



**SUYUN ELEKTROLİZİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KARBON
DESTEKLİ METAL SÜLFÜR KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI**

Veysel ÖZCAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Veysel ÖZCAN

24/07/2024

SUYUN ELEKTROLİZİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KARBON DESTEKLİ METAL SÜLFÜR KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Veysel ÖZCAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2024

ÖZET

Yüksek enerji yoğunluğuna sahip hidrojen herhangi bir zehirli gaz salınımı olmadan suyun elektrolizi ile elde edilebilmektedir. Suyun elektrolizinde katotta gerçekleşen hidrojen evrim reaksiyonu (HER) ile yeşil hidrojen üretilebilmektedir. Bu çalışmada HER’da kullanılmak üzere aktif karbon destekli demir, molibden, demir sülfür ve molibden sülfür içerikli katalizörler ıslak emdirme ve sülfonasyon yöntemleriyle hazırlanmış ve elektrokatalizör olarak aktiviteleri belirlenmiştir. Çalışmada katalizör desteği aktif karbon atık kahve kullanılarak hazırlanmış ve sentez esnasında farklı parametrelerin (Atık kahve/aktivasyon kimyasalı oranı, sentez esnasındaki yıkama prosedürü, karbonizasyon sıcaklığı) aktiviteye etkileri incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, FTIR ve SEM-EDS ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri asidik ortamda (0,5 M H_2SO_4) doğrusal tarama voltametri (LSV) ve döngülü voltametri (CV) yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri AC1-3 dışındaki desteklerin yüksek yüzey alanına ($> 900 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olduklarını göstermiştir. Standart prosedürle sentezlenen destek malzemelerinin (AC1-1, AC1-2 ve AC1-3) kristal yapısının amorf grafit karbon ve ZnO bileşiklerinden oluştuğu, asit ve bazla yapılan yıkamalar sonucunda yapıda sadece amorf grafit karbonun kaldığı belirlenmiştir. AC1-2 desteği 867 mV aşırı potansiyel değeri sergilerken yıkama prosedürünün değiştirilmesiyle hazırlanan BA-AC1-2-1000-A desteğinde bu değer 448 mV olmuştur. En iyi aktiviteye sahip katalizörün 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A ($\eta_{10} = 365 \text{ mV}$, $b = 159 \text{ mV/dec}$) olduğu tespit edilmiştir. Aynı katalizörün 500 döngü sonrasında başlangıç aktivitesini önemli ölçüde koruduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 91209
Anahtar Kelimeler : HER, aktif karbon, metal sülfür, katalizör
Sayfa Adedi : 98
Danışman : Doç. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR

PREPARATION OF CARBON SUPPORTED METAL SULFIDE CATALYSTS FOR
HYDROGEN PRODUCTION BY ELECTROLYSIS OF WATER

(M. Sc. Thesis)

Veysel ÖZCAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2024

ABSTRACT

High energy density hydrogen can be obtained by electrolysis of water without any toxic gas emission. Green hydrogen can be produced by hydrogen evolution reaction (HER) occurring at the cathode in the electrolysis of water. In this study, activated carbon supported iron, molybdenum, iron sulfide and molybdenum sulfide containing catalysts to be used in HER were prepared by wet impregnation and sulfonation methods and their activities as electrocatalysts were determined. In this study, activated carbon as catalyst support was prepared using waste coffee ground and the effects of different parameters (waste coffee/activation chemical ratio, washing procedure during synthesis, carbonization temperature) on the activity were investigated during the synthesis. The characterization of the synthesized catalysts was carried out by N₂ adsorption-desorption, XRD, FTIR and SEM-EDS. The activities of the catalysts were determined in acidic medium (0.5 M H₂SO₄) by using linear sweep voltammetry (LSV) and cyclic voltammetry (CV) methods. N₂ adsorption-desorption analyses showed that supports except AC1-3 had high surface areas (> 900 m²/g). It was determined that the crystal structure of the support materials (AC1-1, AC1-2 and AC1-3) synthesized by the standard procedure consisted of amorphous graphitic carbon and ZnO compounds and only amorphous graphitic carbon remained in the structure as a result of washing with acid and base. While the AC1-2 support exhibited an overpotential value of 867 mV, this value was 448 mV in the BA-AC1-2-1000-A support prepared by changing the washing procedure. The catalyst with the best activity was found to be 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A ($\eta_{10} = 365$ mV, $b = 159$ mV/dec). It was observed that the same catalyst preserved its initial activity significantly after 500 cycles.

Science Code : 91209

Key Words : HER, activated carbon, metal sulfide, catalyst

Page Number : 98

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım esnasında bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, göstermiş olduğu büyük sabır, azim ve kararlılıklarıyla bana destek vermiş olan danışman hocam sayın Doç. Dr. H. Mehmet TAŞDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Yine yapmış olduğum çalışmalarda desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sayın Doç. Dr. Dilşad Dolunay Eslek KOYUNCU'ya, sayın Doç. Dr. Alpay ŞAHİN'e ve sayın Araş. Gör. Mert Yekta DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi olarak her türlü destekleriyle bugünlere gelmemi sağlayan babam Necmi ÖZCAN'a, annem Sevgi ÖZCAN'a, kardeşim Sudenaz ÖZCAN'a ve tüm akrabalarımın teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hem bugüne kadar öğrenimim hem de tez çalışmam esnasında katkıları bulunan tüm Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, öğretim görevlilerine ve Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Kimya Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma (proje ID: 8472), Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi	5
2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri	5
2.2.1. Buhar metan reformlama (SMR)	6
2.2.2. Metanın kısmi oksidasyonu (POM) ve ototermal reformlama (ATR).....	6
2.2.3. Kömür gazlaştırma (CG).....	7
2.2.4. Petrol ürünlerinin kısmi oksidasyonu (POX).....	8
2.2.5. Biyokütlenin buharla gazlaştırılması	9
2.3. Suyun Elektroliziyle Hidrojen Üretimi ve Hidrojen Evrim Reaksiyonu (HER)	9
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	13
4. DENEYSEL YÖNTEM.....	25
4.1. Katalizörlerin Sentezi.....	25
4.1.1. Kullanılan kimyasallar	25
4.1.2. Atık kahve telvesinden aktif karbon (AC) sentezi	26

	Sayfa
4.1.3. Islak emdirme yöntemiyle Fe@AC katalizörünün sentezi	27
4.1.4. Sülfonasyon yöntemiyle Fe-S@AC katalizörünün sentezi.....	28
4.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu	30
4.2.1. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi.....	30
4.2.2. X-ışını kırınım deseni (XRD)	30
4.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR).....	31
4.2.4. Taramalı elektron spektroskopisi ve enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (SEM-EDS)	31
4.3. Katalizörlerin Elektrokimyasal Testleri	31
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	33
5.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları.....	33
5.1.1. Katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları	33
5.1.2. Katalizörlerin X-ışını kırınım (XRD) sonuçları.....	36
5.1.3. Katalizörlerin FTIR analizi sonuçları.....	47
5.1.4. Katalizörlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları.....	51
5.2. Katalizörlerin Elektrokimyasal Test Sonuçları	55
5.2.1. Katalizörlerin elektrokimyasal aktivite sonuçları	55
5.2.2. Katalizörlerin elektrokimyasal stabilite sonuçları.....	69
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	81
EKLER.....	87
EK-1. ZnO (Zincite) bileşiğinin XRD kartı.....	88
EK-2. α-Fe ve FeO (Wüstite) bileşiklerine ait XRD kartları.....	89
EK-3. AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destek malzemelerinin EDS grafikleri.....	90

Sayfa

EK-4. A-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri	92
EK-5. BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri	93
EK-6. 5Fe-5Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri.....	94
EK-7. 5Fe-5Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri	95
EK-8. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri	96
EK-9. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri	97
ÖZGEÇMİŞ	98

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Birkaç yakıtın ısı değerleri.....	5
Çizelge 2.2. Hidrojenin doğal gazdan üretildiği üç metodun kıyaslanması	7
Çizelge 3.1. HER için sentezlenen katalizörlerle ilgili yapılan çalışmaların özeti.....	20
Çizelge 5.1. Atık kahve ve destek malzemelerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları	36
Çizelge 5.2. AC1-1 destek malzemesinin XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması	38
Çizelge 5.3. AC1-2 destek malzemesinin XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması	38
Çizelge 5.4. AC1-3 destek malzemesinin XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması	39
Çizelge 5.5. AC1-1 destekli Fe (Fe@AC1-1) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması.....	41
Çizelge 5.6. AC1-2 destekli Fe (Fe@AC1-2) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması.....	42
Çizelge 5.7. AC1-3 destekli Fe (Fe@AC1-3) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması.....	43
Çizelge 5.8. Sentezlenen tüm katalizörlerin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) elde edilen aktivite sonuçları	61
Çizelge 5.9. Deneysel olarak elde edilen aktivite sonuçlarının literatürle karşılaştırılması.....	61
Çizelge 5.10. BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) stabilite testinde elde edilen LSV aşırı potansiyelleri.....	71
Çizelge 5.11. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) stabilite testinde elde edilen LSV aşırı potansiyelleri.....	73
Çizelge 5.12. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) stabilite testinde elde edilen LSV aşırı potansiyelleri.....	75

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Dünyadaki toplam enerji arzı (606 EJ) ve toplam enerji tüketimi (418 EJ)..	1
Şekil 2.1. Hidrojen üretim yöntemleri	6
Şekil 2.2. Geleneksel su elektrolizörünün şeması, asidik ve bazik ortamlardaki su elektroliz reaksiyonları.....	10
Şekil 4.1. Katalizör destekleri olan aktif karbonların (AC) sentezinin şematik gösterimi	27
Şekil 4.2. AC destekli Fe (Fe@AC) katalizörlerinin sentezinin şematik gösterimi	28
Şekil 4.3. AC destekli Fe-S (Fe-S@AC) katalizörlerinin sentezinin şematik gösterimi	29
Şekil 5.1. Atık kahve ve destek malzemelerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.....	34
Şekil 5.2. Atık kahve ve AC1-3 destek malzemesinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri.....	35
Şekil 5.3. Atık kahve ve destek malzemelerinin gözenek-çap dağılım grafiği.....	36
Şekil 5.4. AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destek malzemelerinin XRD grafiği.....	37
Şekil 5.5. Atık kahve, AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin XRD grafiği.....	40
Şekil 5.6. AC destekli kütlece %10'luk Fe katalizörlerinin XRD grafiği	41
Şekil 5.7. AC destekli kütlece %10'luk Fe-S katalizörlerinin XRD grafiği.....	45
Şekil 5.8. BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5 Fe-%5 Mo ve %15 Fe-%15 Mo katalizörlerinin XRD grafiği.....	46
Şekil 5.9. BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5 Fe-%5 Mo-S ve %15 Fe-%15 Mo-S katalizörlerinin XRD grafiği.....	47
Şekil 5.10. AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destek malzemelerine ait ATR/FTIR spektrumu.....	48
Şekil 5.11. AC destekli kütlece %10'luk Fe katalizörlerinin ATR/FTIR spektrumu....	48
Şekil 5.12. AC destekli kütlece %10'luk Fe-S katalizörlerinin ATR/FTIR spektrumu	49

Şekil	Sayfa
Şekil 5.13. AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin ATR/FTIR spektrumu	50
Şekil 5.14. BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5 ve %10'luk Fe-Mo ve Fe-Mo-S katalizörlerinin ATR/FTIR spektrumu	50
Şekil 5.15. Atık kahve ve destek malzemelerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) elde edilen LSV polarizasyon eğrileri.....	57
Şekil 5.16. Aktif karbon destekli kütlece %10'luk Fe ve Fe-S katalizörlerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) elde edilen LSV polarizasyon eğrileri	58
Şekil 5.17. BA-AC1-2-1000-A destekli Fe-Mo ve Fe-Mo-S katalizörlerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) elde edilen LSV polarizasyon eğrileri	59
Şekil 5.18. Katalizörlerin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) LSV ile elde edilen Tafel eğimleri	60
Şekil 5.19. A-AC1-2-1000-A destek malzemesinin 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi	63
Şekil 5.20. BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi	64
Şekil 5.21. 5Fe-5Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi	65
Şekil 5.22. 5Fe-5Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi.....	66
Şekil 5.23. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi.....	67
Şekil 5.24. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi.....	68
Şekil 5.25. AC1-2, BA-AC1-2-1000-A ve 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörlerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) grafiği	69
Şekil 5.26. BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) stabilite için elde edilen CV eğrileri	70
Şekil 5.27. BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) stabilite testinde elde edilen LSV aktivite eğrileri.....	71

Şekil	Sayfa
Şekil 5.28. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) stabilite için elde edilen CV eğrileri	72
Şekil 5.29. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) stabilite testinde elde edilen LSV aktivite eğrileri	73
Şekil 5.30. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) stabilite için elde edilen CV eğrileri	74
Şekil 5.31. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H ₂ SO ₄) stabilite testinde elde edilen LSV aktivite eğrileri	75



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Elektrokimyasal test sistemi	32
Resim 5.1. Destek malzemesi olan AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 katalizörlerinin SEM fotoğrafları	51
Resim 5.2. Destek malzemelerinin hammaddesi olan atık kahvenin SEM fotoğrafı	52
Resim 5.3. AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin SEM fotoğrafları	53
Resim 5.4. BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5 Fe-%5 Mo ve %15 Fe-%15 Mo katalizörlerine ait SEM fotoğrafları	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

λ	X-ışınının dalga boyu, Å
θ	X-ışını kırınım açısı
H_{ads}	Adsorplanan hidrojen
η	Aşırı potansiyel, mV
b	Tafel eğimi, mV/dec
J	Akım yoğunluğu, mA/cm ²

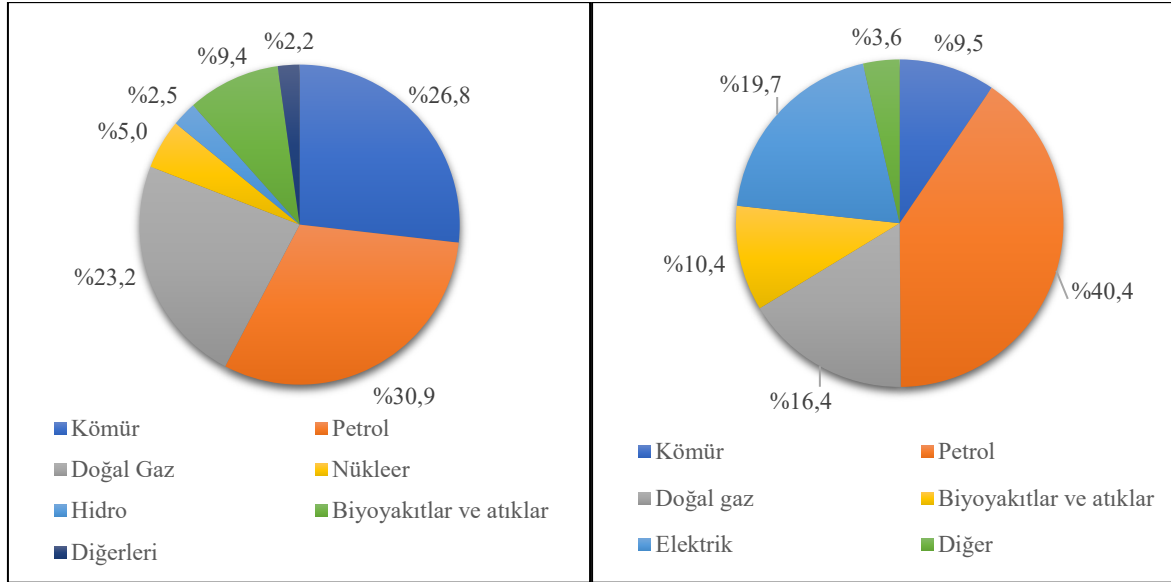
Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joynes-Halenda
CV	Döngüsel voltametre
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HER	Hidrojen evrim reaksiyonu
IEA	Uluslararası enerji ajansı
LSV	Doğrusal tarama voltametresi
OER	Oksijen evrim reaksiyonu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfusun ve yaşam standartlarının hızla artması, dünya çapında enerji tüketiminin gitgide artmasına neden olmuştur [1]. Enerjinin büyük bir kısmı kömür, petrol ve doğal gaz içeren fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) 2021 yılındaki istatistik verilerine göre dünyada toplam enerji arzının %80'inden fazlası fosil yakıtlardan karşılanmıştır. Bunun yanı sıra toplam son tüketimin yaklaşık %66'sı fosil yakıtlardan gerçekleşmiştir. Dünyadaki toplam enerji arzı ve enerji tüketimi Şekil 1.1'de verilmiştir [2].



Şekil 1.1. Dünyadaki toplam enerji arzı (606 EJ) ve toplam enerji tüketimi (418 EJ) [2]

Fosil yakıt rezervleri sınırlıdır, yenilenebilir değildir ve dünyadaki dağılımı eşit değildir. Var olan rezervler gelecekte enerji ihtiyacını karşılamak için yeterli görünmemektedir. Bu da gün geçtikçe enerji maliyetlerinin artmasına neden olacaktır. Günümüzde keşfedilen rezervler göz önüne alındığında 40 yıldan daha az yetecek kadar petrolün, 60 yıldan daha az doğal gazın ve 250 yıldan daha az kömürün temin edileceği tahmin edilmektedir [3].

19.yüzyılın başlarından bu yana kömür, petrol ve doğal gazın yaygın kullanımı karbon dioksit (CO₂), metan (CH₄) ve azot oksitler (NO_x) gibi sera etkisine sebebiyet veren gazların emisyonlarına neden olmuştur. Bu da hava kirliliğine ve iklim değişikliğine sebep olmaktadır. 2021 yılının Mayıs ayında atmosferdeki CO₂ emisyonu 419 ppm olarak ölçülmüştür [4].

Fosil yakıt kullanımını azaltabilmek için araştırmacılar yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarını keşfetmeye ve onları geliştirmeye yönelmişlerdir. Rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, gelgit enerjisi ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynakları, enerji taleplerini karşılamak için alternatif enerji kaynaklarıdır. Fakat bu enerji kaynakları hem kesintili hem de bu enerjilerin kullanımı arz ve talep arasındaki mekânsal uyumsuzlukla sınırlıdır [5]. Hidrojen bu konuda temiz ve sürdürülebilir bir enerji taşıyıcısı olarak ortaya çıkmaktadır [6].

Hidrojen üretim yöntemleri içerisinde suyun elektroliz yöntemi yan ürün olarak sadece oksijen açığa çıkarması sayesinde çevre dostu olması ve çok yüksek saflıkta hidrojen üretmesiyle öne çıkmaktadır. Ancak suyun elektroliz yöntemi yüksek tüketim maliyetleri ve düşük verimde hidrojen üretmesi nedeniyle günümüzde halen ekonomik anlamda rekabetçi olamamaktadır. Bunun için düşük maliyetli elektrokatalizörler ve daha az enerji tüketimi için pek çok araştırmaçı çalışmalar yürütmektedir [4].

Suyun elektrokimyasal ayrıştırılması katotta hidrojen evrim reaksiyonu (HER), anotta oksijen evrim reaksiyonu (OER) olmak üzere iki yarı reaksiyon üzerinden gerçekleşir [7]. Hidrojen evrim reaksiyonu (HER) elektrot/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen redoks reaksiyonlarını içeren bir elektrokimyasal süreçtir. Yavaş gerçekleşen bu reaksiyonda reaksiyon hızının artırılarak hidrojen üretimini artırılması için kararlı, düşük Tafel eğimine, yüksek akım yoğunluğuna ve düşük aşırı potansiyele sahip elektrokatalizörlerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Pt, Pd, Ir, Ru gibi doğada az bulunan, maliyeti yüksek katalizörlerin HER için aktif katalizörler olduğu literatürde belirtilmektedir. Ancak HER ile hidrojen eldesinin endüstriyel boyutta kullanılabilmesi için en önemli parametrelerden bir tanesi de geliştirilecek elektrokatalizörün ekonomik olmasıdır [8].

Bu çalışmada HER için destek malzemesi olarak kullanılmak üzere atık kahveden farklı şartlarda (karbonizasyon sıcaklığı, başlangıç maddesi/aktivasyon kimyasalı ($ZnCl_2$) oranı, sentez esnasındaki yıkama prosedürü) aktif karbon sentezi gerçekleştirilmiştir. İlk olarak farklı atık kahve/ $ZnCl_2$ oranlarında (1:1, 1:2, 1:3) 600 °C'de karbonize edilen aktif karbonlar (AC1-1-600, AC1-2-600, AC1-3-600) hazırlanmıştır. Hazırlanan bu destekler üzerine kütlece %10 demir ilave edilerek emdirme yöntemiyle Fe@AC1-1, Fe@AC1-2 ve

Fe@AC1-3 katalizörleri sentezlenmiştir. Elde edilen bu katalizörler sülfonasyon işlemine tabi tutulmuş ve Fe-S içeren Fe-S@AC1-1, Fe-S@AC1-2 ve Fe-S@AC1-3 katalizörleri hazırlanmıştır.

Ön aktivite çalışmaları sonucu en yüksek aktiviteyi sergileyen atık kahve/ZnCl₂ oranı 1:2 olan destek malzemesinin sentez prosedürü değiştirilerek yeni destekler sentezlenmiştir. Bu prosedürler karbonizasyon işlemi sonrası HCl ile yıkama (AC1-2-600-A), atık kahvenin sentez öncesi ve karbonizasyon sonrası HCl ile yıkanması ve karbonizasyon sıcaklığının (1000°C) yükseltilmesi (A-AC1-2-1000-A) ve yine atık kahvenin sentez öncesi baz (NaOH) ve asitle yıkanıp karbonizasyon sonrası bir kez daha asitle yıkanması (BA-AC1-2-1000-A) işlemleridir. Katalizör sentezinin son basamağında ise BA-AC1-2-1000-A desteği üzerine emdirme ve sülfonasyon yöntemleriyle kütlece %5 ve %15 Fe ve Mo yüklenerek Fe-Mo ve Fe-Mo-S katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, SEM ve FTIR yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin HER'daki elektrokimyasal aktiviteleri asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) doğrusal tarama voltametri (LSV) ve döngüsel voltametri ile belirlenmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi

Hidrojen periyodik tabloda yer alan ilk kimyasal elementtir. Evrende en çok bulunan birinci, yer kabuğunda ise en çok bulunan onuncu elementtir [3]. 1766'da Henry Cavendish tarafından keşfedilmiştir. Hidrojen “su (hidro-) oluşturan (-gen)” anlamına gelir. Yanması sonucu sadece su açığa çıkar [9]. Pek çok bileşiğin yapısında bulunmasından dolayı atmosferde iki atomlu yapıda neredeyse hiç bulunmaz. Bu yüzden hidrojen gazının enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilmesi için yapay yollarla üretilmesi gerekmektedir [3].

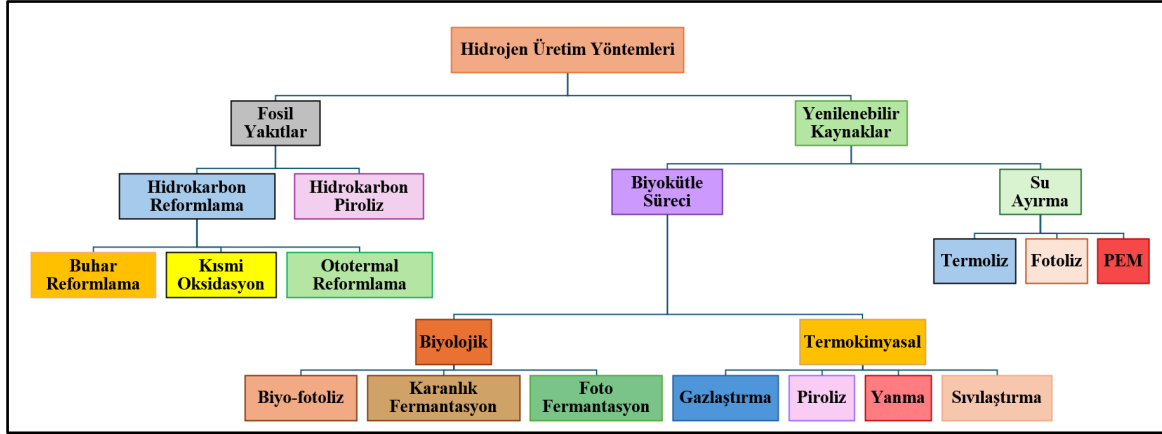
Bir proton ve bir elektrondan oluşan hidrojen evrendeki en hafif elementtir. Yüksek kütleli enerji yoğunluğuna (120 MJ/kg) ve düşük hacimsel enerji yoğunluğuna (8 MJ/L) sahiptir [10]. Kütleli enerji yoğunluğu (alt ısı değeri) açısından hidrojen, metandan (50 MJ/kg), benzinden (44,5 MJ/kg), dizelden (42,5 MJ/kg) çok daha yüksektir. Bazı yakıtların sahip olduğu ısı değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [3].

Çizelge 2.1. Birkaç yakıtın ısı değerleri [3]

	Üst Isı Değeri (HHV) (MJ/kg)	Alt Isı Değeri (LHV) (MJ/kg)
Hidrojen (g)	141,9	119,9
Metan (g)	55,5	50
Etan (g)	51,9	47,8
Benzin (s)	47,5	44,5
Dizel (s)	44,8	42,5
Metanol (s)	20	18,1

2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen yenilenebilir olan ve yenilenebilir olmayan pek çok yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemler Şekil 2.1'de verilmiştir [1]. Şekil 2.1'de verilen yöntemlerin bazılarını alt başlıklarda genel olarak değinilecektir. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi ve hidrojen evrim reaksiyonu bir sonraki başlıkta ele alınacaktır.



Şekil 2.1. Hidrojen üretim yöntemleri [1]

2.2.1. Buhar metan reformlama (SMR)

Günümüzde büyük tesislerde H_2 üretiminin yaklaşık %95'i doğal gazın reformlanmasıyla üretilir. Üretilen bu hidrojen gri hidrojen olarak anılır [11].

Buhar metan reformlama sürecinde metan kaynağından (doğal gaz gibi) hidrojen üretiminde yüksek sıcaklıkta buhar (700-1000 °C) kullanılır. Metan 3-25 bar basınç altında buharla reaksiyona girer. Reaksiyonda yüksek yüzey alanına sahip silika (SiO_2), alümina (Al_2O_3), magnezyum oksit (MgO) veya titanyum dioksit (TiO_2) gibi destekli metal (genelde Ni) katalizör kullanılır. Reaksiyon sonucu hidrojen (H_2), karbon monoksit (CO) ve az miktarda karbon dioksit (CO_2) oluşur. Buhar reformlama süreci endotermiktir. Reaksiyonun ilerleyebilmesi için sürece ısı verilmesi gerekir. SMR reaksiyonu şu şekildedir [11]:



2.2.2. Metanın kısmi oksidasyonu (POM) ve ototermal reformlama (ATR)

Buhar metan reformlama (SMR) teknolojisinin en önemli dezavantajlarından bir tanesi de endotermik olmasından dolayı yüksek miktarda enerji gerektirmesidir. Bunun için ticari olarak uygulanan bir diğer yöntem ise metanın kısmi reformlanmasıdır. Reaksiyonu şu şekilde gerçekleşir [3]:



Günümüzde metanın kısmi reformlanmasıyla üretilen hidrojenin verimi henüz buhar metan reformlama yöntemiyle kıyaslanabilir durumda değildir [3].

Ototermal reformlama (ATR) esasında buhar reformlama ile kısmi reformlama süreçlerinin seri olarak birbirlerine bağlanmasıyla hidrojenin elde edilmesidir. Buhar reformlama süreci için gerekli ısı doğal gazın kısmi oksidasyonu ile karşılanır. Kısmi oksidasyon sürecinden dolayı yine bu süreçte de reaktant olarak saf oksijene ihtiyaç vardır. Günümüzde büyük ölçekte üretim için ticarileşebilmiş bir teknoloji olamamıştır. Her iki teknoloji için de yüksek reaksiyon hızları, ılımlı reaksiyon koşulları, düşük üretim maliyetleri ve daha az kirletici emisyonları beklentisi mevcuttur. Bu yüzden araştırmacılar son yıllarda POM ve ATR için katalizör çalışmalarına devam etmektedir. Hidrojenin doğal gazdan üretildiği bu üç metodun kıyaslanması Çizelge 2.2’de verilmiştir [3].

