

Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Polimer Elektrodun Etkisinin İncelenmesi

Rukan SUNA KARATEKİN^{1*}, Fatih KÖLELİ²

^{1,2}Mersin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 33230, Mersin

¹<https://orcid.org/0000-0003-3052-1539>

²<https://orcid.org/0000-0002-0165-9582>

*Sorumlu yazar: rukansuna@mersin.edu.tr

Araştırma Makalesi

ÖZ

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 11.03.2024

Kabul tarihi: 07.07.2024

Online Yayınlanma: 16.09.2024

Anahtar Kelimeler:

Hidrojen oluşumu

Metal destekli elektrot

Polianilin

Elektrokimyasal impedans

spektroskopisi

Tafel polarizasyon eğrisi

Son yapılan elektrokimyasal hidrojenasyon çalışmalarında iletken polimerler yaygın olarak kullanılsa da reaksiyona nasıl bir katkıda buldukları tam olarak aydınlatılmamıştır. Bu çalışmada iletkenliği ve kararlılığı yüksek olan doplanmış polianilin metal destekli olarak elektrot haline getirilip, hidrojenasyon tepkimelerinde rol alan adsorbe hidrojen atomunu (Had) oluşturma performansı incelenmiştir. Bu mekanizma Dönüşümlü Voltametri (CV), Tafel polarizasyon eğrisi ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EİS) ile incelenmiştir. Kaydedilen veriler doğrultusunda hidrojen oluşumunun yavaş ve kontrollü gerçekleştiği elde edilen Tafel eğimi değerinden (486 mV/dec) anlaşılmıştır. Adsorbe hidrojen atomunun oluşum kinetiği, EİS yöntemi kullanılarak farklı potansiyelerde kaydedilen Nyquist eğrilerinin simülasyonu ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. CO₂, N₂ gibi kararlı moleküllerin daha düşük enerji girdisi ile dönüşümlerinin gerçekleşmesinin polimerin yavaş hidrojen çıkarması özelliğinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Hazırlanan elektrodun Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Yüzey Alan Ölçümü (BET) analizi ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Investigations of the Effect of Polymer Electrode in Hydrogenation Reactions

Research Article

ABSTRACT

Article History:

Received: 11.03.2024

Accepted: 07.07.2024

Published online: 16.09.2024

Keywords:

Hydrogen evolution

Non supported metal electrode

Polyaniline

Electrochemical impedance

spectroscopy

Tafel polarization curve

Although conductive polymers have been widely used in recent electrochemical hydrogenation studies, it has not been fully clarified how they contribute to the reaction. Herein, doped polyaniline, which has high conductivity and stability, was turned into an electrode without metal support and its adsorbed hydrogen atom generation performance was examined. This mechanism was investigated by cyclic voltammetry, Tafel polarization curve, and electrochemical impedance spectroscopy. Through the analysis results, it was determined that hydrogen formation occurred slowly and in a controllable thanks to the obtained Tafel slope value (480 mV/dec). Adsorbed hydrogen atom evolution kinetics were tried to be elucidated by simulating Nyquist curves recorded at different potentials using the EIS method and it has been understood that the transformation of stable molecules such as CO₂ and N₂ with lower energy input is due to the slow hydrogen release feature of the polymer. The prepared electrode was characterized by SEM (Scanning Electron Microscopy) and BET (Brunauer-Emmett-Teller) analysis.

To Cite: Suna Karatekin R., Köleli F. Hidrojenasyon Reaksiyonlarında Polimer Elektrodun Etkisinin İncelenmesi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2024; 7(4): 1722-1733.

1. Giriş

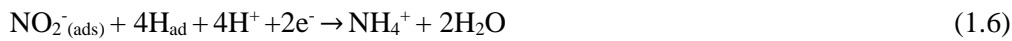
Son yıllarda, hidrojen geleceğin enerji yakıtı olarak değerlendirildiğinden hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) çoğu araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu uygulamada hidrojenin birim

zamanda yüksek miktarlarda eldesi amaçlanmaktadır (Li ve ark., 2020, Kayan ve ark., 2022). Bu amaç doğrultusunda sürekli yeni katalizörler denenmektedir. Diğer taraftan bazı reaksiyonlar için hidrojenin bu kadar hızlı çıkışı istenmeyen bir durumdur. Özellikle π -elektronları ile zengin CO_2 , N_2 ve NO_3^- iyonunun hidrojenasyonunda kontrollü (yavaş) bir hidrojen çıkışı tercih edilmektedir (Çirimi ve ark., 2015; Lymperi ve ark., 2023).

