynağı olmasına rağmen sadece birkaç endüstriyel yöntemde hammadde olarak CO₂ kullanılmaktadır. Bunun nedeni, CO₂'deki karbon atomunun en yükseltgenmiş form durumunda olmasıdır. Dolayısıyla reaksiyonlara karşı aktif değildir ve termodinamiksel olarak kararlı durumdadır. Karbondioksiti faydalı bir ürüne dönüştürmek için kullanılan elektrokimyasal indirgeme yöntemi, uygun katalizörler ve enerji girişi gerektirmektedir. İndirgenme reaksiyonlarında ise, tek elektronlu adımlarından ziyade proton ile bağlanmış çok elektronlu basamaklar yoluyla kararlı moleküller oluşturmak termodinamiksel olarak çok daha elverişlidir [48].



CO₂'nin elektrokimyasal indirgenmesi sonucunda formik asit, asetik asit, karbonmonoksit, metan, etan, metanol gibi birçok farklı ürün oluşabilmektedir. Ürün oluşumu ise, kullanılan elektrotlara, ortamın sıcaklık ve basıncına, elektrolit içeriğine göre farklılık

göstermektedir. Tablo 2.10 ve Tablo 2.11’de CO₂’in elektrokimyasal indirgenmesi üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar ve sonuçları verilmiştir [49].

Tablo 2.10. Sulu ortamda farklı metal elektrotlar üzerinde CO₂ indirgenmesi sonucu oluşan format iyonunun faradaik verimlerinin karşılaştırılması[49].

| Elektrot | E [SHE] (V) | HCOO ⁻ FV(%) | Akım Yoğunluğu (mA/cm ²) | Elektrolit |
|-----------|-------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <i>Pb</i> | -2.76 | 97 | 115 | 0.35 M Na ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ |
| <i>Hg</i> | -1.51 | 99.5 | 0.5 | 0.1 M KHCO ₃ |
| <i>In</i> | -1.55 | 94.9 | 5.0 | 0.1 M KHCO ₃ |
| <i>Sn</i> | -1.48 | 88.4 | 5.0 | 0.1 M KHCO ₃ |
| <i>Cd</i> | -1.63 | 78.4 | 5.0 | 0.1 M KHCO ₃ |
| <i>Ti</i> | -1.60 | 95.1 | 5.0 | 0.1 M KHCO ₃ |

Tablo 2.11. Susuz ortamda metal ve metal bazlı katalizörler üzerinde CO₂ indirgenmesi[49].

| Elektrot | E [SHE] (V) | Çözücü | Ana Ürün | FV (%) | Akım Yoğunluğu (mA/cm ²) | Elektrolit |
|-------------------|-------------|-------------------|----------------------------------------------|--------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| <i>Pb</i> | -2.4 | Propilen Karbonat | H ₂ C ₂ O ₄ | 73.3 | n/a | 0.1 M TEAP |
| <i>In</i> | -2.4 | Propilen Karbonat | CO | 85.3 | n/a | 0.1 M TEAP |
| <i>P-GaAs</i> | -2.7 | MeOH | CO | 82 | 100 | Fotoelektrokimyasal, 40 atm |
| <i>p-Si</i> | -2.3 | MeOH | CO | 75 | 50 | Fotoelektrokimyasal, 40 atm |
| <i>Cu</i> | -2.8 | MeOH | CH ₄ | 20 | 15 | 0.5 M LiCl, 10 atm |
| <i>Polianilin</i> | -0.16 | MeOH | CH ₃ COOH | 57 | 10.7 | 0.1 M LiClO ₄ , 20 atm |

Qiang Lai ve ark., karbon fiber kağıtları üzerinde elektrodpozisyon yöntemiyle farklı oranlarda In ve Sn yüklemiş ve farklı In-Sn gaz difüzyon elektrotları (GDE) hazırlamışlardır. Hazırlanan bu elektrotlar üzerinde CO₂’in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun 0,1 M KHCO₃ elektrolit içerisinde incelemiştir. İncelemeler sonucunda In_{0,90}Sn_{0,10} elektrotun en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiği belirlenmiş ve bu elektrot üzerinde formik asit oluşumu için faradaik verim

≈%92 olarak belirlenmiştir. CO₂ elektrokimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen formik asit faradaik verimi farklı elektrotlar için elde edilen faradaik verimlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 2.12) [50].

Tablo 2.12. Farklı elektrotlar üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesi sonucu elde edilen format iyonu ve formik asit için hesaplanan faradaik verimlerin karşılaştırılması[50].

| Elektrot | Potansiyel (V) | Akım yoğunluğu (mA/cm ²) | HCOO ⁻ ve HCOOH için FV (%) |
|-----------------------------------------------|----------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
| <i>GDE-In_{0,90}Sn_{0,10}</i> | -1.2 (RHE) | 15.0 | 92 |
| <i>Bi</i> | -1.5 (SCE) | 3.75 | 92 |
| <i>Grafene hapsedilmiş Sn tabakası</i> | -1.16 (RHE) | 21.1 | 89 |
| <i>SnO₂ nanotel</i> | -0.8 (RHE) | 6.0 | 80 |
| <i>Ag₇₆Sn₂₄</i> | -0.8 (RHE) | 19.7 | 80 |
| <i>Sn dendrit</i> | -1.06 (RHE) | 11.6 | 55.6 |
| <i>Sn tabakası</i> | -1.1 (NHE) | 1.0 | 42 |
| <i>Sn/Cu</i> | -1.4 (SCE) | 1.0 | 91.7 |

Surya Singh ve ark, Ag-Co bimetallik elektrokatalizör sentezlemiş ve elektrot üzerinde CO₂ elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. İncelemeler sonucunda, ana ürün CH₄ olarak belirlenmiştir. CH₄ için en yüksek faradaik verim -2.0 V'ta (SCE) %19,5 olarak belirlenmiştir [51].

Zhipeng Chen ve ark., vakumlu buharlaştırma depolama yöntemi ile Cu plakalar üzerinde Cd ayrıştırarak Cu/Cd elektrotlar hazırlamış ve bu elektrotlar üzerinde CO₂ indirgenme reaksiyonunu incelemiştir. 0,5 M KHCO₃ elektrolit içerisinde -1,8 V'ta (Ag/AgCl) yapılan elektrolizler sonucunda, 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 300 nm Cd film kalınlığında en yüksek faradaik verim (%76,2) elde edilmiştir [52].

V.S.K. Yadav ve ark., solar elektrodepolama yöntemi ile ince çubuk, dikdörtgen sac ve dendrit yapıda Sn katalizörler sentezlemiştir. Sentezlenen bu katalizörler grafit yüzeyine ayrıştırılarak (grafit/Sn) elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotlar üzerinde CO₂ elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelemiştir. İncelemeler sonucunda, ince çubuk yapıda olan Sn katalizörünün grafit elektrotun (grafit/Sn) en iyi aktivite gösterdiği belirlenmiş ve 1mg/cm² Sn yüklemesiyle elde edilen elektrot üzerinde 1.6 V'ta (Ag/AgCl) formik asit için en yüksek faradaik verim % 94,5 elde edilmiştir [53].

üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Tablo 2.13'de verilmiştir.

Tablo 2.13. 0.5 M NaHCO₃ içerisinde farklı elektrotlarda üzerinde CO₂ indirgenmesi sonucu elde edilen faradaik verimler[57].

| Süre (s) | Elektrot | CH ₃ OH Faradaik verim (%) |
|----------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 2 | RuO _x | 30.5 |
| 2 | RuO ₂ /TiO ₂ NPs | 40.2 |
| 2 | RuO ₂ /TiO ₂ NTs | 60.5 |

Sonuçlara göre, metanol oluşumu için en yüksek faradaik verim RuO₂/TiO₂ NTs elektrot üzerinde %60.5 olarak elde edilmiştir. RuO₂/TiO₂ NTs elektrotun veriminin RuO₂/TiO₂ NPs elektrottan yüksek olmasının nedeni ise, RuO₂/TiO₂ NTs elektrotun aktif yüzey alanının RuO₂/TiO₂ NPs elektrota göre daha fazla olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [57].

J.P. Popic ve ark., 0,5 M NaHCO₃ içerisinde Ru, RuO_x/Cu ve RuO_x/Cd elektrotları üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonun incelemişlerdir. Elektroliz işlemleri, -0,8 V'ta (SCE) 8 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Yapılan elektrolizler sonucunda ana ürün olarak metanol ve aseton elde edilmiş ve metanol için en yüksek faradaik verim RuO_x/Cu elektrot üzerinde %41 olarak belirlenmiştir [58].

2.5.3 Karbondioksitin Susuz Ortamda Elektrokimyasal İndirgenmesi

Susuz ortamda (metanol, asetonitril, propilen karbonat, dimetil sülfoksit vb.) karbondioksitin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuyla ilgili birçok çalışma mevcuttur. Çalışmaların susuz ortamda yapılmasının nedeni, CO₂'in susuz ortamdaki çözünürlüğünün sulu ortama göre yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Tablo 2.14). Diğer bir yandan, susuz ortamda meydana gelen ürünler ve reaksiyon mekanizması da farklı olmaktadır [59].

Tablo 2.14. CO₂ farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü[59].

| ÇÖZÜCÜ | 5°C | 15°C | 25°C | 35°C |
|--------------------|--------|--------|--------|-------|
| <i>Aseton</i> | 99.55 | 110.11 | 99.55 | - |
| <i>Etanol</i> | 58.81 | 72.00 | 58.81 | 38.46 |
| <i>Etil asetat</i> | 148.38 | 173.33 | 148.38 | 96.88 |
| Metanol | 42.70 | 67.19 | 42.70 | 46.48 |

Köleli ve ark, CO₂ indirgenme reaksiyonunu, metanol/LiClO₄ içerisinde Pt/PPy elektrot üzerinde gerçekleştirmiş ve basıncın indirgenme ürünleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. -0,4 V' ta (Ag/AgCl) yapılan elektrolizler sonucunda CO₂ elektrokimyasal indirgenmesi sonucu ürün olarak formaldehit, formik asit ve asetik asit belirlenmiştir. karbondioksit basıncının artmasıyla akım veriminin arttığı belirtilmiş ve ürün oluşumu için maksimum faradaik verim, 20 barda formaldehit için %1,9, formik asit için %40,5 ve asetik asit için ise %62,2 olarak elde edilmiştir. 20 barda zamana bağlı olarak değişen faradaik verimler Tablo 2.15'de verilmiştir. İncelemeler sonucunda, CO₂'in Pt/PPy elektrot üzerinde elektrokimyasal indirgenmesi için bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir [60].

Tablo 2.15. Metanol/LiClO₄ /H⁺ elektrolit ortamında Pt/PPy elektrot üzerinde CO₂ indirgenmesi sonucu elde edilen faradaik verimler için önerilen reaksiyon mekanizması.

P: 20 bar[60]

| t(h) | Q(C) | Faradaik Verim (%) | | | | | |
|------|-------|--------------------|---------|-------|------------------------|----------------------|---------|
| | | HCOOH | | HCHO | | CH ₃ COOH | |
| | | η (%) | n(mmol) | η (%) | n(mmol) | η (%) | n(mmol) |
| 1 | 43,6 | 40,6 | 0,092 | 1,9 | 2,1 x 10 ⁻³ | 62,2 | 0,1 |
| 2 | 75,1 | 39,2 | 0,153 | 1,6 | 3,0 x 10 ⁻³ | 56,9 | 0,2 |
| 3 | 98,9 | 39,7 | 0,203 | 1,4 | 3,5 x 10 ⁻³ | 54,2 | 0,3 |
| 4 | 122,8 | 34,2 | 0,218 | 1,2 | 3,9 x 10 ⁻³ | 50,5 | 0,3 |
| 5 | 142,3 | 33,8 | 0,249 | 1,1 | 4,0 x 10 ⁻³ | 45,9 | 0,3 |

M. Muruganathan ve ark., metanol/LiClO₄ ortamında Cu tel üzerinde CO₂ elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelemiştir. Ana ürün olarak metan, CO, etilen ve formik asit elde edilmiştir. Farklı potansiyellerde elde edilen sonuçlar aşağıdaki Tablo 2.16'da verilmiştir [61].

Tablo 2.16. Düşük sıcaklık (243 K) ve basınçta (4 atm) metanol/LiClO₄ ortamında Cu elektrot üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesi[61].

| Potansiyel (V vs Ag. QRE) | Faradaik verim (%) | | | | | | |
|------------------------------|--------------------|-------------------------------|------|---------------------|----------------|----------------------|--------|
| | CH ₄ | C ₂ H ₄ | CO | HCOOCH ₃ | H ₂ | CO ₂ ind. | toplam |
| -3.00 | 19.0 | 0.56 | 48.3 | 7.2 | 29.9 | 75.1 | 105.0 |
| -3.25 | 20.6 | 0.46 | 39.3 | 6.5 | 40.7 | 66.9 | 107.6 |
| -3.50 | 26.4 | 0.69 | 33.5 | 6.5 | 45.4 | 67.1 | 112.5 |
| -3.75 | 36.1 | 0.83 | 8.6 | 6.0 | 73.9 | 51.5 | 125.4 |
| -4.00 | 37.5 | 0.93 | 22.7 | 6.5 | 60.2 | 67.6 | 127.8 |

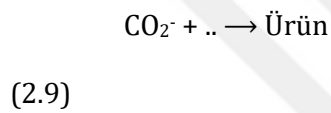
Köleli ve ark, yüksek basınç altında metanol+LiClO₄ içerisinde Pt/PAni elektrot üzerinde CO₂ elektrokimyasal indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir. CO₂ elektrokimyasal indirgenmesi sonucu ana ürün olarak formaldehit, formik asit ve asetik asit belirlenmiştir. -0,4 V'ta (SCE) sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizler sonucunda ürün oluşumu için maksimum faradaik verim, formaldehit için %26,5, formik asit için %13,1 ve asetik asit için ise %57 olarak elde edilmiştir [10].

Ricardo Schrebler ve ark, polipirol modifiyeli renyum (PPyRe) ve bakır-renyum (PPyRe-Cu) elektrotlar üzerine Au partikülleri ayırtırmış ve metanol/LiClO₄ ortamında bu elektrotlar üzerinde (Au/PPyRe, Au/PPyRe-Cu) CO₂ elektrokimyasal indirgenmesini gerçekleştirmişlerdir. 35 saatlik elektrolizler sonucunda CO₂'in indirgenmesi sonucu ana ürün olarak CO, CH₄, H₂ belirlenmiştir. Farklı elektrotlar üzerinde -1.10 V ve -1.35 V'ta (SCE) gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan ürünler ve faradaik verimleri Tablo 2.17 'de gösterilmiştir [62].

Tablo 2.17. Farklı elektrotlar üzerinde -1.10 V ve -1.35 V' ta (SCE) gerçekleştirilen elektroliz sonucu oluşan ürünler ve faradaik verimleri[62].

| ELEKTROT | Faradaik verim (%) | | | |
|-----------|--------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| | CO (-1.10 V) | CH ₄ (-1.10 V) | CO(-1.35 V) | CH ₄ (-1.35 V) |
| Cu | 15 | 20 | 8 | 24 |
| Cu-Re | 54 | 19 | 51 | 26 |
| Re | 65 | 2 | 57 | 10 |
| PPy/Re | 65 | 28 | 59 | 34 |
| PPY/Re-Cu | 48 | 26 | 43 | 31 |

Betzhy Cardenas ve ark., metanol/su içerisinde platin elektrot üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelemiştir. Üçgen düzen yapısındaki Pt (111) elektrotun yüzey alanının Pt (100) elektrota göre daha fazla aktif yüzeye sahip olduğunu ve basamaklı yüzeylerin kullanımının (Pt(111)), reaksiyon hızına az da olsa etkide bulunduğunu belirtmiştir. Reaksiyon mekanizmasının nasıl yürüdüğünü anlamak için ise tafel eğrilerinden yararlanılmıştır. Tafel eğrileri sonuçları, düşük aşırı gerilimlerde ilk elektron transferinin gerçekleştiğini, yüksek aşırı gerilimlerde reaksiyonun kimyasal olarak devam ettiğini göstermiştir. İlk elektron transferi basamağının ise reaksiyonun hızını belirlediği belirtilmiştir. Bu sonuçlar bağlamında, CO₂'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna mekanizma önerilmiştir [63].



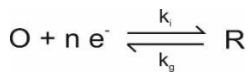
Shinya Ohya ve ark., Zn partikülleri ile CuO ve Cu₂O tozlarını karıştırıp presleyerek elektrot haline getirmiş ve KOH/metanol çözelti içerisinde hazırlanan bu elektrotlar (Zn/CuO ve Zn/Cu₂O) üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunu incelemiştir. İncelemeler sonucunda, Zn elektrotta formik asit ve CO gibi ürünler oluşurken hidrokarbon ürünleri (metan, etilen) gözlemlenmemiştir. Ancak, bakır oksitler ile preslenmiş Zn elektrotta hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir. Elde edilen metan ve etilen için maksimum faradaik verim -3.0 V' TA (Ag. QRE) %7.5 ve % 6.8 olarak belirlenmiştir [64].

Satoshi Kaneco ve ark., Cu elektrot üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna metanol ortamında farklı potasyum tuzları (CH₃COOK, KBr, KI and KSCN) içeren elektrolitin etkisini incelemiştir. Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu metan, etilen, etan, karbonmonoksit ve formik asit ürünleri elde edilmiştir. -3,0 V'ta yapılan elektrolizler sonucunda etilen için maksimum faradaik verim KI/metanol ortamında %19,9, metan için ise CH₃COOK/metanol ortamında %27 olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler sonucunda Cu elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyon için önerilen mekanizma Şekil 2.7'de belirtilmiştir [65].

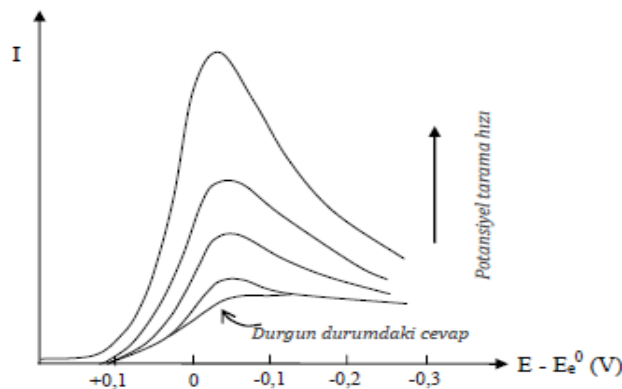
Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı önemli parametrelerden biridir ve tarama hızı-pik akımı değişiminden faydalanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elektrot reaksiyonunu takip eden kimyasal reaksiyonların özellikleri incelenebilir. Ayrıca bu teknikte, tarama yönünün değiştirilmesi ile reaksiyon mekanizması ve kinetik veriler hakkında bilgi edinilebilir.

2.6.1.1 Tersinir Reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesinin bulunduğu kabul edilsin. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise I-E grafiği kararlı haldeki gibidir. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Potansiyel tarama hızı artırılınca I-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve Şekil 2.9'dan görüleceği gibi tarama hızı arttıkça pik yüksekliği de artar. Bunun neden böyle olduğu, O maddesinin konsantrasyon-potansiyel eğrisinden anlaşılabilir.



Şekil 2.9. Doğrusal taramalı voltametri (LSV) ve dönüşümlü voltametri (CV)'de akımın potansiyel tarama hızı ile değişimi.

Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki reaktif konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nernst difüzyon tabakası adı verilen elektrot yüzeyine çok yakın bir tabakada konsantrasyon değişim hızı doğrusaldır. Bu tabakada tersinir bir reaksiyon için $C_{O^{\sigma}} / C_{R^{\sigma}}$ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu ($C_{O^{\sigma}}$) azalır, yani konsantrasyon değişim hızı artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten 2.10'dan kolayca görülebilir.

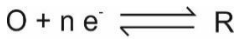
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln C_{O^{\sigma}} / C_{R^{\sigma}} \quad (2.10)$$

Son durumda reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olur. Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon eğimi değişmez ve buna bağlı olarak akım sabitlenir.