Çizelge 2.2. Hidrojenin doğal gazdan üretildiği üç metodun kıyaslanması [3]

	Malzeme ve Enerji Gereksinimleri			Verimlilik	Sıcaklık (°C)
	Harici ısı	Katalizör	Saf oksidasyon		
Buhar Metan Reformlama (SMR)	+	+	-	%70-85	800-1000
Metanın Kısmi Oksidasyonu (POM)	-	-	+	%55-75	950-1500
Ototermal reformlama (ATR)	-	+	+	%60-75	700-1000

2.2.3. Kömür gazlaştırma (CG)

Günümüzde hidrojenin temel kaynakları şunlardır: doğal gaz (%48), petrol ürünü (%30), kömür (%18), suyun elektrolizi ve diğer kaynaklar (%4). Görüldüğü üzere bunlardan üçü fosil yakıtlardır. Rezerv bakımından incelendiğinde kömür en bol kaynaktır. Kömürden hidrojen üretimi esas olarak kömür gazlaştırma (CG) süreci ile gerçekleştirilir. Kömür gazlaştırma, yüzey kömür gazlaştırma (SCG) ve yeraltı kömür gazlaştırma (UCG) olmak üzere ikiye ayrılır. UCG son yıllarda geliştirilmiş bir teknolojidir ve hala bu alanda birçok bilinmeyi bulunmaktadır [3].

SCG sürecinin ana ekipmanı gazlaştırıcılarıdır. Kömür önce kurutulur, öğütülür ve ardından gazlaştırıcıya beslenir. Burada oksijen ve buharla yüksek sıcaklıkta reaksiyona girer. Reaksiyon sonucu H₂, CO ve CO₂ oluşur. Reaksiyonlar şu şekildedir [3]:



Süreç kesiklidir. Önce gazlaştırıcıya hava verilir. Bunun sonucunda yakıtın bir kısmı oksitlenir (Eş. 2.3). Böylece yakıt katmanında ısı birikimi meydana gelir. Bu işlem sonrasında hava girişi durdurulur ve sisteme su buharı verilir. Su buharı bu işlemle su gazı denilen CO ve H₂'e dönüşür (Eş. 2.4).

Buhar metan reformlamanın (SMR) verimi %70-85 arındayken kömür gazlaştırmanın (CG) verimi %60-75 arasındadır. Bu nedenle dünyada SMR kadar yaygın değildir. Buna rağmen bazı ülkelerde kömür rezervlerinin daha bol miktarda bulunması veya doğal gaz fiyatlarının düşük olmaması nedeniyle CG tercih edilmektedir [3].

Kömür gazlaştırmanın en önemli dezavantajlarından biri de çevreye olan olumsuz etkisidir. Tüm hidrojen üretim teknikleri içerisinde en fazla küresel ısınma potansiyeli (GWP) içeren tekniktir. Ayrıca kömürün yüksek miktarda kükürt içermesi nedeniyle CG yöntemi kayda değer seviyede asitleme potansiyeline (AP) sahiptir. Bu olumsuz etkileri kontrol altına almak için araştırmacılar bu teknolojiyi karbon yakalama ve depolama (CCS) teknolojisiyle birleştirmeyi denemişlerdir ve CCS teknolojisinin geliştirilmesi ve CG ile birleştirilmesinin hem daha efektif hem de gerekli bir durum olduğu sonucuna ulaşmışlardır [3].

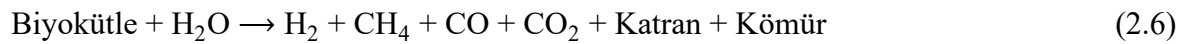
2.2.4. Petrol ürünlerinin kısmi oksidasyonu (POX)

Bu yöntem de aslında gazlaştırma olarak isimlendirilebilir. Buradaki fark hammaddenin kömür yerine nafta, ağır petrol gibi yüksek karbon içerikli petrol ürünleri olmasıdır. Mekanizması metanın kısmi oksidasyonu (POM) aynıdır. Süreç için saf oksijen gerekmektedir. Reaksiyon sonucu 1200-1350 °C'da CO ve H₂ oluşur. Reaksiyon şu şekildedir [3]:



2.2.5. Biyokütlenin buharla gazlaştırılması

Biyokütlenin gazlaştırılması termokimyasal bir süreçtir ve ekonomik bir yöntemdir. Günümüzde verimliliği yaklaşık %50'dir. Reaksiyonu şu şekilde ifade edilir [3]:



Biyokütlenin buharla gazlaştırılması endotermik bir süreçtir. 700-1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilir. Elde edilen gaz karışımı daha yüksek saflıkta H₂ eldesi için bir basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) ünitesinde işlenir [3].

Teoride şeker kamışı pres çamuru, ağaç kabuğu, bağ budaması, sorgum, alg biyokütlesi, palmye yağı ve pirinç kabuğu gibi çeşitli hammaddeler bu süreçte kullanılabilir. Bu hammaddelerden sadece bir tanesi seçilip gazlaştırma yapılmamaktadır. Her bir hammaddenin bileşimi ve özellikleri farklı olduğunda verimi artırmak için gazlaştırma öncesi belirli oranda karıştırma işlemi uygulanır. Hammaddelerin ve karışım oranı değiştirilerek oluşan gazın bileşimi kontrol edilir. Kanalizasyon çamuru ve gliserol gibi tek başına gazlaştırmanın zor olduğu hammaddeler için uygun bir yöntemdir [3].

Yukarıda anlatılan yöntemlerin dışında biyofotoliz, foto fermantasyon ve karanlık fermantasyon teknikleriyle de hidrojen üretilebilmektedir.

2.3. Suyun Elektroliziyle Hidrojen Üretimi ve Hidrojen Evrim Reaksiyonu (HER)

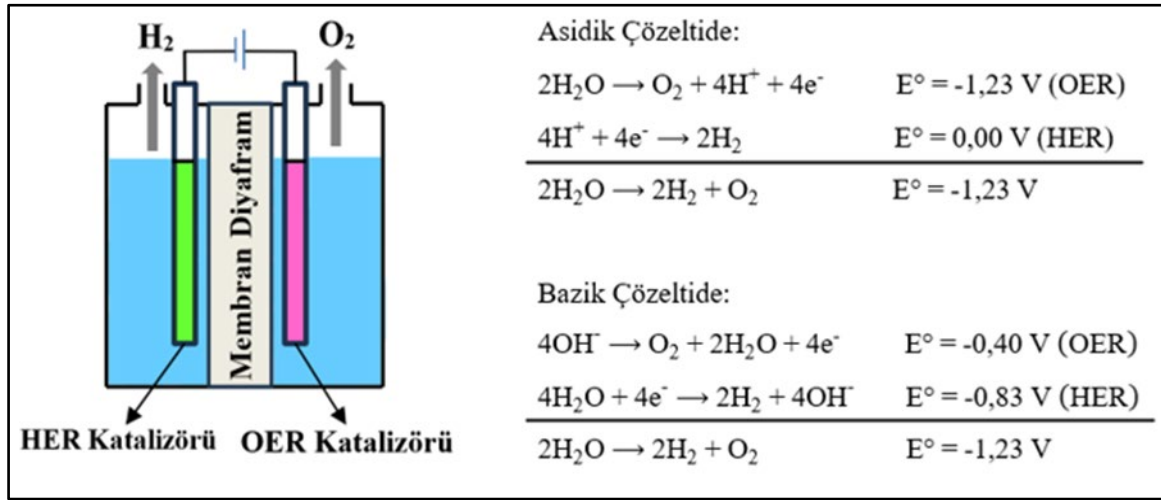
Hidrojen üretim yöntemleri içerisinde suyun elektroliz yöntemi yan ürün olarak oksijen açığa çıkarması sayesinde çevre dostu olması ve çok yüksek saflıkta hidrojen üretmesiyle öne çıkmaktadır. Reaksiyonu şu şekilde ifade edilir [4]:



Suyun elektroliz yöntemi yüksek tüketim maliyetleri ve düşük verimde hidrojen üretmesi nedeniyle günümüzde halen ekonomik anlamda rekabetçi olamamaktadır. Bunun için düşük

maliyetli elektrokatalizörler ve daha az enerji tüketimi için pek çok araştırmacı çalışmalar yürütmektedir [4].

Suyun elektrolizi katotta hidrojen evrim reaksiyonu (HER), anotta oksijen evrim reaksiyonu (OER) olmak üzere iki yarı reaksiyon üzerinden gerçekleşir. Asidik ve bazik ortamlarda yarı reaksiyonlar farklılık göstermektedir. Asidik ve bazik ortamlarda gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.6'da gösterilmiştir [7].



Şekil 2.2. Geleneksel su elektrolizörünün şeması, asidik ve bazik ortamlardaki su elektroliz reaksiyonları [7]

Suyun elektrolizini gerçekleştirebilmek için teorik olarak 1,23 V termodinamik potansiyel gereklidir. Bunun için Gibbs serbest enerjisinin $\Delta G^\circ = +237,2 \text{ kJ/mol}$ olması gerekir. Yavaş ilerleyen bir kinetiğe sahip olduğundan dolayı hem HER'da hem de OER'da kayda değer bir akım yoğunluğuna ulaşabilmek için yüksek aşırı potansiyel gerekmektedir [7].

HER asidik ortamda iki muhtemel mekanizma üzerinden ilerler. Genellikle deneysel olarak Tafel eğiminin ölçülmesiyle mekanizma belli olur. İlk aşamada Volmer reaksiyonu meydana gelir. Bu aşamada elektrot yüzeyindeki protonlar yüksüzleşerek adsorplanmış hidrojeni (H_{ads}) meydana getirirler. Reaksiyon şu şekilde gösterilir [7]:



Bu aşamadan sonra H_{ads} içeriğine bağlı olarak ya Heyrovsky reaksiyonu (H_2 'nin elektrokimyasal desorpsiyonu) ya da Tafel reaksiyonu (kimyasal H_2 desorpsiyonu) gerçekleşir. Eğer H_{ads} içeriği azsa Heyrovsky reaksiyonu meydana gelir. Reaksiyonu şu

şekildedir [7]:



Burada adsorplanan hidrojenler proton ve elektronlarla bir araya gelerek hidrojeni oluştururlar.

Eğer H_{ads} içeriği fazlaysa Tafel reaksiyonu meydana gelir. İki adet yan yana olan H_{ads} kimyasal reaksiyona girerek H_2 'i oluşturur. Reaksiyon şu şekildedir [7]:



Alkali ortamda ise Volmer, Heyrovsky ve Tafel reaksiyonları şu şekilde verilmiştir [7]:



HER ölçümleri için genellikle üçlü elektrot sistemi kullanılır. Çalışma elektrotunun potansiyeli, potansiyeli iyi belirlenmiş referans elektroda göre ölçülür. Elektrot çeşidine bağlı olarak sıklıkla Ag/AgCl ve Hg/HgO referans elektrotları kullanılır. Ölçülen potansiyeller RHE (tersinir hidrojen elektrot) ölçeğine dönüştürülür. Dönüşüm formülü şu şekildedir [7]:

$$E_{RHE} = E_{hesaplanan} - E_{offset} \quad (2.14)$$

Formülde yer alan $E_{hesaplanan}$ kullanılan elektrotun potansiyeli, E_{offset} ise HER voltaj aralığında dönüşümlü voltametreden ölçülen potansiyeli belirtir. Karşıt elektrotun kullanılma nedeni çalışma elektrotundaki reaksiyonu etkilemeden homojen bir şekilde elektrik sağlamaktır. Karşıt elektrot olarak platin elektrot kullanılır [7]:

$$E_{elektroliz} = E_{tersinir} + \Delta E_{tersinmez} + IR \quad (2.15)$$

Burada E_{tersinir} ayrışma voltajı, $\Delta E_{\text{tersinmez}}$ HER için aşırı potansiyel, IR ise voltaj düşmesidir. Hem HER hem de OER süreçlerinde kullanılan elektrokatalizörlerin geniş akım yoğunluğuna ve bunun yanı sıra minimum aşırı potansiyele sahip olması gerekir. Buna ek olarak daha fazla aktif bölgelere sahip olmalı ve asidik veya bazik ortamda stabilitesi yüksek olmalıdır [7].

Genellikle Tafel eğimi polarizasyon eğrilerinden ve empedans verilerinden elde edilir. Tafel eğimi aşırı potansiyele karşı akım yoğunluğunun olduğu polarizasyon eğrilerinden saptanır. Yüksek aşırı potansiyelerde lineer davranışta sapma görüldüğünden Tafel eğimi düşük aşırı potansiyelde elde edilir. Tafel denklemi şu şekildedir:

$$\eta = b \cdot \log j + a \quad (2.16)$$

Formülde yer alan η aşırı potansiyeli, b Tafel eğimini ve $\log j$ ise akım yoğunluğunu ifade eder [7].

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

HER ile suyun ayrıştırılması ile hidrojen üretimi herhangi bir karbon salınımı olmadan bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen üretimine olanak sağladığı için son yıllarda oldukça dikkat çeken bir konudur. Platin (Pt) ve Pt bazlı elektrokatalizörler HER için en iyi elektrokimyasal aktiviteye sahiptir. Ancak yüksek maliyeti ve doğada az bulunması sebebiyle ticari olarak elektrolizörlerde kullanımı kısıtlıdır [12]. Ticari olarak HER için kullanılan en iyi katalizör ise Pt/C katalizörüdür. Bu katalizörde destek malzemesi olarak karbon (C), aktif malzeme olarak Pt bulunmaktadır. Hem asidik hem de bazik ortamda düşük aşırı potansiyele (asidik ortamda $\eta_{10} = 28$ mV, bazik ortamda $\eta_{10} = 43$ mV) ve düşük Tafel eğimine (asidik ortamda 33 mV/dec, bazik ortamda 113 mV/dec) sahiptir [13]. Asidik koşullarda 10 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilen kronopotansiyometri ölçümleri sonucu 50 saat boyunca kararlı bir şekilde çalışabildiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ticari olarak kullanılan polimer elektrolit membran (PEM) elektrolizörünün hücre gerilimi düşmeden 60,000 saat kullanım ömrüne sahip olduğu bilinmektedir [12]. Bu çalışmada Pt/C katalizörüne alternatif olabilecek ucuz ve kararlı katalizör geliştirmektir.

Literatürde HER için pek çok katalizör kullanılmıştır. Katalizör aktif sitelerinin artırılması amacıyla sadece aktif metaller değil aktif ve destek fazlarının bir arada olduğu pek çok katalizör geliştirilmiştir. Karbon yapıların katalizör destek malzemesi olarak kullanılmasıyla elektroaktif parçacıkları verimli bir şekilde dağıtılabildiği ve böylelikle aglomerasyonun azaltıldığı belirtilmiştir. Bunların da elektrokatalitik aktiviteyi geliştireceği vurgulanmıştır [14].

HER için destek malzemesi olarak karbon bazlı mezogözenekli karbon (MC) ve karbon nanotüp (CNT), mezogözenekli karbon küreler (MCS), gözenekli karbon (PC) ile ilgili çalışmalar yer almaktadır [15-22]. HER için geçiş metal sülfürleri de yoğun bir şekilde araştırılmıştır [23-28]. Bu çalışmadaki amaç yapısında mezogözeneklilik bulunduran aktif karbon destekli Fe-S ve Fe-Mo-S katalizörü üretmektir. Bu kapsamda literatürde gerçekleştirilen çalışmalar özetler halinde sunulmuştur.

Pandey ve ark. (2023) tarafından hidrojen evrim reaksiyonu (HER) ve oksijen evrim reaksiyonu (OER) için atık kahveden gözenekli karbon sentezlenmiştir. Atık kahve 600 °C'da 2 saat boyunca karbonize edilmiş, 500, 600 ve 700 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta aktif hale getirilmiştir. Aktivasyon ajanı olarak KOH kullanılmıştır. Sentezlenen ürünlerin morfolojisini belirlemek için FESEM-EDS ve XRD teknikleri kullanılmıştır. Malzemelerin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla döngüsel voltametre, kronokulometri, potansiyel elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve doğrusal tarama voltametri ile ölçümler yapılmıştır. Sentezlenen CCW-KOH-600 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 230 mV aşırı potansiyel göstermiştir. Yine aynı akım yoğunluğunda HER'da 120 mV/dec Tafel eğimine sahip olduğu ölçülmüştür. Katalizör yüksek yüzey alanına, yüksek spesifik kapasitansa ve küçük empedansa sahiptir. 1 saat boyunca iyi bir kararlılık sergilemiştir. 12 saat ve 24 saat süren test sonrası güvenilir dayanıklılığa sahip olduğu gözlenmiştir [21].

Chung ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada kahve atıklarından azot yüklü gözenekli karbon sentezlenmiştir. İnert ortamda kahve atıklarıyla çinko klorür (ZnCl₂) karışımının tek aşamalı ısı muamelesiyle elde edilen ürün yüksek yüzey alanına (~1200 m²/g) sahiptir. Karbonizasyon sıcaklığı 600 °C'den 900 °C'ye kadar kontrol edilmiş, farklı derişimlerde ZnCl₂ denenmiştir. Gözenek çapı kontrolünün ZnCl₂ konsantrasyonuyla sağlandığı gözlenmiştir. Hiyerarşik yapıya sahip olan malzeme hem mikro hem de mezogözenekli yapılara sahiptir. Yakıt hücrelerinde gerçekleşen oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) ve boyaya duyarlı güneş pillerinde (DSSC) gerçekleşen triiyodür indirgeme reaksiyonunda (IRR) test edilmiştir. Malzemenin ORR performansının Pt elektrokatalizörü kadar yüksek olduğu gözlemlenmiştir [22].

Ahsan ve ark. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada atık kahve telvesi kullanılarak karbotermal indirgeme yöntemiyle çekirdek-kabuk yapıya sahip karbon destekli metalik demir nanoparçacıkları (Fe@BMC) sentezlenmiştir. Katalizörler üç farklı karbonizasyon sıcaklığında (600 °C, 700 °C ve 800 °C) sentezlenmiştir. Asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) HER için aktivite testine tabi tutulan katalizörler arasında Fe-800 °C@BMC katalizörünün en iyi aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir. Katalizör 75 mV aşırı potansiyelle (10 mA/cm²) ve 59 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Kronoamperometri ile yapılan dayanıklılık testinde 20000 saniye sonunda başlangıç akımının %99'unu korumuştur [29].

Song ve ark. (2019) yapılan bir çalışmada Fe ve N ile işlevselleştirilmiş oyuk karbon küreler (Fe/N-HCS) sentezlemiştir. Çalışmada tek aşamalı eş değişim ve piroliz metodu uygulanmıştır. SEM, TEM, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, Raman spektroskopisi, XPS analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri Fe/N-HCS-0,5-800 malzemesinde düzenli ve yaklaşık 193 nm çapa sahip tekdüze nanokürelerin var olduğunu göstermiştir. TEM görüntüleri oyuk yapının olduğunu kanıtlamıştır. Kabuğun ortalama kalınlığı yaklaşık 36 nm'dir. Ortalama gözenek boyutları 6,34 nm olarak belirlenmiştir. Asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) Fe/N-HCS-0,5-800 malzemesinin aktivite değerleri $E_{\text{onset}} = 40$ mV, $E_{10} = 170$ mV olarak bulunmuştur. Bu değerlerin birçok demir karbür bazlı malzemelere göre fazla, ancak Pt/C (0 mV, 37 mV) ile kıyaslanamayacak seviyede olduğu görülmüştür [30].

Zhang ve ark. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada oktilamin çözücüsünün kullanılarak solvotermal yöntemle amorf yapıya sahip Fe_{0,95}S_{1,05} (a-FeS) nanoçubukları sentezlenmiştir. Hazırlanan a-FeS nanoçubuklarının kıyaslanması amacıyla yine a-FeS nanoçubukları kullanılarak kristal Fe_{0,95}S_{1,05} (c-FeS) nanoçubukları sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, SEM, TEM, HRTEM, TGA, XPS, Raman ve FTIR yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) HER için test edilen katalizörler arasında a-FeS en aktif katalizör (10 mA/cm² akım yoğunluğunda 67 mV aşırı potansiyel, 43 mV/dec Tafel eğimi) olarak belirlenmiştir. Stabilite testinde 80 saat çalışma gözlenmiştir [31].

Gu ve ark. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada tek tip boyutlu Prusya mavisi (başlatıcı) kullanılarak hidrotermal yöntemle gözenekli yapıya sahip FeS₂ küreleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizör SEM, TEM, HRTEM, XPS ve BET yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Hem asidik (0,5 M H₂SO₄) hem de bazik ortamda (1,0 M KOH) elektrokimyasal testlere tabi tutulan katalizör 10 mA/cm² akım yoğunluğunda sırasıyla 136 mV ve 158 mV aşırı potansiyele sahiptir. Katalizörün Tafel eğimi 66 mV/dec olarak ölçülmüştür. Bazik ortamda 500 döngü sonrası polarizasyon eğrisinde gözle görülür bir bozulma görülmediği rapor edilmiştir. 200 mV aşırı potansiyelde 12 saat stabilite testi sonrası akım yoğunluğunu %80'in üzerinde tutabildiği gözlenmiştir [32].

Maior ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada sol-jel ve ardından H₂S ortamında sülfürizasyon yöntemi kullanılarak herhangi bir sert şablon kullanılmadan mezogözenekli FeS₂ katalizörü sentezlenmiştir. Katalizörün karakterizasyonu XRD, SEM, TEM, EDX, N₂

adsorpsiyon-desorpsiyon teknikleriyle yapılmıştır. Sentezlenen katalizör ticari FeS₂'e (<1 m²/g) kıyasla daha fazla yüzey alanına (128 m²/g) sahiptir. Bazik ortamda (0,1 M KOH) elektrokimyasal teste tabi tutulan katalizör 96 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm² akım yoğunluğunda), 78 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Kronoamperometri yöntemiyle yapılan dayanıklılık testinde 24 saat boyunca 100 mV sabit aşırı potansiyelde kalmayı başarmıştır [33].

Zhou ve ark. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada solvotermal yöntemle çok ince troilite FeS nano tabakaları sentezlenmiştir. Demir (Fe) kaynağı olarak demir klorür, kükürt (S) kaynağı olarak tiyoüre kullanılmıştır. HER'da kullanılması için karbon fiber kumaşına (CFC) dikey olarak üzerine hizalandırılmıştır. Çok ince triolite FeS nano tabakaların karakterizasyonunda XRD, FE-SEM, TEM, HR-TEM, EDS, XPS, Raman teknikleri kullanılmıştır. Bazik ortamda (0,1 M KOH) HER için elektrokimyasal teste tabi tutulan katalizör 142 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm² akım yoğunluğunda) ve 36,9 mV Tafel eğimine sahiptir [34].

Ye ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada solvotermal yöntem kullanılarak azot yüklü demir disülfür (N-FeS₂) üretilmiştir. Sentezlenen katalizör FE-SEM, TEM, EDS, XRD, XPS, XAS teknikleriyle karakterize edilmiştir. Bazik ortamda (1 M KOH) HER aktivitesi incelenen katalizör 126 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm² akım yoğunluğunda) ve 124 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. 20 saat boyunca aynı akım yoğunluğunda (10 mA/cm²) kalmıştır [35].

Shit ve ark. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada hidrotermal yöntemle pirit FeS₂ sentezlenmiştir. Demir sülfürlerin düşük H-adsorpsiyon verimine sahip olduğu ve bunun HER aktivitelerini olumsuz etkilediği bulunmuştur. Farklı kristal boyutları ve örgü gerinimlerine sahip piritler elde etmek için yeni bir strateji uygulanmıştır. Kristal parametrelerindeki bu değişim elektrotla elektrolit arayüzünde fizikokimyasal olayları etkilemiştir. Bu da reaksiyonların gidişatını değiştirerek FeS₂'ün aktivitesini etkilemiştir. En düşük örgü gerilimine ve kristal boyutuna sahip olan FS3 hem HER'da hem de OER'da en iyi katalitik aktivite sergilemiştir. Tüm elektrokimyasal testler bazik ortamda (1,0 M KOH) gerçekleştirilmiştir. FS3 150 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm² akım yoğunluğunda) ve 29,6 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Tüm su ayırma reaksiyonunda kronoamperometriden elde

edilen eğriye göre 1,84 V gerilimde akım yoğunluğunun $\sim 96\%$ 'sını koruyarak ~ 17 saat dayanım göstermiştir [36].

Bian ve ark. (2012) tarafından düzenli mezogözenekli karbon nanoküreler üzerinde yerinde indirgeme metoduyla MoS₂ katalizörü (MoS₂/MCN) sentezlenmiştir. SEM, TEM, XPS yöntemleriyle katalizörlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörün yaklaşık 3 nm gözenek çapına sahip olduğu belirlenmiştir. MoS₂'ün MCN üzerindeki varlığı XPS yöntemiyle doğrulanmıştır. Modifiye edilmiş camsı karbon elektrotları kullanılarak asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Ölçümler sonucunda MoS₂/MCN katalizörünün düşük aşırı gerilime ve yüksek akım yoğunluğuna (150 mV aşırı potansiyelde ~ 7 mA/cm², 200 mV aşırı potansiyelde ise ~ 30 mA/cm²) sahip olduğu görülmüştür [16].

Cao ve ark. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada hidrotermal yöntemle agardan türetilmiş azot katkılı gözenekli karbona (NPC) eşit şekilde bağlanmış MoS₂ nanotabakaları (MoS₂ NS'ler) sentezlenmiştir. Aktivasyon ajanı olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Azot kaynağı olarak ise üre kullanılmıştır. Sentezlenen MoS₂-NPC XRD, SEM, TEM, HRTEM, Raman, TGA, XPS, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemleriyle karakterizasyonu yapılmıştır. Asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) elektrokimyasal teste tabi tutulan MoS₂-NPC katalizörü 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 209 mV aşırı potansiyelle ve 41 mV/dec Tafel eğimine sahiptir [37].

Dinesh ve ark. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada hidrotermal yöntemle molibden disülfür ile donatılmış çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT/MoS₂) sentezlenmiştir. XRD ve Raman analiziyle MWCNT/MoS₂ kompozitinin oluştuğu onaylanmıştır. SEM görüntüleriyle 3 μ m ortalama gözenek çapında çiçeğe benzer morfolojiye sahip bozulmamış MoS₂ yapıları gözlenmiştir. TEM analiziyle MoS₂ nano tabakalarla örülmüş çok duvarlı karbon nanotüplerin varlığı kanıtlanmıştır. Katalizör HER'da asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) 211 mV aşırı potansiyelle sahiptir. Tafel eğimi 136 mV /dec'tir [38].

Hedayati ve ark. (2023) tarafından yapılan bir çalışmada düşük sıcaklıklarda (200 °C) hidrotermal yöntemle karbon köpük/MoS₂ (CF/MoS₂) kompozitleri sentezlenmiştir. Kükürt, tiiyoüre, tiiyoasetamid ve sodyum sülfürden elde edilen CF/MoS₂ kompozitleri 1T/2H kristal fazını göstermektedir. Kükürttten elde edilen CF/MoS₂ kompozitleri en iyi aktiviteye

sahiptir. 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 217 mV aşırı potansiyele ve 112 mV/dec Tafel eğimine sahiptir [39].

Mishra ve ark. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada başlatıcılara indirgen ajanlar eklemesi yapmadan hidrotermal yöntemle 2H-fazına sahip MoS₂ nano kümeleri sentezlenmiştir. XRD, FE-SEM, Raman, FTIR teknikleriyle karakterizasyonu yapılmıştır. Karbon kağıdına kaplanarak hazırlanan elektrot asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) HER için test edilmiştir. Aktivite testi sonucunda 212 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm² akım yoğunluğunda) ve 103 mV/dec Tafel eğimine sahip olduğu görülmüştür. Stabilite testinde ise 212 mV'ta 20 mV/s tarama hızında 300 dakika boyunca aynı akım yoğunluğu verdiği belirtilmiştir [40].

Ma ve ark. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada tek kap solvotermal metot kullanılarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) kağıdına kaplanmış MoS₂ nano çiçekleri (MoS₂NF) sentezlenmiştir. Sentezlenen MoS₂NF'ler SEM, TEM, XRD, XPS teknikleriyle karakterize edilmiştir. Asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) HER için aktivite testine tabi tutulan MoS₂NF/rGO elektrodunun 190 mV aşırı potansiyele ve ~95 mV/dec Tafel eğimine sahip olduğu bildirilmiştir. Dayanıklılık testinde ise 300 döngü sonrası akım kaybının ihmal edilebilecek seviyede kaldığı belirtilmiştir [41].

Xiao ve ark. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada tek aşamalı hidrotermal yöntem kullanılarak üç fazlı 1T/2H-MoS₂/grafen sentezlenmiştir. Yapıyı yönlendiren ayraç olarak etilendiamin kullanılmıştır. Sentezlenen katalizör SEM, TEM, HRTEM, XRD, Raman, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XPS teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) HER için uygulanan aktivite testlerinde 143 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm² akım yoğunluğunda) ve 64 mV/dec Tafel eğimine sahip olduğu belirtilmiştir. 200 mV potansiyelde 10 saat boyunca 64,4-64,0 mA/cm² arasında akım yoğunluğuna sahiptir [42].