Bugüne kadar yapılan hidrojenasyon çalışmalarında polimerler barındırdıkları heteroatomlar sebebi ile yukarıda bahsedilen maddeleri kolayca adsorplayabildikleri raporlanmıştır (Jun ve ark., 2022; Guo ve ark., 2023). Diğer taraftan örneğin polianilin ile kaplanmış Pt elektrodun yalnız Pt elektroda kıyasla daha düşük negatif değerlerde ve daha yüksek faradaik verimlerde karbondioksiti indirgendiği gözlenmiştir. Araştırmacılar bu sonucun CO_2 'in direkt elektron alarak indirgenmesi ile mümkün olamayacağını belirtmişlerdir. Dönüşümün düşük negatif değerlerde gerçekleşmesi CO_2 moleküllerinin hidrojenasyonu ile mümkün olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Belirtilen bu hidrojenasyon reaksiyonu için önerilen mekanizma şu şekildedir;



Mekanizmadan da anlaşıldığı üzere H_{ad} oluşumu karbondioksitin indirgenerek formik asite dönüşümünü sağlamaktadır. Diğer taraftan Çirimi ve ark., NO_3^- iyonlarının indirgenmesinde Cu ve polipirol kaplı Cu elektrotları kullanmışlardır. Cu elektrotta nitrit iyonu, polimer kaplı Cu elektrotta ise amonyum iyonu ana ürün olarak tespit edilmiştir. Araştırmacılar reaksiyon sonucunda elde edilen ürün farklılığının polimer varlığında reaksiyon mekanizmasının değişmesi ile ilgili olabileceğini belirtmiş ve reaksiyon mekanizmasını aşağıda gösterildiği gibi önermişlerdir;



Reaksiyon ortamındaki H_{ad} ' ların indirgenme potansiyeli altında polimerin katkısı ile oluşabileceği belirtilmiştir (Aydın ve ark., 2002; Çirimi ve ark., 2015). Bu durumu aydınlatmak üzere saf polimerlerin hidrojen oluşum mekanizması incelenmelidir.

Polimerlerin son zamanlarda kolay elde edilmesi, fiziksel, elektriksel ve mekanik özelliklerinden dolayı araştırmacılar tarafından yoğun çalışılmaktadır. İletken polimerler, sensör, süperkapasitör, enerji depolama ve korozyon alanlarında sıklıkla kullanılmaktadır (Sun ve ark., 2024). Kullanılan iletken polimerler arasında polianilin, kararlı bir yapıya sahip olması ve kolay hazırlanabilmesi nedeniyle büyük

ilgi görmektedir. Ayrıca polianilin, yükseltgenmiş formda oldukça yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir (Saraswat ve ark., 2023; Valian ve ark., 2024).

Polianilin, kimyasal, elektrokimyasal, termal evaporasyon ve daldırma gibi farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir (Beygisangchin ve ark., 2021). Ancak elektrokimyasal sentez ile elde edilen polianilin filminin ince olması arzu edilmekle birlikte zaman zaman da uygulamada sorun yaratmaktadır. Kalın filmlere ulaşmak amacıyla örneğin Tang ve ark., anilin çözeltisi içerisine p-fenilendiamin ekleyerek (polianilinin yapısını değiştirmeden) çok daha hızlı bir polimerleşme ve daha kalın filmler elde edebilmişlerdir (Tang ve ark., 1995). Ayrıca para pozisyonundaki iki amin grubu polimer filmindeki aktif bölgeleri arttırarak yapının daha geniş bir aktif yüzey alana sahip olmasını sağlamaktadır (Wang ve ark., 2020).

Bu çalışmada anilin parafenilendiamin varlığında elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen toz formundaki polimer, elektrot haline getirilerek asidik ortamda hidrojen oluşum mekanizması incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod

2.1. *P(Anilin/4-parafenilen diamin)* ' in Elektrokimyasal Olarak Sentezi

Polimer filminin sentezi için destek materyal olarak Pt levha kullanılmıştır. İki kere distillenmiş anilinin 0,5 M H₂SO₄ içerisindeki 0,1 M' lık çözeltisi hazırlanmış ve elde edilen çözelti içerisine 0,1 mmol parafenilendiamin eklenmiştir. Polimerizasyon için başlangıç döngüsü, -0,2 V' tan +1,25 V' a (Ag/AgCl) kadar değişen bir aralıkta gerçekleşmiştir. Sonraki döngüler, -0,2 V' dan +0,85 V' a kadar olan bir aralıkta 0,05 V/s tarama hızıyla kaydedilmiştir (Belgherbi ve ark., 2021; Saouti ve ark., 2022).

2.2. *Elektrotların Hazırlanması*

Kopolimerin sentezlendikten sonra yüzeyde safsızlık ve yükseltgenmemiş formda bulunan iyonların ortamdan uzaklaştırılması için polimer kaplı platin levha 30 dakika su-metanol karışımında bekletilmiştir. 24 saat karanlıkta muhafaza edilen kopolimer filmi, kurduktan sonra Pt levha üzerinden sıyrılarak alınmıştır. Elde edilen kopolimer, toz halinde iken preslenerek (3 ton/cm²) pelet haline getirilmiştir.