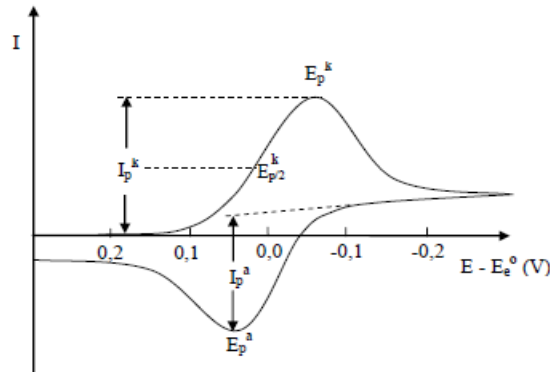
Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Hızlı taramada herhangi bir potansiyeldeki yüzey konsantrasyon değişim hızı kararlı hal değişim hızından daha büyüktür ve bu nedenle akım daha fazladır. Elektrot yüzeyindeki O konsantrasyonu sıfır olunca, konsantrasyon eğimi azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bu etkilerin sonucunda I-E grafiği pik şeklinde olacaktır. Pik yüksekliği de tarama hızındaki artış ile artacaktır.

Potansiyel taraması geriye doğru yapıldığı zaman tarama hızlı ise elektrot yüzeyinde yeteri kadar R bulunacağından E° değerinden itibaren daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu nedenle ters taramada da akım oluşacaktır. Ters tarama sırasında E° değerine kadar O indirgenmeye yani R oluşmaya devam edecektir. Ters taramada potansiyel pozitifleştikçe Nernst eşitliğine göre R yüzey konsantrasyonu azalacak ve yeteri kadar pozitif değerlerde sıfıra gidecektir. İleri taramadaki düşünce şekli ile geri taramada da bir pik elde edileceği kolayca anlaşılabilir. Ancak deney esnasında yüzeyde oluşan R, çözeltiliye doğru difüzleneceğinden ters pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır [68].

Tersinir bir ;



reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı Şekil 2.10 'daki gibidir.



Şekil 2.10 Dönüşümlü voltametri akım potansiyel eğrisi.

Tersinir bir elektrot reaksiyonunun pik akımı 25°C sıcaklıkta aşağıdaki eşitlikle gösterilir. Bu eşitliğe Randles – Sevcik eşitliği adı verilir (Eşitlik 11).

$$(\dot{I}_p)_{\text{ter}} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikteki terimlerin anlamları aşağıdaki gibidir;

\dot{I}_p : Pik akımı, Amper

D_0 : O türünün difüzyon katsayısı, cm^2/s

V : Tarama hızı, V / s

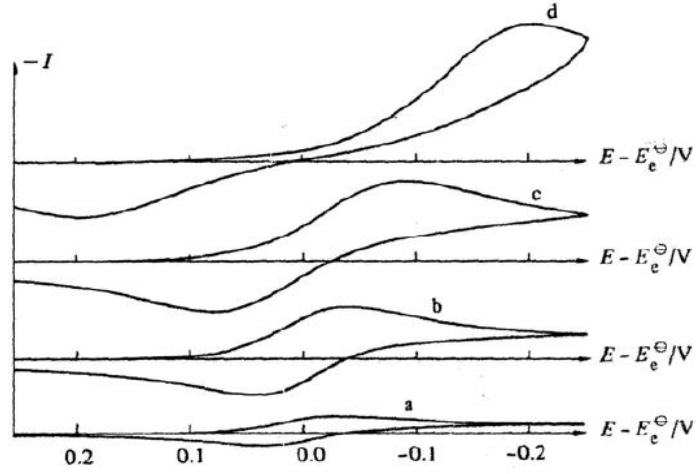
C_0 : O türünün ana çözelti konsantrasyonu, mol / cm^3

Bir sistemin tersinir olması için aşağıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir.

1. $\dot{I}_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.
2. $E_{p^k} - E_{p^a} = 59/n \text{ mV}$ veya $E_p - E_{p/2} = 59/n \text{ mV}$ olmalıdır.
3. E_p , tarama hızı ile değişmemelidir.
4. $\dot{I}_{p^a} / \dot{I}_{p^k} = 1$ olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.
5. E_p 'ten daha negatif potansiyelerde akım, $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

2.6.1.2 Tersinmez Reaksiyonlar

Tersinir sistemlerde bütün potansiyelerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve Nernst eşitliği elektrot yüzeyinde geçerlidir. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda CV voltamogramının şekli tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda potansiyel tarama hızı çok düşük ise elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı artar ve elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile kendini belli eder (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda CV ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v ; a) 0,13 V/s, b) 1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s.

Tersinmez sistemler için 25 °C deki pik akım yoğunluğu Eşitlik 13' de verilmiştir [69].

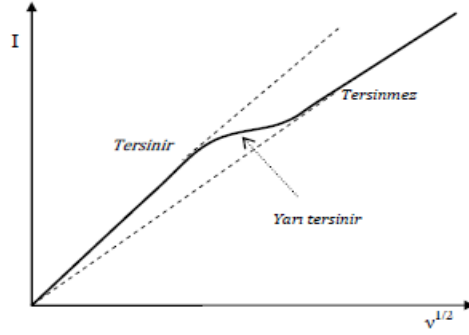
$$I_p = -(2,99 \times 10^5) \cdot n \cdot (\alpha_k n_\alpha)^{1/2} \cdot C_0 \cdot D_0^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (2.12)$$

Dönüşümlü voltametri ile tersinmez bir reaksiyonun tanınma kriterleri;

1. Anodik pik (ters tarama piki) gözlenmez.
2. I_p^k , tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değişir.
3. E_p^k kayması tarama hızındaki 10 birimlik artışta $30/\alpha_c n_\alpha$ kadardır.
4. $|E_p - E_{p/2}| = 48/(\alpha_k n_\alpha)$ mV'dur.

2.6.1.3 Yarı Tersinir Reaksiyonlar

Yarı tersinir reaksiyonlarda akım difüzyon hızı ve elektron aktarım hızı ile birlikte kontrol edilir. Tersinir, yarı tersinir ve tersinmez durumlar için akım, tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilirse Şekil 2.12'deki gibi bir grafik elde edilir [68].



Şekil 2.12. Yarı tersinir bir elektrot reaksiyonunda pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi.

Dönüşümlü voltametri bir reaksiyonun yarı tersinirlik kriterleri;

1. \dot{I}_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
2. E_p^k , tarama hızı ile değişir bu değişim genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma eğilimindedir.
3. $\dot{I}_p^a / \dot{I}_p^k = 1$ olmalıdır. ($\alpha = 0,5$ ise)
4. $E_p^k - E_p^a$ farkı düşük tarama hızlarında $59/n'$ e yaklaşmalıdır.

2.6.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

İmpedans spektroskopisi (IS), malzemelerin elektriksel özelliklerinin ve elektronik olarak iletken elektrotların arayüzlerini karakterize eden güçlü bir yöntemdir. Her türlü katı veya sıvı malzemenin (iyonik, yarı iletken, karışık elektronik-iyonik ve hatta yalıtkan) kütle veya arayüzey bölgelerindeki hareketli yük dinamiklerini araştırmak için kullanılabilir.

İmpedans temelde yüksek frekanslar uygulandığında kapasitans ve indüktif değişikliklerden etkilenen direncin ölçümüne dayanmaktadır. Elektriksel direnç, bir devre elemanının elektriksel akıma karşı gösterdiği dirençtir. İmpedans ile direnç arasındaki benzerlik; impedans da direnç gibi elektriksel akıma karşı bir devrenin direnç göstermesi ile ölçülen bir

değerdir. Dirençten farkı ise; ideal direncin sahip olduğu basit özellikler ile sınırlandırılmamasıdır [70].

İmpedans ölçümleri sonucu elde edilen veriler ışığında, elektrokimyasal sistem için bir eşdeğer elektronik devre modeli uyarlanmaktadır. Eşdeğer devre elemanına bağlı olarak önerilen devrede, en az üç tane değere ihtiyaç vardır. Bunlar;

- Referans elektrot ile çalışma elektrodu arasında kalan elektrolit çözeltinin direnci (R_e),
- Çift tabaka kapasitansı (C_{dl})
- Faradaik impedans olarak adlandırılan yük transfer impedansı (Z_f) olarak sıralanabilir.

Ohm yasası (Eşitlik 2.13), gerilim (E) ve akım (I) arasındaki oran açısından direnci tanımlar.

$$E = I.R \quad (2.13)$$

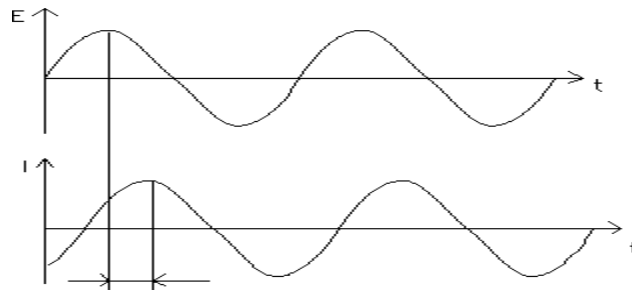
Bu iyi bilinen bir ilişki olsa da, kullanımı sadece bir devre elemanı ile sınırlıdır. İdeal bir direnç birkaç basitleştirilmiş özelliğine sahiptir:

- Tüm akım ve voltaj seviyeleri Ohm Yasasını izler.
- Direnç değeri frekanstan bağımsızdır.
- Bir dirençle birlikte AC akım ve voltaj sinyalleri birbiriyle faz halindedir.

Alternatif akım devrelerinde frekans 0'dan farklı olduğunda eşitlik 2.14 ile ifade edilir.

$$E = I.Z \quad (2.14)$$

Elektrokimyasal impedans normalde küçük bir uyarma sinyali kullanılarak ölçülür. Bu, hücrenin cevabının yalancı doğrusal olması için yapılır. Doğrusal (veya yalancı doğrusal) bir sistemde, sinüzoidal potansiyele karşı mevcut cevap aynı frekansta bir sinüzoid olacaktır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Sisteme gönderilen dalga şeklindeki akım ve potansiyel.

Uyarı sinyali zamanın bir fonksiyonu olarak ifade edilir (Eşitlik 2.15).

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.15)$$

Eşitlikte E t zamanındaki potansiyeli, E₀ sinyalin genliğini ve ω radyal frekansı ifade eder. Radyal frekans ve frekans arasındaki ilişki ise Eşitlik 2.16'da gösterilmektedir.

$$\omega = 2\pi f \quad (2.16)$$

Doğrusal bir sistemde yanıt sinyali faz kaymasıdır(φ) ve I₀ dan farklı genliğe sahiptir. (Eşitlik 2.17)

$$I_t = I_0 \sin(\omega t - \phi) \quad (2.17)$$

Ohm Yasasına benzer bir ifade ile sistemin impedansını Eşitlik 2.18'deki gibi hesaplanabilir.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2.18)$$

Bu nedenle, impedans Z₀ ve bir faz kayması, φ cinsinden ifade edilen bir büyüklüktür [71].

2.6.2.1 Eşdeğer Devre Elemanları

İmpedans verileri genellikle eşdeğer bir elektrik devresi modeline uyularak analiz edilir. Modeldeki devre elemanlarının çoğu dirençler, kapasitörler ve indüktörler gibi ortak elektrik elemanlarıdır. Ortak devre elemanları, akım ve voltaj ilişkisinin denklemi ve impedanslarını tablo 2.18' de listelenmiştir.

Tablo 2.18. Eşdeğer devre elemanları için impedans eşitlikleri.

| Genel Elektriksel Elemanlar | | |
|-----------------------------|--------------------|-----------|
| Elemanlar | Voltaja Karşı Akım | İmpedans |
| <i>Direnç</i> | E=IR | Z=R |
| <i>İndüktör</i> | E= L di/dt | Z=jωL |
| <i>Kapasitör</i> | I= C dE/dt | Z= 1/jωLC |

Elektrokimyasal impedans verilerinin en yaygın değerlendirme yöntemi Nyquist ve Bode diyagramlardır. Bode diyagramı, frekansa bağlı olarak mutlak impedansın $|Z|$ ve faz kaymasının (ϕ) grafiğe geçirilmesi ile elde edilirken, Nyquist diyagramı her frekansta, reel impedans bileşimine karşı (Z'), hayali impedans bileşiminin (Z'') grafiğe geçirilmesi ile elde edilmektedir [72].

Tüken ve ark., nikel kaplı yumuşak çelik üzerine, indol monomeri içeren $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ ortamında elektrokimyasal olarak poliindol kaplamışlardır. Çalışmada nikel kaplı yumuşak çelik ve poliindol/nikel/yumuşak çelik elektrotların korozyon performansları %3,5 NaCl içeren sulu ortamda, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyelleri-zaman diagramları alınarak incelenmiştir. İncelemeler sonucunda, nikelin elektrot yüzeyinde bir bariyer görevi gördüğü ancak zamanla bu bariyerin yumuşak çeliğin korozyonuyla yeteri kadar koruyamadığı belirtilirken, poliindol kaplanmasıyla yumuşak çeliğin korozyondan çok daha iyi korunduğu gözlemlenmiştir [73].

Tüken ve ark., nikel kaplı yumuşak çelik üzerine oksalik asit ortamında polipirol kaplamışlardır. Nikel kaplı yumuşak çelik ve polipirol/nikel/yumuşak çelik elektrotların korozyon performansları %3,5 NaCl içeren sulu ortamda, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyelleri-zaman diagramları alınarak incelenmiştir. Polipirol/nikel/yumuşak çelik elektrot Ni/yumuşak elektrotla karşılaştırıldığında oksidatif türlerin aşındırıcı etkisinden ve korozyondan çok daha iyi korunduğu gözlemlenmiştir[74].

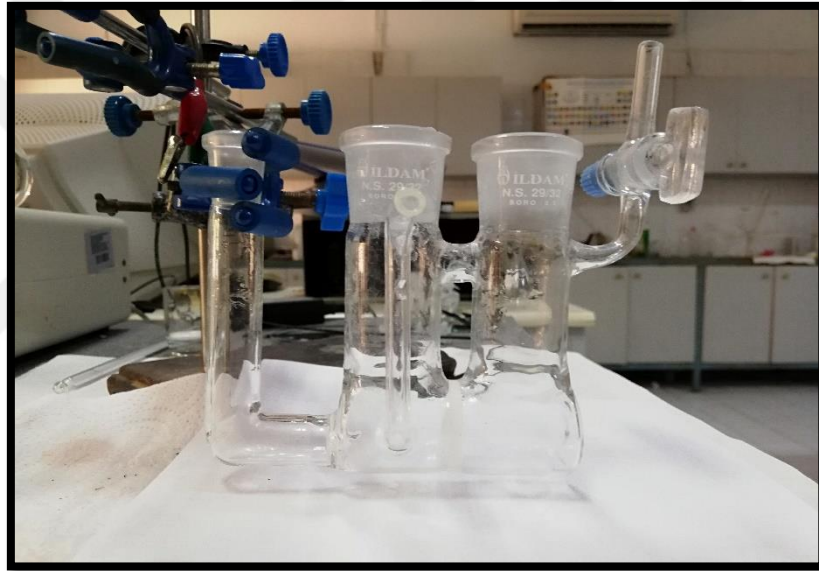
Tüken, bakır elektrot üzerine dönüşümlü voltametriyle polipirol ve polianilin kaplamıştır. Hazırlanan bu elektrotların yüzeyine çinko sülfat ortamında çinko partikülleri ayrıştırılmıştır. Çinko modifiyeli polimer elektrotların korozyon performansları %3,5 NaCl içeren sulu ortamda, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, anodik polarizasyon eğrileri incelenmiştir. Polimer gözenekleri içinde çinko korozyon ürünlerinin oluşumu sayesinde çinko atomlarının polimer filmin bariyer özelliklerini geliştirdiği görülmüştür. Ayrıca, çinko atomlarının substrata katodik koruma sağladığı ve bakır ve çinko arasındaki iletkenliğinde rol aldığı belirlenmiştir[75].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYALLER

3.1.1. Elektrokimyasal Hücreler

Deneysel aşamalarda üç bölmeli (H-tipi hücre) elektrokimyasal cam hücre kullanılmıştır (Şekil 3.1). Bu hücre, çalışma elektrotu, karşı ve referans elektrotları içermektedir. Elektrokimyasal ölçümler ve sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizler bu hücrede gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Üç bölmeli (H-tipi hücre) elektrokimyasal cam hücre.

3.1.2. Elektrotlar

3.1.2.1. Çalışma elektrotu

Deneysel aşamalarda sabit potansiyelde gerçekleştirilen elektrolizler ve elektrokimyasal ölçümler için kimyasal yöntemle hazırlanmış destek materyali içermeyen polipirol elektrotlar kullanılmıştır. Çalışma elektrotunun görünüşü Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Polipirol elektrot.

3.1.2.2. Karşı elektrot

Bütün deneysel çalışmalarda karşı elektrot olarak 7,50 cm² yüzey alanına sahip Pt-levha kullanılmıştır.

3.1.2.3. Referans elektrot

Deneysel çalışmalarda referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,5 M KCl) elektrotu kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

3.1.3.1. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Destek materyali içermeyen polipirol elektrotun elektrokimyasal aktivitesinin belirlenmesi, hidrojen çıkış reaksiyonunun kinetik incelemeleri, CO₂ moleküllerinin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonunun kinetik incelemeleri ve elektrolizler CHI 660B model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.3.2. Gaz Kromatografisi (GC)

CO₂ molekülünün elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşacak ürünlerin kalitatif ve kantitatif analizi için AGİLENT 19091N-133 marka GC cihazı kullanılmıştır.

3.1.3.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Kimyasal yöntemle sentezlenen ve elektrot haline getirilen polipirol elektrotun yüzey morfolojisini incelemek amacıyla Zeiss Supra 55 marka SEM cihazı kullanılmıştır.

3.1.3.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Polipirol elektrotun elektrokimyasal davranışlarını açıklayabilmek amacıyla CHI 660B model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılmıştır

3.1.4. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar Malzemeler

DeneySEL aşamalarda kullanılan LiClO₄ (Sigma-Aldrich, %98), H₂SO₄ (Merck, %98), Metanol (Merck, %99,9), Piriol (Merck, %97), FeCl₃ (Merck, %98), İyot (Merck, %99,8), Etanol (Merck, %99,9) NETKİM LAB.CİH.PAZ.SAN.VE TİC.LTD.ŞTİ. şirketinden satın alınmıştır.

Lityum perklorat [LiClO₄]: Hidrojen çıkış ve CO₂ indirgeme reaksiyonlarının incelenmesinde elektriksel iletkenliği sağlamak amacıyla destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Sülfürik asit [H₂SO₄]: Polipirolün elektrokimyasal aktivitesi, hidrojen çıkış ve CO₂ indirgeme reaksiyonlarının incelenmesinde proton kaynağı olarak kullanılmıştır.

Metanol (CH₃OH) : CO₂ indirgenme reaksiyonunda çözücü olarak kullanılmıştır.

Piriol (C₄H₅N) : Polipirol sentezinde monomer olarak kullanılmıştır.

Demir (III) klorür (FeCl₃) :Polipirol sentezinde yükseltgeyici reaktif olarak kullanılmıştır.

İyot (I₂) : Polipirolün kimyasal sentezinde iletkenliği artırmak için dopant olarak kullanılmıştır.

Etanol (C₂H₅OH) : İyot çözeltisi hazırlama işleminde çözücü olarak kullanılmıştır.

Karbondioksit (CO₂) : %99,99 saflıkta CO₂ gazı LİNDE GAZ şirketinden satın alınmıştır. CO₂ indirgeme reaksiyonlarında ve elektroliz işlemlerinde CO₂ kaynağı olarak kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. PPy Elektrotun Hazırlanması

Polipirol, elektrokimyasal ve kimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyonda (EP), polimerik film kütlesinin, kalınlığının, morfolojisinin ve özelliklerinin kontrol edilebilir olması avantaj sağlamaktadır. Bununla beraber, EP yönteminin bazı dezavantajları da mevcuttur. Birincisi, polimerizasyon sadece elektrotun yüzeyi üzerinde gerçekleştirildiği için çok miktarda polimer elde etmek zordur [76]. İkincisi ise, sentezlenen polipirol, elektrot üzerinde meydana geldiği için yüzeyden sıyırılması gerekmektedir. Çünkü, polipirol elektrot yüzeyine çok iyi yapışır ve ayrılması çok zordur. Ayrıca, elde edilen polipirol tozlarının preslenerek pellet haline getirilmesi gerekmektedir. Bu işlem oldukça zahmetlidir.