Nguyen ve ark. (2023) tarafından yapılan bir çalışmada tek aşamalı hidrotermal yöntemle çok küçük molibden disülfür nano çiçekleri (MoS₂ SNF) sentezlenmiştir. XRD, XPS, FE-SEM, TEM, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, Raman teknikleriyle karakterizasyonu yapılmıştır. Katalizörün BET yüzey alanı 98,2 m²/g'dır. Asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) HER için yapılan aktivite testi sonucu 270 mV aşırı potansiyele (50 mA/cm² akım yoğunluğunda) ve 49 mV/dec Tafel eğimine sahip olduğu belirtilmiştir [43].

Zhao ve ark. (2020) tarafından yapılan bir çalışmada hidrotermal yöntemle büyük ölçekli endüstriyel plastik atıklarından (melamin-CWM ve poliüretan-CWPU) elde edilen yüksek derişimli azot ile yüklü karbon destekli molibden disülfür (MoS_2/CWM ve MoS_2/CWPU) sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu SEM, TEM, XRD, XPS, Raman teknikleriyle yapılmıştır. Daha yüksek azot içeriğine sahip desteğin daha hızlı elektron transferini ve daha verimli hidrojen üretimini sağladığı bildirilmiştir. Asidik ortamda (0,5 M H_2SO_4) HER için gerçekleştirilen aktivite testi sonucunda 1:1 kütle oranına sahip MoS_2/CWM (%11,1 azot içeriğine sahip) 56 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda) ve 36,6 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Döngüsel voltametreyle stabilite testine tabi tutulan katalizör 100 mV/s tarama hızında 0,1 V ile -0,4 V arasında 2000 döngü dayanmıştır [44].

Dong ve ark. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle bol miktarda yüksek oranda dağıtılmış kükürt (S) boşluklarına sahip tek katmanlı altıgen MoS_2 taneleri sentezlenmiştir. Katalizör SEM, Raman, XPS teknikleriyle karakterize edilmiştir. Asidik ortamda (0,5 M H_2SO_4) HER için aktivitesi incelenen katalizör 104 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda) ve 53 mV/dec Tafel eğimine sahiptir [45].

Yao ve ark. (2022) tarafından yapılan bir çalışmada hidrotermal yöntem kullanılarak gözenekli Fe- MoS_2 /NRGO nano tabakaları sentezlenmiştir. HER için olumlu özellikler elde etmek üzere MoS_2 nano tabakalarının morfolojisi ve yapısı dikkatlice ayarlanmıştır. Fe- MoS_2 bağlarının, MoS_2 'ün daha fazla toplanmasını ve yeniden istiflenmesini önleyerek birçok aktif bölgenin açığa çıkmasını sağlamıştır. Fe ve N'un eş yüklemesi sonucu MoS_2 'ün aktivitesini artırmış, bu sonuç Fe- MoS_2 /NRGO katalizörünün aktivitesine de yansımıştır. Asidik ortamda (0,5 M H_2SO_4) HER için test edilen katalizör 77,8 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm^2 akım yoğunluğunda) ve 41 mV/dec akım yoğunluğuna sahiptir. Stabilite ölçümü için yine asidik ortamda CV ve kronoamperometri testlerine tabi tutulan katalizör CV'de 2000 döngüye kadar dayanırken kronoamperometride 40 saat boyunca akım yoğunluğunda kayba uğramadan çalışmayı başarmıştır [46].

Huang ve ark. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada polioksometalat fosfomolibdik asit kapsüllü MIL-100 metal-organik çerçevesinden (PMA@MIL100) Fe-Mo sülfür/karbon nanokompozitleri sentezlenmiştir. PMA@MIL100 başlatıcısı basit tek kap hidrotermal

yöntemle, Fe-Mo sülfür/karbon nanokompoziti ise PMA@MIL100'ün yüksek sıcaklıklarda kimyasal buhar sülfürizasyonu ile elde edilmiştir. Hazırlanan katalizör XRD, FTIR, TGA, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XPS teknikleriyle karakterize edilmiştir. Asidik ortamda (0,5 M H₂SO₄) HER için test edilen katalizör 321 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm² akım yoğunluğunda) ve 62 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Aynı akım yoğunluğunda Mo içermeyen MIL-800 kompoziti 678 mV aşırı potansiyel ve 141 mV/dec Tafel eğimi vermiştir [47].

Literatürde HER için geliştirilen elektrokatalizör çalışmalarının özetleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. HER için sentezlenen katalizörlerle ilgili yapılan çalışmaların özeti

Araştırma Grubu	Katalizör	Sentez Yöntemi	Elektrolit Ortam	Sonuçlar
Pandey ve ark. [21]	CCW-KOH-500 CCW-KOH-600 CCW-KOH-700	Karbonizasyon ve KOH ile aktivasyon	1 M H ₂ SO ₄	Sentezlenen CCW-KOH-600 10 mA/cm ² akım yoğunluğunda 230 mV aşırı potansiyel göstermiştir. Yine aynı akım yoğunluğunda HER'da 120 mV/dec Tafel eğimine sahip olduğu ölçülmüştür. 1 saat boyunca iyi bir kararlılık sergilemiştir. 12 saat ve 24 saat süren test sonrası güvenilir dayanıklılığa sahip olduğu gözlenmiştir.
Ahsan ve ark. [29]	Fe-800°C@BMC	Karbotermal indirgeme yöntemi	0,5 M H ₂ SO ₄	75 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm ²) ve 59 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Kronoamperometri ile yapılan dayanıklılık testinde 20000 saniye sonunda başlangıç akımının %99'unu korumuştur.
Song ve ark. [30]	Fe/N-HCS	Tek aşamalı eş değişim ve piroliz metodu	0,5 M H ₂ SO ₄	Fe/N-HCS-0.5-800 malzemesinin aktivite değerleri, E ₁₀ = 170 mV olarak bulunmuştur. Bu değerlerin birçok demir karbür bazlı malzemelere göre fazla, ancak Pt/C (37 mV) ile kıyaslanamayacak seviyede olduğu görülmüştür.
Zhang ve ark. [31]	Amorf Fe _{0,95} S _{1,05} (a-FeS) nano çubukları	Solvotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	10 mA/cm ² akım yoğunluğunda 67 mV aşırı potansiyel, 43 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Stabilitate testinde 80 saat çalışma gözlenmiştir.
Gu ve ark. [32]	Gözenekli FeS ₂ küreleri	Hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄ 1,0 M KOH	10 mA/cm ² akım yoğunluğunda 136 mV aşırı potansiyele sahiptir. Katalizörün Tafel eğimi 66 mV/dec olarak ölçülmüştür. 200 mV aşırı potansiyelde 12 saat stabilite testi sonrası akım yoğunluğunu %80'in üzerinde tutabildiği gözlenmiştir.

Çizelge 3.1. (devam) HER için sentezlenen katalizörlerle ilgili yapılan çalışmaların özeti

Maio ve ark. [33]	Mezogözenekli FeS ₂	Sol-jel ve ardından H ₂ S ortamında sülfürizasyon yöntemi	0,1 M KOH	96 mV aşırı potansiyel (10 mA/cm ² akım yoğunluğunda), 78 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Kronoamperometri yöntemiyle yapılan dayanıklılık testinde 24 saat boyunca 100 mV sabit aşırı potansiyelde kalmayı başarmıştır.
Zhou ve ark. [34]	Çok ince troilite FeS nano tabakaları	Solvotermal yöntem	0,1 M KOH	Katalizör 142 mV aşırı potansiyel (10 mA/cm ² akım yoğunluğunda) ve 36,9 mV Tafel eğimine sahiptir.
Ye ve ark. [35]	N-FeS ₂ nano parçacıkları	Solvotermal yöntem	1 M KOH	126 mV aşırı potansiyel (10 mA/cm ² akım yoğunluğunda) ve 124 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. 20 saat boyunca aynı akım yoğunluğunda (10 mA/cm ²) kalmıştır.
Shit ve ark. [36]	Pirit FeS ₂	Hidrotermal yöntem	1,0 M KOH	FS3 150 mV aşırı potansiyel (10 mA/cm ² akım yoğunluğunda) ve 29,6 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Tüm su ayırma reaksiyonunda kronoamperometriden elde edilen eğriye göre 1,84 V gerilimde akım yoğunluğunun ~%96'sını koruyarak ~17 saat dayanım göstermiştir.
Bian ve ark. [16]	MoS ₂ /MCN	Yerinde indirgeme metodu	0,5 M H ₂ SO ₄	Katalizörün düşük aşırı gerilime ve yüksek akım yoğunluğuna (150 mV aşırı potansiyelde ~7 mA/cm ² , 200 mV aşırı potansiyelde ise ~30 mA/cm ²) sahip olduğu görülmüştür.
Cao ve ark. [37]	Azot katkılı gözenekli karbon destekli MoS ₂ (MoS ₂ -NPC)	Hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	MoS ₂ -NPC katalizörü 10 mA/cm ² akım yoğunluğunda 209 mV aşırı potansiyel ve 41 mV/dec Tafel eğimine sahiptir.
Dinesh ve ark. [38]	MWCNT/MoS ₂	Hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	Katalizör 211 mV aşırı potansiyel sahiptir. Tafel eğimi 136 mV/dec'tir.
Hedayati ve ark. [39]	Karbon köpük/MoS ₂ (CF/MoS ₂)	Hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	Kükürten elde edilen CF/MoS ₂ kompozitleri en iyi aktiviteye sahiptir. 10 mA/cm ² akım yoğunluğunda 217 mV aşırı potansiyel ve 112 mV/dec Tafel eğimine sahiptir.
Mishra ve ark. [40]	2H-MoS ₂ nano kümeleri	Hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	212 mV aşırı potansiyel (10 mA/cm ² akım yoğunluğunda) ve 103 mV/dec Tafel eğimine sahip olduğu görülmüştür. 212 mV'da 20 mV/s tarama hızında 300 dakika boyunca aynı akım yoğunluğu verdiği belirtilmiştir.
Ma ve ark. [41]	MoS ₂ NF/rGO	Solvotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	190 mV aşırı potansiyel ve ~95 mV/dec Tafel eğimine sahip olduğu bildirilmiştir. Dayanıklılık testinde ise 300 döngü sonrası akım kaybının ihmal edilebilecek seviyede kaldığı belirtilmiştir.
Xiao ve ark. [42]	1T/2H-MoS ₂ /RGO	Tek aşamalı hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	143 mV aşırı potansiyel (10 mA/cm ² akım yoğunluğunda) ve 64 mV/dec Tafel eğimine sahip olduğu belirtilmiştir. 200 mV potansiyelde 10 saat boyunca 64,4-64,0 mA/cm ² arasında akım yoğunluğuna sahiptir.

Çizelge 3.1. (devam) HER için sentezlenen katalizörlerle ilgili yapılan çalışmaların özeti

Nguyen ve ark. [43]	Çok küçük molibden disülfür nano çiçekleri (MoS ₂ SNF)	Tek aşamalı hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	270 mV aşırı potansiyele (50 mA/cm ² akım yoğunluğunda) ve 49 mV/dec Tafel eğimine sahip olduğu belirtilmiştir.
Zhao ve ark. [44]	Yüksek derişimli azot ile yüklü karbon destekli molibden disülfür (MoS ₂ /CWM ve MoS ₂ /CWPU)	Hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	1:1 kütle oranına sahip MoS ₂ /CWM (%11,1 azot içeriğine sahip) 56 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm ² akım yoğunluğunda) ve 36,6 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Döngüsel voltametreyle stabilite testine tabi tutulan katalizör 100 mV/s tarama hızında 0,1 V ile -0,4 V arasında 2000 döngü dayanmıştır.
Dong ve ark. [45]	Tek katmanlı altıgen MoS ₂ taneleri	Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi	0,5 M H ₂ SO ₄	104 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm ² akım yoğunluğunda) ve 53 mV/dec Tafel eğimine sahiptir.
Yao ve ark.[46]	Gözenekli Fe-MoS ₂ /NRGO nano tabakaları	Hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	Katalizör 77,8 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm ² akım yoğunluğunda) ve 41 mV/dec akım yoğunluğuna sahiptir. Kronoamperometride 40 saat boyunca akım yoğunluğunda kayba uğramadan çalışmayı başarmıştır.
Huang ve ark. [47]	Fe-Mo sülfür/karbon nanokompoziti	Basit tek kap hidrotermal yöntem ve ardından yüksek sıcaklıklarda kimyasal buhar sülfürizasyonu	0,5 M H ₂ SO ₄	321 mV aşırı potansiyele (10 mA/cm ² akım yoğunluğunda) ve 62 mV/dec Tafel eğimine sahiptir. Aynı akım yoğunluğunda Mo içermeyen MIL-800 kompoziti 678 mV aşırı potansiyel ve 141 mV/dev Tafel eğimi vermiştir.

Literatür çalışmalarından görüleceği üzere HER için karbon destekler oldukça yoğun çalışılmış ve aktif katalizör sentezinde katkılar sunmuşlardır. Çalışmaların daha düşük maliyetli katalizörler üzerine yoğunlaştığı dikkati çekmektedir. Bu çalışmada aktif faz olarak düşük maliyetli bir metal olan demir ve yanı sıra molibden, destek olarak ise atık kahve ile hazırlanan aktif karbon (AC) kullanılarak metalli ve metal sülfürlü katalizörler hazırlanmıştır. Literatürde HER için bu iki fazın bir arada kullanılmasıyla (Fe-S@AC, Fe-Mo-S@AC) katalizör hazırlanmasına ilişkin bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Çalışma sonuçlarının literatürde bu konuda katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Ayrıca çalışma kapsamında düşük maliyetli ve aktif bir katalizörün geliştirilmesi potansiyelinin olması hidrojen teknolojisinin uygulanabilirliğinin artırılması ve büyük ölçekte kullanımı açısından destek sağlayacaktır.

Bu çalışmada atık kahve çekirdeklerinden elde edilecek aktif karbon destekli demir, demir sülfür, demir-molibden ve demir-molibden sülfür katalizörleri (Fe@AC, Fe-S@AC, Fe-Mo-

S@AC) hazırlanmış, karakterizasyon çalışmaları ile katalizörlerin fizikokimyasal özellikleri değerlendirilmiş ve elektrokatalizör olarak aktiviteleri incelenmiştir.





4. DENEYSEL YÖNTEM

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında aktif karbon destekli farklı kütlece yüzdelerde (%5, %10, %15) Fe, Mo, Fe-S, Fe-Mo-S katalizörleri hazırlanmış ve HER’da elektrokatalitik aktiviteleri LSV ve CV analizleri ile asidik elektrolit ortamda belirlenmeye çalışılmıştır. Deneysel yöntem; katalizörlerin sentezini, karakterizasyonunu ve elektrokimyasal aktivite ve kararlılık testlerini içermektedir.

4.1. Katalizörlerin Sentezi

Bu çalışmada katalizör desteği olarak aktif karbon, aktif fazı olarak Fe, Fe-S, Fe-Mo-S kullanılmıştır. Destek malzemesi ve katalizörlerin sentez yöntemleri şu şekildedir:

- Atık kahve telvesinden aktif karbonun (AC) hazırlanması
- AC destekli Fe katalizörünün (Fe@AC) ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanması
- AC destekli Fe-S katalizörünün (Fe-S@AC) sülfonasyon yöntemiyle hazırlanması
- Asitle (HCl) son yıkama yapılan aktif karbonun (AC1-2-A) hazırlanması
- Asitle (HCl) ön ve son yıkama yapılan, 1000 °C’da karbonize edilen aktif karbonun (A-AC1-2-1000A) hazırlanması
- Önce bazla (NaOH) ardından asitle (HCl) ön yıkanan, 1000 °C’da karbonize edilen, asitle (HCl) son yıkama yapılan aktif karbonun (BA-AC1-2-1000A) hazırlanması
- BA-AC1-2-1000A destekli 5Fe-5Mo ve 15Fe-15Mo katalizörlerinin ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanması
- BA-AC1-2-1000A destekli 5Fe-5Mo-S ve 15Fe-15Mo-S katalizörlerinin sülfonasyon yöntemiyle hazırlanması

4.1.1. Kullanılan kimyasallar

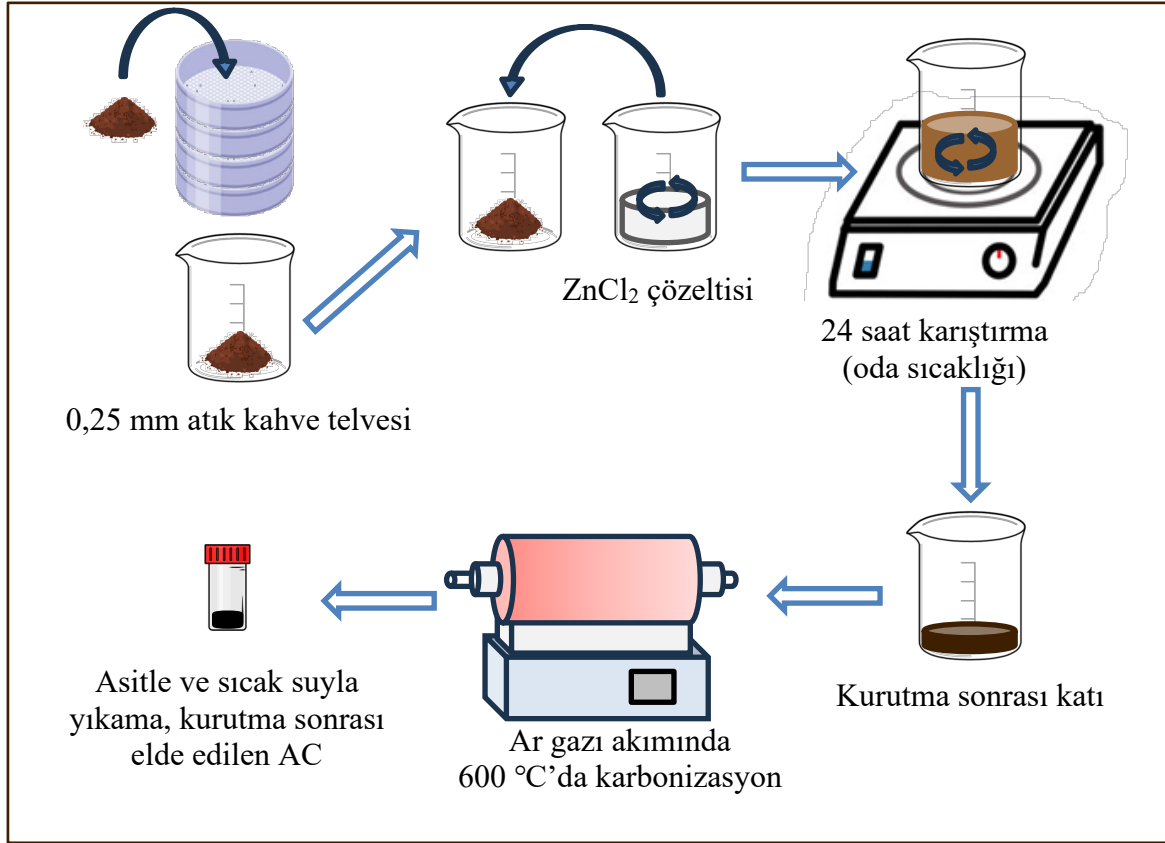
- Çinko klorür ($ZnCl_2$, $\geq\%98$)
- Sodyum hidroksit (NaOH, pelet, %99)
- Hidroklorik asit çözeltisi (HCl, %37)
- Demir (III) nitrat nonahidrat ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $\geq\%98$)
- Amonyum heptamolibdat tetrahidrat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$)

- Sulfirik asit çözeltisi (H_2SO_4 , %20)
- Deiyonize su

4.1.2. Atık kahve telvesinden aktif karbon (AC) sentezi

Atık kahve telvesinden (AKT) aktif karbon aşağıda verilen basamaklar takip edilerek sentezlenmiştir:

- Atık kahve çekirdekleri elenerek ~0,25 mm boyutlarında elde edilir.
- Aktivasyon kimyasalı olan çinko klorür ($ZnCl_2$) 20 mL deiyonize suda çözülür.
- Elde edilen çözeltide kütlece AKT/ $ZnCl_2$ oranı sırasıyla 1/1, 1/2, 1/3 olacak şekilde $ZnCl_2$, AKT ile karıştırılır.
- Elde edilen çamur kıvamındaki yeni karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilir.
- Bu sürenin sonunda karışım 110 °C sıcaklıkta etüvde kurutulur.
- 10 °C/dakika ısıtma hızında 600 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle Argon gazı akımında (80 mL/dakika) karbonizasyon işlemi gerçekleştirilir.
- 0,5 M HCl ve sıcak distile su ile pH 6-7 oluncaya kadar yıkanır.
- Elde edilen aktif karbon 100-120 °C sıcaklıkta sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur.

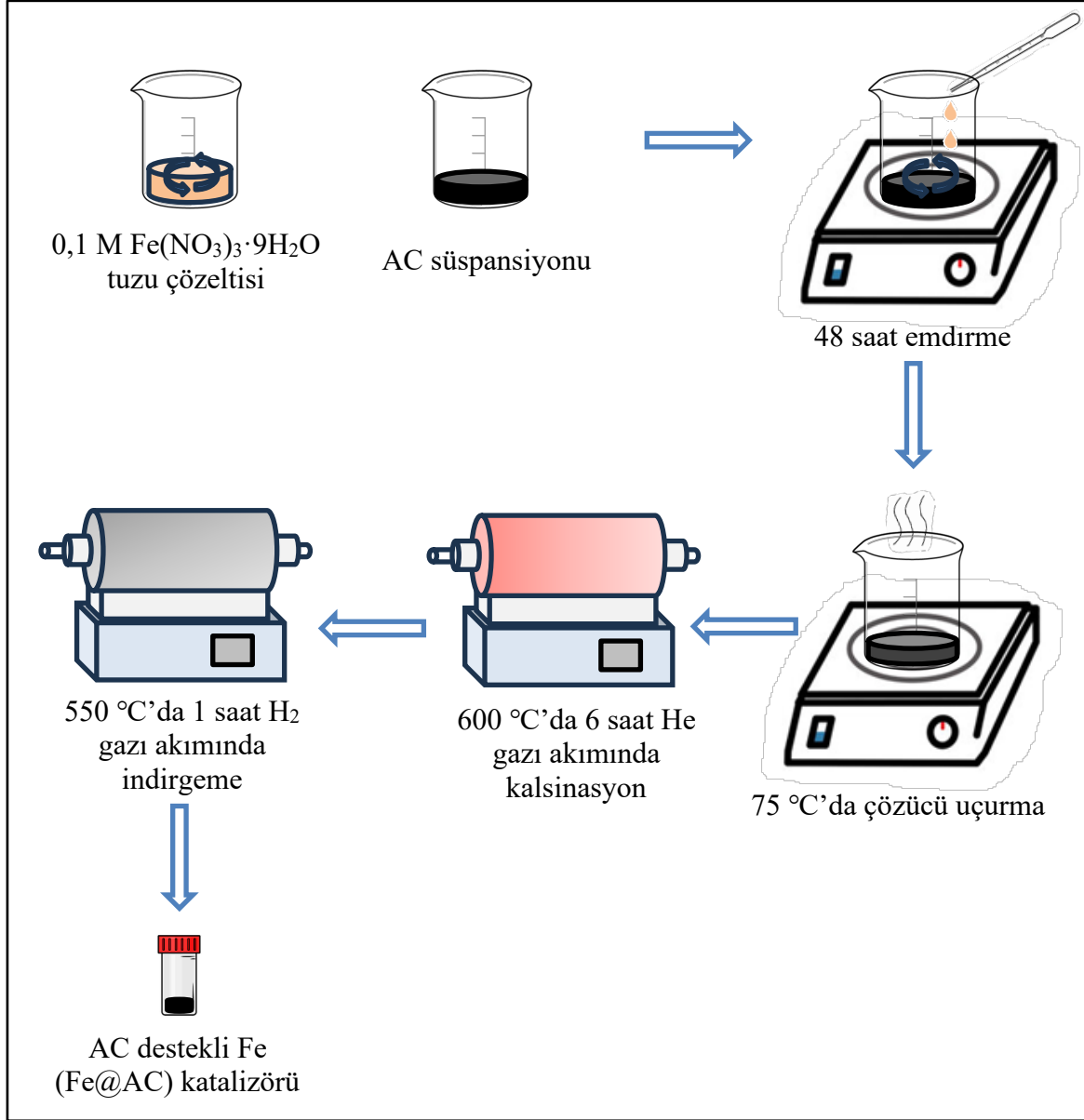


Şekil 4.1. Katalizör destekleri olan aktif karbonların (AC) sentezinin şematik gösterimi

4.1.3. Islak emdirme yöntemiyle Fe@AC katalizörünün sentezi

Kütlece %10 Fe içeren Fe@AC katalizörü ıslak emdirme yöntemiyle aşağıda verilen basamaklar takip edilerek hazırlanmıştır:

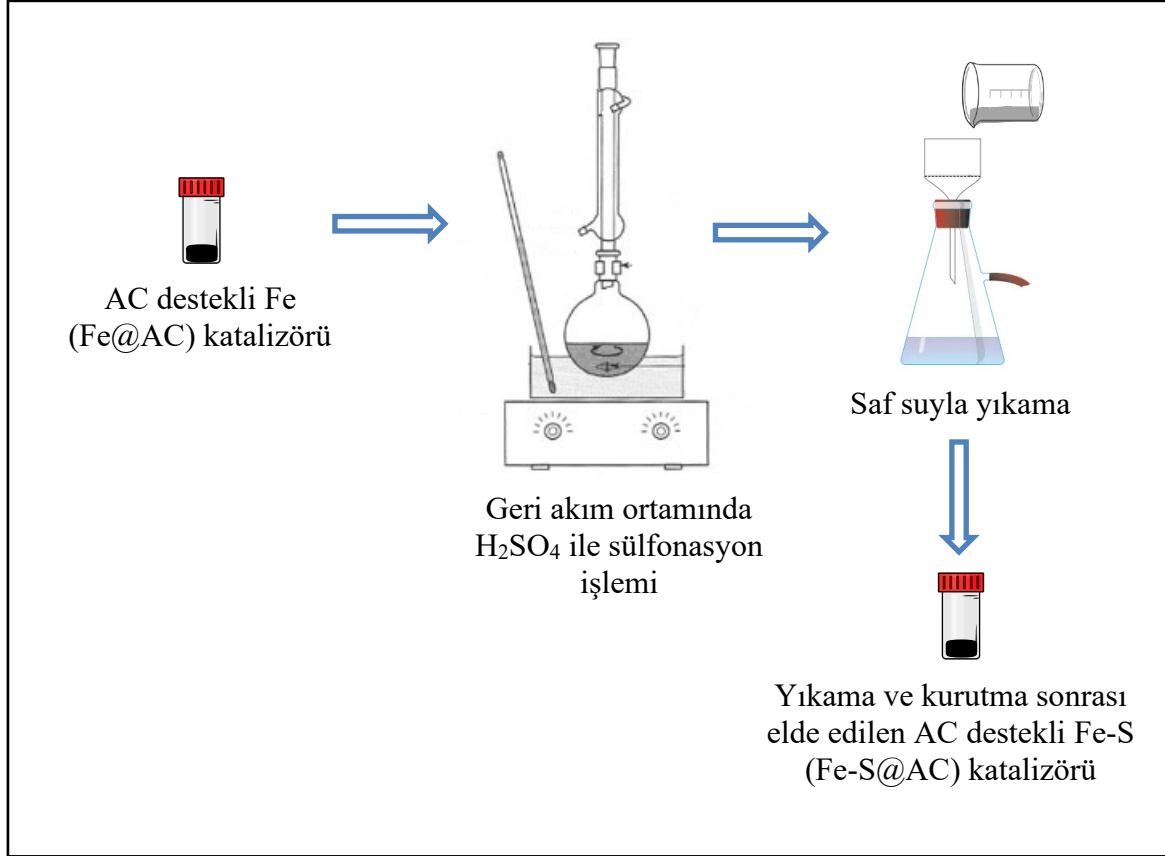
- Demir (III) nitrat nonahidrat tuzunun ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0,1 M'lık çözeltisi oda koşullarında hazırlanır.
- Bir başka beher içerisinde destek malzemesinin (AC) süspansiyonu hazırlanır.
- Metal tuzu çözeltisi, destek malzemesi süspansiyonu üzerine damla damla ilave edilir ve 48 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır.
- Elde edilen süspansiyon, çözücüsü tamamen uçuruluncaya kadar 70-75 °C sıcaklıkta karıştırılır.
- Çözücüsü uçurulan malzeme 600 °C sıcaklıkta 6 saat süreyle Helyum gazı akımında (100 mL/dakika) kalsine edilir.
- Elde edilen katıya 550 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle H₂ gazı akımında (20 mL/dakika) indirgeme işlemi uygulanır.