Dönüşümlü Voltametri, Tafel ve Elektrokimyasal İmpedans ölçümleri için CHI660C model elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılmıştır. Kopolimer tozlarının preslenip elektrot olarak kullanılması için pelet makinesi kullanılmıştır. Hazırlanan kopolimer morfolojisi Zeiss marka FESEM ile görüntülenmiştir. Yüzey alan analizi için Micromeritics (TriStar-II) marka BET cihazı kullanılmıştır.

2.3. *Elektrokimyasal Ölçümler*

Kopolimerin elektrokimyasal sentezi için 3 cm² yüzey alanına sahip yüksek saflıkta platin levha elektrot kullanılırken, karşı elektrot olarak 6 cm² yüzey alanına sahip platin levha elektrot kullanılmıştır.

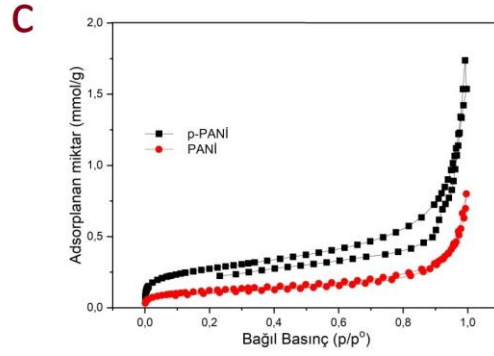
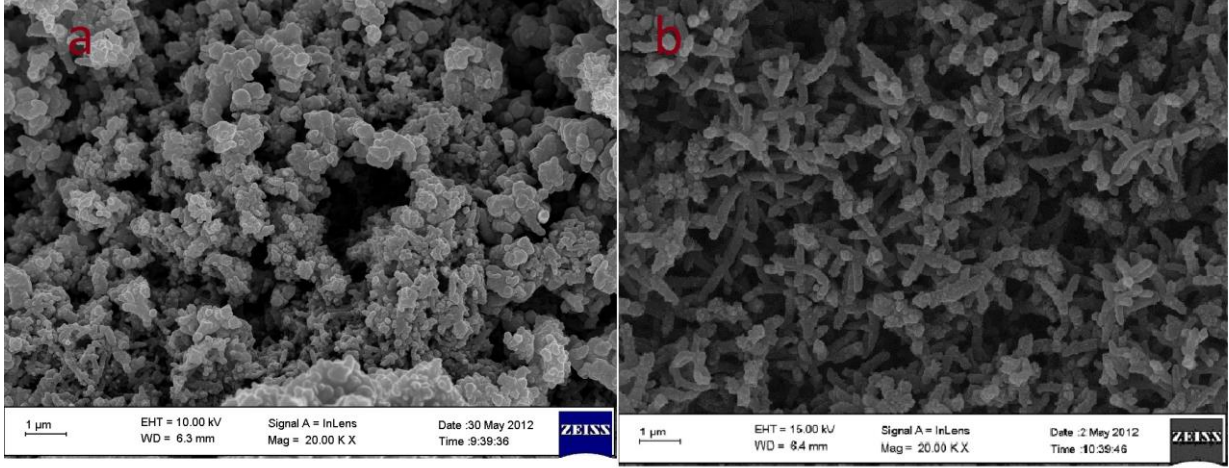
Hidrojen oluşum reaksiyonlarını incelemek üzere, kopolimerin preslenmesi ile elde edilen pelet çalışma elektrodu olarak, 2 cm² yüzey alanına sahip platin levha karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Tüm elektrokimyasal ölümler için referans elektrot olarak Ag/AgCl (3,5 M KCl) elektrodu kullanılmıştır. Metal desteksiz, polimer elektrotlarda hidrojen oluşum mekanizmasını aydınlatmak üzere elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki HClO₄ zeltelerinde ve çeşitli elektrot potansiyellerinde, 10 mV genlik ve 0,1 Hz ile 100 kHz arasındaki frekans aralığında deneyler yapılmıştır. Nyquist eğrilerinin simülasyonu için ZView 2.1b programı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 SEM Sonuçları

Morfolojik yapılarını kıyaslamak üzere polianilin ile kopolimer tozunun SEM görüntüleri Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1a' da polianilinin karnabahar yapısında olduğu görülmektedir. Polianilin karnabahar görüntüsü literatürde sıklıkla rapor edilmektedir.

Parafenilendiamin'in anilin zeltisine eklenmesiyle elde edilen kopolimerin (Şekil 1b) polianilinden (Şekil 1a) daha düzenli bir yapıda olduğu ayrıca parafenilendiamin'in eklenmesiyle polianilin yüzey alanının arttığı BET analizi sonucu Bağlı basınca karşı kaydedilen adsorplanan madde miktarı grafiğinde görülmektedir (Şekil 1c).