Yukarıda açıklanmış olan dezavantajlardan dolayı bu çalışmada kimyasal yöntem tercih edilmiştir. Kimyasal sentez yöntemiyle elde edilen polipirolün miktarı yüksek olmaktadır ve her sentezde elde edilen polipirolde 3.5 cm² yüzey alanına sahip 6 veya 7 adet elektrot hazırlanabilmektedir. Buna ek olarak, elektrot hazırlığında sıyırma ve presleme gibi işlemler gerekmemektedir.

Sentez işleminde iki çözelti sistemi hazırlanmaktadır:

Çözelti 1: 50 mL su içerisinde 4.055 g FeCl₃ çözüldü. Bu çözelti 10 dakika boyunca magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı.

Çözelti 2: 0,2 mmol I₂ 10 ml etanol içerisinde çözülerek üzerine 7mmol pirol monomeri eklendi.

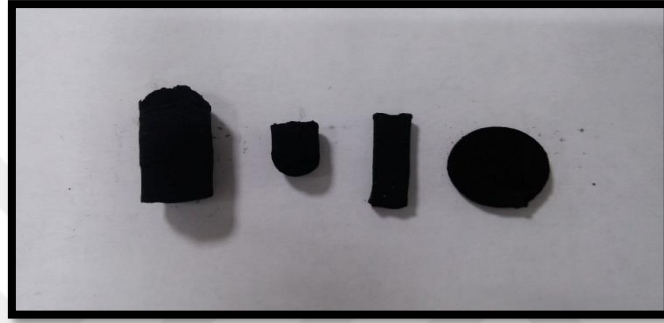
Çözeltileri hazırlama işleminden sonra, çözelti 2, çözelti 1 üzerine damla damla eklenerek 1 saat boyunca magnetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen polipirol partikülleri süzme (kaba süzgeç kağıdı, gözenek çapı: 20 mikron) ve yıkama (etanol ve su) işlemlerinden sonra kalıplar içerisine dökülerek 2 gece boyunca 30°C'da kurutuldu (Şekil 3.3).



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.3. Polipirol elektrotun hazırlığı sürecinde a) süzme, b) kalıplama, c) kurutma işlemlerinden sonra elde edilen polipirolün fotoğrafları.

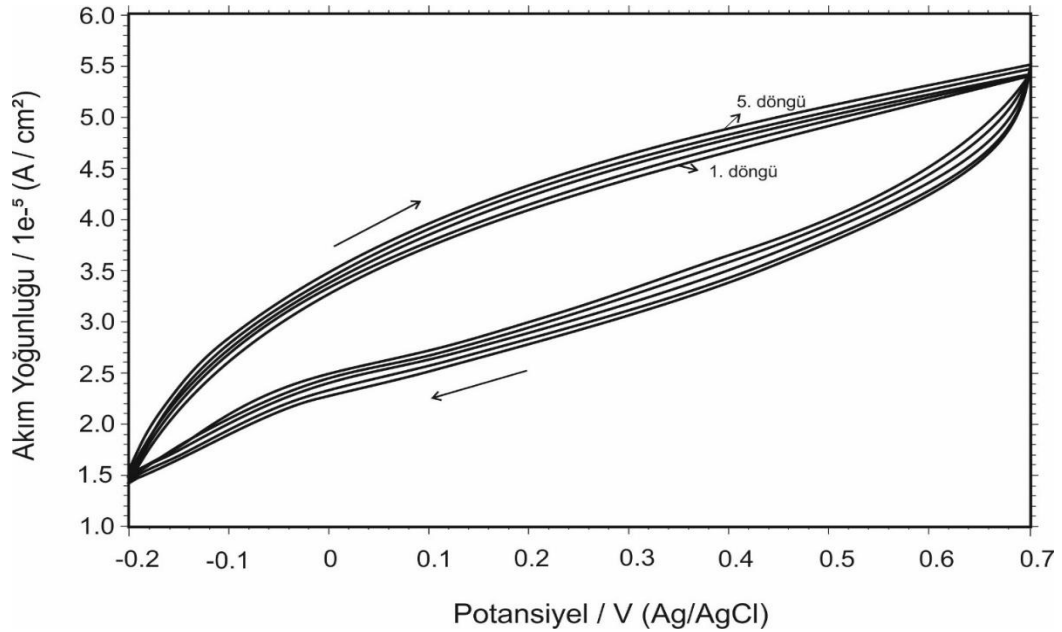
$\text{FeCl}_3/ \text{I}_2$ sistemi ile polipirol sentezi literatürde oldukça kullanılmaktadır [21,22,25]. Ancak, I_2 miktarı değiştirildiğinde polipirolün fiziksel özelliklerinin değiştiği gözlemlenmiştir (Tablo 3.1). Yapılan gözlemler sonucunda, elektrot hazırlığına en uygun sentez ortamı seçilmiştir.

Tablo 3.1. Farklı çözelti ortamında elde edilen polipirolle ilgili gözlemler ve sonuçlar.

| Ortam | Gözlem | Sonuç |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $FeCl_3/H_2O$ | Polipirol esnek bir yapıya sahiptir. Kurutma işleminden sonra tanecikler arası kümeleşme meydana gelmemiş ve polipirol toz halinde elde edilmiştir. | Sentezlenen polipirol elektrot halinde hazırlanamamaktadır. |
| $FeCl_3/H_2O + 0,2 \text{ mmol } I_2 + EtOH < 0,8 \text{ mmol}$ | Polipirol çamur görünümünde elde edilmiş ve tanecikleri arasında bir kümeleşme meydana gelmiştir. Kümeleşme sonucu elde edilen polipirol sert ve pürüzsüz bir yapıya sahiptir. | Sentezlenen polipirol elektrot olarak hazırlanabilmektedir. |
| $FeCl_3/H_2O + 0,2 \text{ mmol } I_2 + EtOH$ | Polipirol çamur görünümünde elde edilmiştir. Ancak, kurutma işleminden sonra yüzeyinde çatlaklar meydana gelmiştir. | Sentezlenen polipirol elektrot halinde hazırlanamamaktadır. |

3.2.2. Voltametrik Ölçümler

3.2.2.1. Destek Materyali İçermeyen Polipirol Elektrotun Elektroaktifliği



Şekil 3.4. Polipirol elektrotun 0,1 M H_2SO_4 içindeki temel diyagramı. $v : 10 \text{ mV s}^{-1}$

Kimyasal olarak hazırlanan polipirolün elektrokimyasal olarak aktif olup olmadığı 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içinde temel diyagramı alınarak kontrol edilmiştir (Şekil 3.4). -0,2 V ve 0,7 V potansiyel aralığında, 10 mV/s tarama hızı ile alınan dönüşümlü voltamogramda döngü sayısı arttıkça akımın arttığı görülmektedir.

Elektrokimyasal olarak elektroaktif olduğu belirlenen PPy elektrotlar, katodik bölgedeki (H₂ çıkış ve CO₂ indirgenmesi ve impedans ölçümleri) deneyler için kullanılmıştır.

3.2.2.2. Hidrojen Çıkış Reaksiyonu Deneyleri

Destek materyali içermeyen polipirol elektrotun hidrojen çıkış reaksiyonlarındaki elektrokatalitik aktivitesini incelemek için yapılan deneysel çalışmalarda üç bölmeli (H-tipi hücre) elektrokimyasal cam hücre kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde, çalışma elektrotu olarak yukarıda (Şekil 3.4) hazırlanan polipirol elektrot, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Polipirol elektrotun elektrokatalitik aktivitesi farklı asit derişimlerinde dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir.

3.2.2.3. CO₂ İndirgeme Reaksiyonu Deneyleri

Destek materyali içermeyen polipirol elektrotun CO₂ indirgenme reaksiyonu üzerindeki katalitik etkisi dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak incelenmiş indirgenme reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması için Tafel polirizasyon eğrilerinden yararlanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, çalışma elektrotu olarak destek materyali içermeyen polipirol elektrot, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag/AgCl ile hazırlanmıştır. Elektrolit olarak, içerisinde 1 saat süreyle CO₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO₄ / X mM H₂SO₄ (5mM, 15 mM, 30 mM, 45 mM) çözeltileri kullanılmıştır.

3.2.2.4. CO₂ Elektroliz Deneyleri

Elektroliz deneyleri CO₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO₄ / 15 mM H₂SO₄ içinde farklı potansiyel (-0,50 V, -0,55 V, -0,60 V, -0,65 V ve -0,70 V) ve sürelerde (30 dk, 45 dk, 60 dk, 90dk, 120 dk) yapılmıştır. Elektroliz sonucu oluşan ürünlerin kalitatif ve kantitatif analizleri Gaz Kromatografisi (GC) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

GC analizlerinde, Agilent marka, HP-İNOWAX kolonlu (30m x 250µm x 0,25µm) ve FID dedektörlü cihaz kullanılmıştır. Analizlerde taşıyıcı gaz olarak 25mL/dakika akış hızındaki helyum kullanıldı. Kolon sıcaklığı 5 dakika 80°C bekledikten sonra tekrar 20°C/dakika artarak 120°C'ye, ardından 20°C/dakika artarak 220°C çıkacak şekilde programlanarak gerçekleştirildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Elektroliz ile hidrojen üretiminde düşük verim eldesi ve yüksek aşırı gerilim oluşumu bazı sınırlamalara neden olmaktadır. Bu sınırlamaları ortadan kaldırmak için, soy metallerin çoğu (Pt, Pd, Au vb.) ve farklı alaşımlar katalizör olarak denenmiştir [7]. Bu katalizörlerin hidrojen çıkış reaksiyonlarında kullanılmasındaki hedef; endüstriyel boyutta enerji üretmek olduğundan çalışmalar hızlı hidrojen çıkışı üzerine yoğunlaşmaktadır. Ancak, bizim bu çalışmada ki amacımız, hızlı hidrojen çıkışı değil düşük potansiyellerde kontrollü hidrojen çıkışı sağlamaktır. Elektrot yüzeyinde kontrollü hidrojen çıkışı sağlamak, CO₂, N₂ gibi moleküllerin elektrokimyasal olarak indirgenmesi için büyük avantaj sağlamaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar iletken polimerlerin, kontrollü hidrojen çıkışı reaksiyonlarında iyi aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir [10, 29, 34]. Ancak, bu çalışmalarda kullanılan iletken polimerler genellikle bir destek metali üzerine sentezlenerek hazırlanmasından dolayı elektrokimyasal reaksiyonlardaki katalitik aktivitesi tam olarak anlaşılabilir değildir.

Bu çalışmada, destek materyali içermeyen polipirol elektrotların hidrojen çıkış reaksiyonu ve CO₂ indirgenmesindeki elektrokatalitik aktivitesi dönüşümlü voltametri, potansiyodinamik polarizasyon eğrileri ve impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak incelenecektir.

4.1. Destek Materyalsiz Polipirol Elektrotun Karakterizasyonu

4.1.1. İletkenlik Ölçümleri

Polipirolün kimyasal sentezi sonucunda elektrot hazırlığı için en uygun sentez ortamının FeCl₃/H₂O + 0,2mmol < I₂ + EtOH < 0,8 mmol olduğu belirlenmiş (Tablo 3.1) ve eşit miktarda (7mmol) pirol içeren ortama 0,2 mmol , 0,4 mmol, 0,8 mmol I₂ eklenerek hazırlanmış olan polipirol elektrotların iletkenlik değerleri four probe tekniğiyle belirlenerek karşılaştırılmıştır.

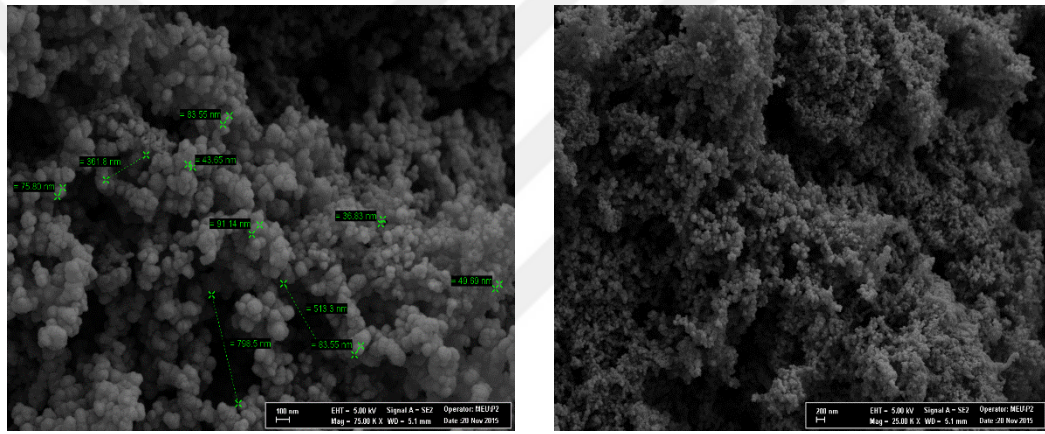
Tablo 4.1. Eşit miktarda pirol ve farklı I₂ miktarı kullanılarak hazırlanmış polipirol elektrotların iletkenlikleri.

| <i>Pirol/I₂ miktarları</i> <i>(mmol)</i> | <i>İletkenlik</i> <i>(S/cm)</i> |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 7mmol pirol + 0,2 mmol I₂ | 6,2 x 10 ⁻² ± 0,004 |
| 7mmol pirol + 0,4 mmol I₂ | 5,1 x 10 ⁻² ± 0,001 |
| 7mmol pirol + 0,8 mmol I₂ | 4,3 x 10 ⁻² ± 0,002 |

0,2 mmol , 0,4 mmol, 0,8 mmol I₂ kullanılarak hazırlanmış olan polipirol elektrotların iletkenlik değerleri Tablo 4.1'de görülmektedir. Bu değerler birbirine çok yakın olmalarına rağmen, 0,2 mmol I₂ kullanıldığında en yüksek iletkenlik değerine sahip polipirol elektrotlar hazırlanmaktadır.

4.1.2. SEM ve FTIR Analizi

FeCl₃/0,2 mmol I₂ kullanılarak sentezlenmiş olan polipirolün yüzey morfolojisini incelemek için 75.00 KX büyütme (a) ve 25.00 KX (b) büyütme sonucu SEM görüntüleri alınmıştır [Şekil 4.1]. Polipirol elektrotun SEM görüntüleri incelendiğinde, süngerimsi [25] ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu, tanecik boyutun 35 - 90 nm aralığında değiştiği gözlemlenmiştir.



(a)

(b)

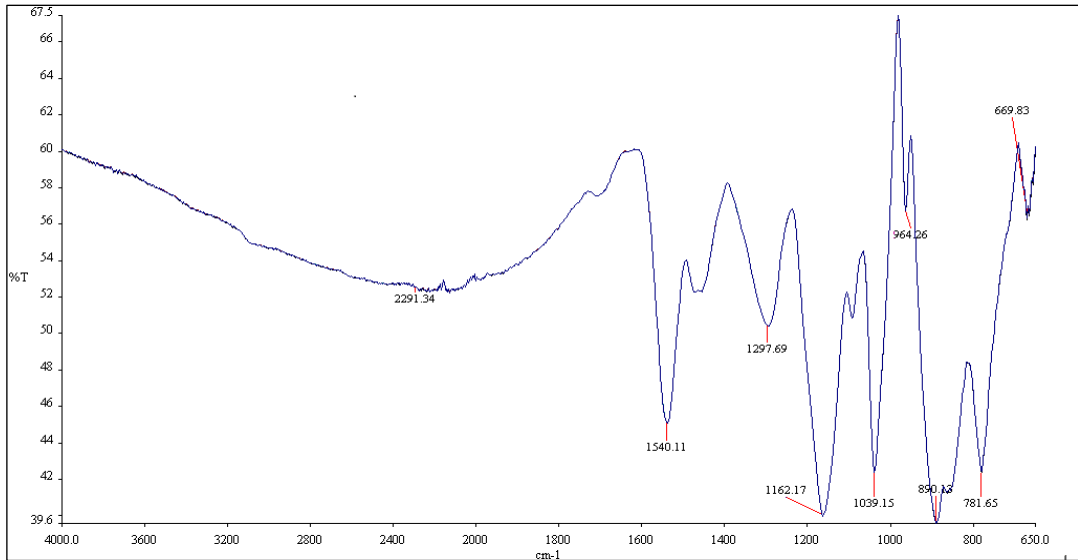
Şekil 4.1 Polipirol elektrotun SEM görüntüleri. (a) 75.00 KX (b) 25.00 KX

Polipirol sentez koşulları elde edilen polipirolün yüzey morfolojisini etkilemektedir. Sentez işleminde kullanılan yükseltgen reaktif ve katkılama miktarının farklı olmasına bağlı olarak sentezlenen polipirol fiber, mercan ve sünger görünümlü yapılara sahip olabilmektedir (Tablo 4.2).

Tablo 4.2. Farklı sentez koşullarında hazırlanmış olan polipirol yapıları.

| <i>Sentez ortamı</i> | <i>Yapısı</i> |
|----------------------------------------------|--------------------------------|
| <i>FeCl₃/H₂O</i> | Sünger [mevcut çalışma] |
| <i>FeCl₃/H₂O</i> | Fiber [21] |
| <i>FeCl₃/H₂O</i> | Sünger [25] |
| <i>Amonyumpersülfat (APS)/H₂O</i> | Fibril [22] |
| <i>Amonyumpersülfat (APS)/H₂O</i> | Mercan [28] |

Polipirolün yapısında bulunan foksiyonel grupları belirlemek amacı ile FTIR spektrumu incelenmiştir (Şekil 4.2). PPy'nin FTIR spektrumunda, 1540 cm⁻¹'de pirol halkasının C = C gerilmesi, 1162 cm⁻¹'de C-H düzlem içi eğilmesi, 1039 cm⁻¹ N-H düzlem içi eğilmesi, 890 ve 781 cm⁻¹'de C-H düzlem dışı eğilmesi ait karakteristik absorpsiyon bantları görülmektedir. FTIR spektroskopisi sonucu gözlemlenen bantlar PPy için karakteristiktir [26].



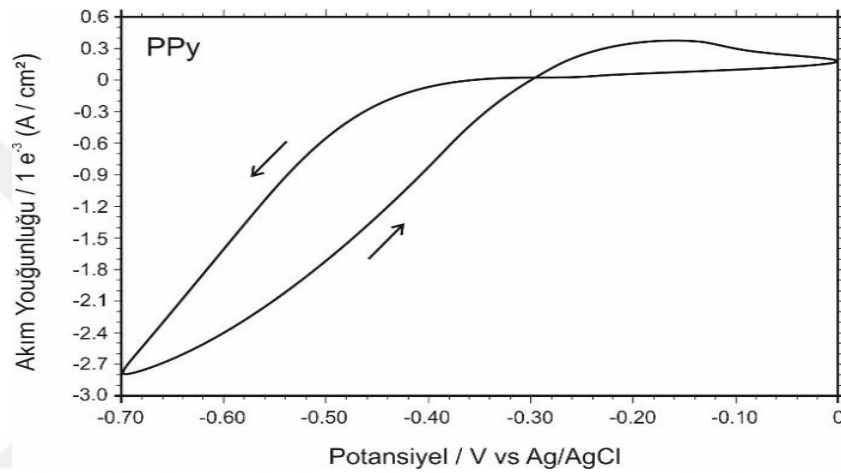
Şekil 4.2. Polipirol elektrotun FTIR Spektrumu.

Hazırlanan PPy elektrotun spektroskopik (Şekil 4.2), mikroskopik (Şekil 4.1) ve iletkenlik verileri (Tablo 4.2) ile elektrokimyasal değerlendirmesi (Şekil 3.4) sonucu uygun bir materyal olduğu ve çeşitli reaksiyonlarda kullanılabileceği düşünülmüştür.