Şekil 4.2. AC destekli Fe (Fe@AC) katalizörlerinin sentezinin şematik gösterimi

4.1.4. Sülfonasyon yöntemiyle Fe-S@AC katalizörünün sentezi

Fe-S@AC katalizörünün sentezi ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanan Fe@AC katalizörünün sülfürik asitle (H_2SO_4) muamele edilmesi şeklinde gerçekleştirilir. Islak emdirme yöntemiyle hazırlanan 1 gram Fe@AC 20 mL H_2SO_4 ile karıştırılır, 80 °C sıcaklıkta riflaks (geri akım) ortamında sülfonasyon işleminin ardından elde edilen katı birkaç kez deiyonize su ile yıkandıktan sonra 60 °C sıcaklıkta kurutulur.



Şekil 4.3. AC destekli Fe-S (Fe-S@AC) katalizörlerinin sentezinin şematik gösterimi

Asitle son yıkama yapılan aktif karbonun (AC1-2-A) hazırlanması

Atık kahve telvesinden üretilen aktif karbon sentez prosedüründen farklı olarak atık kahve/ZnCl₂ kütle oranı 1:2 olan AC1-2'nin son yıkama işlemi 1 M HCl ile geri akım ortamında 5 saat 80 °C'da gerçekleştirilir.

Asitle (HCl) ön ve son yıkama yapılan, 1000 °C'da karbonize edilen aktif karbonun (A-AC1-2-1000A) hazırlanması

Atık kahve telvesinden üretilen aktif karbon sentez prosedüründen farklı olarak başlangıçta atık kahve 1 M HCl ile geri akım ortamında 4 saat 80 °C'da ön yıkama işlemine tabi tutulur ve atık kahve/ZnCl₂ kütle oranı 1:2 olacak şekilde karıştırma işlemi uygulanarak AC1-2 hazırlanır. Karbonizasyon işlemi burada 600 °C yerine 1000 °C'da gerçekleştirilir. Karbonizasyon işleminin ardından son yıkama işlemi tıpkı ön yıkamada olduğu gibi 1 M HCl ile geri akım ortamında 4 saat 80 °C'da gerçekleştirilir.

Önce bazla (NaOH) ardından asitle (HCl) ön yıkanan, 1000 °C'da karbonize edilen, asitle (HCl) son yıkama yapılan aktif karbonun (BA-AC1-2-1000A) hazırlanması

Atık kahve telvesinden üretilen aktif karbon sentez prosedüründen farklı olarak başlangıçta atık kahve %0,06 (w/v) NaOH ile geri akım ortamında 1 saat 80 °C'da ön yıkama işlemine tabi tutulur [48]. Bu işlemin ardından 1 M HCl ile geri akım ortamında 4 saat 80 °C'da ön yıkama işlemine tabi tutulur. Atık kahve/ZnCl₂ kütle oranı 1:2 olacak şekilde karıştırma işlemi uygulanarak AC1-2 hazırlanır. Karbonizasyon işlemi burada 600 °C yerine 1000 °C'da gerçekleştirilir. Karbonizasyon işleminin ardından son yıkama işlemi tıpkı ön yıkamada olduğu gibi 1 M HCl ile geri akım ortamında 4 saat 80 °C'da gerçekleştirilir.

Islak emdirme yöntemiyle BA-AC1-2-1000A destekli Fe-Mo ve sülfonasyon yöntemiyle Fe-S-Mo-S katalizörlerinin sentezi Fe@AC ve Fe-S@AC katalizörlerinin senteziyle aynıdır.

4.2. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen malzemelerin yapısal ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla X-ışını difraktometresi (XRD), N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve enerji dağılımlı spektroskopili taramalı elektron mikroskop (SEM-EDS) yöntemleri kullanılmıştır.

4.2.1. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanları, adsorpsiyon davranışları, gözenek çapları ve gözenek hacimlerinin belirlenmesi için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz genel anlamda, numunelerin gözeneklerindeki nemin uzaklaştırılması için degaz işlemi ve helyum-azot gazı karışımı ile adsorpsiyon-desorpsiyon işlemini içermektedir. Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri Erzurum Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da ve ODTÜ MERLAB'da gerçekleştirilmiştir.

4.2.2. X-ışını kırınım deseni (XRD)

Sentezlenen katalizörlerin katı fazının belirlenebilmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizinden elde edilen verilen Bragg yasasıyla değerlendirilmiş

ve literatür verileriyle karşılaştırılarak katı faz tanımlaması yapılmıştır. XRD analizleri ODTÜ MERLAB'da Rigaku marka D/MAX 2200 cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)

Malzemelerde bulunan yapısal bağlar ve fonksiyonel gruplar Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 4 cm^{-1} çözünürlük değerinde Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bünyesindeki 102 no'lu laboratuvarında bulunan Jasco 4700 ATR/FTIR cihazı ile değerlendirilmiştir.

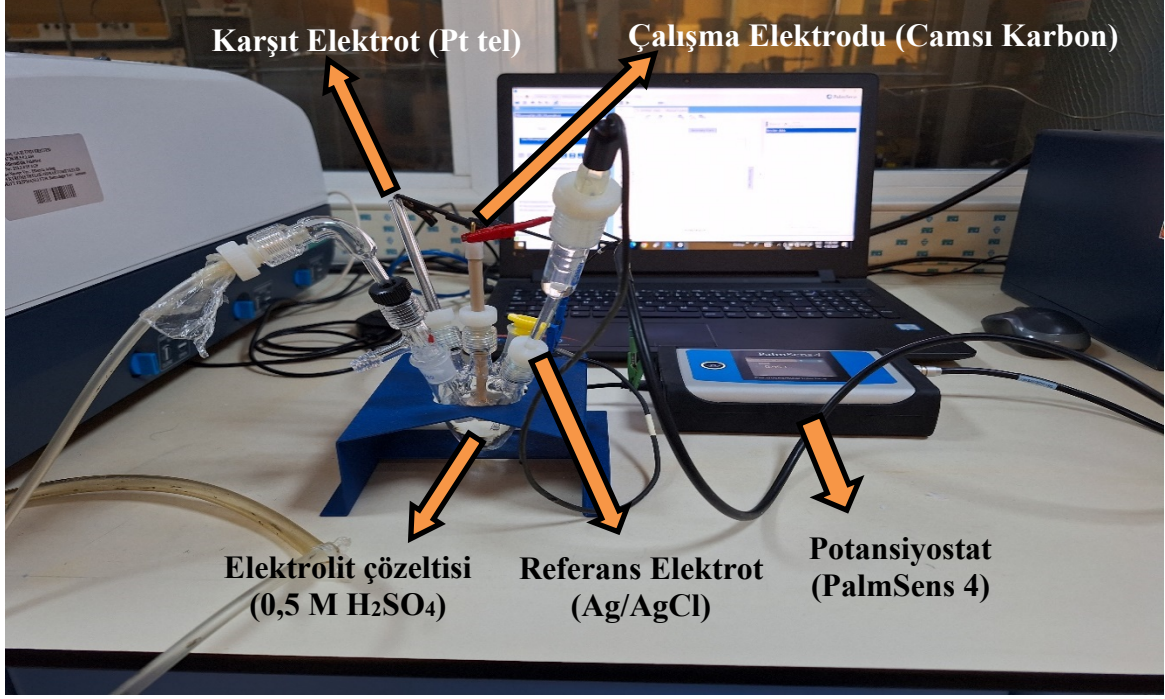
4.2.4. Taramalı elektron spektroskopisi ve enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (SEM-EDS)

Katalizörlerin yüzey morfolojisi ve kimyasal bileşimi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri 30 kV'ta değerlendirilerek belirlenmiştir. SEM-EDS analizleri Erzurum Atatürk Üniversitesi DAYTAM'da FI Inspect 550 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3. Katalizörlerin Elektrokimyasal Testleri

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlerin HER için aktivitesi (aşırı potansiyel ve Tafel eğim değerleri) 0,5 M H_2SO_4 (asidik) elektrolit ortamında doğrusal tarama voltametri (LSV) ile belirlenmiştir. Üçlü elektrot sistemi olarak platin karşı elektrot, Ag/AgCl referans elektrodu ve çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot kullanılmıştır. Çalışmalarda elektrolit çözeltilerden 30 mL hazırlanmıştır. Sentezlenen elektrokatalizörler çalışma elektrodu üzerine çözelti halinde uygulanmıştır. Çözelti için 5 μg katalizörden alınarak 50 μL %5'lik nafyon çözeltisi ve 150 μL etanol içerisine eklenmiş ve iyi bir karıştırma sonrasında çalışma elektrodunun üzerine yüklenmiştir. Doğrusal tarama voltametresinde (LSV) tarama hızı olarak 5 mV/s kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile polarizasyon eğrileri (Akım yoğunluğu (mA/cm^2) vs potansiyel (V)) oluşturulacak ve aşırı potansiyel değerleri belirlenmiştir. Katalizörlerin Tafel eğimini (b) belirlemek için aşırı potansiyelle (η) karşı log akım yoğunluğu ($\log j$) grafikleri çizilmiştir. Tafel denklemi dikkate alındığında ($\eta = b \cdot \log j + a$), Tafel grafiklerinin lineer kısmından da Tafel eğimleri belirlenmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin HER için stabiliteyi döngüsel voltametri (CV) ile belirlenmiştir. Toplam 500 döngü olacak şekilde 50 mV/s tarama hızında -0,7 V ile 0 arasında ölçümler alınmıştır. Başlangıçta ve en son da dahil olmak üzere her 100 döngü arası LSV ile aktivite ölçümü gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal test sisteminin görüntüsü Resim 4.1’de verilmiştir.



Resim 4.1. Elektrokimyasal test sistemi

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hidrojen üretim yöntemleri arasında en çevreci yöntem olan suyun elektrolizi için katotta gerçekleşen hidrojen evrim reaksiyonu için Pt, Ir, Ru gibi soy metaller içeren elektrokatalizörlere alternatif olabilecek, yüksek aktiviteye ve yüksek kararlılığa sahip ve ekonomik elektrokatalizörler elde etmek amacıyla gözenekli yapıya sahip aktif karbon destekli metal ve metal sülfür elektrokatalizörleri (Fe@AC, Fe-Mo@AC, Fe-S@AC ve Fe-Mo-S@AC) sentezlenmiştir. Bu bölümde elektrokatalizörlerin karakterizasyon çalışmaları ve elektrokimyasal aktivite ve stabilite testlerinin sonuçlarına yer verilmiştir.

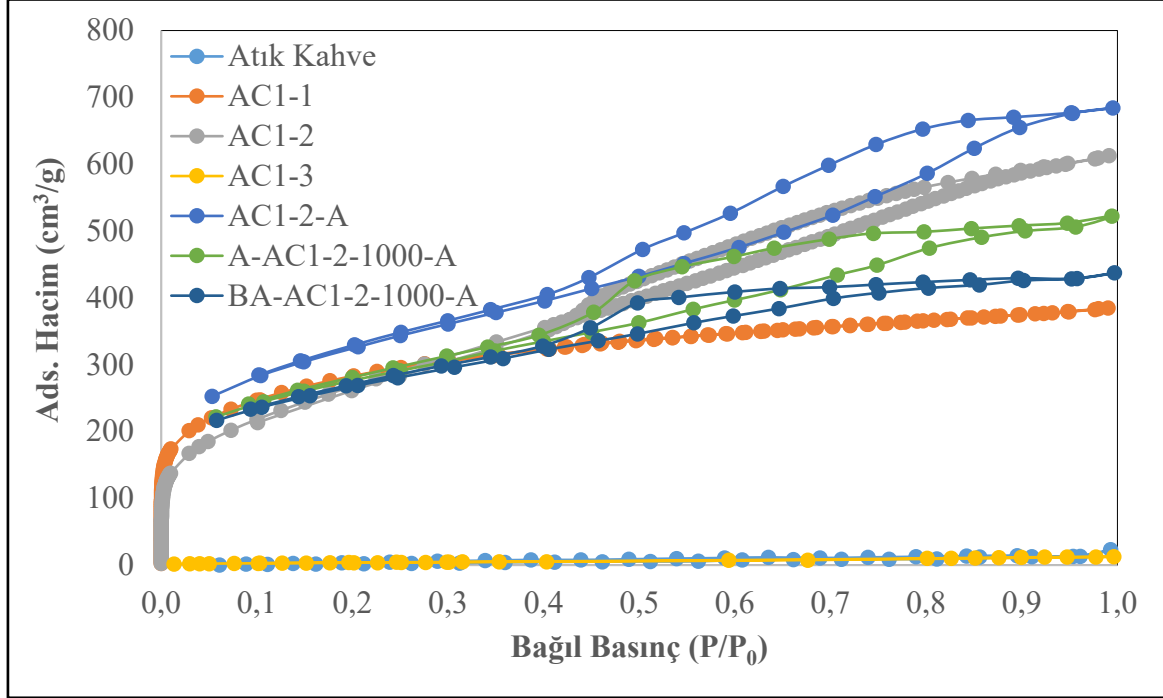
5.1. Katalizörlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin morfolojik ve fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin gözenek türünün, gözenek boyut dağılımının, adsorpsiyon davranışının, yüzey alanının, gözenek hacminin belirlenmesi için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, kristal faz yapısının belirlenmesi için XRD, bağ yapılarının belirlenmesi için FTIR, morfolojik özelliklerinin ve kimyasal bileşiminin belirlenmesi için SEM-EDS teknikleri kullanılmıştır.

5.1.1. Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonuçları

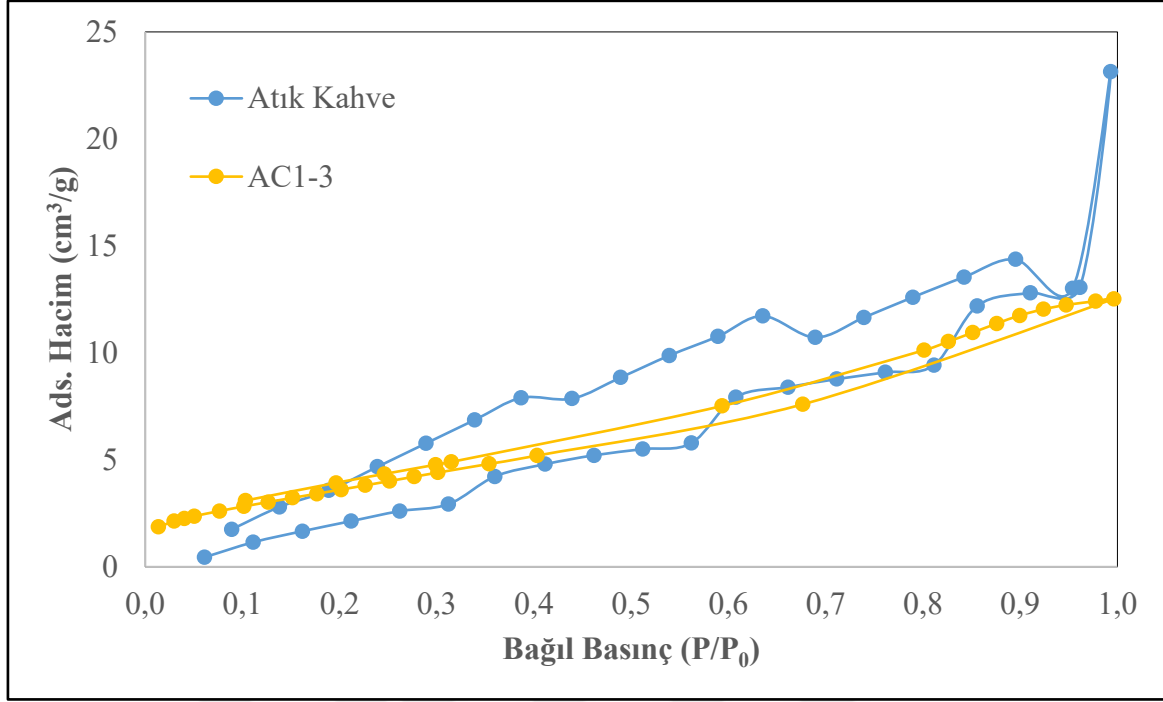
Şekil 5.1’de atık kahve de dahil olmak üzere sentezlenen tüm destek malzemelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri verilmiştir. AC1-1’e ait olan izotermin IUPAC’ın sınıflandırmasına göre Tip-I olduğu görülmektedir. Tip-I izotermi nispeten küçük dış yüzeylere sahip mikro gözenekli katılarda elde edilmektedir. Özellikle düşük bağıl basınç ($P/P_0 < 0,2$) değerlerindeki yüksek adsorpsiyon hacmi malzeme yapısındaki yoğun mikrogözenekliliğin bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. AC1-2, AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin benzer tip adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışı sergiledikleri söylenebilir. Bu izotermin Tip-IV olduğu görülmektedir. Tip-IV izotermine sahip malzemelerinin mezogözenekli yapılara sahip olduğu bildirilmiştir. Yaklaşık $P/P_0 = 0,5$ ’te başlayan histerezis de yapıda mikrogözenekliliğin yanı sıra mezogözenekliliğin de bulunduğunu göstermektedir. Bu

malzemelerdeki histeresiz döngüsünün yarık şeklinde gözenekler içeren katılara ait Tip-H3 olduğu düşünülmektedir [49].



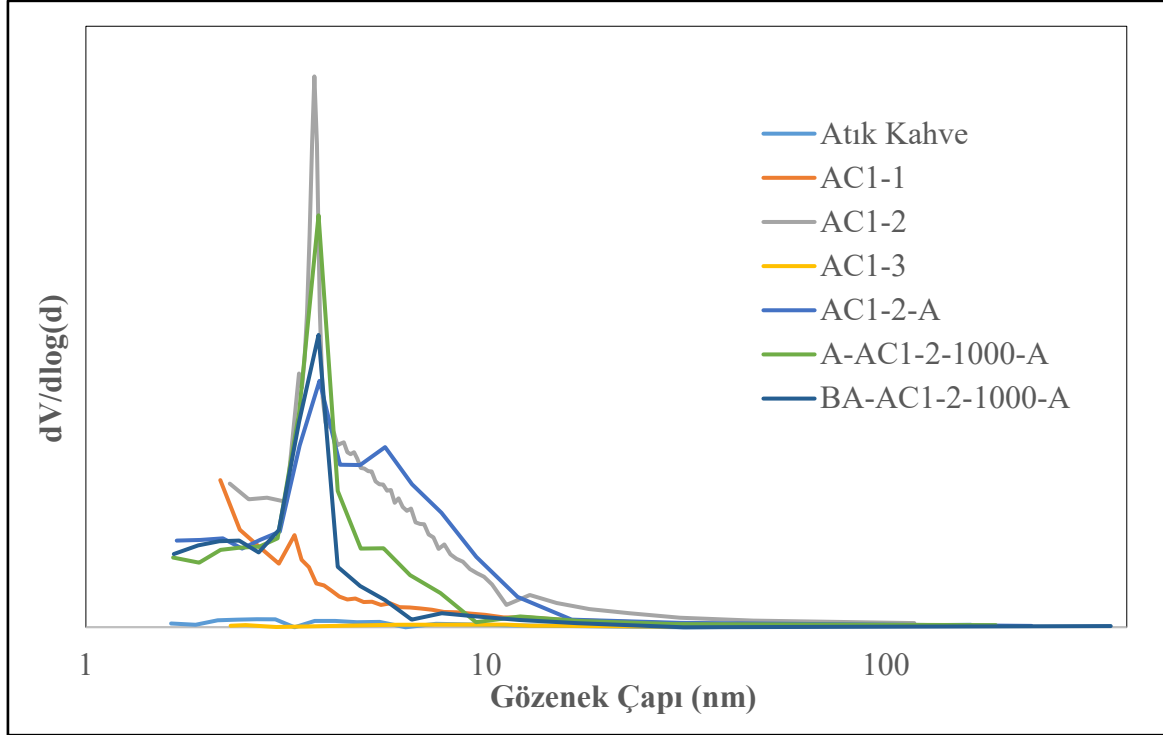
Şekil 5.1. Atık kahve ve destek malzemelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri

Atık kahve ile AC1-3'ün N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Şekil 5.2'de verilmiştir. Atık kahve ve AC1-3'ün izotermeleri incelendiğinde adsorplanan hacim değerlerinin diğer destek malzemelerine kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu durum herhangi bir işlem görmemiş atık kahve ve AC-1-3 malzemelerinde gözenekliliğin çok da olmadığını göstermektedir. Yüzey alan sonuçları bu durumu desteklemektedir.



Şekil 5.2. Atık kahve ve AC1-3 destek malzemesinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri

Atık kahve ve destek malzemelerinin Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemiyle elde edilen gözenek-çap dağılım grafikleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekil 5.3 incelendiğinde atık kahve ve AC1-3'ün BET izotermeleriyle uyumlu olarak önemli bir gözeneklilik sergilemediği görülmektedir. AC1-1 destek malzemesinin ortalama gözenek çap değeri (2,41 nm) diğer malzemelere kıyasla daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Bu da bu malzemenin Şekil 5.1'deki Tip-I izoterm eğrisiyle uyumludur. Diğer bütün malzemeler izotermeleriyle uyum içerisinde olarak yaklaşık ortalama gözenek çap değerleri sergilemişlerdir.



Şekil 5.3. Atık kahve ve destek malzemelerinin gözenek-çap dağılım grafiği

Atık kahve ve destek malzemelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları (BET yüzey alanları, BJH ortalama gözenek çapları, gözenek hacimleri) Çizelge 5.1’de verilmiştir.

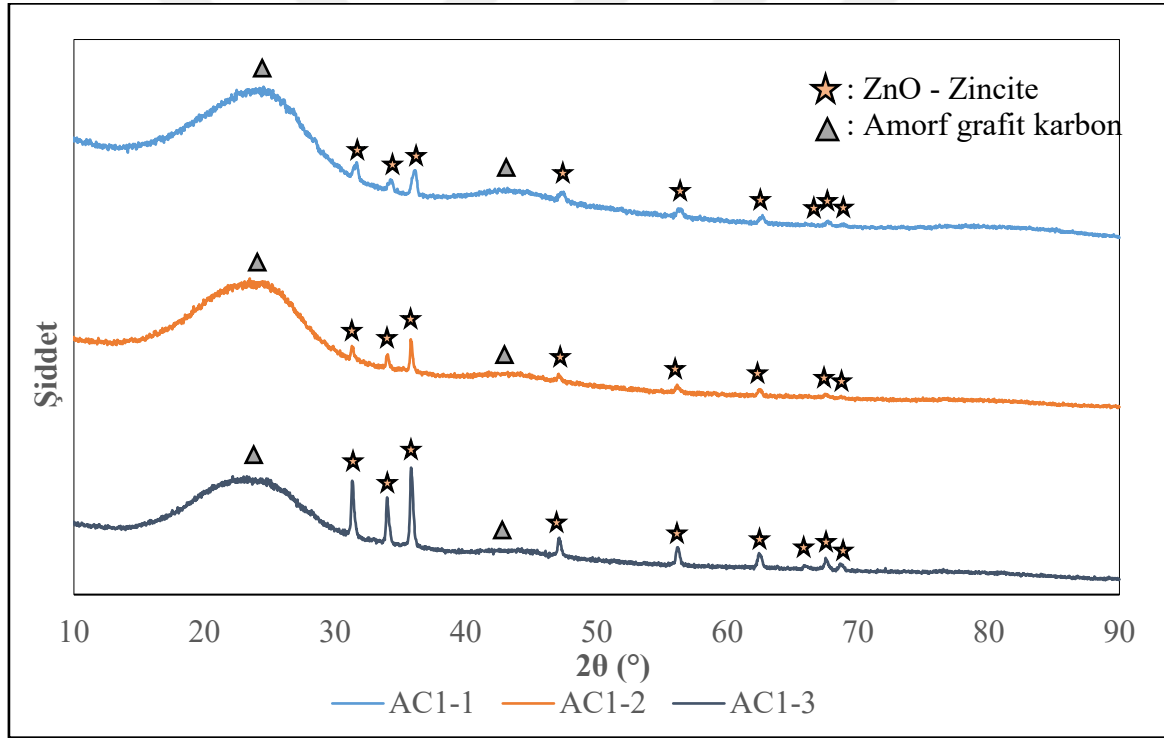
Çizelge 5.1. Atık kahve ve destek malzemelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	BJH Ortalama Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Atık Kahve	14	---	0,050
AC1-1	970	2,41	0,585
AC1-2	994	3,73	0,927
AC1-3	14	---	0,019
AC1-2-A	1117	3,84	0,919
A-AC1-2-1000-A	940	3,82	0,687
BA-AC1-2-1000-A	930	3,82	0,533

5.1.2. Katalizörlerin X-ışını kırınım (XRD) sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin katı fazının belirlenmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizinden elde edilen veriler Bragg yasasıyla değerlendirilmiş ve literatür verileriyle karşılaştırılarak katı faz tanımlaması yapılmıştır. Şekil 5.4’te AC1-1,

AC1-2 ve AC1-3 destek malzemelerinin XRD grafiği verilmiştir. AC-1-1 malzemesinin XRD deseninde $2\theta = 23,4^\circ$ ve $43,6^\circ$ da elde edilen piklerin amorf grafit karbona ait olduğu görülmüştür [21]. AC-1-1'in kristal yapısında amorf karbonun yanı sıra ZnO (Zincite) bileşiğine ait pikler de tespit edilmiştir [21, 50]. Benzer şekilde AC1-2 ve AC-1-3'te de amorf grafit karbon ve ZnO (Zincite) kristal yapıları tespit edilmiştir. AC1-3 malzemesinde yer alan ZnO piklerinin şiddeti daha yüksektir. AC1-3 sentezinde atık kahve/ZnCl₂ oranı sentezi gerçekleştirilen diğer desteklere göre daha yüksek (3) olduğundan bu malzemede elde edilen ZnO pik şiddetinin daha fazla olması beklenebilecek bir durumdur. Üç destek malzemesinde de (AC1-1, AC1-2, AC1-3) ZnO bileşiğinin varlığı karbonizasyon işlemi sonrası yapıdaki safsızlıkları uzaklaştırmak için yapılan asitle (0,5 M HCl) yıkamanın yeterli olmadığını düşündürmektedir. ZnO bileşiğine ait XRD kartı EK-1'de verilmiştir.



Şekil 5.4. AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destek malzemelerinin XRD grafiği

AC1-1 destek malzemesine ait deneysel verilerin literatür verileriyle kıyaslanması Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. AC1-1 destek malzemesinin XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

ZnO bileşiğine ait literatür verileri [50]			ZnO bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
31,75	2,816	71	31,64	2,826	61
34,44	2,602	56	34,20	2,620	44
36,25	2,476	100	36,08	2,487	100
47,54	1,911	29	47,46	1,914	39
56,55	1,626	40	56,42	1,630	39
62,87	1,477	35	62,66	1,481	39
66,38	1,407	6	66,44	1,406	6
67,91	1,379	28	67,72	1,383	22
69,05	1,359	14	68,92	1,361	11
72,60	1,301	3	-	-	-
76,95	1,238	5	-	-	-
81,40	1,181	3	-	-	-
89,62	1,093	10	-	-	-

AC1-2 destek malzemesine ait deneysel verilerin literatür verileriyle kıyaslanması Çizelge 5.3'te verilmiştir. Elde edilen deneysel veriler literatür verileriyle tutarlı bir şekilde uyumaktadır.