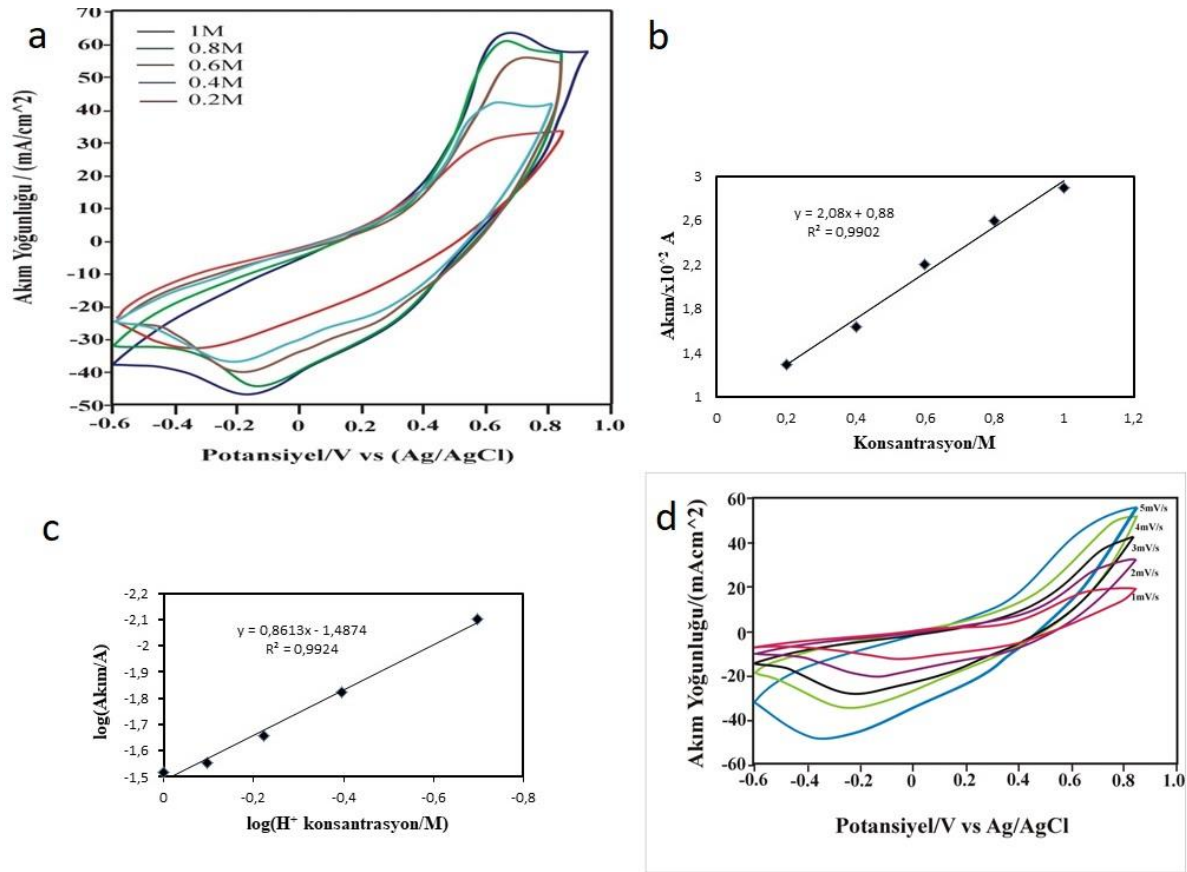
Şekil 1. a) Polianilin b) P(Anilin/4-parafenilen diamin)' nin SEM görüntüleri c) Bağıl basınç-adsorplanan miktar grafiği

3.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Polianilin elektrodun H^+ iyonlarına tepkisini değerlendirmek üzere farklı asit konsantrasyonlarında dönüşümlü voltamogramlar alınmıştır (Şekil 2a). Asit konsantrasyonu ile birlikte akım değerlerindeki artış elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun artan asit konsantrasyonu ile hızlandığını göstermektedir (Şekil 2b). Voltamogramlardaki indirgenme pik akımının H^+ iyon derişimi ile doğrusal olarak artması, çalışılan potansiyel aralığı için H^+ iyonlarının indirgenmesine ait olabileceği düşünülmüştür. Dönüşümlü voltametriyle yapılan çalışmalarda elde edilen kinetik verilerden biri de reaksiyon derecesidir. Elektrokimyasal reaksiyonların hızı, kaydedilen akım yoğunluğu ile ilişkilidir. Elektrokimyasal reaksiyonların derecesi, akımın logaritmasının elektroaktif maddenin konsantrasyonunun logaritması ile değişiminden

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \log C}\right)_{T, E_p} = \alpha \quad (3.1)$$

şeklinde bulunmaktadır (Bockris ve ark., 1970).