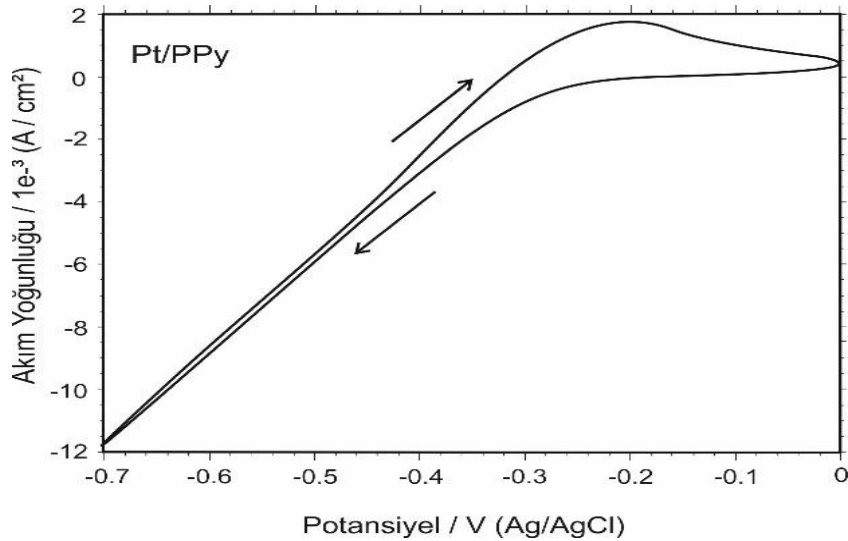
4.2. Destek Materyalsiz Polipirol Elektrot Yüzeyinde Hidrojen Çıkışının İncelenmesi

4.2.1 Dönüşümlü Voltamogramlar

Destek materyali içermeyen PPy ve destek materyali olarak Pt kullanılarak hazırlanan Pt/PPy elektrotların elektrokimyasal aktiviteleri 0,1 M H₂SO₄ içerisinde 0 ile -0,7 V aralığında incelenmiştir (Şekil 4.3).



(a)



(b)

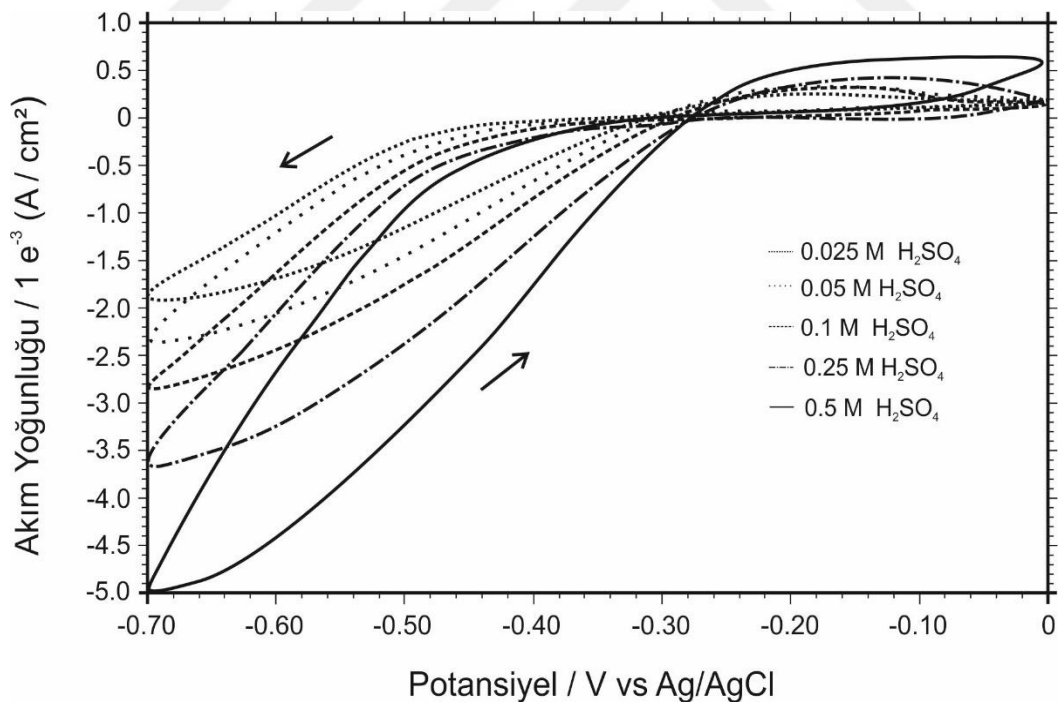
Şekil 4.3. PPy ve Pt/PPy elektrotun 0,1 M H₂SO₄ içerisindeki dönüşümlü voltamogramı.

$v : 10 \text{ mV s}^{-1}$

PPy elektrotun voltamogramında, katodik yönde -0,4 V 'ta yavaş başlayan ve sonra hızlı bir şekilde negatif potansiyellere doğru devam eden bir akım artışı gözlenmektedir (Şekil 4.3.a). Bu akım artışının, yavaş olduğu potansiyel bölgesinde (0,0 ; -0,4 V) hidrojen adsorpsiyonundan, hızlı olduğu bölgede (-0,4; -0,7 V) ise H₂ çıkışından kaynaklanmaktadır ve geri yönde -0,3 V'tan sonra meydana gelen anodik akımın polipirolün yükseltgenmesine ait olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.3'te daha önce laboratuvarımızda çalışılmış olan şartlarda yani Pt üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenen polipirol (Pt/PPy) ile PPy elektrot karşılaştırılmıştır. Pt/PPy elektrot üzerinde H_{ad} oluşumu 0,0; -0,2 V aralığında gerçekleşmiş ve katodik yönde meydana gelen akım PPy elektrotta göre daha hızlı bir şekilde artarak yaklaşık olarak 4 katına çıkmıştır (Şekil 4.3.b). Bu durum, Pt/PPy yüzeyinde meydana gelen hidrojen atomlarının hızlı bir şekilde bir araya gelerek H₂ oluşumuna gitmesi şeklinde yorumlanmıştır. Bu bağlamda, PPy elektrot üzerinde meydana gelen hidrojen oluşumunun Pt/PPy elektrotta göre daha kontrollü olduğunu söyleyebiliriz.

PPy elektrot üzerinde -0,4 V'tan sonra meydana gelen akım artışının H_{ad} oluşumuna ait olduğu düşüncesini desteklemek için farklı proton miktarı içeren çözelti ortamında dönüşümlü voltamogramlar incelenmiştir.



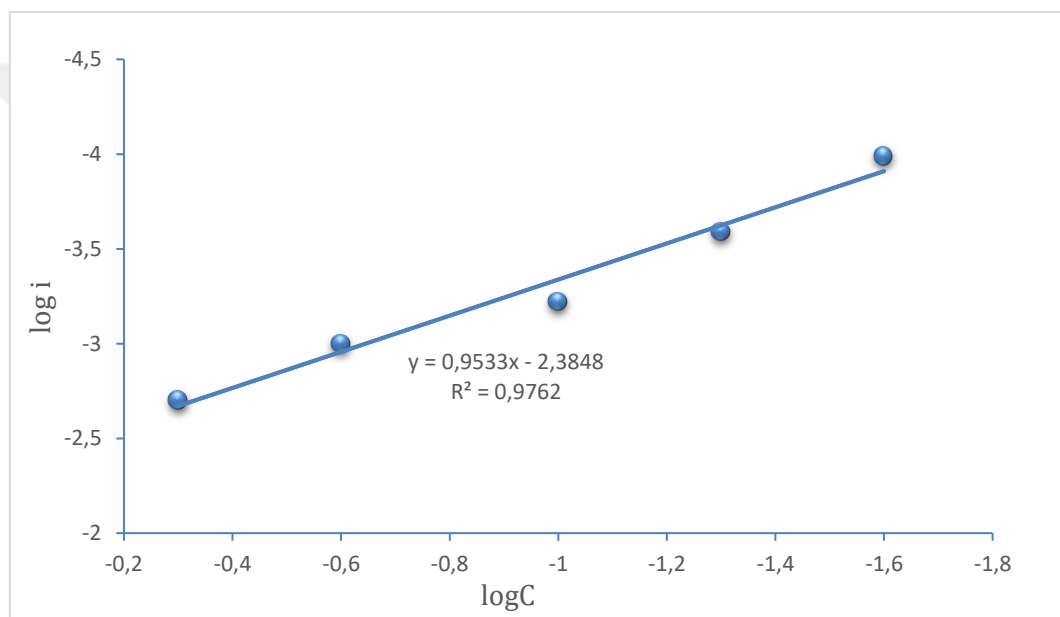
Şekil 4.4. Polipirol elektrotun X M H₂SO₄ (X: 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 M) içerisindeki dönüşümlü voltamogramları. v : 10 mV s⁻¹

Şekil 4.4 incelendiğinde, H_{ad} oluşumundan kaynakladığı düşünülen -0,4 V' tan daha negatif potansiyellerdeki katodik akımın, ortamdaki proton artışına bağlı olarak arttığı

gözlemlenmiştir. Elektrot yüzeyinde oluşan H_{ad} miktarının artmasıyla meydana gelen bu değişim, -0,4 V'tan sonra meydana gelen katodik akımın $H_{(ad)}$ oluşumundan kaynakladığını desteklemektedir.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda, reaksiyon derecelerinin belirlenmesi kinetik çalışmalar açısından önem taşımaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonların hızı, akım yoğunluğu ile ifade edilmektedir ve elektrokimyasal reaksiyonların derecesi (α); akım yoğunluğunun (i) konsantrasyona (C) bağlı değişiminden hesaplanmaktadır [77].

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C}\right)_{T,Ep} = \alpha \quad (4.1)$$



Şekil 4.5. Polipirol elektrotun farklı H_2SO_4 derişimlerinde elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin H^+ derişimiyle logaritmik değişimi.

Şekil 4.5'te elde edilen maksimum katodik akım değerlerinin (-0,7 V'ta) logaritması H^+ iyonu derişimin logaritmasına karşı grafiğe geçirilmiş ve grafiğin eğimi $0,95 \approx 1$ olarak belirlenmiştir. Reaksiyon derecesinin 1 olması, sabit elektrot potansiyelinde gerçekleşen indirgenme reaksiyonuna sadece, H^+ iyonu derişimin etkisi olduğunu göstermektedir [71]. Bu veriler, dönüşümlü voltamogramlardan (Şekil 4.3, Şekil 4.4) elde edilen sonuçlarla birleştirildiğinde, elektrot yüzeyinde katodik bölgede gerçekleşen reaksiyonun H_{ad} oluşumuna ait olduğu düşüncesine ulaşılmaktadır.

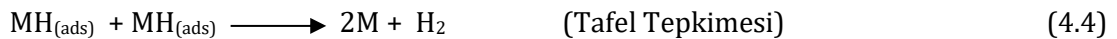
4.2.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, elektrokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntemler arasındadır. Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri içerisinde yer alan Tafel Polarizasyon eğrileriyle değişim akım yoğunluğu, Tafel eğimi ve yük transfer katsayısı gibi kinetik veriler hesaplanabilmektedir.

Tafel polarizasyon eğrileri, özellikle hidrojenasyon mekanizmaları hakkında bize bilgi vermektedir. Sulu asidik ortamda hidrojen oluşumu, hidronyum iyonunun metal yüzeyine elektrosorpsiyonu ve adsorbe hidrojen atomuna (H_{ads}) dönüşümü ile başlar (Volmer tepkimesi, tepkime 4.2).



Bu tepkimeyi, hidronyum iyonunun bir elektron almasıyla hidrojen atomlarının metal yüzeyinden elektrosorpsiyonu (H_{ads}) (Heyrovsky Tepkimesi, tepkime 4.3) veya tamamen bir kimyasal tepkime olan $H_{(ads)}$ atomlarının rekombinasyonu (Tafel Tepkimesi, tepkime 4.4) izler.

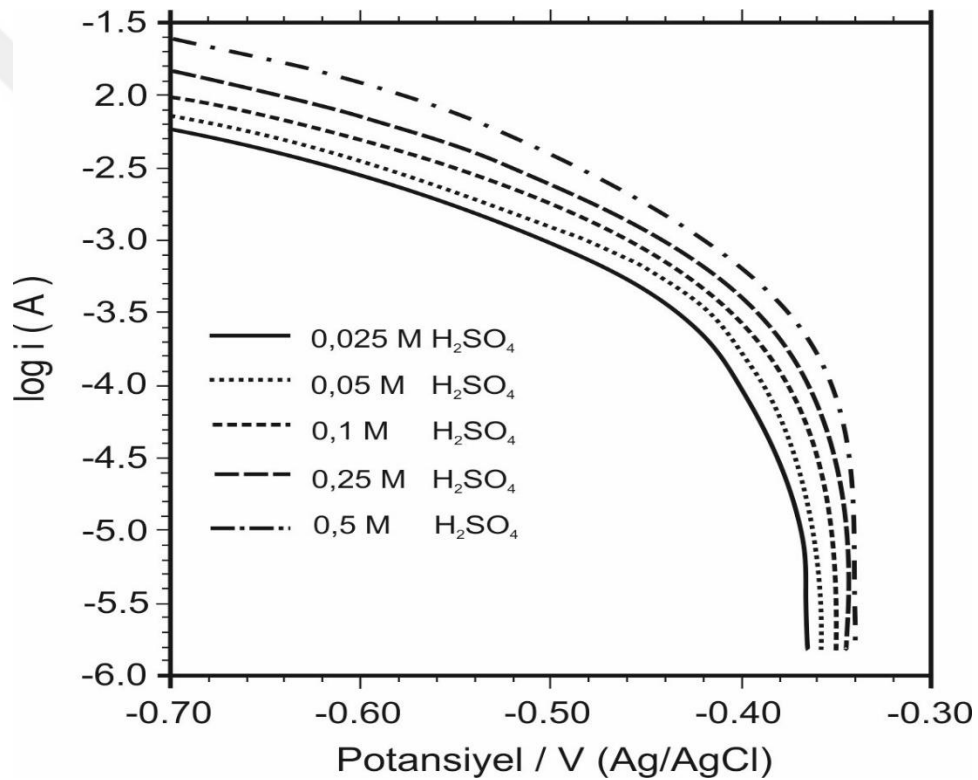


Birinci, ikinci ve üçüncü basamaklar arasındaki fark, hangi tepkimenin hız belirleyen basamak olduğudur. Hız belirleme basamağı, Tafel eğiminden veya polarizasyon ve impedans verilerinden yararlanılarak ileri ve geri yönlü hız sabitlerinin hesaplanması ile belirlenir. Hidrojen oluşumundan bir elektron transferi için $n=1$ ve yük transfer katsayısı olarak $\alpha=0,5$ alındığında Tafel eğimi, $(b = \frac{2,303 RT}{\alpha n F}) = 0,118 \text{ V/decade}$ olarak hesaplandığında, tek elektron transferinin gerçekleştiği Volmer tepkimesinin hız belirleyici basamak olduğu bilinmektedir. İki adsorbe hidrojen atomunun rekombinasyonu (Tafel Tepkimesi) hız belirleyici basamak ise, Tafel eğimi $0,029 \text{ V/decade}$ olarak belirlenir. $0,040 \text{ V/decade}$ olarak hesaplanan Tafel eğimide, hız belirleyici basamağın Heyrovsky tepkimesi olduğunu belirler [7].

Destek metali içermeyen polipirol elektrotun 0,1 M H₂SO₄ içerisindeki dönüşümlü voltamogramı incelendiğinde (Şekil 4.3) polipirol elektrotun hidrojen çıkış reaksiyonları için elektrokatalizör olarak kullanılabileceğini söylemek mümkündür. Ancak, hem bu sonucu teyit etmek hem de polipirol elektrot yüzeyinde hidrojen çıkış reaksiyonunun hangi mekanizma üzerinden yürüdüğünü belirlemek için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelenmiştir.

4.2.2.1. Hidrojen Çıkış Reaksiyonuna Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Polipirol elektrotun farklı H₂SO₄ (0,025 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,25 M, 0,5 M) konsantrasyonlarında elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.6'da görülmektedir. Şekil 4.6' da görülen eğriler, 0,0 V ; -0,7 V aralığında çizilmiş ve yalnızca katodik bölümü buraya alınmıştır.



Şekil 4.6. Polipirol elektrotun, farklı konsantrasyonlarında H₂SO₄ içindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. $v : 10 \text{ mV s}^{-1}$

Şekil 4.6 incelendiğinde ortamdaki proton artışına bağlı olarak akımın arttığı ve denge potansiyelinin daha pozitif potansiyellere kaydığı görülmektedir. Denge potansiyelinin pozitif potansiyellere kaymasının sebebi ortamın pH değerinin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Tafel eğrilerinden yararlanılarak, tafel eğimleri ve değişim akım yoğunlukları hesaplanabilmekte ve elektrokatalizör hakkında bilgi edinilmektedir. Düşük Tafel eğimi ve yüksek değişim akım yoğunluğuna sahip olan materyallerin, hidrojen oluşumunda daha yüksek

aktivite gösterdiği bilinmektedir. Ancak, belirli bir potansiyelde elde edilen akım yoğunluğu ya da belirli bir akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli potansiyel değerinin katalizörün aktivitesi hakkında bilgi verdiği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir[41,42]. Belirli bir akım yoğunluğuna düşük bir potansiyel değerinde ulaşılması ya da belirli bir potansiyele ulaşmak için yüksek akım yoğunluğu elde edilmesi elektrokatalizörün iyi aktivite sergilediğini göstermektedir[78].

Tablo 4.3. Şekil 4.6' dan yararlanarak hesaplanan farklı H₂SO₄ konsantrasyonlarından elde edilen kinetik parametreler

| Konsantrasyon (mM) | b (mV/dec) | i ₀ (mA) | i _c (mA) ($\eta=-0,5$ V) | η /mV (10 mA) |
|-----------------------|------------|-------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
| 0,025 | 102 | 2,16 x 10 ⁻² | 0,794 | 160 |
| 0,05 | 94 | 2,63 x 10 ⁻² | 1,25 | 145 |
| 0,1 | 84 | 2,64 x 10 ⁻² | 1,99 | 140 |
| 0,25 | 84 | 2,70 x 10 ⁻² | 3,16 | 128 |
| 0,5 | 82 | 3,38 x 10 ⁻² | 5,01 | 112 |

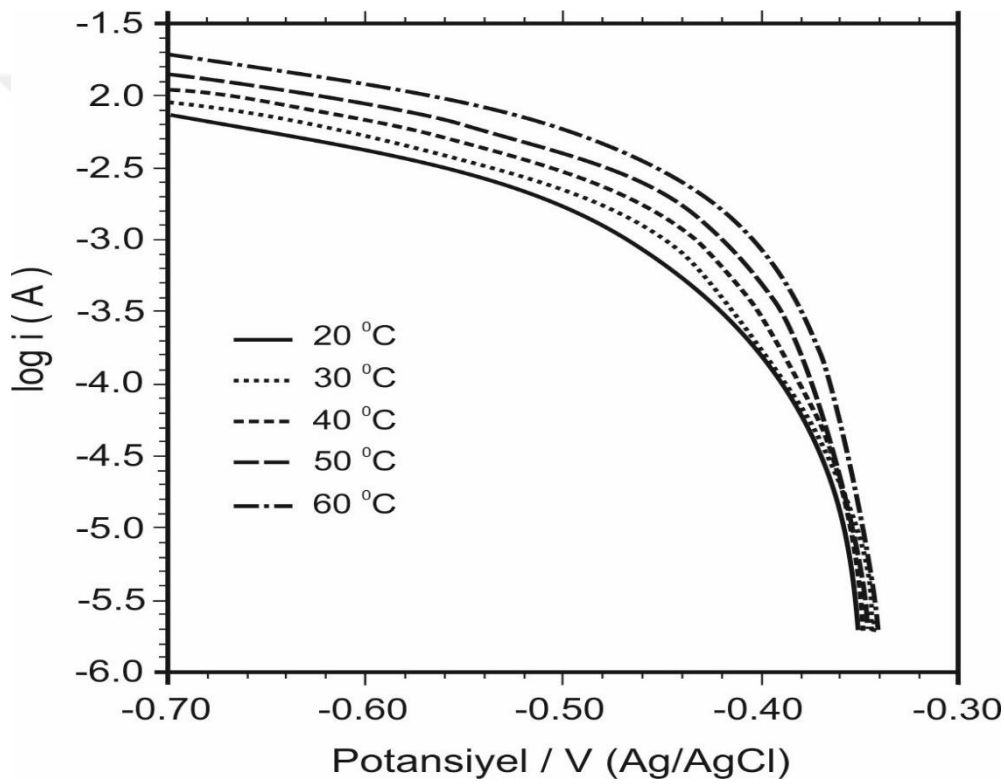
Şekil 4.6'dan elde edilen potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden Tafel eğimleri (b) ve ,değişim akım yoğunlukları (i₀) yöntemin uygulanması sırasında potansiyostat tarafından belirlenerek kaydedilmiş, belirli potansiyeldeki katodik akım şiddetleri (i_c) ve 10 mA'lık akım değerine ulaşılması için gerekli potansiyel değerleri (η) hesaplanmıştır (Tablo 4.3). Katodik akım şiddetlerinin hesaplandığı potansiyel değeri (-0,5 V) hidrojen çıkışının başladığı potansiyel olarak belirlenmiştir (Şekil 4.3).