Çizelge 5.3. AC1-2 destek malzemesinin XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

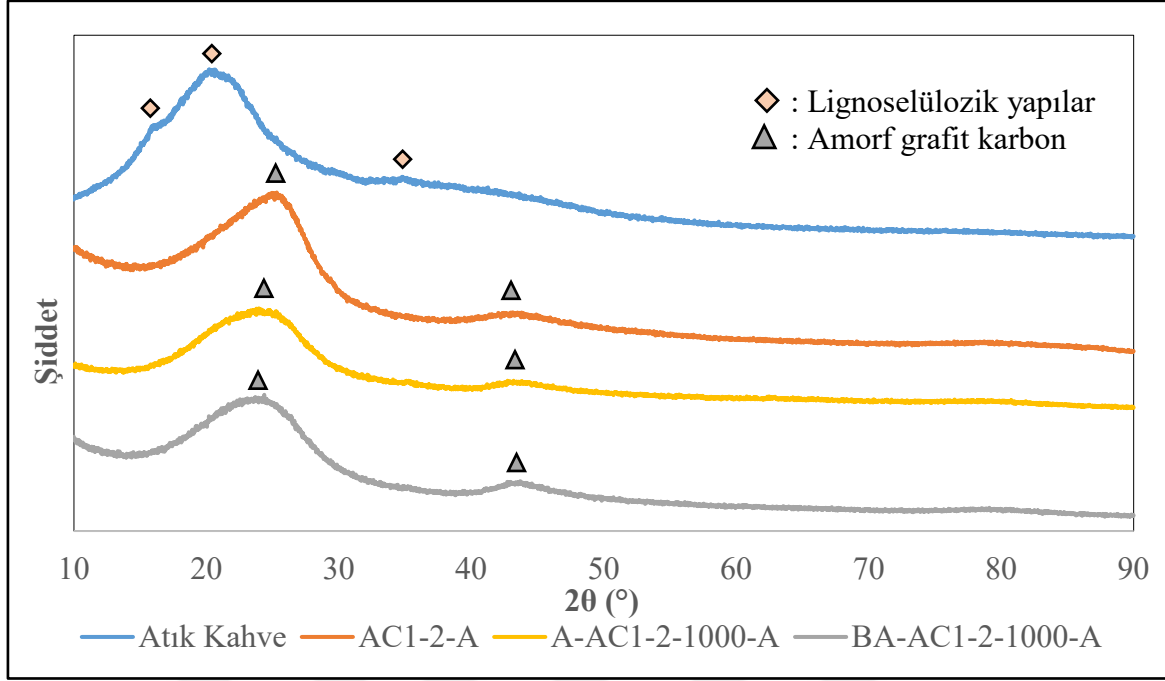
ZnO bileşiğine ait literatür verileri [50]			ZnO bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
31,75	2,816	71	31,28	2,857	43
34,44	2,602	56	34,02	2,633	43
36,25	2,476	100	35,78	2,508	100
47,54	1,911	29	47,08	1,929	22
56,55	1,626	40	56,14	1,637	26
62,87	1,477	35	62,54	1,484	26
66,38	1,407	6	-	-	-
67,91	1,379	28	67,54	1,386	13
69,05	1,359	14	68,72	1,365	9
72,60	1,301	3	-	-	-
76,95	1,238	5	-	-	-
81,40	1,181	3	-	-	-
89,62	1,093	10	-	-	-

AC1-3 destek malzemesine ait deneysel verilerin literatür verileriyle kıyaslanması Çizelge 5.4'te verilmiştir. Elde edilen deneysel veriler literatür verileriyle tutarlı bir şekilde uyumaktadır.

Çizelge 5.4. AC1-3 destek malzemesinin XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

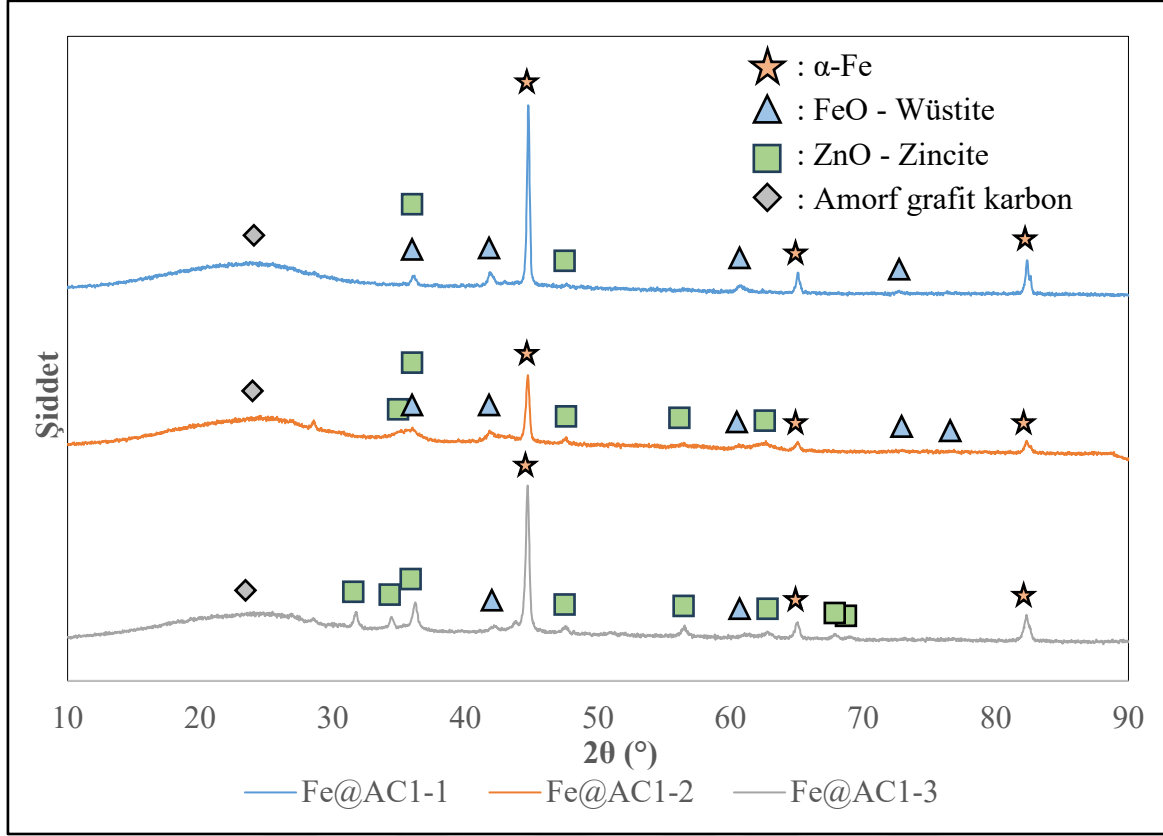
ZnO bileşiğine ait literatür verileri [50]			ZnO bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
31,75	2,816	71	31,30	2,855	88
34,44	2,602	56	33,96	2,638	59
36,25	2,476	100	35,80	2,506	100
47,54	1,911	29	47,14	1,926	32
56,55	1,626	40	56,22	1,635	21
62,87	1,477	35	62,42	1,487	18
66,38	1,407	6	65,86	1,417	7
67,91	1,379	28	67,52	1,386	16
69,05	1,359	14	68,72	1,365	11
72,60	1,301	3	-	-	-
76,95	1,238	5	-	-	-
81,40	1,181	3	-	-	-
89,62	1,093	10	-	-	-

XRD analizi sonucunda yapıda görülen ZnO bileşiklerinin uzaklaştırılması amacıyla sentez prosedürüne asit ve bazla ön ve son yıkama basamakları eklenmiştir. Şekil 5.5'te atık kahve ve bu prosedürlerle sentezlenen AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin XRD grafiği verilmiştir. Herhangi bir işlem görmemiş atık kahvenin XRD grafiğinde $2\theta = 16,44^\circ$ ve $20,46^\circ$ 'de tespit edilen piklerin lignoselülozik yapılara ait olduğu belirlenmiştir [51]. $2\theta = 34,84^\circ$ elde edilen şiddeti düşük pik ise selüloz yapısını göstermektedir [52]. AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinde diğer destek karbonlara benzer şekilde amorf grafit karbon pikleri görülmektedir.



Şekil 5.5. Atık kahve, AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin XRD grafiği

Şekil 5.6'da ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanan ve son basamağında indirgeme işlemi yapılan farklı AC destekli kütlece %10'luk Fe katalizörlerinin XRD grafikleri verilmiştir. Şekil 5.6 incelendiğinde üç katalizörde de $2\theta \approx 24^\circ$ de amorf grafit karbon piklerine rastlanılmıştır [21]. Bu pikin varlığı Şekil 5.4'teki destek malzemeleriyle uyumludur. Yine Şekil 5.4 ile uyumlu olarak burada da ZnO (Zincite) kristal pikleri gözlenmiştir. Bunun yanı sıra her üç katalizörde de α -Fe ve FeO (Wüstite) kristal pikleri gözlenmiştir. α -Fe ve FeO (Wüstite) bileşiklerinin XRD kartı EK-2'de verilmiştir.



Şekil 5.6. AC destekli kütlece %10'luk Fe katalizörlerinin XRD grafiği

AC1-1 destekli kütlece %10'luk Fe katalizörünün deneysel verilerinin literatür verileriyle kıyaslanması Çizelge 5.5'te verilmiştir. Çizelge 5.5 incelendiğinde Fe@AC1-1 katalizörünün deneysel verileri literatür verileriyle tutarlılık göstermektedir.

Çizelge 5.5. AC1-1 destekli Fe (Fe@AC1-1) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

α -Fe bileşiğine ait literatür verileri [50]			α -Fe bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
44,67	2,027	100	44,74	2,024	100
65,02	1,433	20	65,08	1,432	12
82,33	1,170	30	82,36	1,170	20
FeO bileşiğine ait literatür verileri [50]			FeO bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
36,04	2,490	80	36,16	2,482	63
41,93	2,153	100	41,88	2,155	100
60,77	1,523	60	60,70	1,524	50
72,74	1,299	25	72,72	1,299	25

Çizelge 5.5. (devam) AC1-1 destekli Fe (Fe@AC1-1) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

ZnO bileşiğine ait literatür verileri [50]			ZnO bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
31,75	2,816	71	-	-	-
34,44	2,602	56	-	-	-
36,25	2,476	100	36,16	2,482	100
47,54	1,911	29	47,64	1,907	40
56,55	1,626	40	-	-	-
62,87	1,477	35	-	-	-
66,38	1,407	6	-	-	-
67,91	1,379	28	-	-	-
69,05	1,359	14	-	-	-
72,60	1,301	3	-	-	-
76,95	1,238	5	-	-	-
81,40	1,181	3	-	-	-
89,62	1,093	10	-	-	-

AC1-2 destekli kütlece %10'luk Fe katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileriyle kıyaslanması Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. AC1-2 destekli Fe (Fe@AC1-2) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

α-Fe bileşiğine ait literatür verileri [50]			α-Fe bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
44,67	2,027	100	44,72	2,025	100
65,02	1,433	20	65,06	1,432	15
82,33	1,170	30	82,34	1,170	20
FeO bileşiğine ait literatür verileri [50]			FeO bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
36,04	2,490	80	36,02	2,491	91
41,93	2,153	100	41,82	2,158	100
60,77	1,523	60	60,62	1,526	55
72,74	1,299	25	72,94	1,296	27
76,59	1,243	15	76,84	1,240	18

Çizelge 5.6. (devam) AC1-2 destekli Fe (Fe@AC1-2) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

ZnO bileşiğine ait literatür verileri [50]			ZnO bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
31,75	2,816	71	-	-	-
34,44	2,602	56	35,50	2,527	73
36,25	2,476	100	36,02	2,491	100
47,54	1,911	29	47,64	1,907	55
56,55	1,626	40	56,50	1,627	45
62,87	1,477	35	62,64	1,482	64
66,38	1,407	6	-	-	-
67,91	1,379	28	-	-	-
69,05	1,359	14	-	-	-
72,60	1,301	3	-	-	-
76,95	1,238	5	-	-	-
81,40	1,181	3	-	-	-
89,62	1,093	10	-	-	-

AC1-3 destekli kütlece %10'luk Fe katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileriyle kıyaslanması Çizelge 5.7'de verilmiştir.

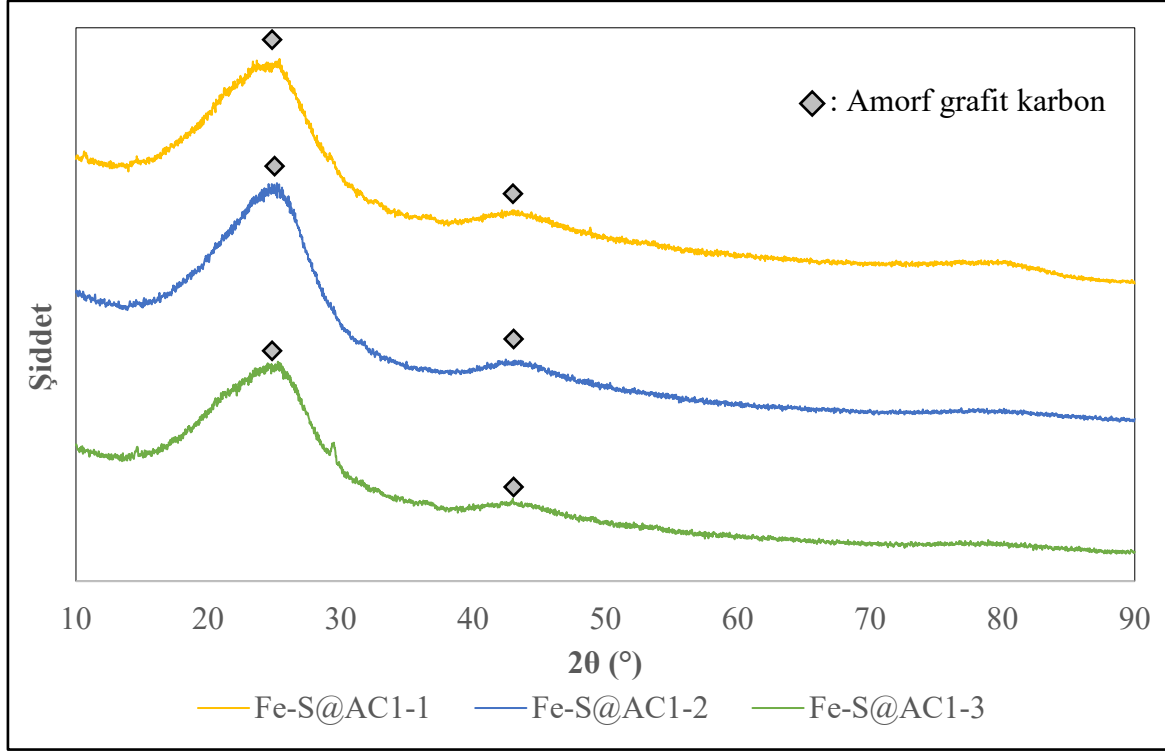
Çizelge 5.7. AC1-3 destekli Fe (Fe@AC1-3) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

α-Fe bileşiğine ait literatür verileri [50]			α-Fe bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
44,67	2,0268	100	44,68	2,027	100
65,02	1,4332	20	65,06	1,432	12
82,33	1,1702	30	82,32	1,170	18
FeO bileşiğine ait literatür verileri [50]			FeO bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
36,04	2,490	80	-	-	-
41,93	2,153	100	42,16	2,142	100
60,77	1,523	60	61,44	1,508	75
72,74	1,299	25	-	-	-
76,59	1,243	15	-	-	-

Çizelge 5.7. (devam) AC1-3 destekli Fe (Fe@AC1-3) katalizörünün XRD analizi sonucu elde edilen deneysel verilerin literatür verileri ile karşılaştırılması

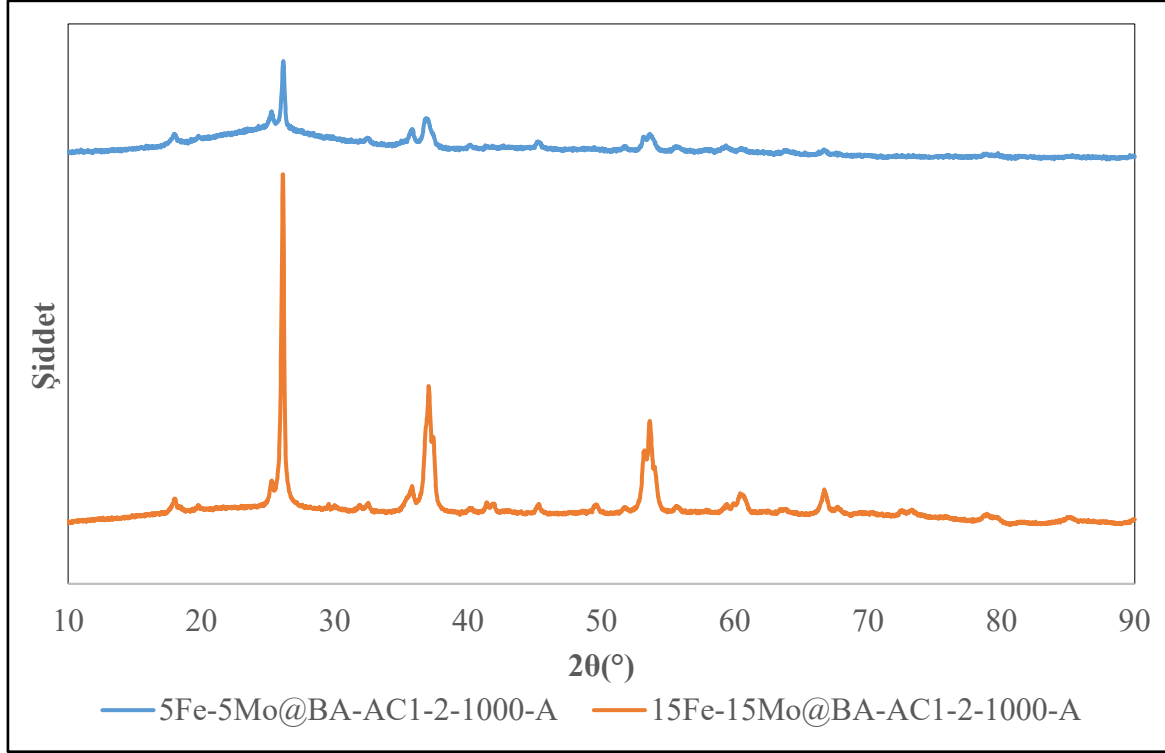
ZnO bileşiğine ait literatür verileri [50]			ZnO bileşiğine ait deneysel veriler		
2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	2θ (°)	d (Å)	I/I ₀
31,75	2,816	71	31,78	2,813	60
34,44	2,602	56	34,42	2,603	47
36,25	2,476	100	36,22	2,478	100
47,54	1,911	29	47,50	1,913	33
56,55	1,626	40	56,54	1,626	47
62,87	1,477	35	62,86	1,477	27
66,38	1,407	6	-	-	-
67,91	1,379	28	67,82	1,381	27
69,05	1,359	14	68,90	1,362	13
72,60	1,301	3	-	-	-
76,95	1,238	5	-	-	-
81,40	1,181	3	-	-	-
89,62	1,093	10	-	-	-

Şekil 5.7’de AC destekli kütlece %10’luk Fe-S katalizörünün XRD grafiği verilmiştir. Şekil 5.7 incelendiğinde Fe-S@AC1-1, Fe-S@AC1-2 ve Fe-S@AC1-3 katalizörlerinin üçünde de sadece amorf grafit karbon pikleri gözlenmektedir. Bunun nedeninin elde edilen katalizörlerin amorf yapıda olması, iyi dağılım göstermesi ve/veya kristal boyutunun XRD tekniğiyle analiz edilemeyecek kadar küçük (<5 nm) olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



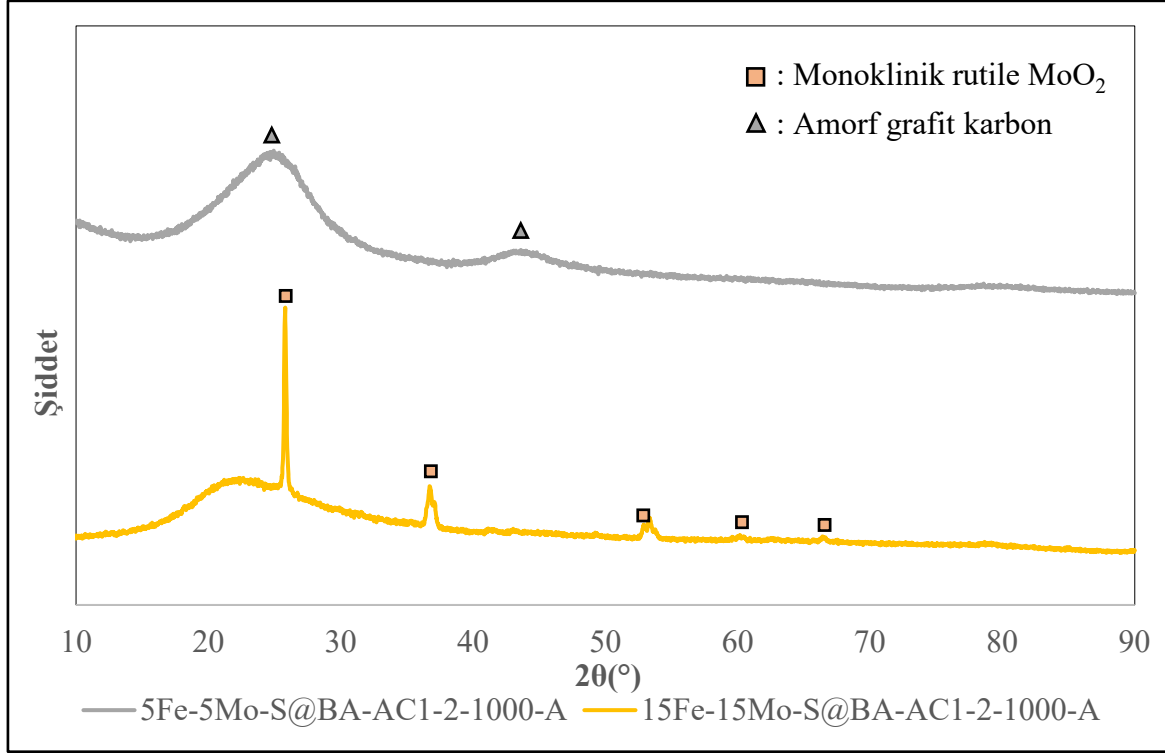
Şekil 5.7. AC destekli kütlece %10'luk Fe-S katalizörlerinin XRD grafiği

Şekil 5.8'de BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5 Fe-%5Mo (5Fe-5Mo@BA-AC1-2-1000-A) ve %15 Fe-%15Mo (15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A) katalizörlerinin XRD grafikleri verilmiştir. Her iki katalizörde de MoO_2 bileşiğinin monoklinik rutile fazına (JCPDS: 073-1249) ait pikler tespit edilmiştir [53, 54]. Yapıdaki metal yüzdesi arttıkça MoO_2 bileşiğine ait piklerin şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte herhangi bir demir yapısına ait pik gözlenmemiştir. Bunun nedeninin metalin yapıda iyi dağılım göstermesi ve/veya kristal boyutunun XRD tekniğiyle analiz edilemeyecek kadar küçük (<5 nm) olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.8. BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5 Fe-%5 Mo ve %15 Fe-%15 Mo katalizörlerinin XRD grafiği

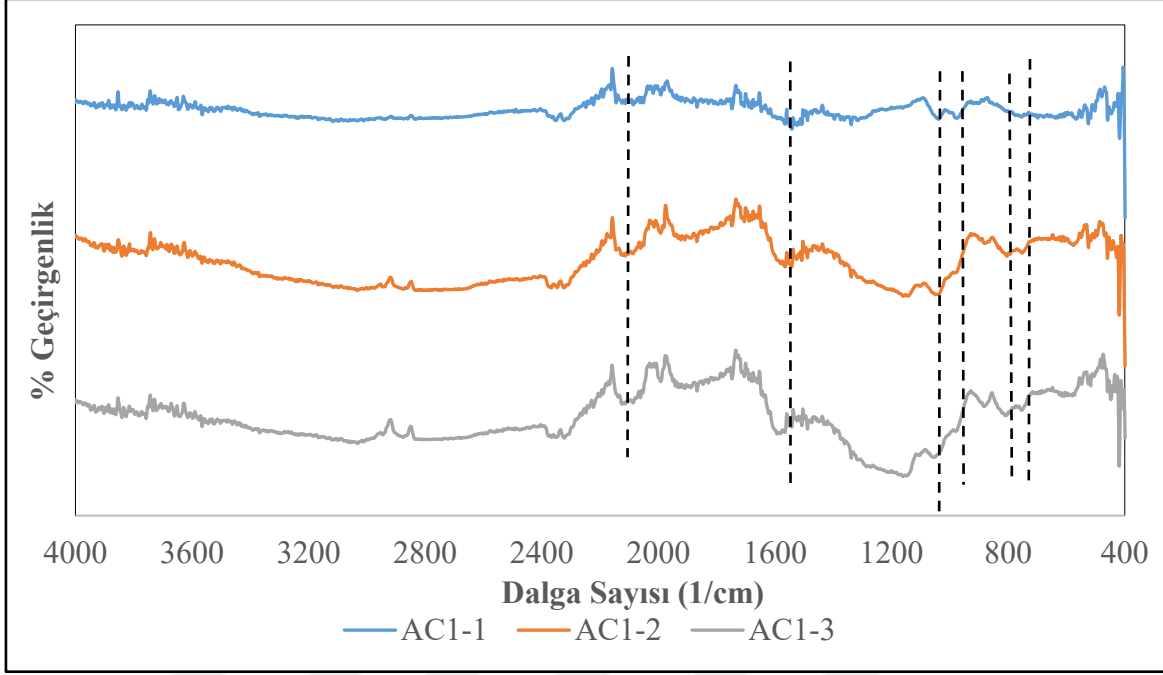
BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5'lik ve %15'lik Fe-Mo-S katalizörlerinin XRD grafikleri Şekil 5.9'da verilmiştir. Şekil 5.9 incelendiğinde 5Fe-5Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizöründe sadece amorf grafit karbona ait pikler ($2\theta = 23,94^\circ$ ve $43,60^\circ$) gözlenmiştir [21]. Yapıdaki metal yüzdesinin artışıyla birlikte 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün kristal yapısında MoO_2 bileşiğine ait pikler görülmeye başlanmıştır.



Şekil 5.9. BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5 Fe-%5 Mo-S ve %15 Fe-%15 Mo-S katalizörlerinin XRD grafiği

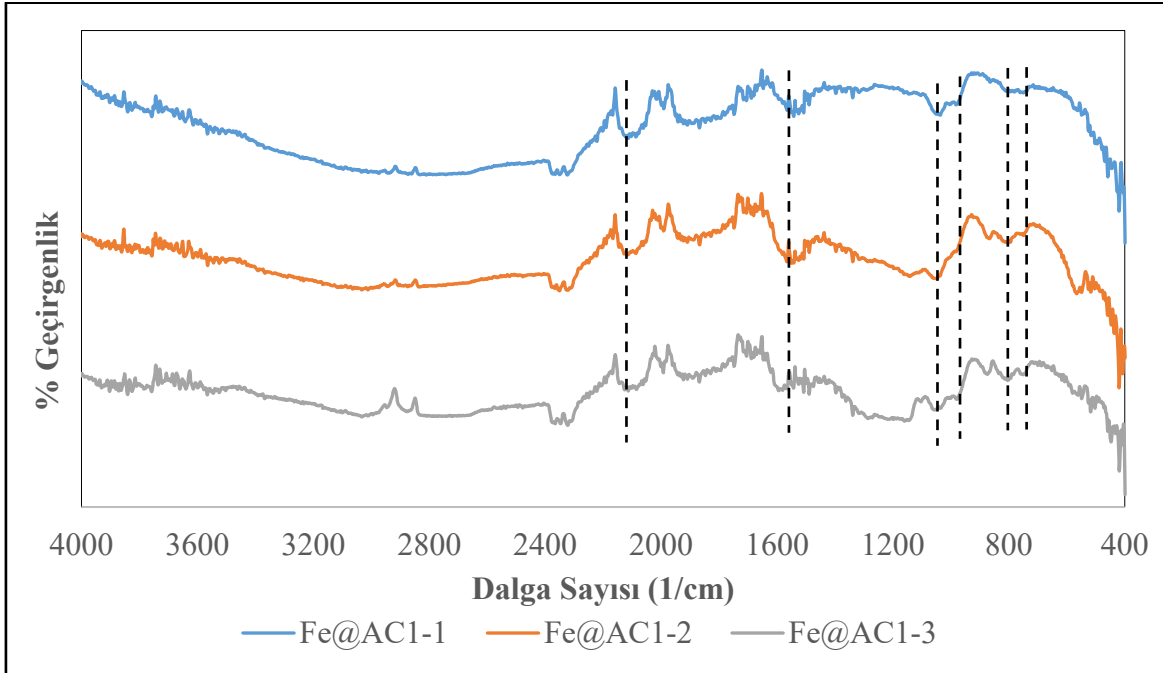
5.1.3. Katalizörlerin FTIR analizi sonuçları

Sentezlenen destek malzemeleri ve katalizörlerin bağ yapısının ve fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.10 farklı atık kahve/ $ZnCl_2$ oranlarında sentezlenen AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 malzemelerinin FTIR spektrumları verilmektedir. Yaklaşık 2100 cm^{-1} dalga sayısında gözlenen pikin $C\equiv C$ gerilmesine, 1560 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin aromatik yapılarıdaki C-C bağlarına ve 1030 cm^{-1} 'deki pikin ise C-O gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir [55-57]. Bu piklere ek olarak AC1-2 ve AC1-3 malzemelerinde yaklaşık 970 , 800 ve 750 cm^{-1} 'deki pikler belirlenmiştir. Bu piklerin ise aromatik CH düzlem dışı bükülme bantlarından kaynaklandığı düşünülmektedir [58].