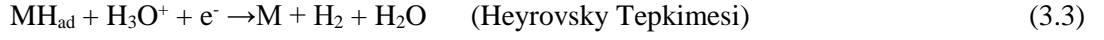
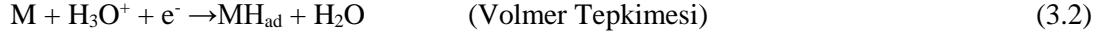
Şekil 2. Polimer elektrodun a) Akım-potansiyel eğrileri b) Konsantrasyona bağlı elde edilen maksimum akım yoğunlukları ve konsantrasyon grafiği c) Polimer elektrot için farklı asit konsantrasyonlarında -0,3 V’da elde edilen maksimum katodik pik akım değerlerinin H^+ konsantrasyonu ile logaritmik değişimi. d) 0,2 M $HClO_4$ ortamında tarama hızı değişimine bağlı kaydedilen akım-potansiyel eğrileri

Şekil 2c’de Polianilin için elde edilen maksimum pik akımının H^+ konsantrasyonu ile logaritmik değişimi gösterilmektedir. Elde edilen doğrunun eğimi reaksiyon derecesini vermektedir. Şekil 2a’da verilen voltamogramlardan elde edilen maksimum katodik akımın logaritması ile çalışılan konsantrasyonların logaritması grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğimi $0,86 \cong 1$ bulunmuştur. Voltamogramlardaki indirgenme pik akımlarının artan tarama hızıyla birlikte arttığı gözlenmiştir. Diğer taraftan, artan tarama hızıyla indirgenme pik potansiyellerinde negatif yönlü bir kayma meydana gelmiştir. Pik potansiyellerinin tarama hızına bağlı olarak değişmesi, sistemin bir difüzyon engeli ile karşılaştığını göstermektedir (Karatekin ve ark., 2023).

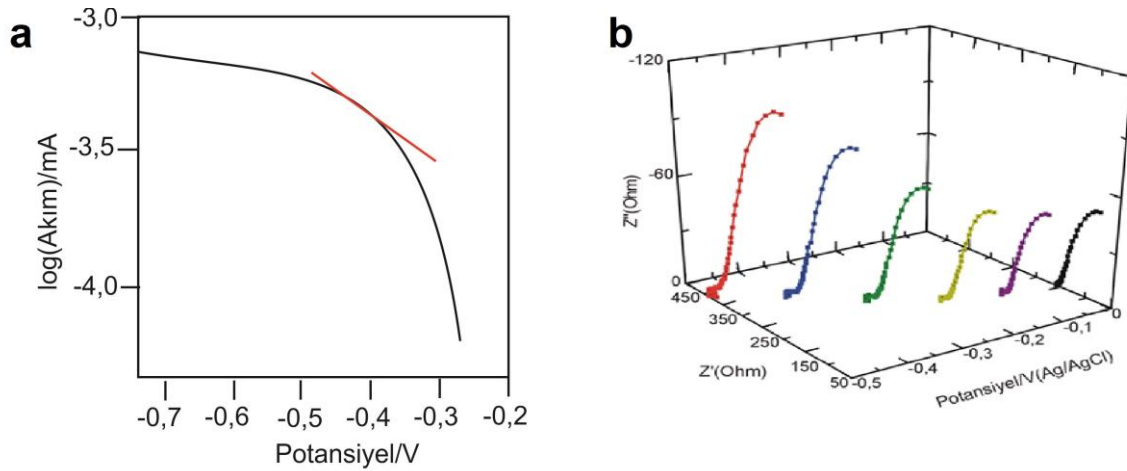
3.3 Tafel Polarizasyon Ölçümü

Hidrojen oluşum reaksiyonları genellikle Volmer reaksiyonu olarak bilinen protonun adsorpsiyon adımı ile başlamaktadır. Bu basamaktan sonra adsorplanan protonların moleküler hidrojen oluşturması iki olası adım ile gerçekleşir. Bu olası adımlardan biri adsorbe hidrojen atomlarının hidronyum ile reaksiyona girip moleküler hidrojen oluşturması (Heyrovsky reaksiyonu), diğeri de adsorbe hidrojen

atomlarının (H_{ad}) bir araya gelerek (Tafel reaksiyonu) moleküler hidrojen oluşturmasıdır. Dolayısıyla hidrojen oluşumu Volmer-Heyrovsky veya Volmer-Tafel gibi bir kombine reaksiyon üzerinden yürür.