PPy elektrot için farklı konsantrasyonlarda elde edilen Tafel eğim değerleri, 82 mV/dec ile 102 mV/dec aralığında hesaplanmıştır. Mekanizmanın formülasyonu için üç durum olmasına rağmen (tepkime 4.1, 4.2, 4.3), formüle edilen üç reaksiyondan hiçbiri tek bir adım olarak ortaya çıkmaz. Fakat, bunların kombinasyonu şeklinde düşünülebilir. Örneğin, Volmer reaksiyonu (yavaş) ile Heyrovsky (daha hızlı) veya Volmer reaksiyonu (yavaş) ile Tafel (daha hızlı) reaksiyonu şeklinde gerçekleşebilmektedir. Elde ettiğimiz veriler düşük aşırı gerilimlerde elde edilen değerlerdir ve bu değerler (Tablo 4.3) Volmer – Heyrovsky mekanizması ile uyumlu olduğunu göstermektedir[7,41].

PPy elektrot için 10 mA'lık akım değerinde ulaşmak için gerekli en düşük potansiyelin (112 mV) ve belirli bir potansiyelde (-0,5 V) en yüksek akım yoğunluğunun (5,01 mA) 0,5 M H₂SO₄ ortamında elde edildiği görülmüştür. Bu beklenen bir durumdur ve PPy elektrot yüzeyindeki H_{ad} miktarının artmasından kaynaklanmaktadır

4.2.2.2. Hidrojen Çıkış Reaksiyonuna Sıcaklığın Etkisi

Destek materyali içermeyen PPy elektrot üzerinde gerçekleşen hidrojen çıkış reaksiyonunun aktivasyon enerjisini belirleyebilmek için 0,1 M H₂SO₄ içinde farklı sıcaklıklarda potansiyodinamik polarizasyon eğrileri çizilmiştir (Şekil 4.7) ve sıcaklık ile akım şiddeti arasındaki ilişkiden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



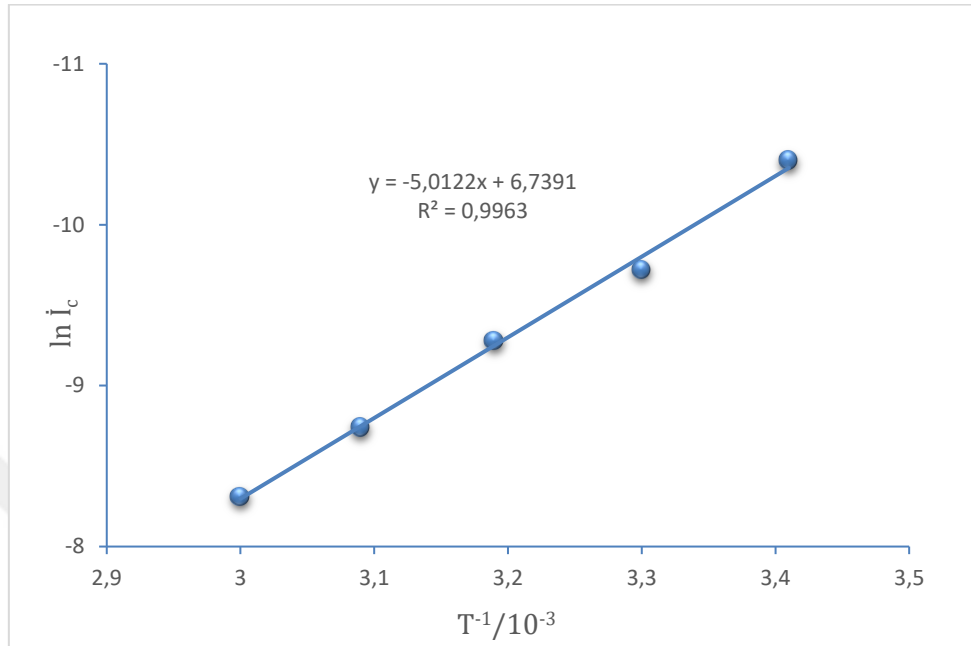
Şekil 4.7. Polipirol elektrotun 0,1 M H₂SO₄ içerisinde farklı sıcaklıklarda (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C) potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. $v : 10 \text{ mV s}^{-1}$

Sıcaklık ile akım yoğunluğu arasındaki ilişki Arrhenius eşitliğiyle ifade edilmektedir. (Eşitlik 4.5) [7].

$$E_a = -R \frac{\ln i_c}{1/T} \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.5' te, E_a aktivasyon enerjisi, T sıcaklık (Kelvin), i_c katodik akım değeri ifade etmektedir. -0,5 ; -0,7 V potansiyel aralığında gerçekleşen hidrojen çıkış reaksiyonunun aktivasyon

enerjisini belirleyebilmek için farklı sıcaklıklarda bu potansiyel aralığında elde edilen katodik akım değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.8) ve doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. Polipirol elektrotun farklı sıcaklıklarda (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C) belirlenmiş katodik akım yoğunluğu değerlerinin sıcaklığa karşı çizilen grafiği v: 10 mV s⁻¹

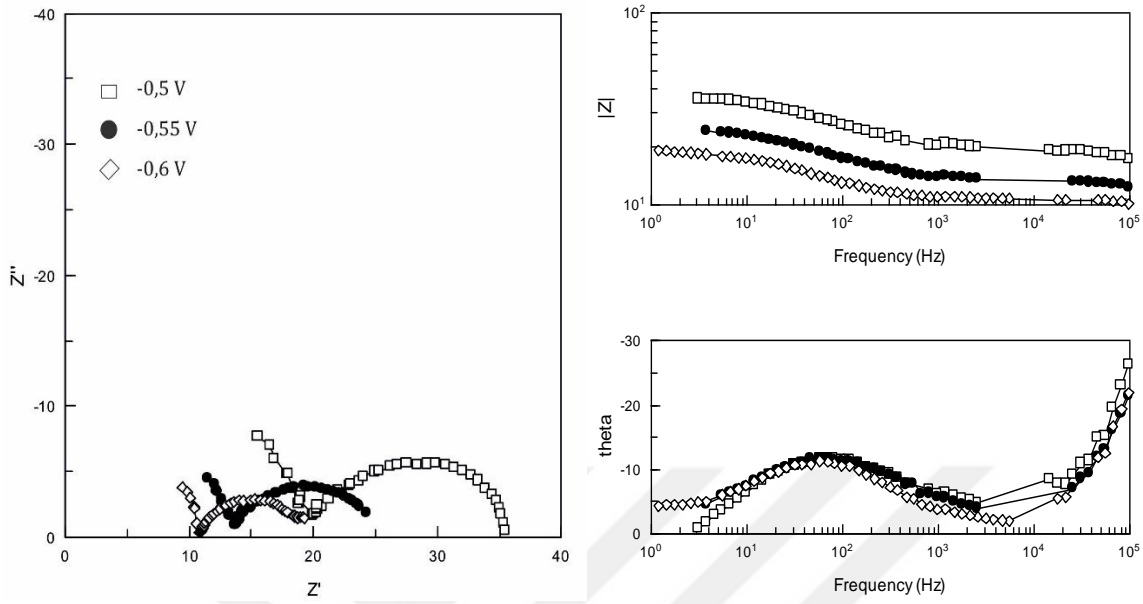
Yapılan hesaplamalar sonucunda polipirol elektrot üzerinde 0,1 M H₂SO₄ çözelti ortamında H_{ad} oluşumu için aktivasyon enerjisi 41,67 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Daha önce laboratuvarımızda yapılan bir çalışmada, Pt/PPy elektrotun 0,5 M H₂SO₄ çözelti ortamındaki aktivasyon enerjisi 36,54 kJ/mol olarak bulunmuştur[7]. Bu durum, destek metali içermeyen PPy üzerinde hidrojen çıkış reaksiyonunun Pt/PPy elektrota göre daha yavaş ve kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.

4.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Çalışmaları

EIS, katı / sıvı ara yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonların incelenmesi, materyallerin dielektrik özelliklerinin ölçülmesinde ve gözenekli elektrotların davranışlarının belirlenmesinde kullanılan bir elektrokimyasal tekniktir. Farklı çözelti ortamı ve farklı potansiyellerde elde edilen Nyquist diyagramları reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması hakkında bilgi vermektedir. Destek materyali içermeyen PPy elektrotun 0,1 M H₂SO₄ içerisindeki davranışı EIS yöntemi ile incelenmiştir. Oda sıcaklığında potansiyele bağlı olarak incelenen impedans eğrileri 100 KHz ile 0,1 Hz frekans aralığında kaydedilmiştir.

4.2.3.1. Destek Materyalsiz Polipirol elektrotun potansiyele bağlı impedans ölçümleri

Polipirol elektrotun oda sıcaklığında potansiyele bağlı olarak incelenen Nyquist diyagramı Şekil 4.9'da görülmektedir.



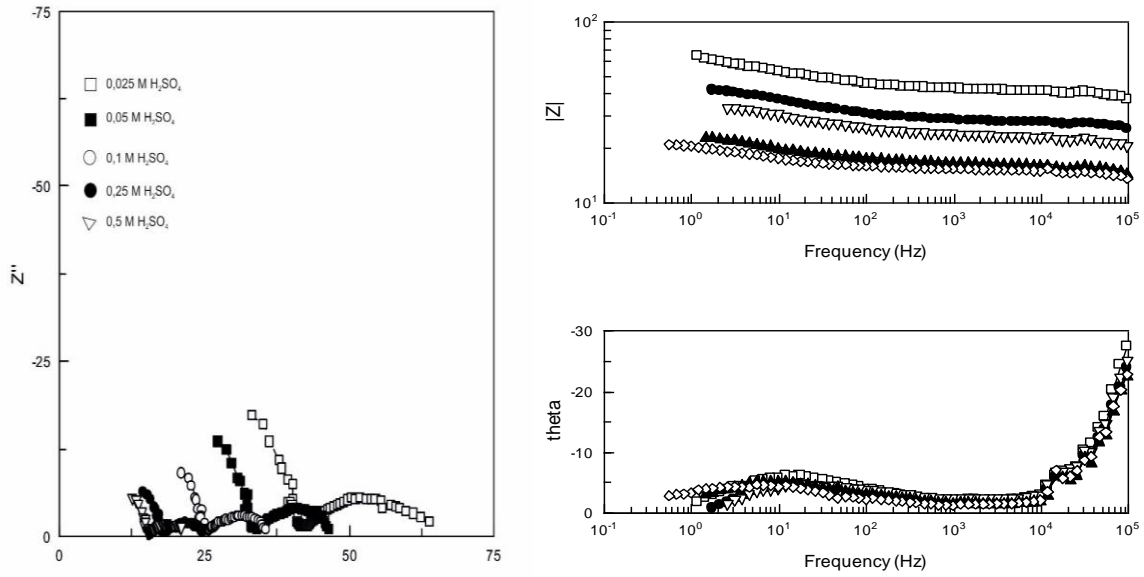
Şekil 4.9. Polipirol elektrotun a) -0,5 V, b) -0,55 V, c) -0,6 V 'ta elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları

Şekil 4.9'da elde edilen Nyquist eğrisi yüksek frekans ve düşük frekans olmak üzere iki bölgeden oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinin elektrot yüzeyi, düşük frekans bölgesinin ise elektrot kinetiğiyle ilgili olabileceği araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir [74].

Şekil 4.9 'da Nyquist eğrilerinin incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinde görülen yarım dairenin hidrojen çıkış reaksiyonunda elektron aktarımına gösterilen direnç olarak yorumlanmıştır[79]. Potansiyel artışına bağlı olarak yüksek frekans bölgesinde görülen yarım dairenin çapının azaldığı görülmektedir. Bu değişim, elektron aktarım hızının artışıyla direncin düşmesi ve buna bağlı olarak hidrojen çıkışın daha hızlı gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır. Aynı zamanda, -0,5 V, -0,55 V, -0,6 V'ta bode diyagramlarından elde edilen maksimum faz açıları (θ) sırasıyla 11,3, 11,2, 10,9 olarak belirlenmiştir. Faz açılarında meydana gelen bu azalma, dirençteki düşüşü desteklemektedir.

4.2.3.2. Destek Materyalsiz Polipirol elektrotun asit derişimine bağlı impedans ölçümleri

Polipirol elektrotun -0,5 V' ta farklı H_2SO_4 konsantrasyonunda (0,025 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,25 M, 0,5 M) elde edilen Nyquist diyagramları Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.10. Polipirol elektrotun -0,5 V' ta farklı H₂SO₄ konsantrasyonunda (0,025 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,25 M, 0,5 M) elde edilen Nyquist ve Bode diyagramları.

Şekil 4. 10'da Nyquist eğrilerinin incelendiğinde, ortamda bulunan proton miktarının artışına bağlı olarak yüksek frekans bölgesinde görülen yarım dairenin çapının azaldığı görülmektedir. Bu değişim, elektrot yüzeyinde artan H_{ad} miktarının hidrojen çıkışını hızlandırdığı şeklinde düşünülmektedir. Aynı zamanda, 0,025 M, 0,05 M, 0,1 M, 0,25 M, 0,5 M H₂SO₄ içinde bode diyagramlarından elde edilen maksimum faz açıları (θ) sırasıyla 5,99, 5,61, 5,3, 4,99, 4,53 olarak belirlenmiştir. Faz açıları meydana gelen bu azalma, polarizasyon direncindeki düşüşü desteklemektedir.

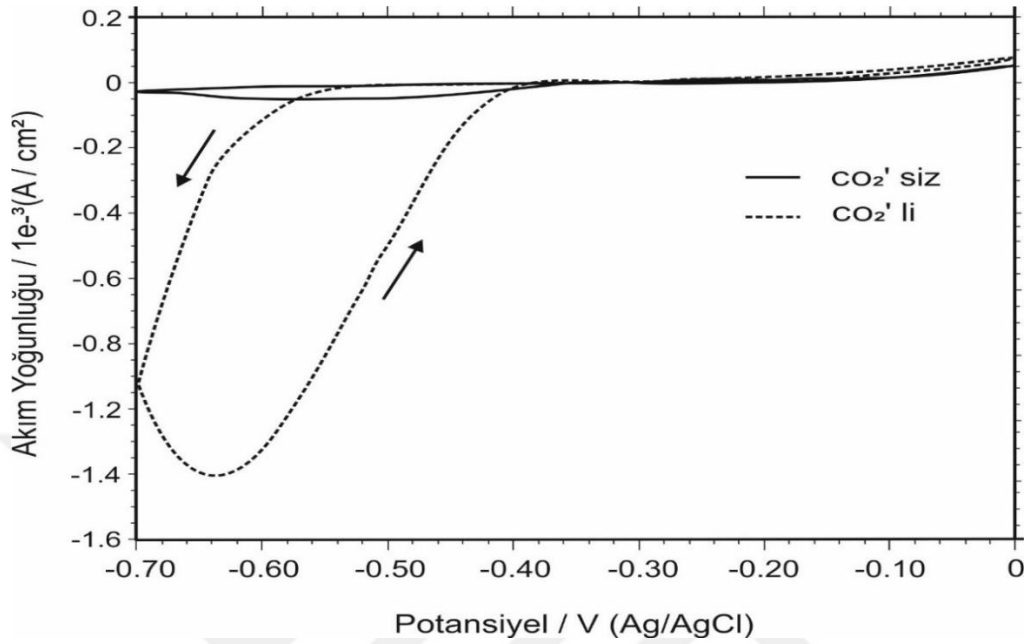
4.3. Destek Materyalsiz Polipirol Elektrot Yüzeyinde Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi

Laboratuvarımızda yapılan çalışmalarda, düşük potansiyellerdeki (<-2.0 V) CO₂ indirgenmesinde reaksiyon mekanizmasının H_{ad} üzerinden yürüdüğü ve iletken polimerlerin H_{ad} oluşumuna önemli derecede katkıda bulunduğu önerisi ileri sürülmüştür [9, 10, 29, 34]. Ancak, hazırlanan polimer elektrotların destek metali içermesi bu düşüncüyü kanıtlama konusunda engel yaratmaktadır. Bu engeli ortadan kaldırmak ve düşüncüyü desteklemek amacıyla destek metali içermeyen polipirol elektrotun CO₂ indirgenme reaksiyonundaki aktivitesi incelenmiştir.

4.3.1. Dönüşümlü Voltamogramlar

PPy elektrotun CO₂ indirgenme reaksiyonundaki katalitik aktivitesini belirleyebilmek için MeOH / 0,1 M LiClO₄ / X mM H₂SO₄ (X= 5 mM, 15 mM, 30 Mm, 45 mM) içerisinde polipirol elektrotun dönüşümlü voltamogramları incelenmiştir.

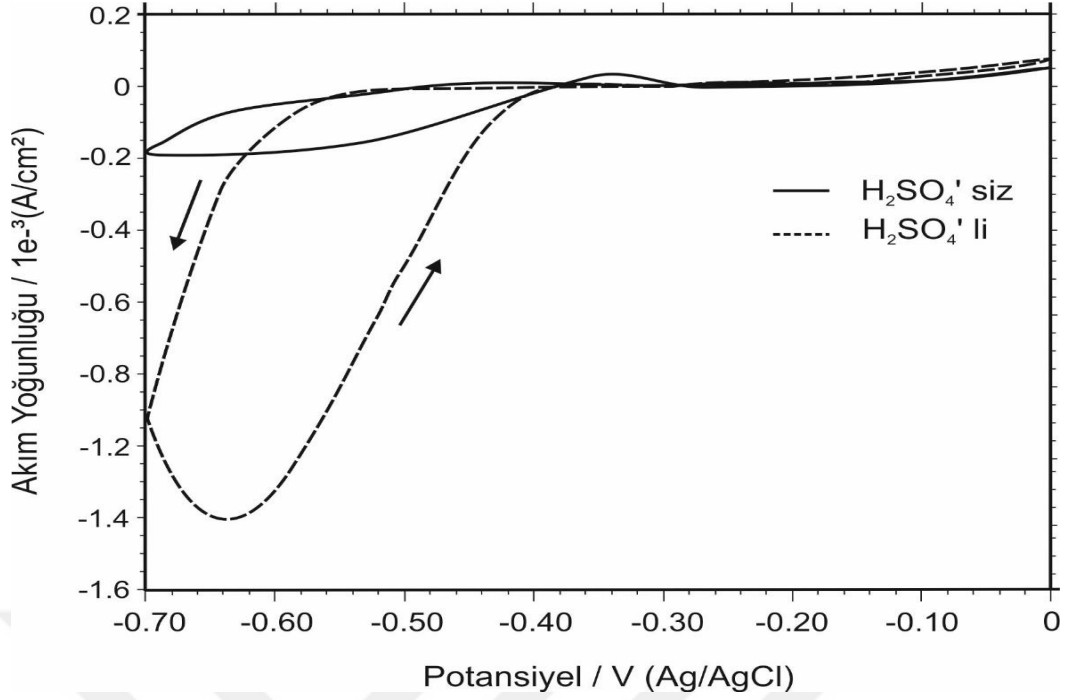
MeOH / 0,1 M LiClO₄ / 15 mM H₂SO₄ ve CO₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO₄ / 15 mM H₂SO₄ içerisinde polipirol elektrotun elektrokimyasal aktivitesi gösteren dönüşümlü voltamogram Şekil 4.11'de görülmektedir.