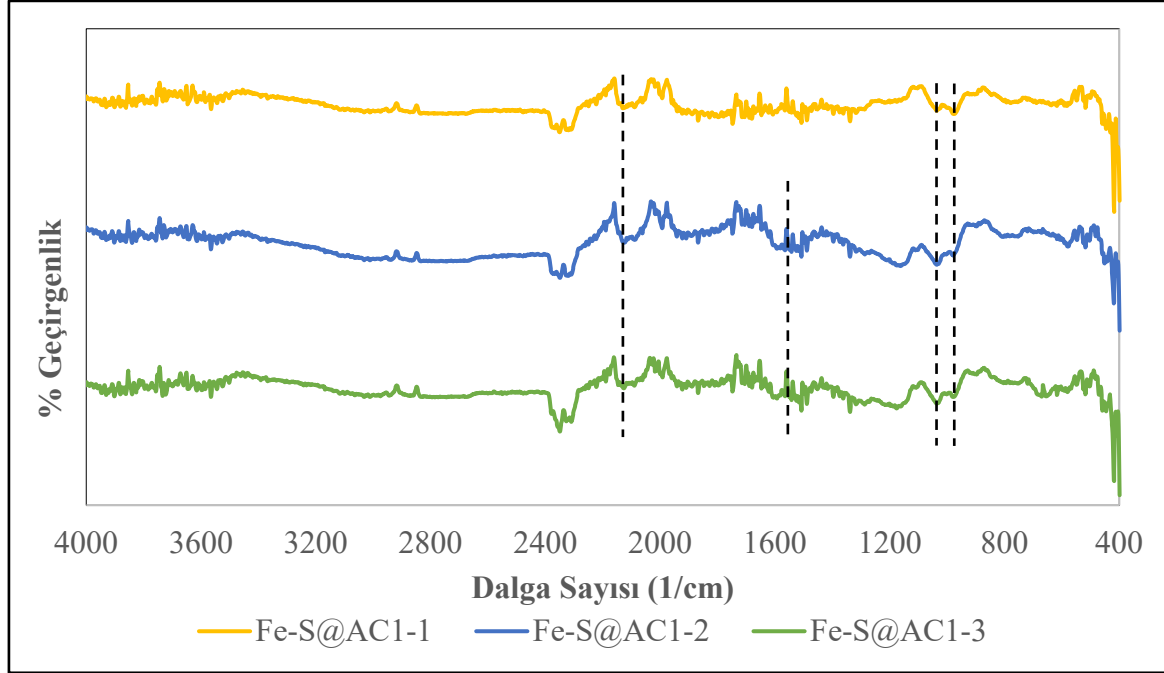
Şekil 5.10. AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destek malzemelerine ait ATR/FTIR spektrumu

Şekil 5.11’de AC destekli Fe katalizörlerine ait FTIR spektrumları verilmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde neredeyse destek malzemeleri ile aynı spektrumların elde edildiği görülmüştür.



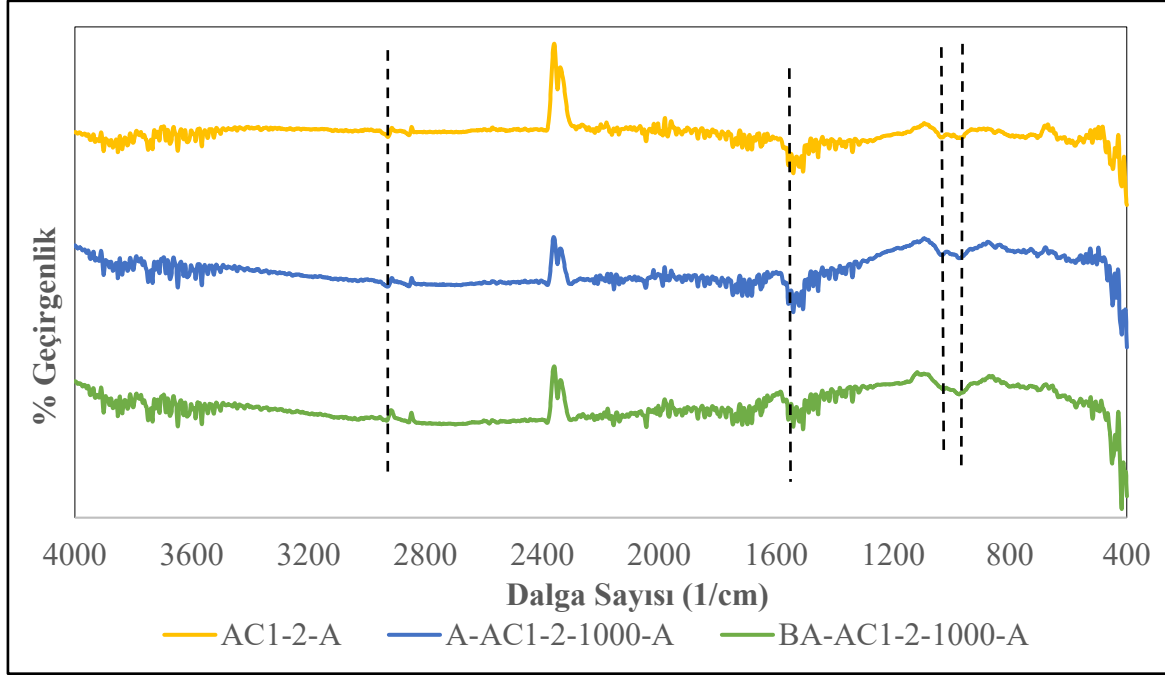
Şekil 5.11. AC destekli kütlece %10’luk Fe katalizörlerinin ATR/FTIR spektrumu

Şekil 5.12’de AC destekli Fe-S katalizörlerine ait FTIR spektrumları verilmektedir. Benzer spektrumlar bu katalizörlerde de gözlenirken, 1560 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin Fe-S@AC1-1 katalizöründe kaybolduğu, diğerlerinde de şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. Hem şekil 5.11 hem de şekil 5.12’de demir /demir sülfüre ait pik gözlenmemiştir.

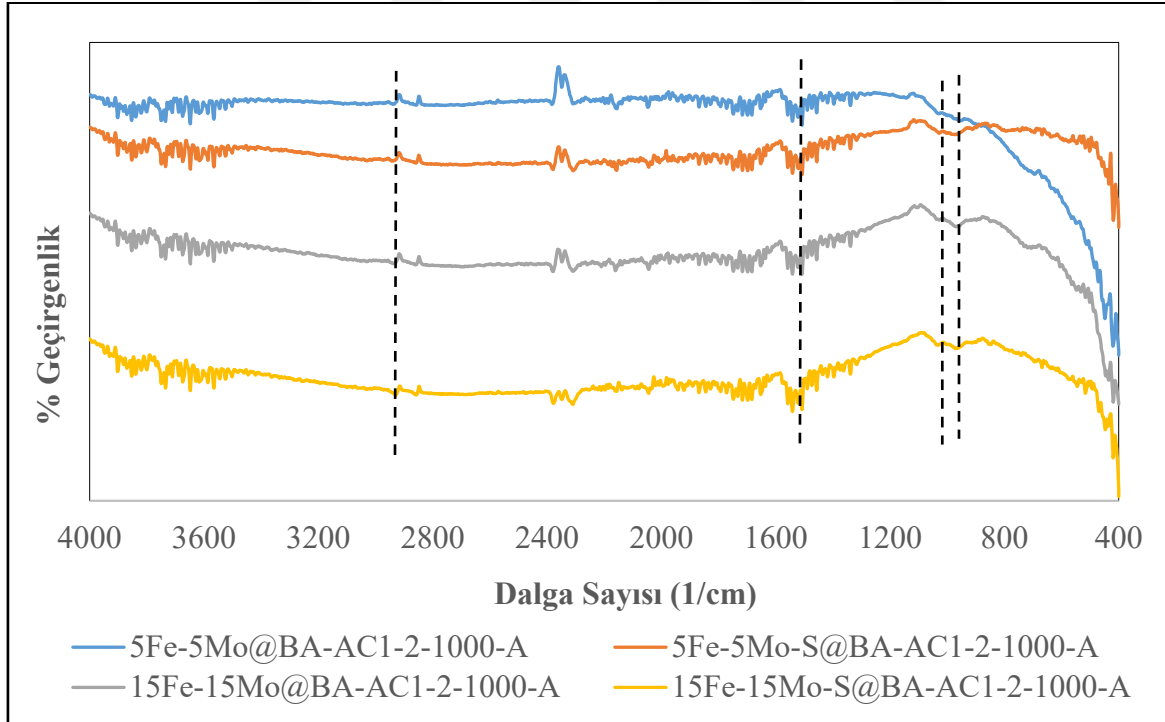


Şekil 5.12. AC destekli kütlece %10’luk Fe-S katalizörlerinin ATR/FTIR spektrumu

AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin ATR/FTIR spektrumları Şekil 5.13’te verilmiştir. Destek malzemelerinin FTIR spektrumlarında 970, 1030 ve 1550 cm^{-1} dalga sayılarının yanı sıra yaklaşık 2900 cm^{-1} ’de görülen düşük şiddetli bandın -CH gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir [59]. Şekil 5.14’te verilen BA-AC1-2-1000-A destekli Fe-Mo ve Fe-Mo-S katalizörlerinin FTIR spektrumları destek malzemesine oldukça benzer sonuçlar sergilemişlerdir.



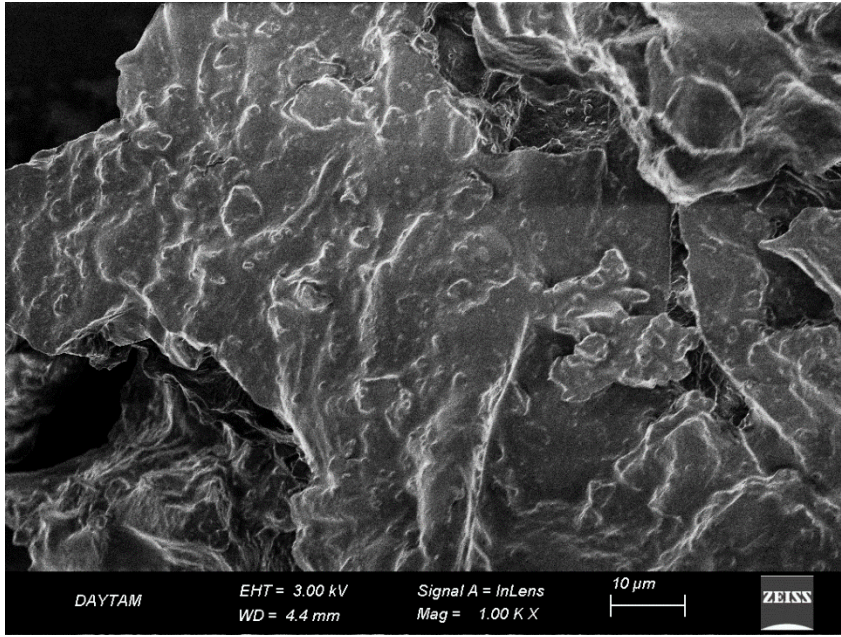
Şekil 5.13. AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin ATR/FTIR spektrumu



Şekil 5.14. BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5 ve %10'luk Fe-Mo ve Fe-Mo-S katalizörlerinin ATR/FTIR spektrumu

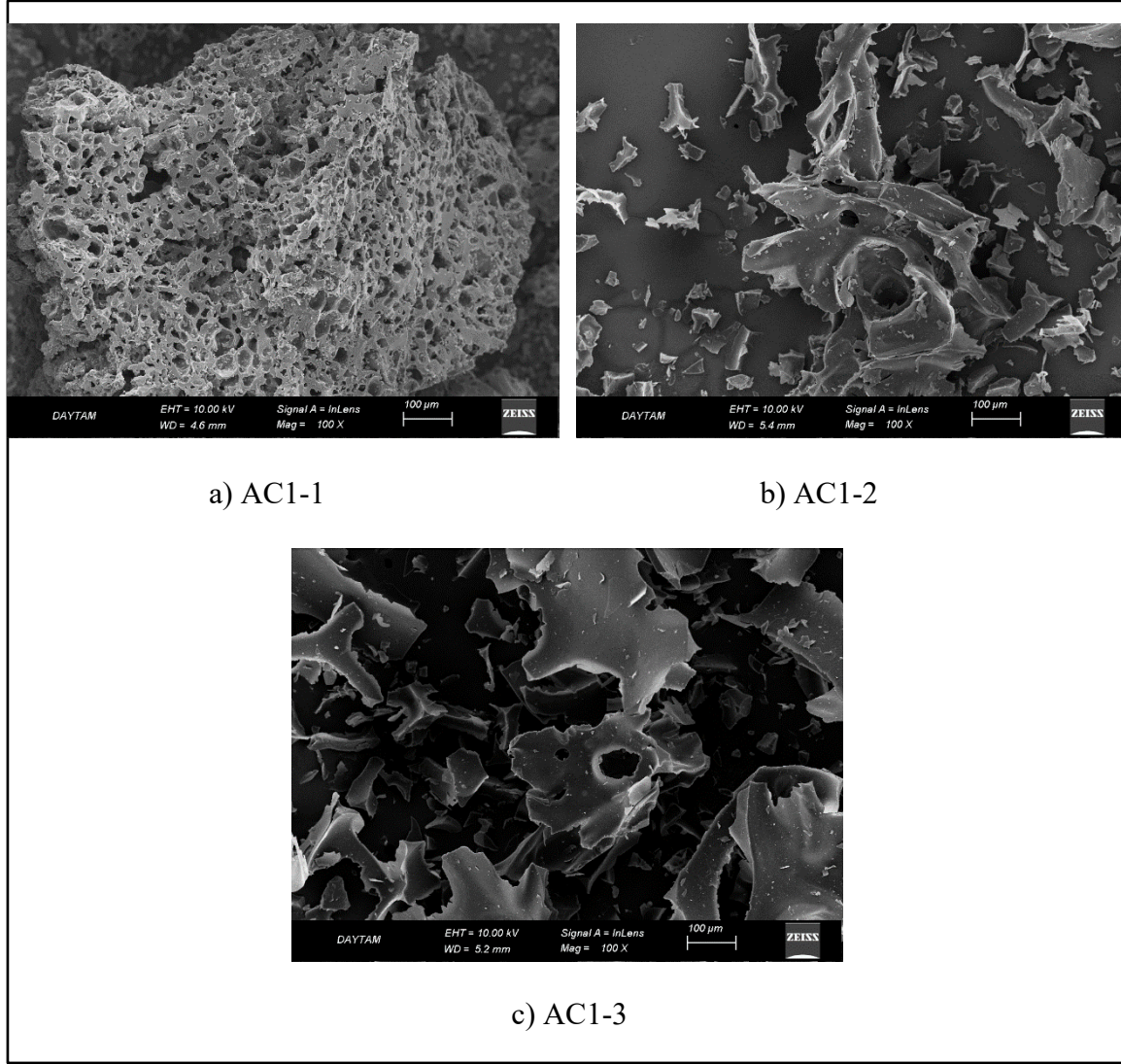
5.1.4. Katalizörlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

Katalizörlerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Resim 5.1'de herhangi bir işlem görmemiş atık kahvenin SEM fotoğrafı verilmektedir. Resim 5.1 incelendiğinde işlem görmemiş atık kahvenin yapısında belirgin bir gözenek oluşumunun meydana gelmediği, yüzeyinin kaplı ve pul pul çıkıntılardan oluştuğu gözlenmiştir.



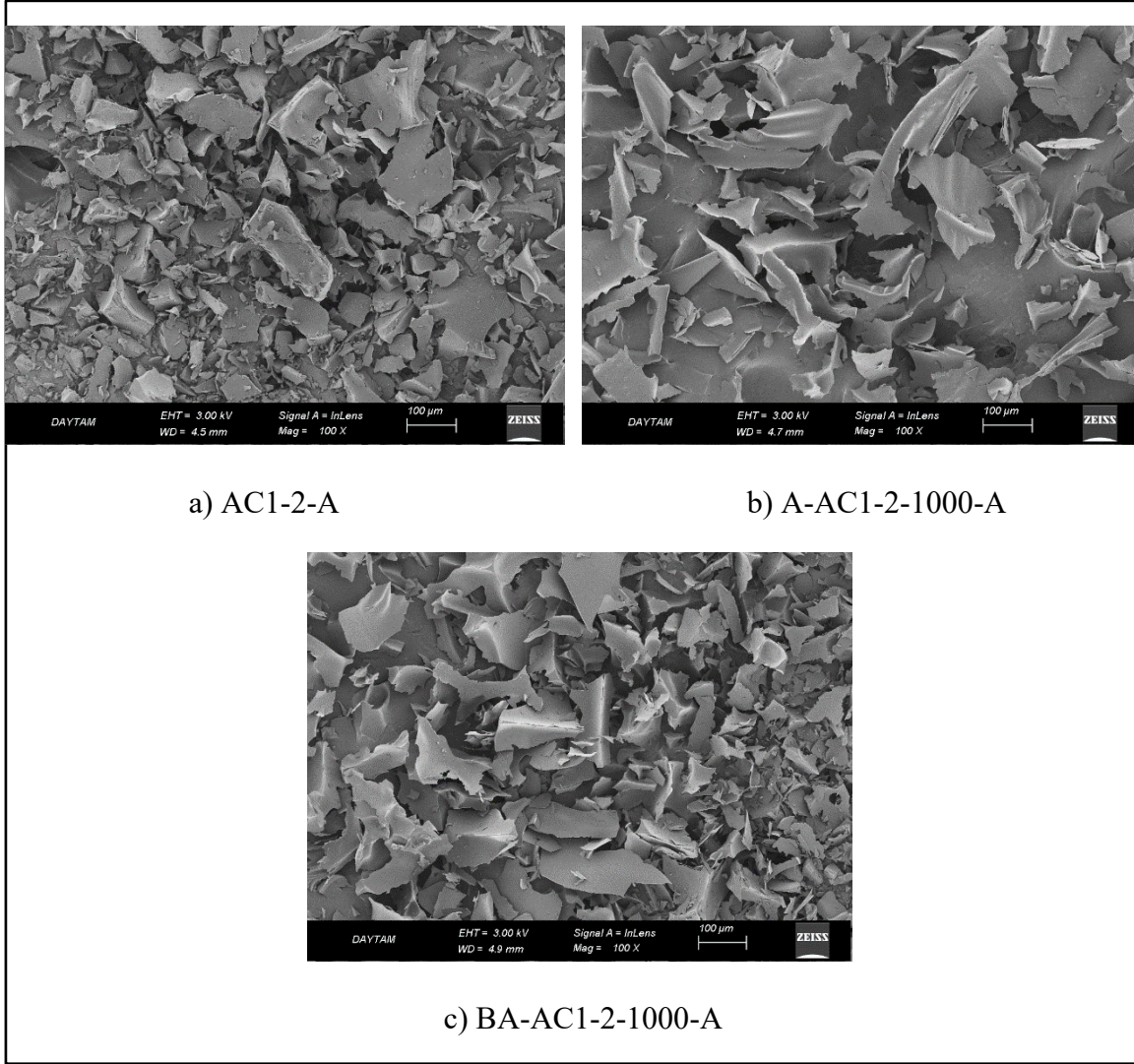
Resim 5.1. Destek malzemelerinin hammaddesi olan atık kahvenin SEM fotoğrafı

Resim 5.2'de destek malzemesi olan AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 katalizörlerinin SEM fotoğrafları verilmiştir. Resimde görüldüğü üzere üç destek malzemesinde de gözenekli yapılar bulunmaktadır. Bunun yanı sıra parçalı yapılar da görülmektedir.



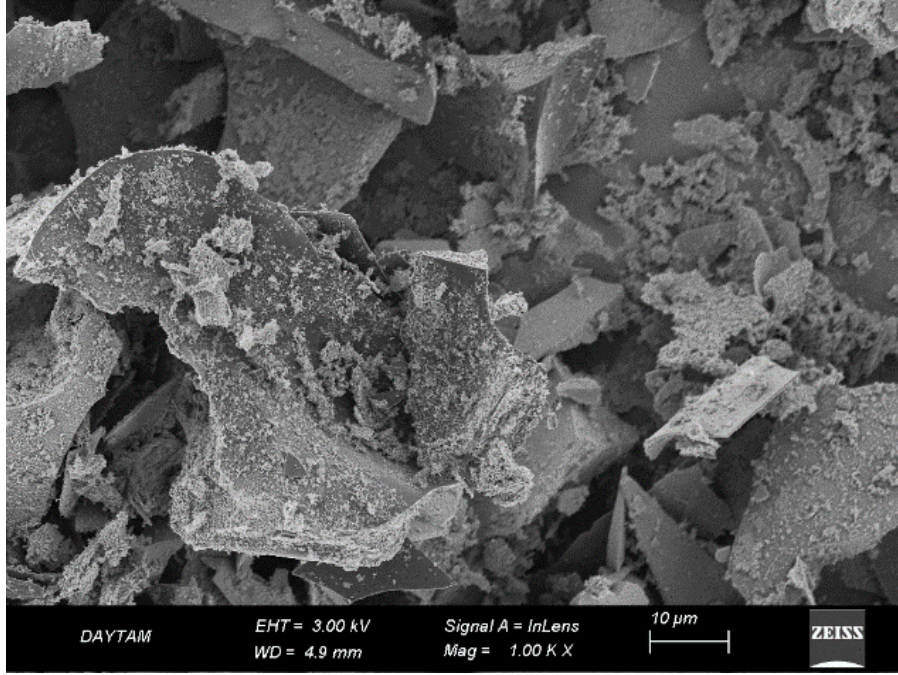
Resim 5.2. Destek malzemesi olan AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 katalizörlerinin SEM fotoğrafları

Resim 5.3'te farklı ön ve son işlemlerden geçirilmiş aktif karbon malzemelerinin SEM fotoğrafları verilmektedir. Farklı ön ve son işlem görmüş aktif karbon malzemelerinin benzer morfolojilere sahip olduğu, işlem görmemiş atık kahve dikkate alındığında yüzeyde kaplanmış şekildeki yapının ortadan kalktığı, birtakım gözeneklerin oluştuğu, parçacıklı bir hale dönüştüğü görülmüştür. Aktif karbon malzemelerinin benzer yüzey alan değeri sergilediği N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon analizlerinden tespit edilmiştir.

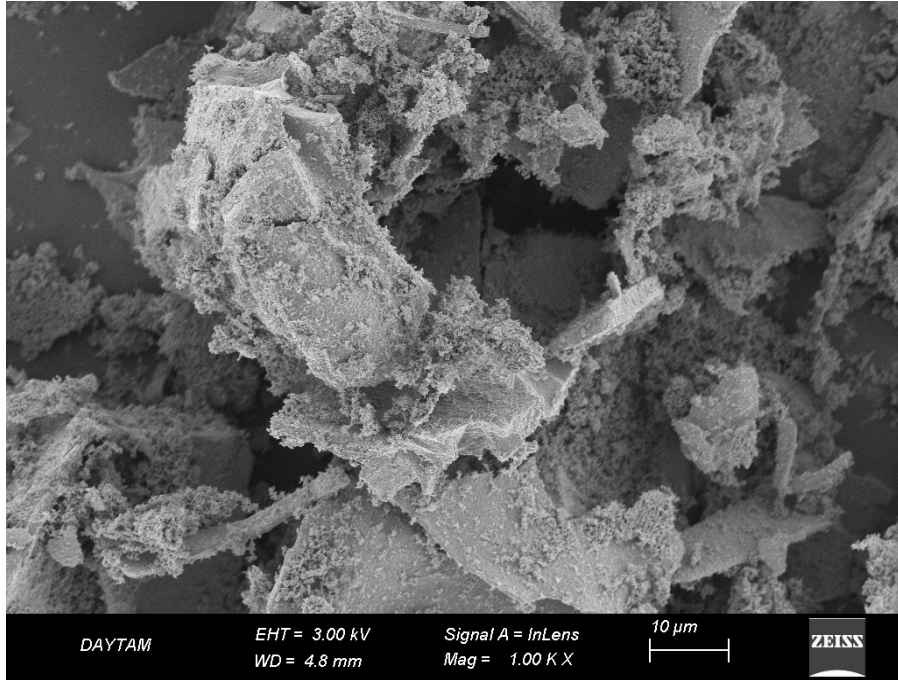


Resim 5.3. AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin SEM fotoğrafları

Resim 5.4'te BA-AC1-2-1000-A destekli küttelece %5Fe-%5Mo ve %15Fe-%15Mo katalizörlerine ait SEM fotoğrafları yer almaktadır. Her iki katalizörün SEM fotoğrafında da aktif karbon parçalarının üzerinin küçük partiküllerle kaplı olduğu görülmüştür. Partikül yoğunluğunun 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizöründe daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu partiküllerin katalizör yapısında bulunan metallere (molibden ve demir) ait olduğu düşünülmektedir.



a) 5Fe-5Mo@BA-AC1-2-1000-A



b) 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A

Resim 5.4. BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5 Fe-%5 Mo ve %15 Fe-%15 Mo katalizörlerine ait SEM fotoğrafları

5.2. Katalizörlerin Elektrokimyasal Test Sonuçları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm katalizörlerin HER için aktivitelerinin (aşırı potansiyelleri ve Tafel eğimleri) belirlenmesi amacıyla asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) doğrusal tarama voltametri (LSV) ve döngülü voltametri (CV) yöntemleri kullanılmıştır. İyi aktivite sonuçları veren katalizörlerin kararlılığını belirleyebilmek amacıyla toplamda 500 döngü olacak şekilde 5 defa 100'er döngülük CV testleri, başlangıçta ve en son da dahil olmak üzere her 100 döngü arası birer kez LSV ile aktivite ölçümü yapılmıştır. Bunun yanı sıra aktivitesi yüksek olan bazı katalizörler bir başka aktivite testi olan empedans tekniği ile test edilmiştir. Bu teknikle katalizörlerin elektron transferine olan direnci ölçülmektedir.

Elektrokimyasal testlerin tümü üçlü elektrot sistemi ve PALMSens 4 potansiyostatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. LSV analizleri 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen akım (µA)-potansiyel (V) grafikleri akım yoğunluğu (mA/cm²)-potansiyel (V vs RHE) grafiklerine dönüştürülmüştür. Bu grafiklerden 10 mA/cm² akım yoğunluğunda aşırı potansiyeller (η₁₀) elde edilmiştir. Tafel eğimlerini belirleyebilmek için aşırı potansiyel (mV)-log akım yoğunluğu grafikleri oluşturulmuştur. Tafel denklemi dikkate alınarak oluşturulan bu grafikte de Tafel eğimleri belirlenmiştir. Ölçülen Tafel eğiminin kinetik kontrol bölgesinden olmasına dikkat edilmiştir. LSV testinde aktivitesi iyi olan katalizörler seçilerek CV testine tabi tutulmuştur. CV ölçümleri ise farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50 ve 100 mV/s) 3 döngüde tamamlanmıştır. Stabilite testleri ise 20 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

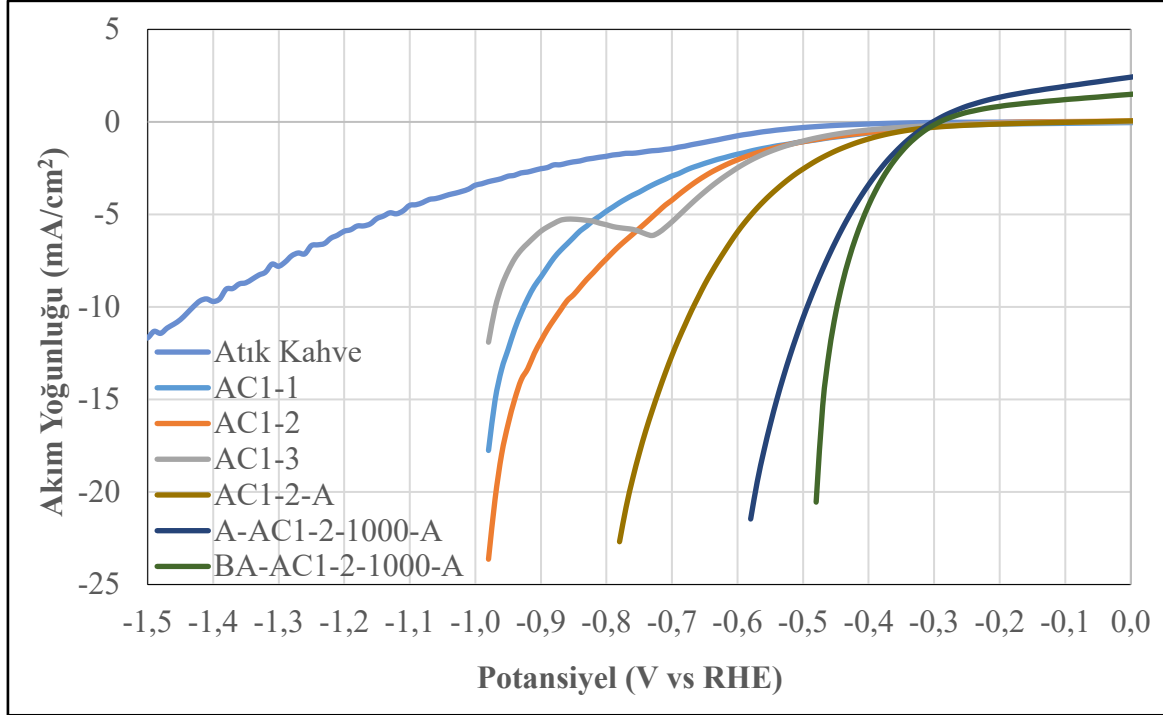
5.2.1. Katalizörlerin elektrokimyasal aktivite sonuçları

Sentezlenen tüm katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri doğrusal tarama voltametri (LSV) ve döngüsel voltametri (CV) teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Tüm testler asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar alt başlıklarda verilmiştir.