Tepkimenin hangi basamak üzerinden yürüyeceği, tepkimenin hızına göre değişmektedir. Tafel polarizasyon eğrileri potansiyele karşı akım değişimini inceleyen eğriler olup bu eğrilerin eğimi reaksiyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Elde edilen eğrinin eğimi 30 mV/dec olduğunda reaksiyonun Volmer-Tafel mekanizması üzerinden yürüdüğü anlaşılmaktadır. Bu değer 40-80 mV/dec arasında olduğunda hidrojen oluşumunun Volmer-Heyrovsky mekanizması, 120 mV veya daha büyük değerlerde hesaplanması da Volmer mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir (Smiljanic ve ark., 2014; Kayan ve ark., 2017). Şekil 3a' da verilen katodik polarizasyon grafiğinden elde edilen eğim 486 mV/dec olarak belirlenmiştir. Bu sonuca göre hidrojen oluşumunun hız belirleyen basamağının Volmer reaksiyonu yani en yavaş ilerleyen basamağın elektrot yüzeyinde H_{ad} oluşumu olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen eğiminin yüksek olması iyonların desorpsiyon basamağı için uygun bir elektrot yüzeyine sahip olmadığından kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Garcia ve ark., 2019).

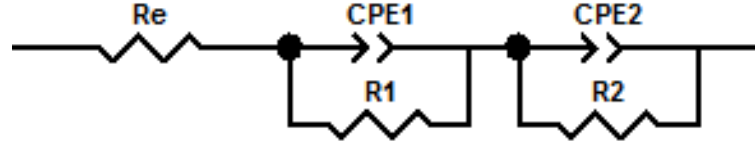


Şekil 3. Polimer elektrodun a) logI-potansiyel eğrisi ve b) Potansiyele bağlı kaydedilen Nyquist eğrileri (0,2 M HClO₄ ortamında)

3.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümü

Metal desteksiz elektrotlarda hidrojen oluşum reaksiyonlarında önemli bilgiler vermesinden dolayı Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi de kullanılmıştır. Nyquist eğrilerinin simülasyonu ile hidrojen oluşuma ait yük transfer direnci, adsorpsiyon direnci, elektrot/elektrolit ara yüzeyinin kapasitansı gibi önemli parametreler hesaplanmıştır.

Polimer elektrodun, farklı potansiyeller altında kaydedilen impedans spektrumları, Nyquist olarak Şekil 4'te gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kaydedilen diyagramlarda potansiyele bağlı impedans davranışlarının değiştiği görülmektedir.



Şekil 4. Simülasyon için önerilen eş değer devre

Polimer elektrot ile elektrolit arasında oluşan ara yüzeylerin ve elektrot yüzeyinde gerçekleşen olayları tanımlayabilmek amacıyla deneysel EIS verileri, ZView 2.1.b programı ile simüle edilmiştir. Simülasyon için önerilen eşdeğer devre, elektrolitik dirence seri bağlı iki faz elemanı ve bunlara paralel bağlı iki dirençten oluşmaktadır (Şekil 4).

Nyquist diyagramlarında gözlenen eğrileri, yüksek ve düşük frekans bölgesi olarak incelemek mümkündür. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen basık yarım dairenin x-ekseniyle birleştiği nokta, elektrolitik direnci (R_e) ifade etmektedir. Yine aynı bölgede gözlenen ve tam kapanmamış bu yarım dairenin çapı, yük transfer direncini olarak tanımlanır (Tezcan, 2024). Bu direncin potansiyele bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Ayrıca polimer yüzeyinin homojen olmaması ve tüm potansiyellerde ideal kapasitör değerinden sapma göstermesinden dolayı önerilen eşdeğer devrede bir kapasitans dolayısıyla bir sabit faz elemanı (CPE1) ile ifade edilmiştir.

Nyquist diyagramında düşük frekans bölgesinde kaydedilen ikinci yarım daire, bu bölgede var olan başka bir direnci ifade etmektedir. Bu direncin yüksek frekans bölgesindeki direnç gibi uygulanan potansiyele bağlı olarak değiştiği gözlenmektedir. Her iki frekansta gözlenen dirençlerin potansiyele bağlı değişimi literatürde poröz elektrotların hidrojen oluşum reaksiyonundaki impedans ölçümleri ile uyumludur (Borresen ve ark., 2002; Losiewicz ark., 2004; Shi ve ark., 2016). Yüksek frekans bölgesindeki R1 direnci elektrodun iletkenliği ile ilgili olup, potansiyelin negatife doğru ilerlemesi ile iletkenliğin düşmesi her ne kadar beklenilmeyen bir durum gibi gözükse de iletken polimerler negatif bölgelerde iletkenliklerini kaybettikleri için R1 değeri, potansiyelin negatife doğru artması ile artmıştır. Hidrojenin asidik ortamdaki reaksiyonu göz önüne alındığında, potansiyelin negatife doğru artmasıyla birlikte çözeltideki iyonların elektrot yüzeyine difüzyon sonucu, H_{ad} miktarı daha fazla olacak ve elektrot yüzeyi bir kapasitör (CPE2) gibi davranacaktır. Nyquist diyagramlarında görüleceği üzere düşük frekans bölgesinde potansiyelin negatife doğru artmasıyla dirence ait yarıçapın artması reaksiyonla alakalı olmayıp, difüzyon maddenin yüksek ihtimalle porlarda adsorplanması ve artan potansiyele rağmen desorpsiyon olmamasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla düşük frekans bölgesindeki bu direnç por direnci (R_{por}) olarak belirlenmiştir. Polimer kaplanmış metal elektrotların