Şekil 4.11. Polipirol elektrotun MeOH / 0,1 M LiClO₄ / 15 mM H₂SO₄ (—) ve CO₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO₄ / 15 mM H₂SO₄ (---) içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramı. $v : 10 \text{ mV s}^{-1}$

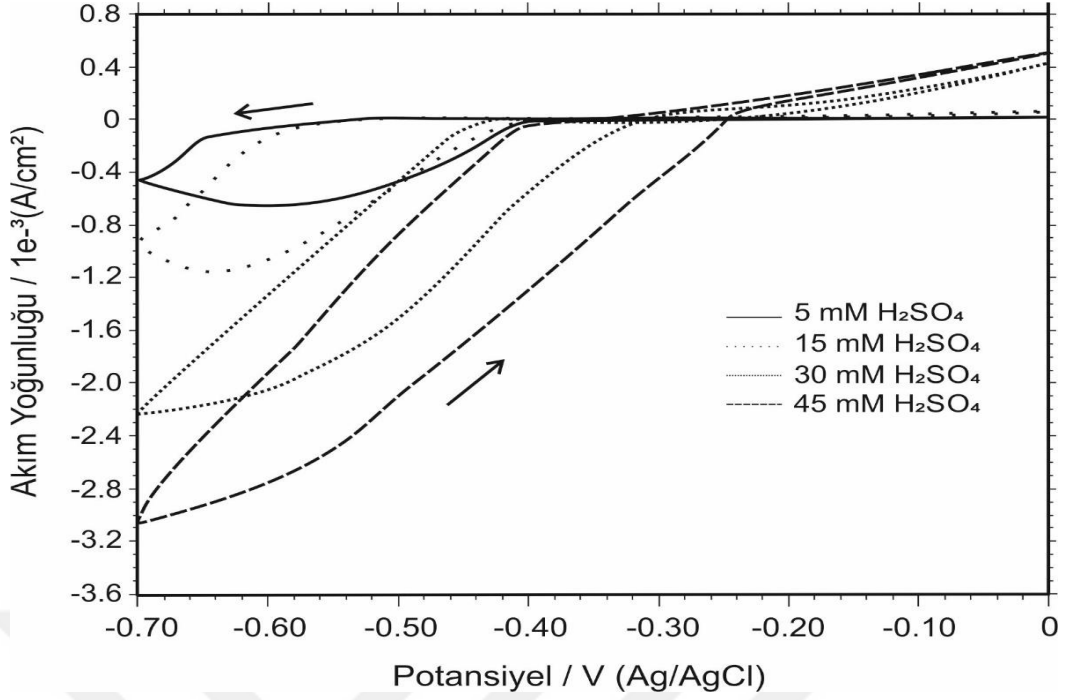
Şekil 4.11'deki voltamogram incelendiğinde CO₂ içermeyen çözelti ortamında negatif yönde yapılan taramada -0,7 V'ta kadar katodik yönde bir akım değişimi olmazken CO₂ ile doyurulmuş olan çözelti ortamında -0,55 V'tan sonra katodik yönde yaklaşık olarak 10 katlık akım artışının olduğu görülmektedir. Bu akım artışının, polipirol elektrot üzerinde meydana gelen CO₂ indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir.

Bölüm 4.3'te CO₂ indirgenme reaksiyonunun H_{ad} üzerinden yürüdüğü düşüncesi ifade edilmişti. Bu amaçla, elektrolit ortamında bulunan protonun (H⁺) reaksiyon üzerindeki etkisini inceleyebilmek için asit içeren ve içermeyen çözelti ortamında polipirol elektrotun dönüşümlü voltamogramları alınmıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Polipirol elektrotun CO₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO₄ (—) ve MeOH / 0,1 M LiClO₄ / 15 mM H₂SO₄ (----) içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramı. $v : 10 \text{ mV s}^{-1}$

Şekil 4.12' de elde edilen voltamogramda, MeOH / 0,1 M LiClO₄ içerisinde -0,45 V' tan sonra katodik yönde akım artışı olmaktadır. MeOH / 0,1 M LiClO₄ / 15 mM H₂SO₄ çözeltide proton (H⁺) varlığında katodik yönde meydana gelen akımda kayda değer bir artış olduğu görülmektedir. Buda reaksiyonun H_(ad) üzerinden yürüdüğü olasılığını güçlendirmektedir. CO₂ indirgememesinin H_(ad) üzerinden yürüdüğü düşüncesini desteklemek amacıyla farklı H₂SO₄ konsantrasyonlarında (5 mM, 15 mM, 30 mM, 45 mM) dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır (Şekil 4.14).



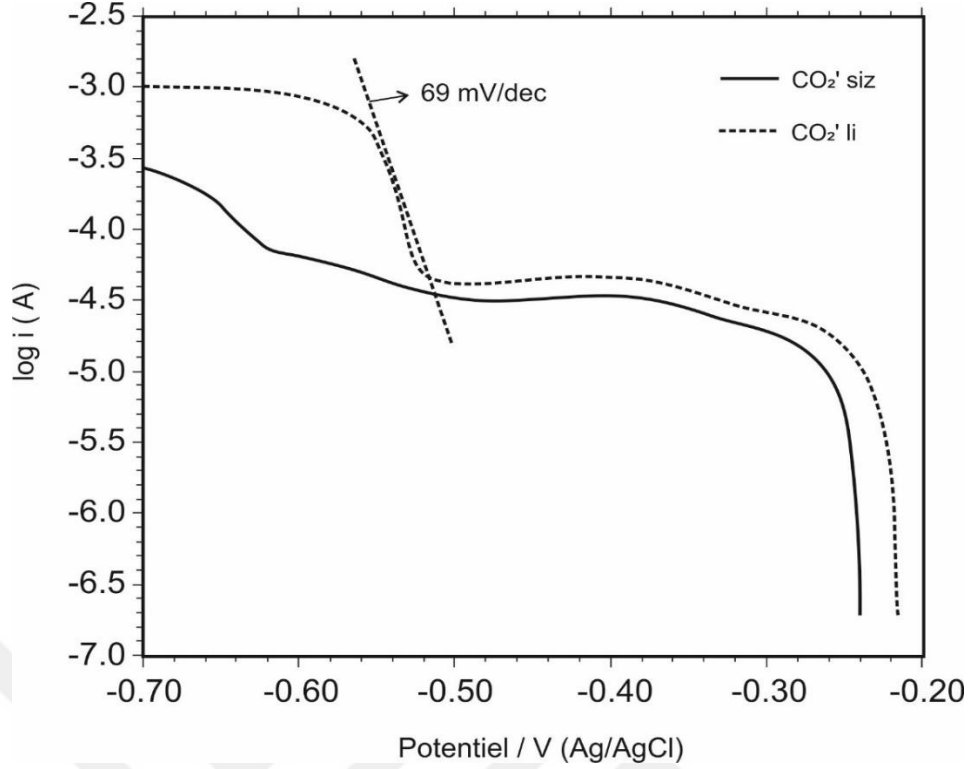
Şekil 4.13. Polipirol elektrotun CO₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO₄ / mM H₂SO₄ (X= 5 mM, 15 mM, 30 Mm, 45 mM) içerisinde alınan dönüşümlü voltamogramları. v : 10 mVs⁻¹

Şekil 4.13 incelendiğinde, CO₂ ile doyurulmuş olan çözelti ortamında -0,55 V tan sonra katodik yönde meydana gelen akım artışının proton miktarı artışına bağlı olarak arttığı açıkça görülmektedir. Elektrot yüzeyinde oluşan H_{ad} miktarının artması, CO₂ moleküllerinin elektrot yüzeyinde daha fazla hidrojen atomuyla karşılaşmasına neden olmuş ve bunun sonucunda akımın artmasını sağlamış olabilir. Meydana gelen durum bu açıdan değerlendirildiğinde, CO₂ indirgenme reaksiyon mekanizmasının H_{ad} üzerinden yürüdüğünü söyleyebiliriz. Ancak, bu düşünceyi destekleyebilmek için bu potansiyel aralığında elektroliz işlemlerinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Bölüm 4.3.4).

4.3.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri

Dönüşümlü voltamogram sonuçlarından (Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16) yola çıkarak asidik ortamda polipirol elektrot üzerinde gerçekleşen CO₂ indirgenme reaksiyonunun H_{ad} üzerinden gerçekleştiğini desteklemek ve CO₂ indirgenme reaksiyonunun mekanizmasını yorumlayabilmek amacıyla potansiyodinamik polarizasyon eğrileri incelenmiştir.

Şekil 4.14'de polipirol elektrotun CO₂ içermeyen ve CO₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO₄ / 15 mM H₂SO₄ içerisindeki potansiyodinamik polarizasyon eğrileri görülmektedir.

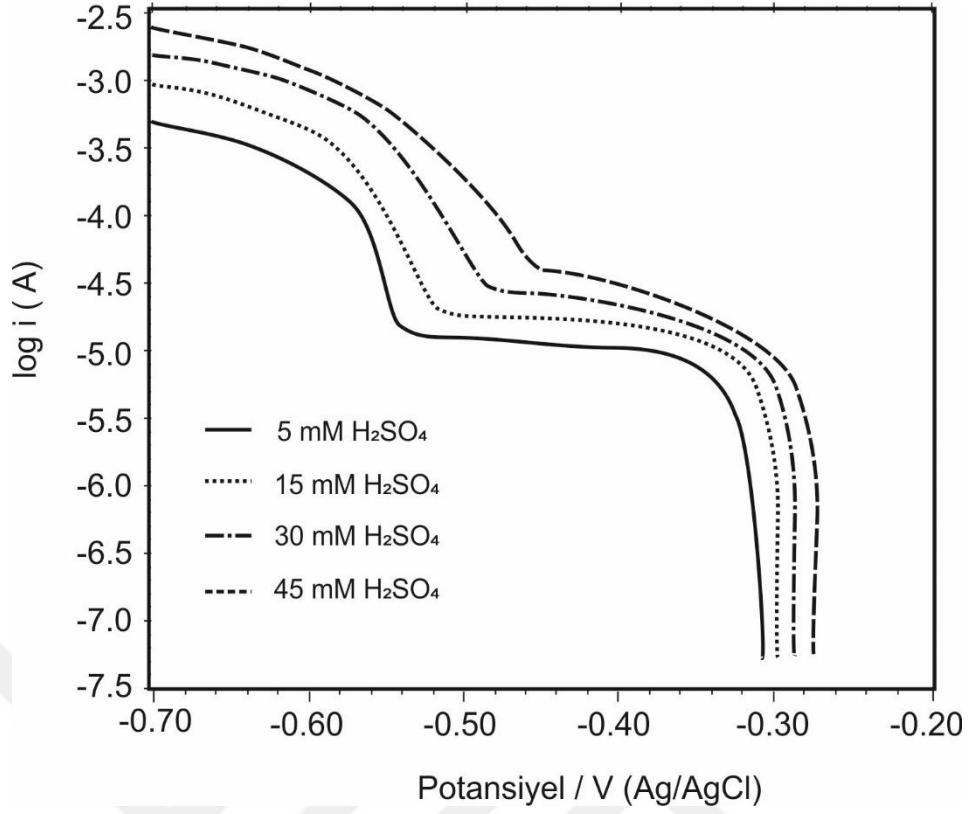


Şekil 4.14. Polipirol elektrotun CO₂ içermeyen (—) ve CO₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO₄ / 15 mM H₂SO₄ (----) içinde alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. v : 10 mV s⁻¹

Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi incelendiğinde, CO₂ ile doyurulmuş elektrolit ortamında -0,5 V tan sonra akımda ani bir artış meydana gelmektedir. Ancak, CO₂ içermeyen elektrolit ortamında ise bu artış çok az düzeydedir. Bu durumun ise elektrolit ortamında azda olsa havadan gelen CO₂'in çözülmüş olmasından kaynaklanmaktadır. Elektrolit ortamı CO₂ ile doyurulduğunda çözelti ortamının pH değeri 3,58'den 2,09' a düşmekte ve buna bağlı olarak denge potansiyeli pozitifte kaymaktadır. Ancak, elektrot yüzeyinde oluşan H_{ad} iyonlarının reaksiyon mekanizmasını nasıl etkilediğini belirleyebilmek için farklı proton miktarı içeren çözelti ortamında potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinin incelenmesi gerekmektedir.

4.3.2.1. CO₂ İndirgenme Reaksiyonuna Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Polipirol elektrotun farklı asit konsantrasyonlarında alınmış potansiyodinamik polarizasyon eğrileri Şekil 4.15'de görülmektedir.



Şekil 4.15. Polipirol elektrotun CO₂ ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M LiClO₄ / X mM H₂SO₄ (X: 5, 15, 30, 45 mM) içinde alınan potansiyodinamik polarizasyon eğrileri. v : 10 mV s⁻¹

Şekil 4.15 incelendiğinde, içindeki asit derişimi artışıyla hidrojen adsorpsiyonu artmaktadır. Adsorbe hidrojenin çözülmüş CO₂ molekülüne etki etmesi sonucu -0,5 V'tan sonra katodik yönde meydana gelen akım artmaktadır. Bununla beraber, proton artışı ortamın pH değerini düşürmekte ve buna bağlı olarak denge potansiyeli daha pozitif değerlere kaymaktadır.

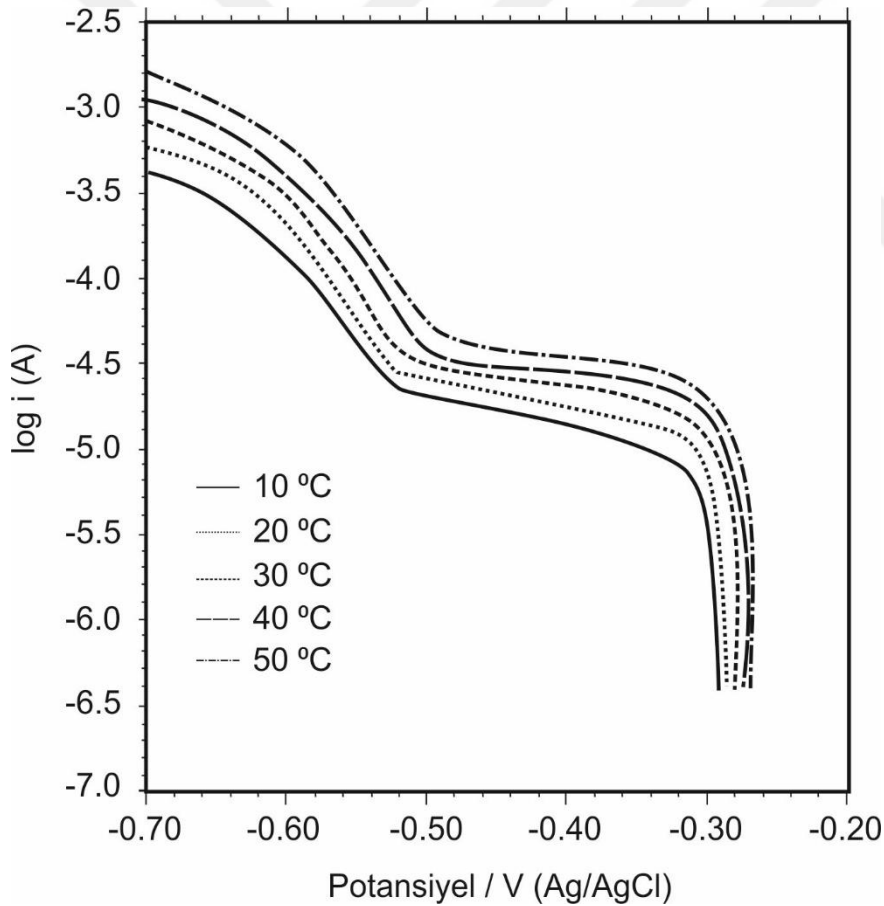
Tablo 4.4. Farklı H₂SO₄ konsantrasyonunda polipirol elektrot için elde edilen kinetik parametreler.

| Konsantrasyon (mM) | b (mV/dec) | i_0 (mA) | i_c (mA) ($\eta=-0,55$ V) | η /mV (10 mA) |
|--------------------|------------|----------------------|------------------------------|--------------------|
| 5 | 51 | $3,8 \times 10^{-3}$ | 0,025 | 550 |
| 15 | 69 | $4,6 \times 10^{-3}$ | 0,13 | 510 |
| 30 | 76 | $5,8 \times 10^{-3}$ | 0,34 | 1210 |
| 45 | 90 | $7,6 \times 10^{-3}$ | 0,63 | 1440 |

Farklı H_2SO_4 konsantrasyonunda PPy elektrot üzerinde gerçekleştirilen CO_2 indirgenme reaksiyonu için -0,52 V ve -0,55 V aralığında elde edilen Tafel eğim değerleri 51 mV/dec ile 90 mV/dec aralığında hesaplanmıştır (Tablo 4.4). Eğimlerin hesaplanmış olduğu bu potansiyel aralığında, CO_2 moleküllerinin H_{ad} ile etkileşerek indirgendiği düşünülmektedir. Ayrıca, asit miktarının artmasına bağlı olarak belirli bir potansiyelde (-0,55 V) elde edilen katodik akım şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Bu değişim, elektrot yüzeyinde artan H_{ad} miktarının reaksiyon hızını arttırdığı şeklinde yorumlanmıştır.

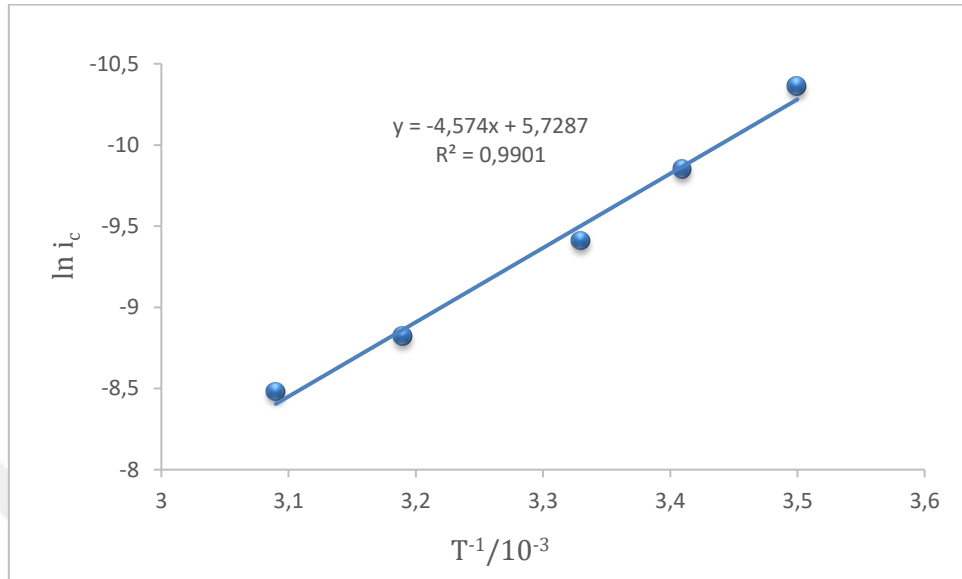
4.3.2.2. CO_2 İndirgenme Reaksiyonunda Sıcaklığın Etkisi

Polipirol elektrot üzerinde gerçekleşen CO_2 indirgenme reaksiyonunun olduğu ortamda aktivasyon enerjisini belirleyebilmek için farklı sıcaklıklarda potansiyodinamik polarizasyon eğrileri çizilmiştir (Şekil 4.16) ve sıcaklık ile akım şiddeti arasındaki ilişkiden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 4.16. Polipirol elektrotun CO_2 ile doyurulmuş $MeOH / 0,1 M LiClO_4 / 15 mM H_2SO_4$ içerisinde farklı sıcaklıklarda alınan yarı logaritmik polarizasyon eğrileri. $v:10 mV s^{-1}$

Aktivasyon enerjisini belirleyebilmek için farklı sıcaklıklarda elde edilen -0,5 ; -0,7 V aralığında hesaplanan katodik akım şiddetinin logaritması $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmiş (Şekil 4.17) ve doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır



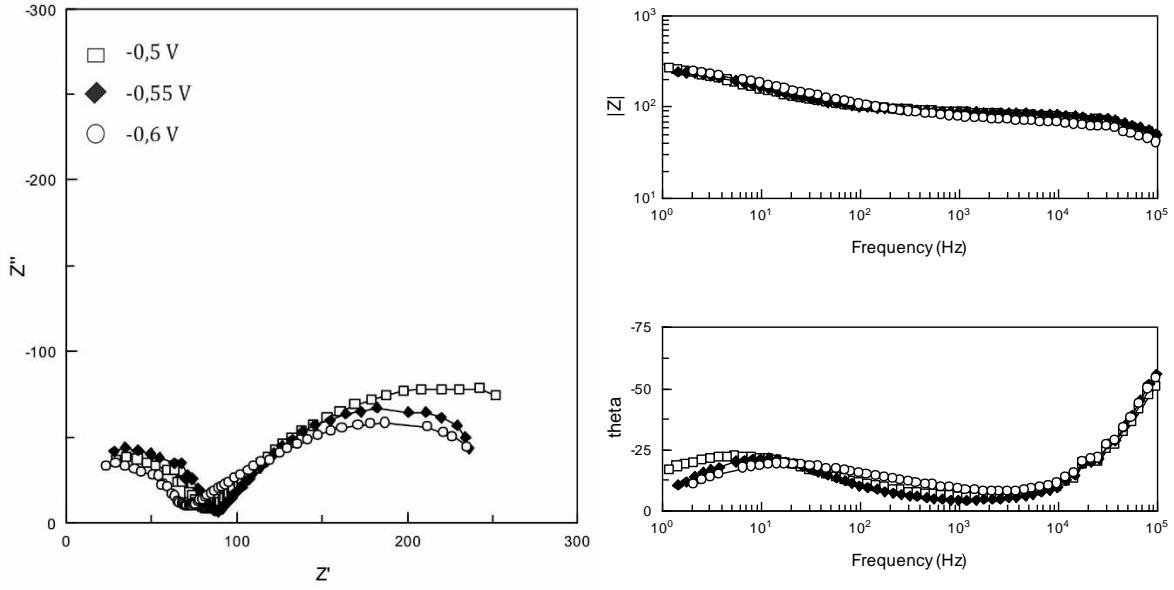
Şekil 4.17. Polipirol elektrotun farklı sıcaklıklarda (10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C) belirlenmiş katodik akım yoğunluğu değerlerinin sıcaklığa karşı çizilen grafiği $v: 10 \text{ mV s}^{-1}$

Yapılan hesaplamalar sonucunda CO_2 hidrojenasyonun aktivasyon enerjisi $38,02 \text{ kJ/mol}$ olarak belirlenmiştir.