LSV analizi sonuçları

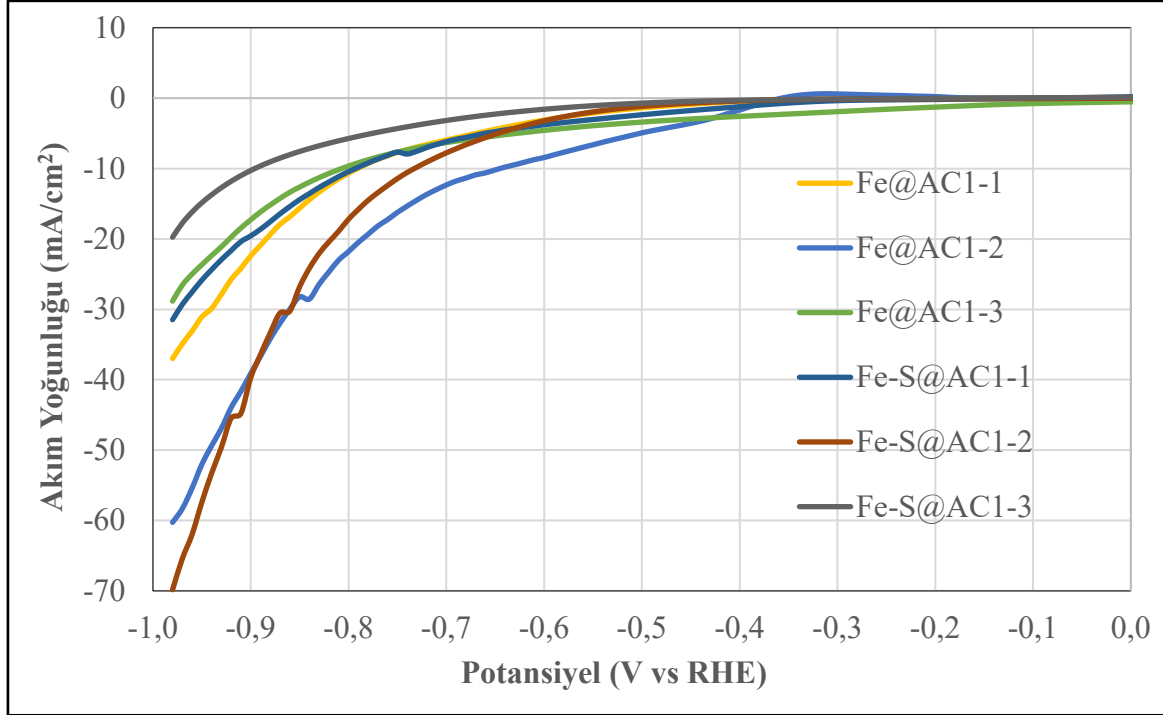
LSV hücrede potansiyelin doğrusal bir şekilde artarken ya da azalırken akımın ölçülmesine dayanır. LSV analizleri asidik elektrolit ortamda (0,5 M H₂SO₄), 5 mV/s tarama hızında, katalizörün 10 mA/cm² akım yoğunluğundaki aşırı potansiyelini (η_{10}) ölçebilecek potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu elde edilen verilerle akım yoğunluğu (mA/cm²)-potansiyel (V vs RHE) ve Tafel eğrileri olan aşırı potansiyel (mV)-log akım yoğunluğu grafikleri oluşturulmuştur.

Şekil 5.15'te atık kahve ve tüm destek malzemelerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) elde edilen LSV polarizasyon eğrileri verilmiştir. Atık kahvenin beklenildiği gibi neredeyse hiç aktivite vermediği ($\eta_{10}=1431$) görülmüştür. AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destek malzemeleri arasında N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analiziyle uyumlu olarak en iyi aktiviteyi AC1-2 vermiştir. Buna rağmen bu destek malzemesi için elde edilen aşırı potansiyel değeri oldukça yüksektir (867 mV). XRD analizinde görülen ZnO (Zincite) bileşiğinin aktiviteye neredeyse hiçbir olumlu bir etkisinin olmadığı ortaya çıkmıştır. Asitle (1 M HCl) geri akım ortamında yapılan son yıkama işlemi sonrası elde AC1-2-A katalizörüyle aktivitede önemli düzeyde bir iyileşme meydana gelmiştir (667 mV). Destek malzemesinin daha da iyileştirilebileceği düşünülmüş, böylece karbonizasyon sıcaklığı artırılmış ve sürecin en başında hammadde olan atık kahveye geri akım ortamında asitle (HCl) yıkama işlemi uygulanarak A-AC1-2-1000-A destek malzemesi hazırlanmıştır. Bu malzemeyle AC1-2-A destek malzemesine kıyasla çok daha iyi bir aşırı potansiyel değeri elde edilmiştir (494 mV). Titiri ve ark. (2023) yaptıkları çalışmada bazla atık kahveye yapılan ön yıkamanın asitle ön yıkamaya kıyasla lignin yapılarını daha fazla giderdiğini belirtmişlerdir [48]. Çalışmada belirtilen optimum ön yıkama koşulları baz alınarak sürecin en başına bazla (NaOH) geri akım ortamında yıkama süreci eklenmiştir. Bu yöntemle hazırlanan BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin destek malzemeleri arasında en iyi aşırı potansiyele (448 mV) sahip olduğu belirlenmiştir. A-AC1-2-1000-A ile kıyaslandığında (494 mV) bazla ön yıkama işleminin aktiviteye olumlu yönde bir katkı sağladığı gözlemlenmiştir. Bu da bazla ön yıkamanın lignoselülozik yapılara gidermedeki katkısını ortaya koymaktadır.



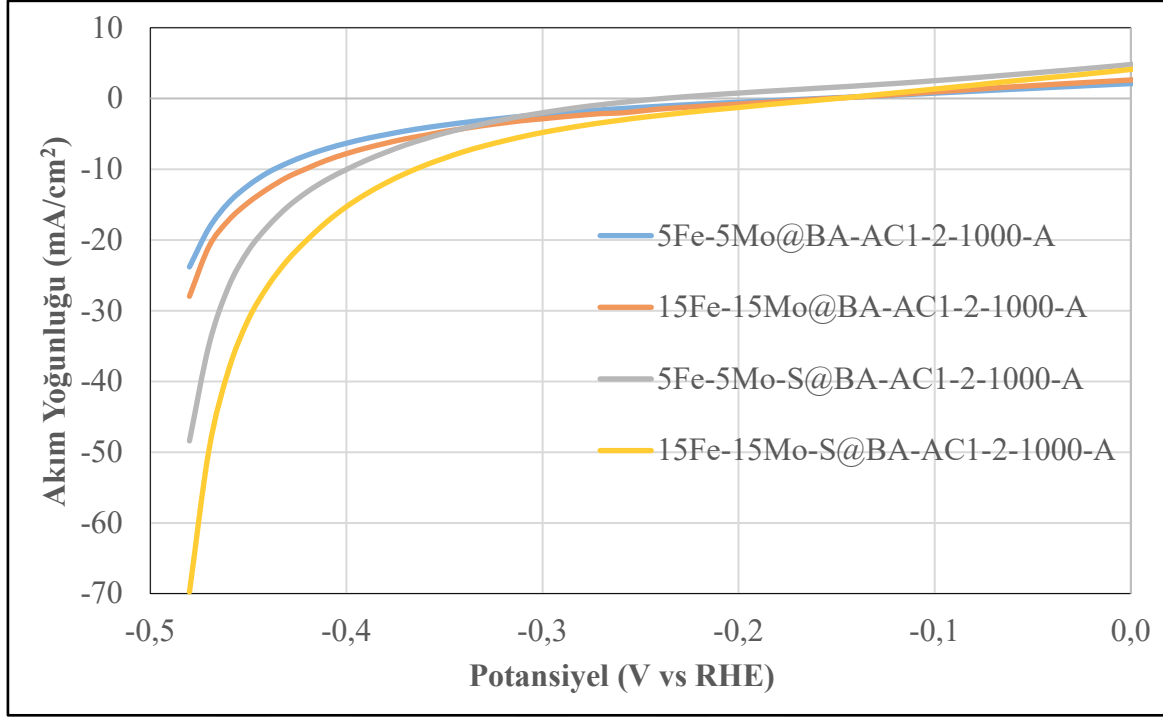
Şekil 5.15. Atık kahve ve destek malzemelerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) elde edilen LSV polarizasyon eğrileri

Şekil 5.16'da AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destekli kütlece %10'luk Fe ve Fe-S katalizörlerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) elde edilen LSV polarizasyon eğrileri verilmiştir. Sülfonasyon işlemi sonrası elde edilen Fe-S@AC katalizörlerinin aktiviteleri Fe@AC katalizörlerine benzer sonuçlar sergilemiştir. Bunun nedeninin karakterizasyon çalışmaları da dikkate alınarak sülfonasyon işleminin tam olarak gerçekleştirilememiş olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ancak hem Fe@AC katalizörlerinin hem de Fe-S@AC katalizörlerinin aktivite değerleri kendi aralarında tutarlıdır. Bu katalizörler arasında en iyi aktiviteyi Fe@AC1-2 vermiştir (645 mV). AC1-2'ye kıyasla önemli ölçüde aktivitede iyileşme olmuştur. Elde edilen bu veri literatürle uyumludur. Fe bileşiği aktiviteyi iyileştirmektedir. Song ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada sentezlemiş oldukları Fe/N-HCS-0.5-800 katalizörü ($\eta_{10} = 170$ mV, $b = 84$ mV/dec) Fe içermeyen N-HCS-0.5-800 katalizörüne ($\eta_{10} \approx 580$ mV, $b = 291$ mV/dec) kıyasla çok daha iyi aktivite göstermiştir [30].



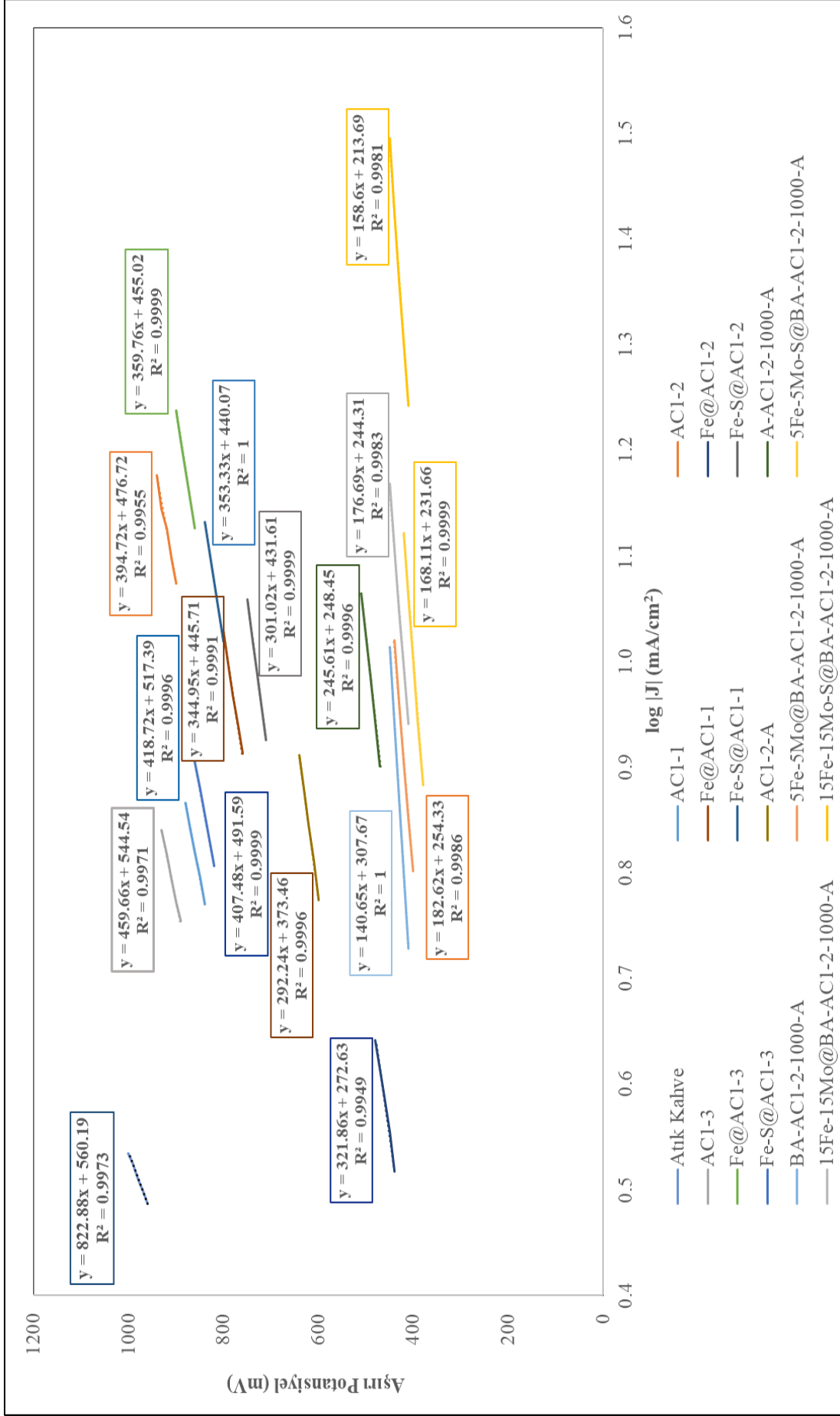
Şekil 5.16. Aktif karbon destekli kütlece %10'luk Fe ve Fe-S katalizörlerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) elde edilen LSV polarizasyon eğrileri

Çalışmalara Fe ile daha iyi veriler elde edildiği için Fe-S yerine Fe temelli katalizörler ile devam edilmiştir. Şekil 5.17'de destek malzemeleri arasında en iyi aktiviteyi veren BA-AC1-2-1000-A kullanılarak elde edilen farklı kütlece yüzdelerde Fe-Mo (%5 Fe-%5 Mo ve %15 Fe-%15Mo) ve Fe-Mo-S (%5 Fe-%5 Mo-S ve %15 Fe-%15 Mo-S) katalizörlerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) elde edilen LSV polarizasyon eğrileri verilmiştir. Katalizörler ile BA-AC1-2-1000-A destek malzemesine kıyasla (448 mV) daha iyi aşırı potansiyel değerlerine ulaşılmıştır. Literatürde de yer alan çalışmalardan ve volkan grafiğindeki yerinden de anlaşılacağı üzere HER katalizörlerinde Mo-S katkısı daha yüksek katalitik aktif bölgeye sahip olması, farklı elektrolit ortamlardaki kimyasal kararlılığı gibi bir çok avantajından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır [8]. Bu dört katalizör şekilde de görüldüğü üzere kendi aralarında tutarlı veriler sunmuştur. En iyi aktiviteye sahip katalizör 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörüdür (365 mV).



Şekil 5.17. BA-AC1-2-1000-A destekli Fe-Mo ve Fe-Mo-S katalizörlerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) elde edilen LSV polarizasyon eğrileri

Şekil 5.18’de sentezlenen tüm katalizörlerin LSV polarizasyon eğrilerinden faydalanılarak elde edilen Tafel eğrileri verilmiştir. Bu eğrilerle malzemelerin Tafel eğimleri hesaplanmıştır. Hesaplanan Tafel eğimleri Tafel eğrilerinde belirtilmiştir. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörü en iyi Tafel eğimine sahiptir (159 mV/dec). Tafel eğimleri incelendiğinde literatür ile uyumlu şekilde aşırı potansiyeli düşük olan katalizörlerden daha düşük Tafel eğimi değerleri elde edilmiştir. BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinden elde edilen Tafel eğimi bu uyumluluğun dışında kalmaktadır. Bu durumun anlaşılması amacıyla elektrokimyasal empedans analizleri gerçekleştirilmiş ve ilgili bölümde açıklanmıştır.



Şekil 5.18. Katalizörlerin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) LSV ile elde edilen Tafel eğimleri

LSV analizi sonucu sentezlenen tüm katalizörlerin aktivite sonuçları Çizelge 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.8 Sentezlenen tüm katalizörlerin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) elde edilen aktivite sonuçları

Katalizörler	Aşırı Potansiyel (mV)	Tafel Eğimi (mV/dec)
Atık Kahve	1431	823
AC1-1	926	419
AC1-2	867	395
AC1-3	969	460
AC1-2-A	667	292
A-AC1-2-1000-A	494	246
BA-AC1-2-1000-A	448	141
Fe@AC1-1	791	345
Fe@AC1-2	645	322
Fe@AC1-3	807	360
Fe-S@AC1-1	793	353
Fe-S@AC1-2	733	301
Fe-S@AC1-3	896	407
5Fe-5Mo@BA-AC1-2-1000-A	437	183
15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A	421	177
5Fe-5Mo-S@BA-AC1-2-1000-A	400	168
15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A	365	159

Çizelge 5.9’da aktivitesi en iyi olan destek malzemesi ve katalizörlerinin deneysel olarak elde edilmiş aktivite sonuçlarının literatürle kıyaslanması verilmiştir.

Çizelge 5.9. Deneysel olarak elde edilen aktivite sonuçlarının literatürle karşılaştırılması

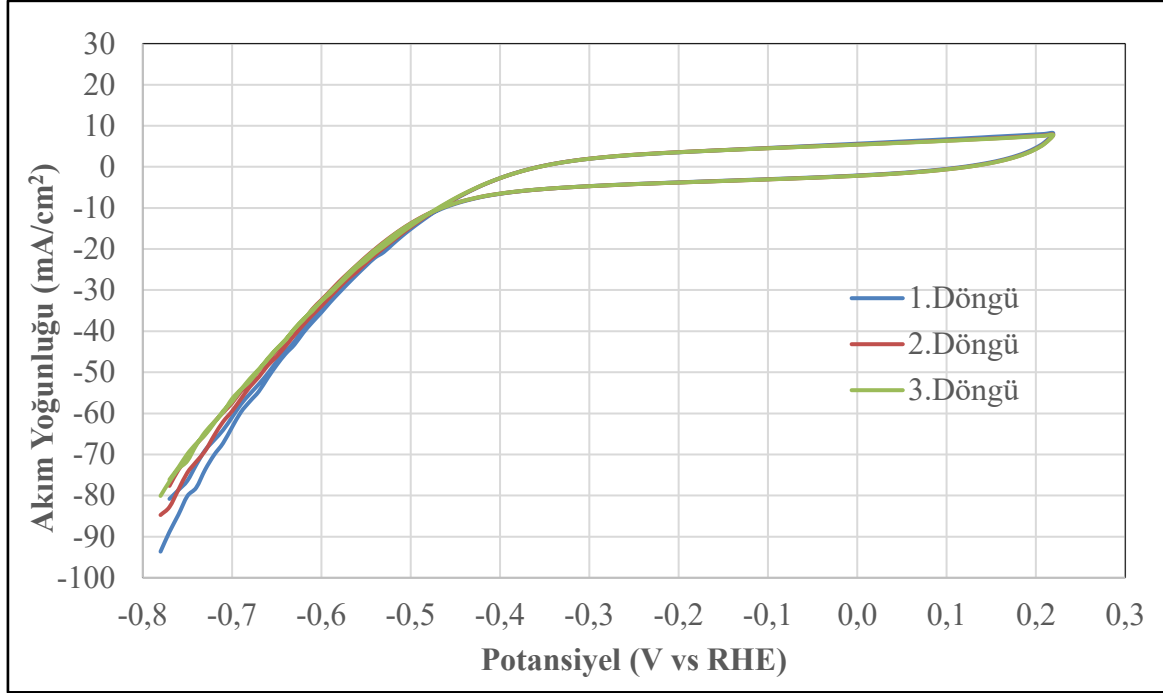
Araştırma Grubu	Katalizör	Sentez Yöntemi	Elektrolit Ortam	Sonuçlar	
				Aşırı Potansiyel (mV)	Tafel Eğimi (mV/dec)
	BA-AC1-2-1000-A (Bu çalışma)	Karbonizasyon Islak emdirme Sülfonasyon	0,5 M H ₂ SO ₄	413	133
	5Fe-5Mo@BA-AC1-2-1000-A (Bu çalışma)			366	177
	15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A (Bu çalışma)			355	176
	5Fe-5Mo-S@BA-AC1-2-1000-A (Bu çalışma)			355	179
	15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A (Bu çalışma)			339	178

Çizelge 5.9. (devam) Deneysel olarak elde edilen aktivite sonuçlarının literatürle karşılaştırılması

Pandey ve ark. [21]	CCW-KOH-500	Karbonizasyon ve KOH ile aktivasyon	1 M H ₂ SO ₄	290	174
	CCW-KOH-600			210	120
	CCW-KOH-700			320	190
Gu ve ark. [32]	Gözenekli FeS ₂ küreleri	Hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄ 1,0 M KOH	136	66
Cao ve ark. [37]	Azot katkılı gözenekli karbon destekli MoS ₂ (MoS ₂ -NPC)	Hidrotermal yöntem	0,5 M H ₂ SO ₄	209	41
Huang ve ark. [47]	Fe-Mo sülfür/karbon nanokompoziti	Basit tek kap hidrotermal yöntem ve ardından yüksek sıcaklıklarda kimyasal buhar sülfürizasyonu	0,5 M H ₂ SO ₄	321	62
Liu ve ark. [13]	Ticari %20 Pt/C	-	0,5 M H ₂ SO ₄	28	33
			1,0 M KOH	43	113

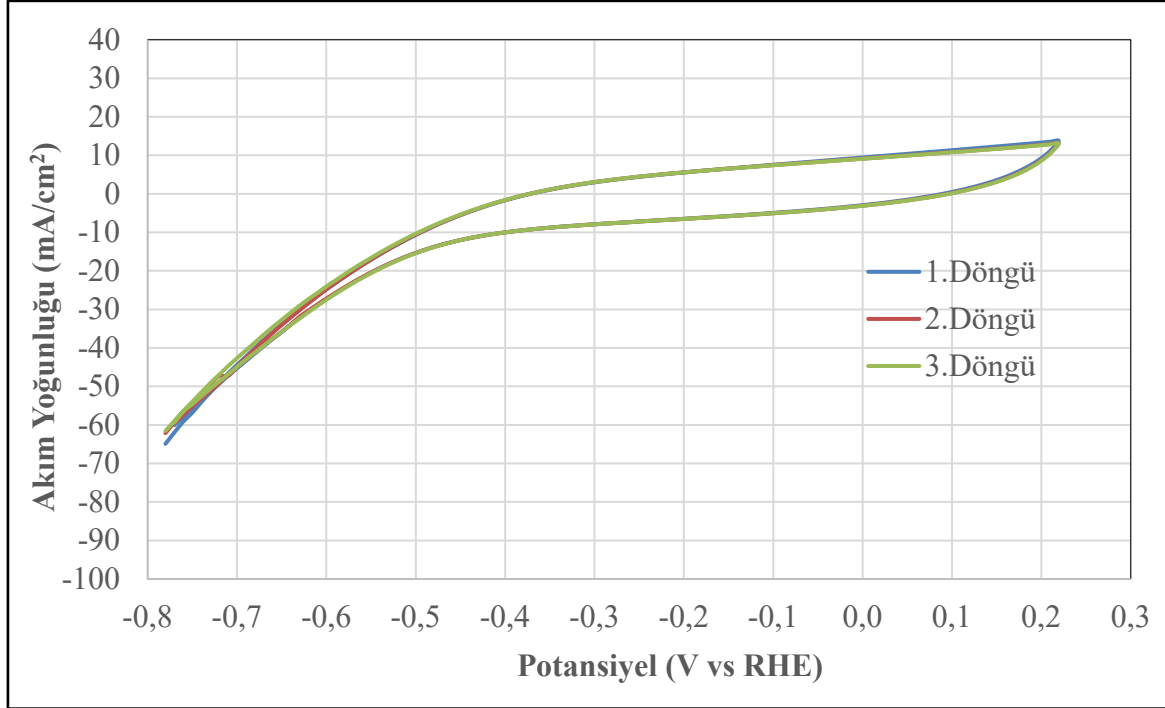
CV analizi sonuçları

Döngüsel voltametri (CV) testleri katalizörlerin aktivitesi, kinetik davranışlarını, stabilitesini belirleyebilmek için kullanılan bir tekniktir. CV testleri 5 farklı tarama hızlarında (5, 10, 20, 50, 100 mV/s) gerçekleştirilmiştir. A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A'nın CV testleri -1,0-0 V aralığında, BA-AC1-2-1000-A destekli 5Fe-5Mo, 5Fe-5Mo-S, 15Fe-15Mo ve 15Fe-15Mo-S katalizörleri ise -0,7-0 V aralığında gerçekleştirilmiştir. A-AC1-2-1000-A destek malzemesinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) 20 mV tarama hızında 3 döngüyle gerçekleştirilen CV testinin eğrisi Şekil 5.19'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde 3 döngü boyunca katalizörün aynı aktiviteyi verdiği görülmektedir. Bu ve diğer tarama hızlarında gerçekleştirilen CV testlerinin eğrileri EK-5'te verilmiştir.



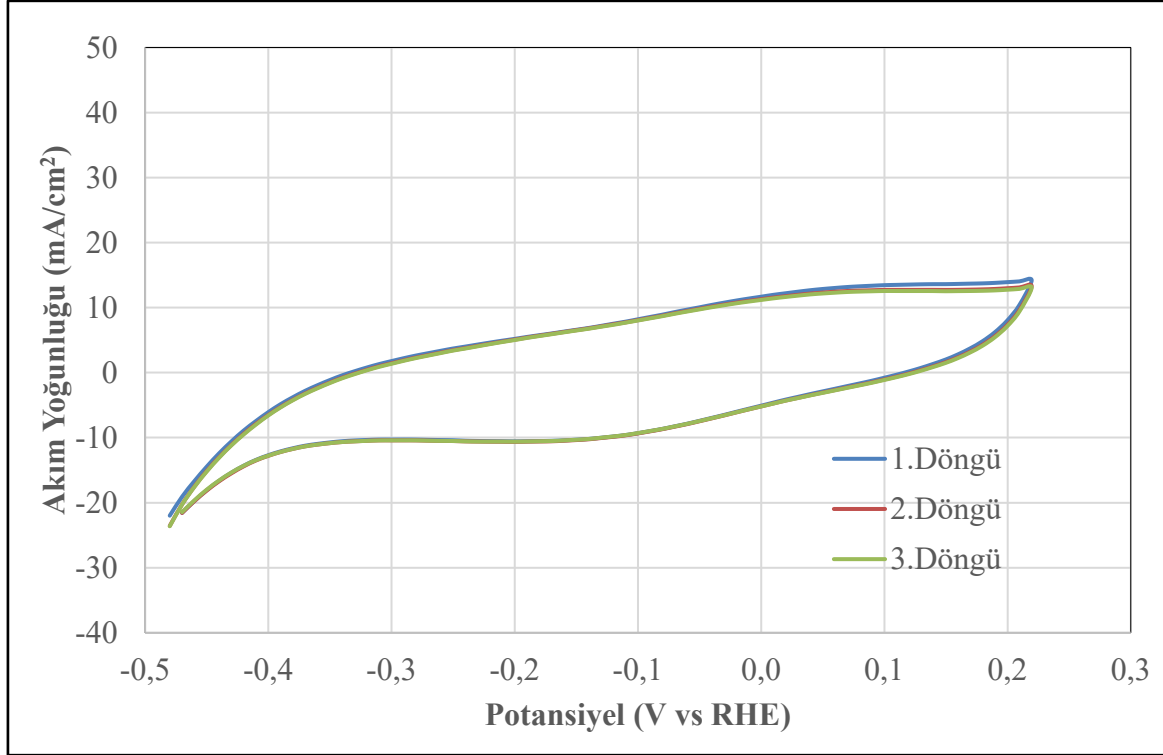
Şekil 5.19. A-AC1-2-1000-A destek malzemesinin 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi

Şekil 5.20'de BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi verilmiştir. Katalizörün 3 döngü boyunca aynı kararlılıkta aktivite verdiği görülmektedir. Anodik ve katodik tarama boyunca elektrolit çözeltide veya katalizörde herhangi bir indirgenme veya yükseltgenme piki gözlenmemiştir, bu da sistemin kimyasal olarak kararlı olduğunu göstermektedir. Katalizörün bu ve diğer tarama hızlarındaki CV eğrileri EK-6'da verilmiştir.