hidrojen oluşumdaki impedans verileri değerlendirildiğinde düşük frekans bölgesindeki R_{por} direncinin hidrojen oluşum potansiyelinde azaldığı görülmektedir. Elektrot yüzeyine gelen H_{ad} 'lar polimer filmdeki porlardan metal yüzeyine difüzenip buradan elektron alarak indirgenip moleküler hidrojen oluşturmaktadırlar. Metal desteksiz polimerlerde, elektrot yüzeyine gelen H_{ad} 'ların miktarı moleküler hidrojen oluşum potansiyeline yaklaştıkça artmakta elektrot yüzeyinde yüklenme daha fazla olmaktadır. Fakat ortam metal desteksiz olduğundan elektroda difüzlenen H_{ad} 'lar hem elektrot yüzeyinde hem de por içerisinde adsorplanmaktadır. Potansiyelin negatife doğru artmasıyla birlikte sadece elektrot yüzeyindeki H_{ad} 'lar hidrojen oluşum potansiyelinde moleküler hidrojene indirgenebilmekte ve porlarda reaksiyona girmeyen H_{ad} 'lardan dolayı bu potansiyellerde direnç beklenildiği gibi azalmamaktadır.

Tablo 1. Farklı asit konsantrasyonlarında kaydedilen Nyquist eğrilerin önerilen eşdeğer devre ile simülasyonu sonucu elde edilen veriler

Konsantrasyon/M	CPE ₁ -T	CPE ₁ -P	R ₁	CPE ₂ -T	CPE ₁ -P	R ₂
	($\mu F s^{n-1}$)	(n_1)	(Ω)	($m F s^{n-1}$)	(n_2)	(Ω)
1	1,403 (17)	0,77 (2)	47,73 (3)	4,6 (4)	0,456 (3)	80 (3)
0,8	0,86 (17)	0,76 (2)	48,97 (3)	2 (6)	0,501 (3)	62 (2)
0,6	0,32 (19)	0,81 (2)	34,31 (4)	3,9 (7)	0,39 (3)	61,22 (3)
0,4	0,2 (29)	0,79 (3)	34,7 (4)	1,3 (7)	0,47 (5)	97,72 (2)
0,2	0,026 (4)	0,89 (2)	49 (3)	1,5 (6)	0,34 (2)	109 (3)

Re=1 Ohm, ()=±Hata (Re: elektolitik direnç ve simülasyon için 1 olarak sabitlenmiştir. Tabloda yer alan parantez içerisindeki değerler simülasyon hatası değerleridir.)

Tablo 1'de görüldüğü üzere asit konsantrasyonunun artmasıyla CPE1-T değeri artmıştır. Bu değerlerin artışına bağlı olarak elektrot yüzeyinde iyon yüklenmesinin arttığı da söylenebilir. Sabit faz elemanına ait bu artış gerçekleşen yük transferinin adsorbe hidrojen iyonlarının miktarına bağlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, düşük frekans bölgesinde por direnci olarak belirlenen, R₂ değerinin de belli bir değere kadar azaldığı görülmektedir. Bu nedenle elektrot/elektrolit ara yüzeyinde ve/veya porlarda gerçekleşen reaksiyon H⁺ iyonlarının H_{ad} 'a indirgenmesidir. Düşük konsantrasyonlarda yüksek değerde olan R_{por} değeri konsantrasyonun 0,6 M'a çıkmasıyla azalmaktadır. Bu durum asit konsantrasyonun

artmasıyla hidrojen oluşum reaksiyonunun ve/veya adsorpsiyon reaksiyonunun varlığı ve çift fazdaki ve/veya porlardaki yük yoğunluğunun yani H_{ad} azalması şeklinde yorumlanmıştır.

4.Sonuç

Bu çalışmada polianilin miktarını arttıran 4-parafenilendiamin, anilinin polimerleşmesi sırasında ikinci bir monomer olarak kullanılmıştır. SEM ve BET sonuçlarına bakıldığında 4-paradifenilen varlığında polianilin daha düzenli ve daha geniş bir yüzey alanına sahip olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen polimer tozu pelet haline getirilip elektrot olarak kullanılmış ve hidrojen oluşumundaki performansı incelenmiştir. Asidik ortamda CV, EIS ve yarı logaritmik polarizasyon eğrisi ölçümleri alınarak hazırlanan polimer elektotta hidrojen oluşum mekanizması anlaşılmasına çalışılmıştır. Ölçümler sonucunda katodik bölgede gerçekleşen akım artışının hidrojen oluşumuna ait olduğu ve reaksiyonun hız belirleyen basamağının Volmer reaksiyonu olduğu belirlenmiştir. Yani reaksiyonun en yavaş ilerleyen basamağının adsorbe hidrojen atomu oluşumu olduğu sonucuna varılmıştır. Böylelikle CO₂, N₂ gibi moleküllerin hidrojenasyonu için gerekli şart olan hidrojenin yavaş üretimi polimer elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilebilir sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından (BAP-FBE KB (RS)2010-6 YL) desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

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(1–2): 107-112.