4.3.3. Destek Materyalsiz Polipirol Elektrotun Potansiyele Bağlı İmpedans Ölçümleri

Polipirol elektrota uygulanan potansiyel, elektrotun elektriksel iletkenliğini ve buna bağlı olarak polimer/elektrolit arayüzeyini etkilemektedir. Bu da, polipirolün potansiyele bağlı olarak kapasitif özelliğinin değişmesinden kaynaklanmaktadır.

PPy elektrotun EIS ölçümleri CO_2 indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği düşünülen potansiyel aralığında yapılmıştır (Şekil 4.13). Şekil 4.19' da CO_2 ile doyurulmuş $\text{MeOH} / 0,1 \text{ M LiClO}_4 / 15 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ içinde polipirol elektrotun farklı potansiyellerde (-0,50 V, -0,55 V, -0,60 V) elde edilen Nyquist diyagramları verilmiştir.



Şekil 4.18. Polipirol elektrotun farklı potansiyelerde elde edilen Nyquist ve bode diyagramları.

Şekil 4.18'de Nyquist eğrilerinin incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinde görülen yarım dairenin CO_2 'in indirgenmesi esnasında elektron aktarımına gösterilen direç olarak düşünülmektedir. Potansiyel artışına bağlı olarak yüksek frekans bölgesinde görülen yarım dairenin çapının azaldığı görülmektedir. Dirençteki azalma, elektron aktarım hızının artmasıyla elektrot yüzeyine bulunan H_{ad} 'ların CO_2 molekülleri ile bir araya gelerek ürün oluşumuna gitmesi şeklinde yorumlanmıştır. Aynı zamanda, -0,5 V, -0,55 V, -0,6 V'ta bode diyagramlarından elde edilen maksimum faz açıları (θ) sırasıyla 22,02, 21,33, 17,91 olarak belirlenmiştir. Faz açılarında meydana gelen bu azalma, polarizasyon direncindeki düşüşü desteklemektedir.

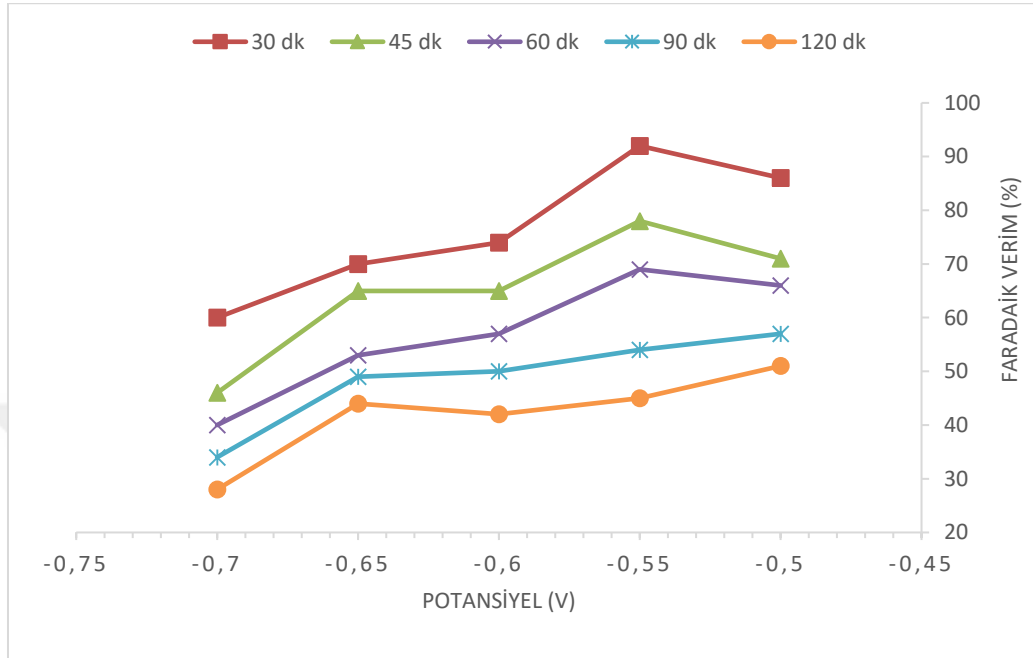
4.3.4. Elektroliz Deneyleri

Karbondioksitin elektrokimyasal indirgenmesi sonucu oluşabilecek ürünleri ve ürün miktarlarını belirleyebilmek için polipirol elektrot üzerinde değişken koşullarda elektroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. CO_2 indirgeme işlemi sonucunda ürün olarak formik asit belirlenmiş ve indirgenme sonucu oluşan formik asit miktarı üzerine elektrot potansiyelinin ve elektroliz süresinin etkisi incelenmiştir. Elektroliz deneyleri için seçilen potansiyeller, dönüşümlü voltamogramda (Şekil 4.11) akım artışının olduğu potansiyellerdir. -0,5 V ; 0,0 V aralığında yapılan elektrolizlerde ürün analizi dedeksiyon sınırının altında kalmaktadır.

4.3.4.1. Destek Materyalsiz polipirol elektrot üzerinde indirgenme reaksiyonuna potansiyelin etkisi

CO_2 molekülünün asidik ortamdaki elektrokimyasal indirgenme reaksiyonuna potansiyel etkisini incelemek amacıyla 5 farklı potansiyelde (-0,5 V, -0,55 V, -0,6 V, -0,65 V ve -0,7 V Ag/AgCl)

2 saat süreyle elektrolizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.19'da CO₂ indirgenmesi sonucu oluşan formik asit miktarının potansiyele bağlı olarak değişimi görülmektedir.



Şekil 4.19. CO₂ ile doyurulmuş MeOH+ 0,1 M LiClO₄ + 15 mM H₂SO₄ içerisinde PPy elektrotta (Ag/AgCl) 2 saatlik elektroliz süresince oluşan formik asit miktarının potansiyele bağlı olarak değişimi.

Tablo 4.5. Polipirol elektrot üzerinde -0,55 V'ta CO₂ indirgenmesiyle oluşan formik asit için elde edilen sonuçlar.

| Süre (dk) | Q (C) | CHOOH* (µmol) | Fardaik verim (%) |
|-----------|-------|---------------|-------------------|
| 30 | 1,28 | 6,1 | 92 |
| 45 | 1,75 | 7,13 | 78 |
| 60 | 2,3 | 8,26 | 69 |
| 90 | 3,4 | 9,54 | 54 |
| 120 | 4,4 | 10,42 | 45 |

* Formik asit miktarı, katodik yarı hücre hacmi kullanılarak hesaplanmıştır.

-0,55 V'tan daha negatif potansiyellere gidildikçe formik asit için faradaik verimin düştüğü Şekil 4.24' te açıkça görülmektedir. Bu değişim, -0,55 V'tan daha negatif potansiyelerde

elektrot yüzeyinde bulunan H_{ad} iyonların biraraya gelerek H_2 oluşturması ve buna bağlı olarakta elektrot yüzeyinde bulunan H_{ad} miktarının azalması şeklinde yorumlanmıştır.

Formik asit için en yüksek faradaik verimin $-0,55$ V'ta 30 dk elektrolizler (Tablo 4.5) sonucunda elde edildiği belirlenmiştir. Laboratuvarımızda yapılan bir çalışmada, Pt/PPy elektrot üzerinde CO_2 'in elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir [80]. Bu çalışma sonucunda, Pt/PPy elektrot için elde edilen 1 saatlik elektroliz sonuçları PPy elektrotla kıyaslanmıştır (Tablo 4.6).

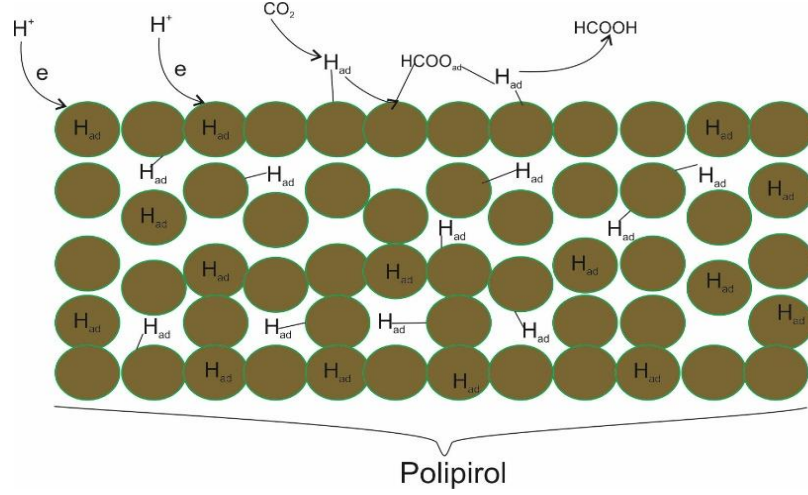
Tablo 4.6. Pt/PPy ve PPy elektrotlarda 1 saatlik elektrolizler sonucu oluşan formik asit miktarlarının karşılaştırılması.

| Elektrot | Potansiyel (V, Ag/AgCl) | Ürün | Ürün miktarı (mmol) | Faradaik verim (%) |
|----------|----------------------------|-------------|------------------------|-------------------------|
| Pt/PPy | -0,4 | Formik asit | $3,7 \times 10^{-3}$ | %41,3 [76] |
| PPy | -0,55 | Formik asit | $8,26 \times 10^{-3}$ | %69 [mevcut çalışma] |

Bu sonuçlar doğrultusunda, Pt desteği olmayan polipirol elektrotun karbondioksit indirgenmesinde aktif olduğu görülmüştür. PPy üzerinde karbondioksitin indirgenmesi sonucu oluşan formik asit miktarının Pt destekli polipirole göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda, bir saat elektroliz sonucunda elde edilen formik aside ait faradaik verim Pt/PPy elektrotta %41,3 iken, PPy elektrotta %69 olmaktadır.

4.4. Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenme Mekanizması

CO_2 'in elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu destek metali içermeyen polipirol elektrotta incelenmiştir. CO_2 ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M $LiClO_4$ / 0,015 mM H_2SO_4 içerisinde $-0,55$ V'ta destek metali içermeyen polipirol elektrotta kaydedilen voltamogramlar ve yapılan elektrolizler sonucunda, CO_2 molekülünün indirgenmesi ile ana ürün olarak formik asit belirlenmiştir. İndirgenme mekanizması içinde yer alabileceği düşünülen CH_4 , C_2H_4 , CO gazlarının analizleri yapılamamıştır.



Şekil 4.20. PPy elektrot üzerinde CO₂'in elektrokimyasal indirgenmesinin şematik gösterimi.

Dönüşümlü voltametri ve elektroliz ile elde edilen sonuçlar, literatür [10, 34, 76] ile birleştirildiğinde CO₂ molekülünün indirgenme reaksiyonunun polipirol elektrotta hidrojenasyon üzerinden yürüdüğü düşünülmektedir (Şekil 4.20).

Bu veriler ışığında, ortamda bulunan H⁺ iyonlarının polipirol elektrot yüzeyinde elektron alarak H_{ad} oluşturduğu ve ortamda çözülmüş olan CO₂ moleküllerinin polimer yüzeyinde meydana gelen H_{ad} ile etkileşerek ürün oluşumuna gittiği düşünülmektedir. Bu bağlamda, CO₂ molekülün susuz ortamda polipirol elektrot üzerinde elektrokimyasal indirgenmesine ait bir mekanizma önerilmiştir [Tepkime 4.7, 4.8, 4.9, 4.10].



ya da



Daha önce laboratuvarımızda yapılmış olan çalışmalarda, Pt/polipirol, Pt/polianilin, Pt/poliindol, Pt/poliprol-polianilin, Cu/polipirol, Cu/polianilin gibi metal destekli iletken polimer elektrotlar hazırlanmış ve bu elektrotların CO₂ indirgenme reaksiyonlarındaki elektrokatalizör özellikleri incelenmiştir[7,29,34]. Bu incelemeler, iletken polimerlerin düşük aşırı gerilimlerde elektrot yüzeyinde atomik hidrojen oluşumunu sağlayarak CO₂ moleküllerin hidrojenasyonunu katalizlediği önerileri sürülmüş ve reaksiyona ait bir mekanizma önerilmiştir.

Bu çalışmada, destek materyali içermeyen polipirol elektrotlar hazırlanmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda, destek materyalsiz polipirol elektrot üzerinde gerçekleşen CO₂ indirgenme reaksiyonu için önerilen mekanizmanın önceki çalışmalarla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu bağlamda, önceki çalışmalarımızda ileri sürülen iletken polimerlerin CO₂ moleküllerin hidrojenasyonunu katalizlediği önerisi teyit edilmiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İletken polimerlerin düşük aşırı gerilimlerde elektrot yüzeyinde hidrojen atomu oluşumunu sağlayarak N_2 , NO_3^- , CO_2 gibi moleküllerin hidrojenasyonunu katalizlediği bilinmektedir. Ancak, elektrokatalizör olarak kullanılan iletken polimerlerin destek metali içermesinden dolayı bu tür reaksiyonlarda göstermiş olduğu katalitik aktivite tam olarak anlaşılammıştır. Bu tez kapsamında, iletken polimerlerin indirgenme reaksiyonlarını katalizlediği düşüncesini desteklemek amacıyla destek materyali içermeyen polipirol elektrotlar hazırlanarak elektrokatalizör özellikleri incelenmiştir.

Pirol monomeri $FeCl_3/I_2$ /Etanol çözelti ortamında kimyasal yöntemle polimerleştirilerek polipirol (PPy) elde edilmiştir. Sentezlenen polipirol, farklı boyutlarda ve farklı geometrik şekillere sahip kalıplarda elektrotlar halinde hazırlanmıştır. Farklı miktarda I_2 içeren çözeltilerde hazırlanan PPy elektrotun iletkenlik değerleri Four-probe cihazı ile ölçülmüş ve 7mmol pirol/ 0,2 mmol I_2 kullanıldığında en yüksek iletkenlik ($6,2 \times 10^{-2} \pm 0,004$) değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

PPy elektrotun yüzey morfolojisi SEM cihazıyla incelenmiş, süngerimsi ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu, tanecik boyutun 35 - 90 nm aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, PPy elektrotun 0,1 M H_2SO_4 içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları elektrotun elektrokimyasal olarak aktif olduğunu göstermiştir.

Hidrojen çıkış reaksiyonu incelenmelerinde, PPy elektrot üzerinde -0,4 V'tan sonra H_{ad} oluşumunun gerçekleştiği dönüşümlü voltametriyle incelenmiştir. Farklı H_2SO_4 konsantrasyonlarında (Şekil 4.5) pik akımlarının konsantrasyona bağlı olarak doğrusal bir şekilde arttığı görülmüş ve hidrojen çıkış reaksiyonu için tepkime derecesi $0,95 \approx 1$ olarak belirtilmiştir.

Hidrojen çıkış reaksiyonu için literatürde önerilen mekanizma, hazırlanan elektrotlarda alınan polirazyon eğrileriyle karakterize edilmiş ve sonuçların önerilen mekanizmayla uyum içerisinde olduğu görülmüştür. PPy elektrot için farklı konsantrasyonlarda düşük aşırı gerilimlerde elde edilen yarı logaritmik eğrinin eğim değerleri, 82 mV/dec ile 102 mV/dec aralığında değiştiği hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre elektrot üzerinde meydana gelen hidrojen çıkış reaksiyonunun Volmer-Heyrovsky mekanizması üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir. Farklı sıcaklıklarda alınan Tafel polarizasyon eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda reaksiyonun aktivasyon enerjisi 41,67 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Daha önce laboratuvarımızda yapılan bir çalışmada Pt/PPy elektrotun 0,5 M H_2SO_4 çözelti ortamındaki aktivasyon enerjisi 36,54 kJ/mol

olarak bulunmuştur [7]. Bu durum, destek materyali içermeyen PPy üzerinde hidrojen çıkış reaksiyonunun Pt/PPy elektrota göre daha yavaş ve kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.

Destek materyali içermeyen iletken polimerin(polipirol) hidrojen çıkış reaksiyonu üzerinde olan etkisini inceleyebilmek için farklı konsantrasyon ve potansiyellerde impedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Nyquist ve Bode diyagramlarından, polipirol elektrot üzerinde H_{ad} oluşumunun meydana geldiği sonucuna varılmıştır.

Destek materyali içermeyen polipirol elektrotun CO_2 indirgenmesi üzerindeki elektroaktivitesi CO_2 ile doyurulmuş MeOH / 0,1 M $LiClO_4$ / 15 mM H_2SO_4 içerisinde dönüşümlü voltametriyle incelenmiştir (Şekil 4.14). CO_2 ile doyurulmuş çözelti ortamında -0,55 V' tan sonra katodik yönde yaklaşık olarak 10 katlık akım artışı meydana gelmiştir. Meydana gelen bu akım artışı, polipirol elektrotun, CO_2 indirgenmesinde elektrokatalizör olarak kullanılabileceğini göstermiştir ve reaksiyon için tepkime derecesi $0,92 \approx 1$ olarak hesaplanmıştır.

PPy elektrot üzerinde CO_2 indirgenme reaksiyonunun mekanizması hakkında bilgi edinebilmek için polarizasyon eğrileri incelenmiştir. İncelemeler sonucunda, farklı konsantrasyonlarda elektrot üzerinde gerçekleşen CO_2 indirgenmesi için -0,52 ve -0,55 V potansiyel bölgesinde yarı logaritmik eğrinin eğim değerleri, 51 mV/dec ile 90 mV/dec aralığında hesaplanmıştır(Tablo 4.4).

Polipirolün CO_2 ' nin indirgenmesi üzerine olan etkisini inceleyebilmek için farklı potansiyellerde impedans ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen Nyquist ve Bode diyagramlarından, elektrot yüzeyinde H_{ad} oluşumunun gerçekleştiği ve CO_2 moleküllerin H_{ad} iyonları ile birleşerek ürün oluşumuna gittiği düşünülmüştür.

Bu düşünceyi desteklemek amacıyla farklı potansiyellerde elektroliz işlemleri gerçekleştirilmiş ve tek ürün olarak formik asit belirlenmiştir. Formik asit için en yüksek faradaik verim, -0,55 V(Ag/AgCl)' ta 30 dakikalık elektrolizler sonucunda %92 olarak belirlenmiştir.