Belgherbi O., Seid L., Lakhdari D., Chouder D. Optical and morphological properties of electropolymerized semiconductor polyaniline thin films: Effect of thickness. *Journal of Electronic Materials* 2021; 50: 3876-3884.

Beygisangchin M., Rashid SA., Shafie S., Sadolhosseini AM., Lim HN. Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films-A review. *Polymers* 2021; 13(12): 2003.

Bockris JO'M, Reddy. AKN. *Modern electrochemistry*, 2 th ed. NY: Plenum Press; 1970.

- Borresen B., Hagen G., Tunold R. Hydrogen evolution on $\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ in 0,5 M H_2SO_4 . *Electrochimica Acta* 2002; 47: 1819-1827.
- 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.
- Garcia G., Diaz-Coello S., Pastor E. Precise determination of Tafel slopes by DEMS. Hydrogen evolution on tungsten-based catalysts in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019; 44(25): 12576-12582.
- Guo A., Baumann AE., Rus ED., Stafford CM. Polymer-regulated electrochemical reduction of CO_2 on Ag. *The Journal of Physical Chemistry C* 2023; 127(35): 17355-17365.
- Jun M., Kim D., Kim M., Kwon T., Lee K. Polymer-covered copper catalysts alter the reaction pathway of the electrochemical CO_2 reduction reaction. *ACS Omega* 2022; 7(47): 42655-42663.
- Karatekin RS, Kaplan S, Electrodeposited Pd nanoparticles onto Fe_3O_4 -S-rGO for methanol electro-oxidation. *Electrocatalysis* 2023; 14: 901–911.
- Kayan DB., Baran T., Menteş A. Functionalized rGO-Pd nanocomposites as high-performance catalysts for hydrogen generation via water electrolysis. *Electrochimica Acta* 2022; 422: 140513.
- Kayan DB., Koçak D., İlhan M., Koca A. Electrocatalytic hydrogen production on a modified pencil graphite electrode. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017; 42(4): 2457-2463.
- Li Z., Ge R., Su J., Chen L. Recent progress in low Pt content electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Advanced Materials Interfaces* 2020; 7: 2000396-.
- Losiewicz B., Budniok A., Rowinski E., Lasia A. The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes. *Electrochim. Acta* 2004; 29: 145-147.
- Lymperi A., Chatziliias C., Xydias F., Martino, E. Electrochemical promotion of CO_2 hydrogenation using a Pt/YSZ fuel cell type reactor. *Nanomaterials* 2023; 13(13): 1930.
- Saouti F., Belaouad S., Cherqaoui A. Polyaniline thin film prepared by electrochemical polymerization method. *Biointerface Research in Applied Chemistry* 2022; 12(4): 5523-5533
- Saraswat A., Kuma S. Cutting-edge applications of polyaniline composites towards futuristic energy supply devices. *European Polymer Journal* 2023; 200: 112501.
- Shi Z., Wnag Y., Lin H., Zhang H., Shen M., Xie S., Zhang Y., Gap Q., Tang Y. Porous nanoMoC@graphite shell derived from a MOFs-directed strategy: an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Material Chemistry A* 2016; 4: 6006-6013.
- Smiljanic M., Rakocevic Z., Maksic A., Strbac S. Hydrogen evolution reaction on platinum catalyzed by palladium and rhodium nanoislands. *Electrochimica Acta* 2014; 117: 336-343.
- Tezcan F. A new synthesis route of Bi_2S_3 with solvothermal deposition in photoelectrochemical hydrogen production. *Journal of Molecular Structure* 2024; 1301: 137418.

- Sun P., Shen X., Xu P., Huang W., Xu Q. Conductive polyaniline film synthesized through in-situ polymerization as a conductive seed layer for hole metallization of printed circuit boards. *Applied Surface Science* 2024; 655: 159649.
- Tang H., Kitani A., Maitani S., Munemura H., Shiotani M. Electropolymerization of aniline modified by *para*-phenylenediamine. *Electrochim Acta* 1995; 40: 849.
- Valian M., Burhab ZM., Niasari MS. Hydrothermal architecture of Bi_{0.48}Tb_{1.52}Ti₂O₇/polyaniline nanocomposites to improve electrochemical hydrogen storage performance. *Journal of Energy Storage* 2024; 79: 110252.
- Wang T., Sun H., Peng T., Liu B., Hou Y., Lei B. Preparation and characterization of polyaniline/*p*-phenylenediamine grafted graphene oxide composites for supercapacitors. *Journal of Molecular Structure* 2020; 1221: 128835.