Bu veriler ışığında, iletken polimerlerin elektrokimyasal reaksiyonlarda yüzeylerinde H_{ad} oluşumu gerçekleştirerek CO_2 indirgenme reaksiyonunun hidrojenasyon üzerinden yürümesini katkı sağladığı teyit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. Liyun, Z.; Wen, S.; Bingsen, Z., A review of electrocatalyst characterization by transmission electron microscopy. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, 26, 1117–1135.
- [2]. Zexing, W.; Min, S.; Jie, W.; Xien, L., Recent Progress in Nitrogen-Doped Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts* **2018**, 8, (5), 196.
- [3]. Yao, Z.; Yan J.; Yihan, Z.; Lu, H. L. ve diğeri., Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst. *Nature Communications* **2014**, DOI: 10.1038/ncomms4783
- [4]. G.K. Surya, P.; Palale, S.; Federico V.; George, A. O., Novel single step electrochemical route to MnO₂ nanoparticle-coated polyaniline nanofibers: Thermal stability and formic acid oxidation on the resulting nanocomposites. *Journal of Power Sources* **2008**, 181, 79–84.
- [5]. Tammam, R.H.; Saleh, M. M., Electrocatalytic oxidation of formic acid on nano/micro fibers of poly(p-anisidine) modified platinum electrode. *Journal of Power Sources* **2014**, 246, 178-183.
- [6]. Wang, Z. L.; Li, C.; Yamauchi, Y., Nanostructured nonprecious metal catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide. *Nano Today* **2016**, 11, 373–391.
- [7]. Aydın, R.; Köleli, F., Yamauchi, Hydrogen evolution on conducting polymer electrodes in acidic media. *Progress in Organic Coatings* **2006**, 56, 76–80.
- [8]. Kayan, D. B.; Köleli, F., Yamauchi, Dinitrogen reduction on a polypyrrole coated Pt electrode under high-pressure conditions: electrochemical impedance spectroscopy studies. *Turkish Journal of Chemistry* **2015**, doi:10.3906/kim-1501-80.
- [9]. Çirimi, D.; Aydın, R.; Köleli, F., The electrochemical reduction of nitrate ion on polypyrrole coated copper electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, 736, 101–106.
- [10]. Aydın, R.; Köleli, F., Electrochemical reduction of CO₂ on a polyaniline electrode under ambient conditions and at high pressure in methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 535, 107–112.
- [11]. Aydın, Z., İletken Poli(Etilen Teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [12]. Topkaya, E., Polianilin Nanoparçacıklar (TiO₂, Ag, Zn) ile Nanokompozit Film Oluşumu ve Korozyon Önleme Etkilerinin İncelenmesi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 2014.
- [13]. Salzner, U.; Lagowski, J.B.; Pickup, P.G.; Poirier R.A., Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytelluropheneol. *Synthetic Metals* **1998**, 96, 177-189.
- [14]. Düdükçü, K. M., Polipirol, Polianilin ve Polipirol-Polianilin alaşımlarının sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 1998.
- [15]. Sayar, N., Pem Yakıt Hücrelerinde Platinsiz Metal Nanokompozit Katalizörler, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [16]. Tan, Y.; Ghandi, K., Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. *Synthetic Metals* **2013**, 175, 183-191.
- [17]. Erdoğan, E., Bakır Destekli Polianilin ve Polipirol Elektrotların Hazırlanması ve Özellikleri, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2006.
- [18]. Öztürk, H., Polipirol Kaplı Bakır Elektrot Yüzeyinde Karbondioksitin Elektrokimyasal İndirgenmesi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2007.
- [19]. Santos, D. M.; Lacroix, J.C.; Chane-Ching, K.I., Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, 587, 67-78.
- [20]. Jatratar, A. A.; Yadav, J. B.; Kamat, S. V.; Patil, S. V. ve diğeri., Consequence of oxidant to monomer ratio on optical and structural properties of Polypyrrole thin film deposited by oxidation polymerization technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2015**, 80, 78–83.
- [21]. Li, M.; Yang, L., Intrinsic flexible polypyrrole film with excellent electrochemical performance. *J Mater Sci: Mater Electron* **2015**, 26, 4875–4879.

- [22]. Qiao, Y.; Shen, L.; Wu, M.; Guo, Y.; Meng, S., A novel chemical synthesis of bowl-shaped polypyrrole particles. *Materials Letters* **2014**, 126, 185–188.
- [23]. Wua, J.; Sun, Y.; Peic, W.; Huang, L.; ve diğerleri., Polypyrrole nanotube film for flexible thermoelectric application. *Synthetic Metals* **2014**, 196, 173–177.
- [24]. Veerender, P.; Saxena, V.; Jha, P.; Koiry, S.P., Free-standing polypyrrole films as substrate-free and Pt-free counter electrodes for quasi-solid dye-sensitized solar cells. *Organic Electronics* **2012**, 13, 3032–3039.
- [25]. Rahman, N. A.; Kudin, T. I. T.; Ali, A. M. M.; Yahya, M. Z. A., Synthesis and Characteristics of Conducting Polymer- Based Polypyrrole in Different Solvents. *Journal of Materials Science and Engineering* **2012**, 2, 190-195
- [26]. Taunk, A.; Chand, S., Chemical synthesis and charge transport mechanism in solution processed flexible polypyrrole films. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2015**, 39, 659–664.
- [27]. Qi, G.; Wub, Z.; Wang, H., Highly conductive and semitransparent free-standing polypyrrole films prepared by chemical interfacial polymerization. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 7102
- [28]. Hea, C.; Yang, C.; Li, Y., Chemical synthesis of coral-like nanowires and nanowire networks of conducting polypyrrole. *Synthetic Metals* **2003**, 139, 539–545.
- [29]. Köleli, F.; Röpke, T.; Hamann, C. H., The reduction of CO₂ on polyaniline electrode in a membrane cell. *Synthetic Metals* **2004**, 140, 65–68.
- [30]. Tammam, R.H.; Saleh, M. M., Electrocatalytic oxidation of formic acid on nano/micro fibers of poly(p-anisidine) modified platinum electrode. *Journal of Power Sources* **2014**, 246, 178-183.
- [31]. Prakash, G. K. S.; Suresh, P.; Viva, F.;Olah A. G., Novel single step electrochemical route to - MnO₂ nanoparticle-coated polyaniline nanofibers: Thermal stability and formic acid oxidation on the resulting nanocomposites. *Journal of Power Sources* **2008**, 181, 79–84.
- [32]. Hu, Z.; Xie, Y.; Wang, Y.; Mo, L. ve diğerleri., Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 114, 990–995.
- [33]. Zhang, J.; Liu, Y.; Guan, H.; Zhao, Y.; Zhang, B., Decoration of nickel hydroxide nanoparticles onto polypyrrole nanotubes with enhanced electrochemical performance for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 721, 731-740.
- [34]. Aydın, R.; Öztürk D. H.; Koleli, F., Electrochemical reduction of carbon dioxide on polypyrrole coated copper electro-catalyst under ambient and high pressure in methanol. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 140– 141, 478– 482.
- [35]. Zhanga, D.;Zhanga, Z.; Xua, Z.; Zhangb, Q.; Yuan C., Flexible MoS₂nanosheets/polypyrrole nanofibers for highly efficient electrochemical hydrogen evolution. *Physics Letters A* **2017**, 381, 3584–3588.
- [36]. Zhao, Y.; Zhan, L.; Tian, J.; Nie, S.; Ning, Z.; Enhanced electrocatalytic oxidation of methanol on Pd/polypyrrole–graphene in alkaline medium. *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 1967–1972.
- [37] Ding, K.; Jia, H. Wei, S.; Guo, Z., Electrocatalysis of Sandwich-Structured Pd/Polypyrrole/Pd Composites toward Formic Acid Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 7077–7082.
- [38]. Şengül E., Hidrojen Enerjisi ve Yakıt Pili Teknolojisi, <https://slideplayer.biz.tr/slide/2875368/>
- [39]. Chakrabartty, S.; Gopinath, C. S.; Raj. C., Polymer-based hybrid catalyst of low Pt content for electrochemical hydrogen evolution. *international journal of hydrogen energy* **2017**, 42, 22821-22829
- [40]. Xiaoa, X.; Engelbrektb, C.; Zhangb, M.; Li. ve diğerleri., A straight forward approach to electrodeposit tungsten disulfide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composites onto nanoporous gold for the hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science* **2017**, 410, 308–314.
- [41]. Wanga, T.; Lia, X.; Jiangb, Y.; Zhoua, Y. ve diğerleri., Reduced graphene oxide-polyimide/carbon nanotube film decorated with NiSe nanoparticles for electrocatalytic hydrogen evolution reactions. *Electrochimica Acta* **2017**, 243, 291–298.

- [42]. Li, M.; Yu, M.; Li, X., Improving the catalytic activity of amorphous molybdenum sulfide for hydrogen evolution reaction using polydihydroxyphenylalanine modified MWCNTs. *Applied Surface Science* **2018**, 439, 343–349.
- [43]. Jukic, A.; Hukovic M. M., The hydrogen evolution reaction on pure and polypyrrole-coated GdNi₄Al electrodes. *Electrochimica Acta* **2003**, 48, 3929-3937.
- [44]. Damian A.; Omanovic S., Ni and Ni-MO hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in polyaniline matrix. *Journal of Power Sources* **2006**, 158, (1), 464-476.
- [45]. Özmen, M. T., Sera Gazı Küresel Isınma ve Kyoto Protokolü, http://www.imo.org.tr/resimler/ekutuphane/pdf/16154_50_07.pdf
- [46]. Akın, G., Küresel Isınma, Nedenleri ve Sonuçları. Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi **2006**, 46, (2) , 29-43.
- [47]. Pletcher, D., The cathodic reduction of carbon dioxide—What can it realistically achieve? A mini review. *Electrochemistry Communications* **2015**, 61, 97–101.
- [48]. Mikkelsen, M.; Jorgensen, M.; Krebs, F. C., The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon Dioxide. *Energy Environ. Sci* **2010**, 3, 43–81.
- [49]. Jones, J.P.; Prakash, G. K.; Olah, G. A., Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends. *Israel journal of Chemistry* **2014**, 54, 1451 – 1466.
- [50]. Lai, Q.; Yang, N.; Yuan, G., Highly efficient In–Sn alloy catalysts for electrochemical reduction of CO₂ to formate. *Electrochemistry Communications* **2017**, 83, 24–27.
- [51]. Singha, S.; Gautamb, R. K.; Malik, K.; I Verma, A., Ag-Co bimetallic catalyst for electrochemical reduction of CO₂ to value added products. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, 18, 139–146.
- [52]. Chena, Z.; Wang, N.; Yao, S.; Liua, L., The flaky Cd film on Cu plate substrate: An active and efficient electrode for electrochemical reduction of CO₂ to formate. *Journal of CO₂ Utilization* **2017**, 22, 191–196
- [53]. Yadav, V.S.K.; Noh, Y.; Han, H.; Bae W. K., Synthesis of Sn catalysts by solar electro-deposition method for electrochemical CO₂ reduction reaction to HCOOH. *Catalysis Today* **2017**, xxx, xxx–xxx.
- [54]. Zhu, W.; Michalsky, Ronald.; Metin, Ö.; Haifeng L. ve diğerleri., Monodisperse Au Nanoparticles for Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16833–16836
- [55]. Zhang, X.; Lei, Tao.; Liub, Y.; Qiao, J., Enhancing CO₂ electrolysis to formate on facilely synthesized Bi catalysts at low overpotential. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 218, 46–50.
- [56]. Kaneco, S.; Hiei, N.; Xing, Y.; Katsumata, H. ve diğerleri., High-efficiency electrochemical CO₂-to-methane reduction method using aqueous KHCO₃ media at less than 273 K. *J Solid State Electrochem* **2003**, 7, 152–156.
- [57]. Qu, J.; Zhang, X.; Wang, Y.; Xie, C., Electrochemical reduction of CO₂ on RuO₂/TiO₂ nanotubes composite modified Pt electrode. *Electrochimica Acta* **2005**, 50, 3576–3580.
- [58]. Popic, J.P.; Avramov-IviC M.L.; Vukovic, N.B., Reduction of carbon dioxide on ruthenium oxide and modified ruthenium oxide electrodes in 0.5 M NaHCO₃, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 421, 105-110.
- [59]. Ahmad, H., Measurement and Modeling of Carbon Dioxide Solubility in Polar and Nonpolar Solvent. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology* **2012**, 4, (15), 2357-2360.
- [60]. Aydin, R.; Köleli, F., Electrocatalytic conversion of CO₂ on a polypyrrole electrode under high pressure in methanol. *Synthetic Metals*, **2004**, 144, 75–80.
- [61]. Murugananthan, M.; Kumaravel, M.; Katsumata, H.; Suzuki, T. ve diğerleri., Electrochemical reduction of CO₂ using Cu electrode in methanol/LiClO₄ electrolyte. *international journal of hydrogen energy* **2015**, 40, 6740-6744.
- [62]. Schrebler, R.; Cury, P.; Suarez C.; Munoz, E.; Gomez. ve diğerleri., Study of the electrochemical reduction of CO₂ on a polypyrrole electrode modified by rhenium and copper_ rhenium microalloy in methanol media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 533, 167-175.

- [63]. Cardenas, B.; Climent, V.; Feliu, J. M., Effect of surface structure of platinum single crystal electrodes on the electrochemical reduction of CO₂ in methanol-water mixtures. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, 793, 157–163.
- [64]. Ohya, S.; Kaneco, S.; Katsumata, H.; Suzuki, T. ve diğeri. Electrochemical reduction of CO₂ in methanol with aid of CuO and Cu₂O. *Catalysis Today* **2009**, 148, 329–334.
- [65]. Kaneco, S.; Liba, K.; Ohta, K.; Mizuno, T., Electrochemical reduction of carbon dioxide on copper in methanol with various potassium supporting electrolytes at low temperature. *J Solid State Electrochem* **1999**, 3, 424–428.
- [66]. Mizuno, T.; Kawamoto, M.; Kaneco, S.; Ohta, K., Electrochemical reduction of carbon dioxide at Ti and hydrogen-storing Ti electrodes in KOH-methanol. *Electrochimica Acta* **1998**, 43, 899–907.
- [67]. Çekirdek, P., Voltametik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.
- [68]. Yavaş, A. N., Karbon Pasta Elektrotların Bitki Dokuları İle Modifikasyonu Ve Elektrokataliz Özelliklerinin İncelenmesi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Aydın, 2014.
- [69]. Karabudak, F. N., Voltametik Yöntemler ve Uygulamaları, Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Kayseri, 2013.
- [70]. Barsoukov, E., Macdonald J. R., Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications. 2nd ed.; New Jersey Press, United States of America, 2005; p 9-13.
- [71]. Gamry Instruments, Online, <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/?url=/application-notes/EIS/>
- [72].
- [73] Tüken, T.; Yazıcı, B.; Erbil, M., Electrochemical synthesis of polyindole on nickel-coated mild steel and its corrosion performance. *Surface & Coatings Technology* **2005**, 200, 2301– 2309.
- [74] Tüken, T.; Yazıcı, B.; Erbil, M., Polypyrrole modified nickel coating on mild steel. *Materials and Design* **2007**, 28, 208–216.
- [75] Tüken, T., Zinc deposited polymer coatings for copper protection. *Progress in Organic Coatings* **2006**, 55, 60–65.
- [76]. Kim, C. B., The Synthesis and Characterisation of Hydrogel and Polypyrrole Blends. University of Wollongong, 1999.
- [77]. Bockris, Reddy A. K. N., *Modern Electrochemistry Volume 2*; Plenum Press, New York, 2001; p 1010-1012.
- [78]. Koçak, D., İletken polimer/metal nanokompozit yapılarla modifiye edilmiş kalem grafit elektrot üzerinde elektrokatalitik hidrojen üretimi, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Aksaray, 2017.
- [79]. Sığircık, G.; Yildirim, D., Tüken, T., Synthesis and inhibitory effect of N,N'-bis(1-phenylethanol)ethylenediamine against steel corrosion in HCl Media. *Corrosion Science* **2017**, 120, 184–193
- [80]. Aydın, R.; Köleli, F., Electrocatalytic conversion of CO₂ on a polypyrrole electrode under high pressure in methanol. *Synthetic Metals* 2004, 144, 75–80.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Doğan ÇİRMİ

Ünvan : Araştırma Görevlisi

Birim : Fen - Edebiyat Fakültesi / Fizikokimya Anabilim Dalı

Doğum Yeri : ANTAKYA

İş Adres : MERSİN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YENİŞEHİR

KAMPÜSÜ 33160 YENİŞEHİR/MERSİN

Telefon : +90-324-3610001

Faks : +90-324-3610046

e-Mail : dogancirmi@mersin.edu.tr

| ÖĞRENİM DURUMU | | | |
|----------------|-------|---------------------|------|
| DERECE | BÖLÜM | ÜNİVERSİTE/KURUM | YIL |
| Lisans | Kimya | Mersin ÜNİVERSİTESİ | 2009 |
| Yüksek Lisans | Kimya | Mersin ÜNİVERSİTESİ | 2012 |

TEZLER

1. NİTRAT İYONUNUN POLİPİROL KAPLANMIŞ BAKIR EKTROTTA ELEKTROKİMYASAL İNDİRGENMESİ Danışman: Dr. Doç. Dr. Rezzan AYDIN, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, MERSİN, Türkiye, **2012**.

YAYINLAR

1. Cirmi, D.; Aydın, R.; Koleli, F. The electrochemical reduction of nitrate ion on polypyrrole coated copper electrode. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY, **2015**, 736 , 101-106.

BİLİMSEL TOPLANTILAR

Uluslararası - Tam Metin - Poster

2. KARATEKİN, R.; ÇİRMİ, D.; KÖLELİ, F.; AYDIN, R., Pt free electrodes Development and usage of polyaniline electrode for controlled hydrogen evolution reaction. International Congress on Fundamental and Applied Sciences 2016, 2016-08-22, 2016-08-28, İSTANBUL, Türkiye, **2016**.

1. ÇİRMİ, D.; SUNA, R.; AYDIN, R.; KÖLELİ, F., Preparation of Pt-Free Polypyrrole Electrodes and Characterization. International Congress on Fundamental and Applied Sciences, 2016-08-22, 2016-08-26, İstanbul, Türkiye, **2016**.

Uluslararası - Özet - Sözlü

2. ÇİRMİ, D.; KARATEKİN, R.; AYDIN, R.; KÖLELİ, F., Destek Metali İçermeyen Polipirol Elektrot Üzerinde Hidrojen Çıkışının İncelenmesi. 2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2017), 2017-10-25, 2017-10-27, ADANA, Türkiye, **2017**.

1. KARATEKİN, R.; ÇİRMİ, D.; AYDIN, R.; KÖLELİ, F., Platin İçermeyen Elektrotlar II: Polimer Kaplı Karbon Kağıtta CO₂ İndirgenmesi. 2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2017), 2017-10-25, 2017-10-27, ADANA, Türkiye, **2017**.

Ulusal - Özet - Poster

3. Suna, R.; Çirimi, D.; Köleli, F., Karbondioksit ve Azotun İndirgenmesinde Polimer Elektrodun Fonksiyonu. 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 2015-06-16, 2015-06-19, Konya, Türkiye, **2015**.

2. Çirimi, D.; Aydın, R.; Köleli, F.; Suna, R., Nitrat İyonunun Cu ve Cu-PPy Elektrotlarda Elektrokimyasal İndirgenme Mekanizması. 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 2015-05-16, 2015-05-19, Konya, Türkiye, **2015**.

1. Çirimi, D.; Aydın, R.; Köleli, F., Nitrat İyonunun Polipirol Kaplı Bakır Elektrotta Elektrokimyasal İndirgenmesi. 3. Fiziksel Kimya Günleri, 2012-07-12, 2012-07-15, Balıkesir, Türkiye, **2012**.

PROJELER

Ulusal - Araştırmacı

1. Metal Nanopartiküller ile Modifiye Edilmiş Polipirol Elektrotların Hazırlanması ve Elektrokatalizör Olarak Kullanımı, BAP, Proje No: 2015-TP3-1098, 15000 TL, Araştırmacı, 2018, Tamamlandı.

SANATSAL ETKİNLİKLER

Uluslararası

1. TÜBİTAK 4007 - ULUSLARARASI MERSİN BİLİM ŞENLİĞİ, Kamu Kuruluşlarınca Düzenlenen Sergiler, YENİŞEHİR FUAR ALANI, European Commission, EUCINET, TÜBİTAK, Mersin Üniversitesi, ODTU, TRT, Mersin Valiliği, 2016-09-29-2016-09-30, 09.00-17.00, MERSİN, Türkiye