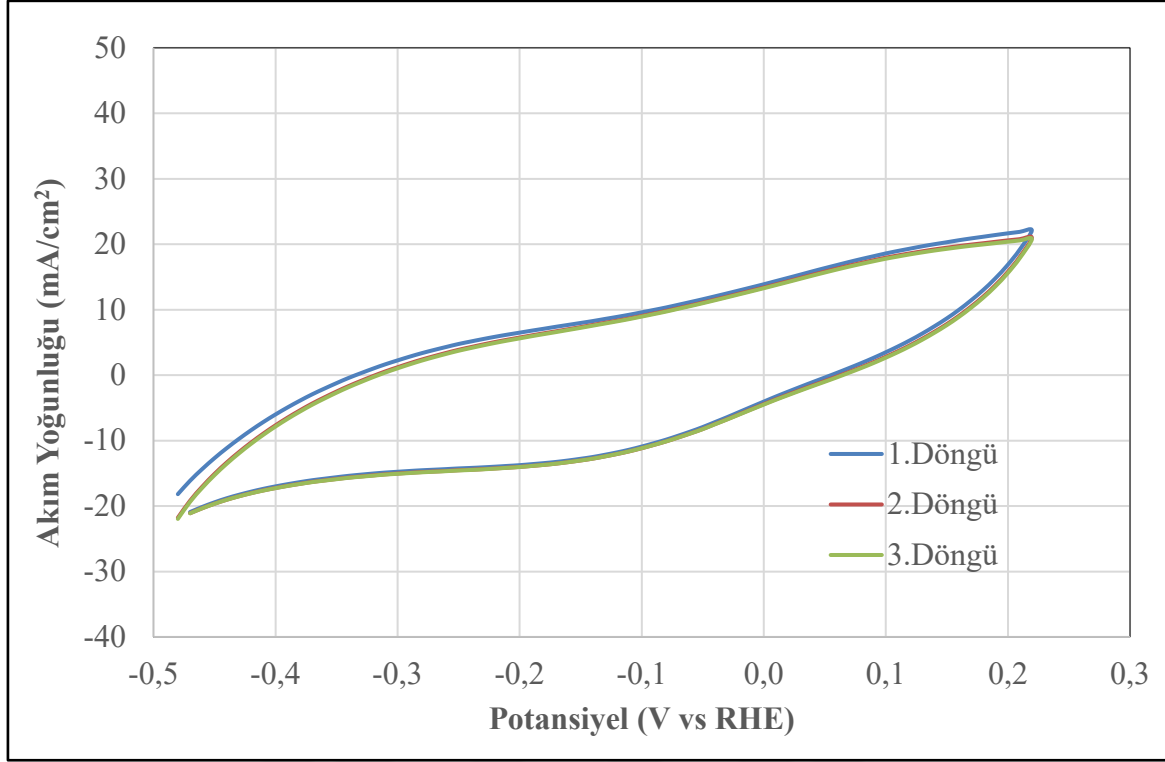
Şekil 5.20. BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi

Şekil 5.21’de 5Fe-5Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 3 döngüde de aynı kararlılıkta aktivite verdiği görülmektedir. Katalizörün tüm tarama hızlarındaki CV eğrileri EK-7’de verilmiştir.



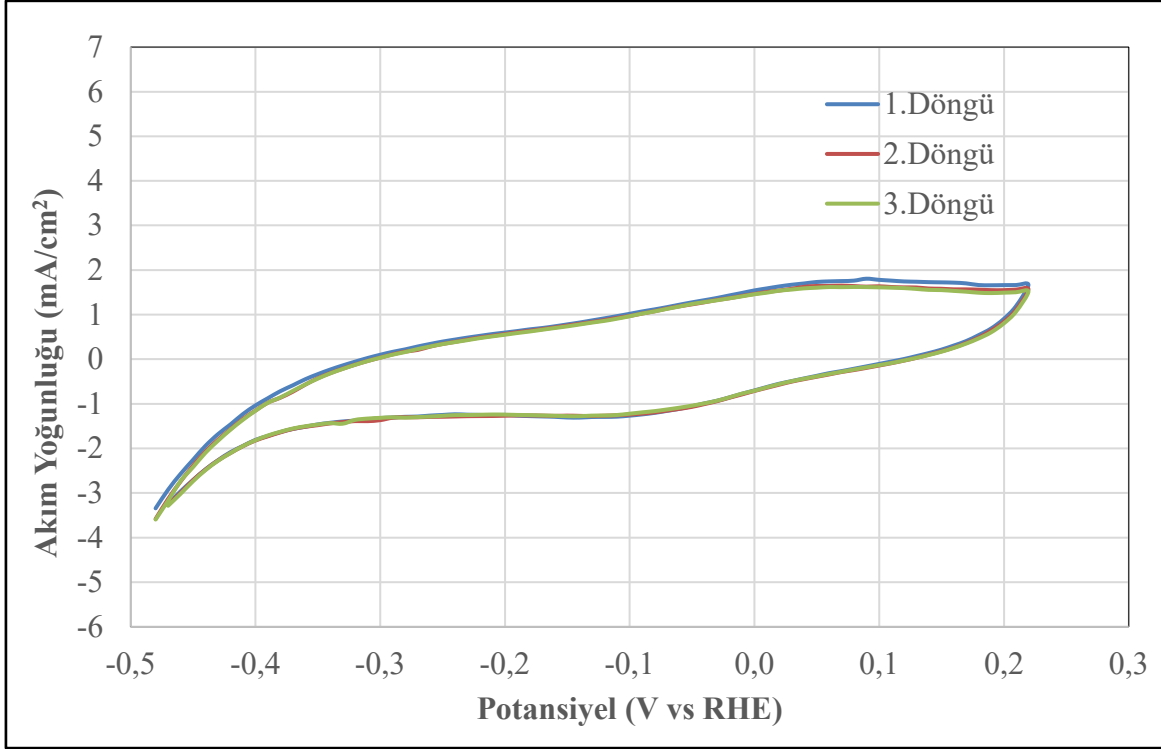
Şekil 5.21. 5Fe-5Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi

Şekil 5.22’de 5Fe-5Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 3 döngüde de aynı kararlılıkta aktivite verdiği görülmektedir. Katalizörün tüm tarama hızlarındaki CV eğrileri EK-8’de verilmiştir.



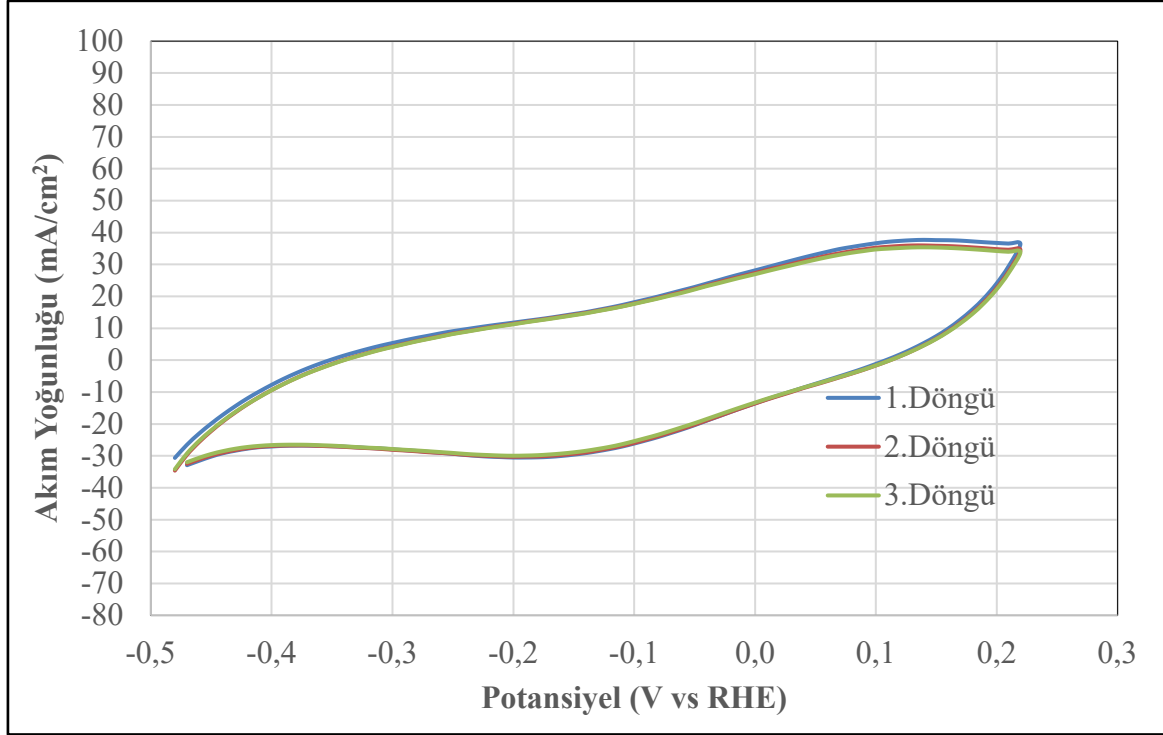
Şekil 5.22. 5Fe-5Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi

Şekil 5.23'te 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 3 döngüde de aynı kararlılıkta aktivite verdiği görülmektedir. Katalizörün tüm tarama hızlarındaki CV eğrileri EK-9'da verilmiştir.



Şekil 5.23. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi

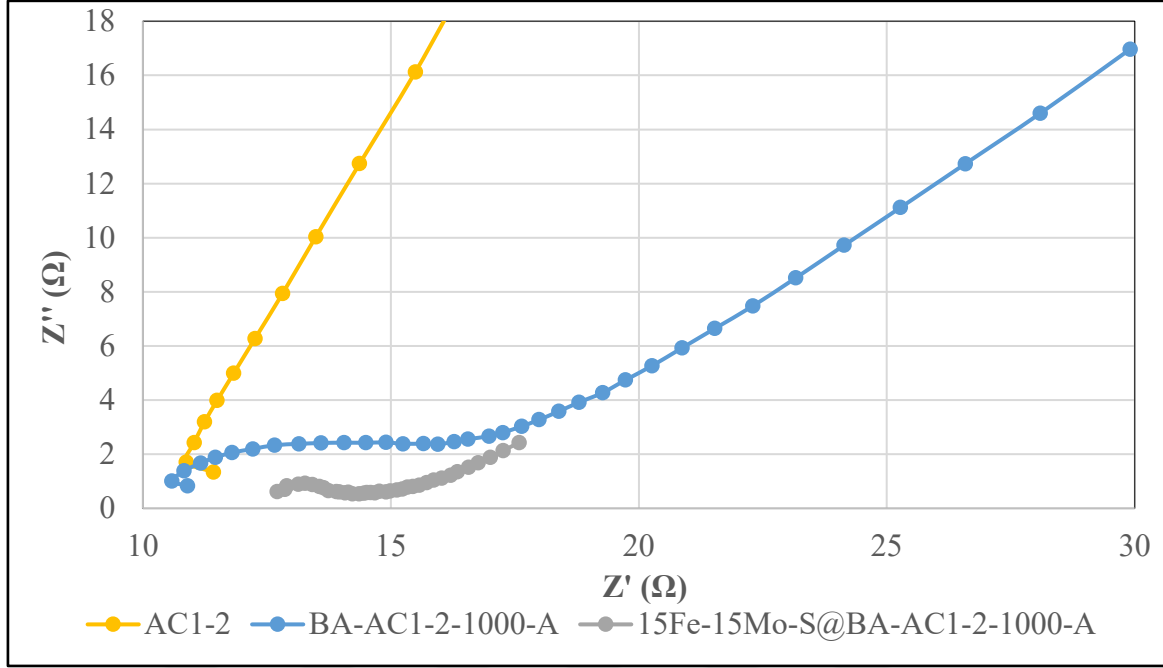
Şekil 5.24'te 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngülü CV eğrisi verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 3 döngüde de aynı kararlılıkta aktivite verdiği görülmektedir. Katalizörün tüm tarama hızlarındaki CV eğrileri EK-9'da verilmiştir.



Şekil 5.24. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün 20 mV tarama hızında elde edilen 3 döngü CV eğrisi

EIS analizi sonuçları

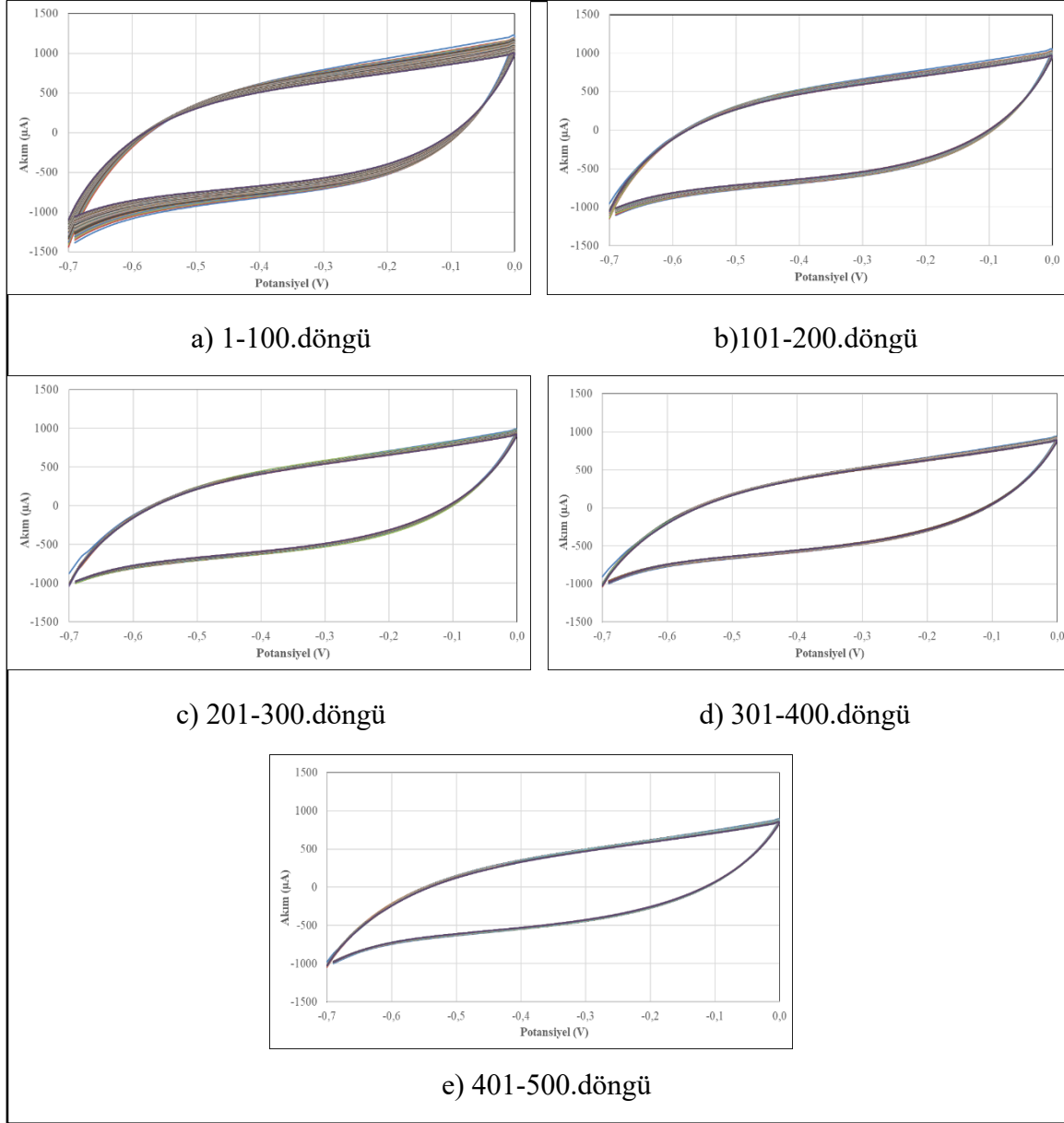
Tüm katalizör arasında AC1-2, BA-AC1-2-1000-A ve 15Fe-15Mo-S@ BA-AC1-2-1000-A katalizörlerine empedans ölçümleri yapılmış ve Şekil 5.25'te verilmiştir. Ölçümler 100000 Hz ile 10 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu analizde katalizörün elektron transferine gösterdiği direnç ölçülmektedir. Direnç ne kadar fazlaysa katalizörün aktivitesi bir o kadar düşük olacaktır. İstenen durum bu direncin düşük olmasıdır. Şekilde görüldüğü üzere en düşük elektron transfer direncine sahip katalizör 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A'dır. Elde edilen sonuçlar LSV analizi sonucu aktivite değerleriyle tutarlıdır. Tafel eğimi diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında en düşük Tafel eğimine sahip (141 mV/dec) BA-AC1-2-1000-A için de elektrokimyasal empedans analizleri gerçekleştirilmiş, empedans analizleri sonucunda elektronun transferine karşı gösterdiği direnç değerinin (~3 Ohm) yüksek olduğu, yani elektriksel iletkenlik değerinin düşük olduğu empedans analizleri sonucunda görülmüştür. Aşırı potansiyel ve Tafel eğimi sırasıyla 365 mV ve 159 mV/dec olan 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörü için direnç değerinin (~1 Ohm) destek malzemesinin direnç değerine göre (~3 Ohm) çok daha düşük olduğu empedans analizleri sonucunda tespit edilmiştir.



Şekil 5.25. AC1-2, BA-AC1-2-1000-A ve 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörlerinin elektrokimyasal empedans spektrokopisi (EIS) grafiği

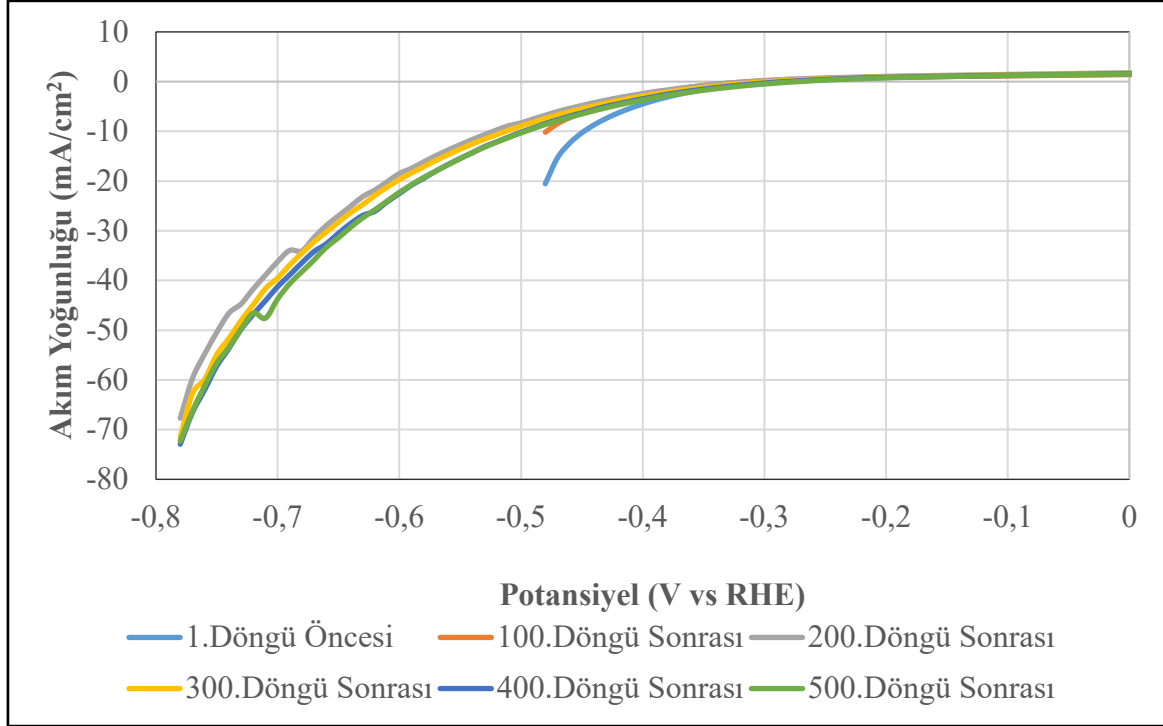
5.2.2. Katalizörlerin elektrokimyasal stabilite sonuçları

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında en iyi destek malzemesi olan BA-AC1-2-1000-A, en iyi aktivite sonuçları veren BA-AC1-2-1000-A destekli 15Fe-15Mo ve 15Fe-15Mo-S katalizörleri stabilite testine tabi tutulmuştur. Testler 50 mV/s tarama hızında 5 defa 100 CV döngüsü ve test öncesi ve sonrası dahil olmak üzere her 100 döngü arası 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilen LSV yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.26'da BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite için elde edilen CV eğrileri verilmiştir. Katalizör ilk 100 döngüde diğer 100'lük döngülere kıyasla daha fazla aktivite kaybı yaşamıştır.



Şekil 5.26. BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H_2SO_4) stabilite için elde edilen CV eğrileri

Şekil 5.27’de BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H_2SO_4) stabilite testinde elde edilen LSV aktivite eğrileri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere katalizör en fazla aktivite düşüşünü 1.döngü öncesi ile 100.döngü sonrası arasında sergilemiştir.



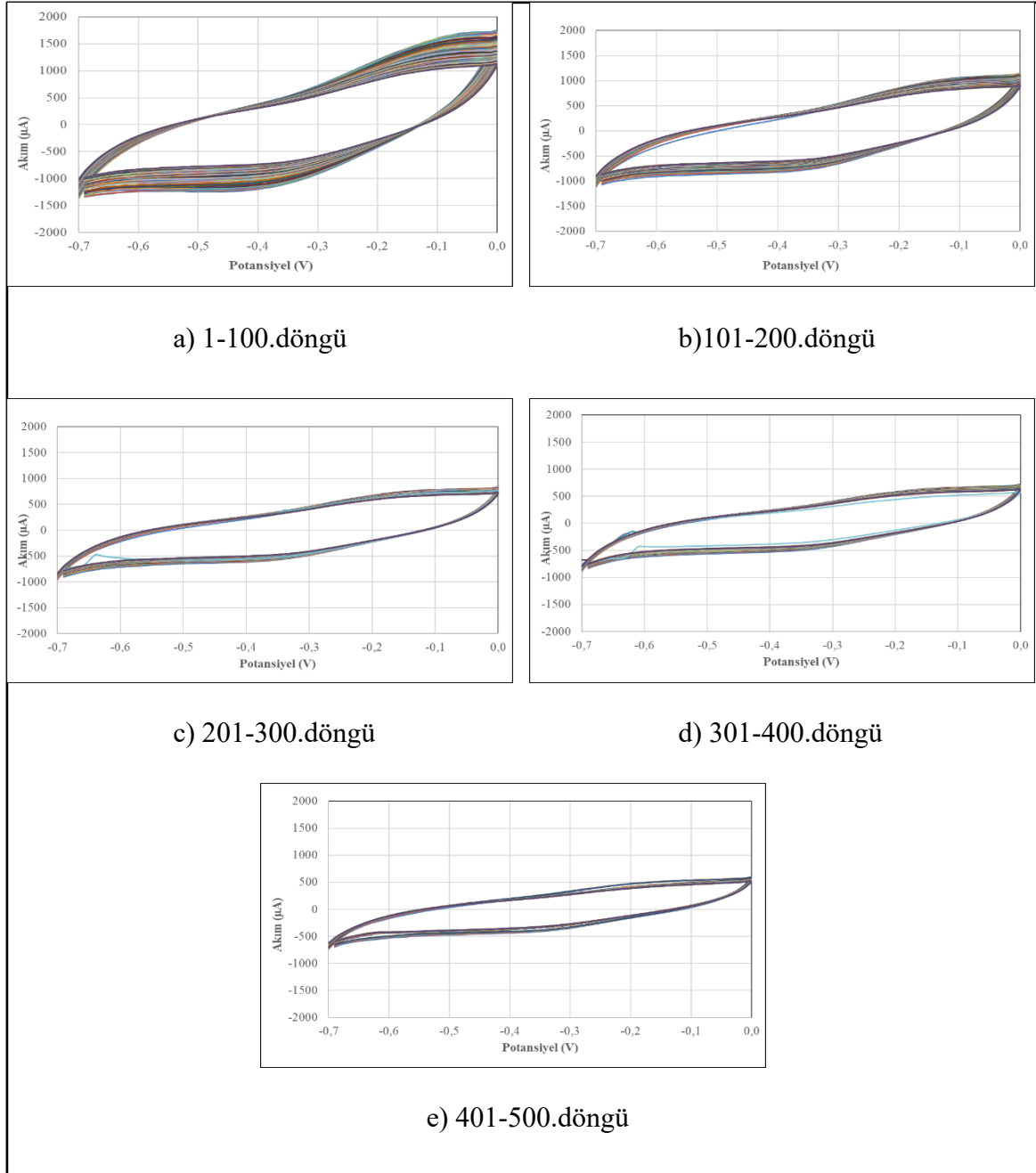
Şekil 5.27. BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aktivite eğrileri

BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aşırı potansiyelleri Çizelge 5.10'da verilmiştir. Tüm süreç sonunda katalizörün aşırı potansiyelinde 48 mV'luk artış olmuştur.

Çizelge 5.10. BA-AC1-2-1000-A destek malzemesinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aşırı potansiyelleri

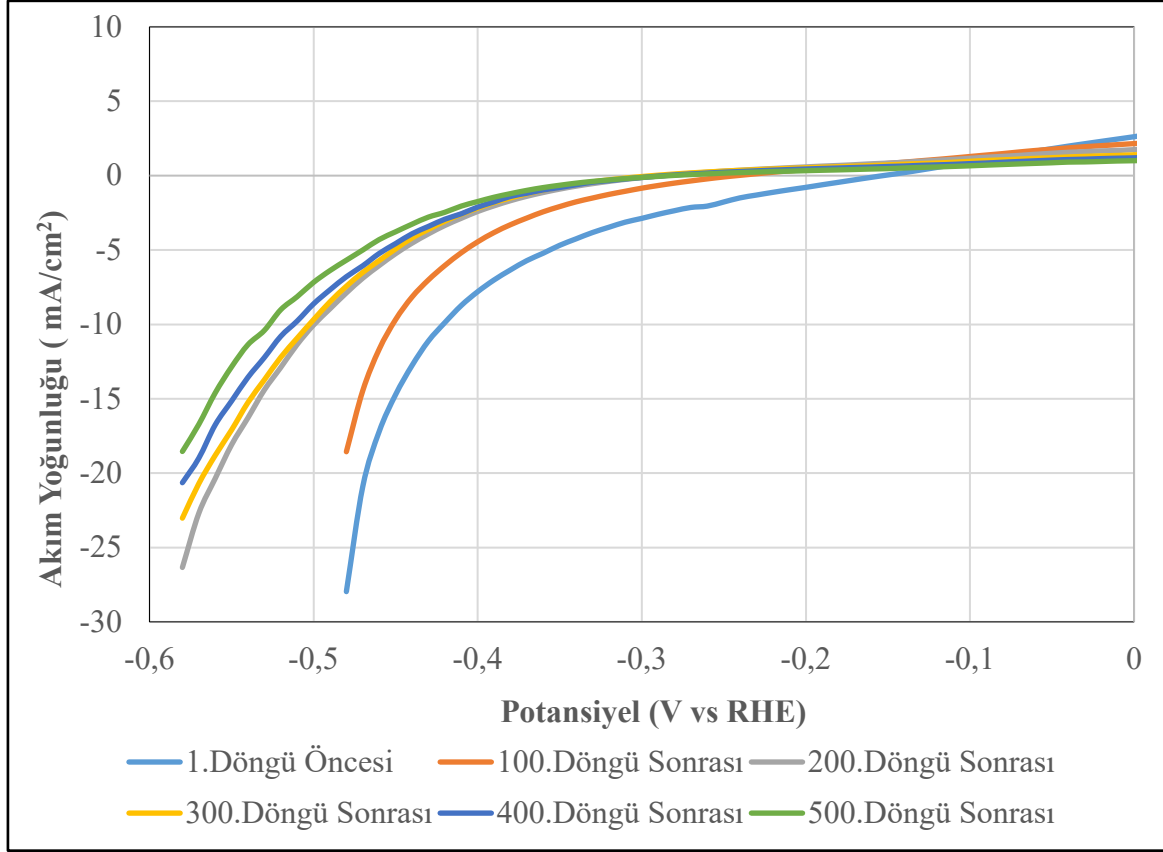
Döngü	Aşırı Potansiyel (mV)
1.Döngü Öncesi	448
100.Döngü Sonrası	479
200.Döngü Sonrası	523
300.Döngü Sonrası	513
400.Döngü Sonrası	498
500.Döngü Sonrası	496

Şekil 5.28'de 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite için elde edilen CV eğrileri verilmiştir. Katalizör ilk 200 döngüde dikkate değer ölçüde aktivite kaybı yaşamıştır.



Şekil 5.28. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite için elde edilen CV eğrileri

Şekil 5.29'da 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aktivite eğrileri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere katalizör en fazla aktivite düşüşünü 100.döngü sonrası ile 200.döngü sonrası arasında sergilemiştir.



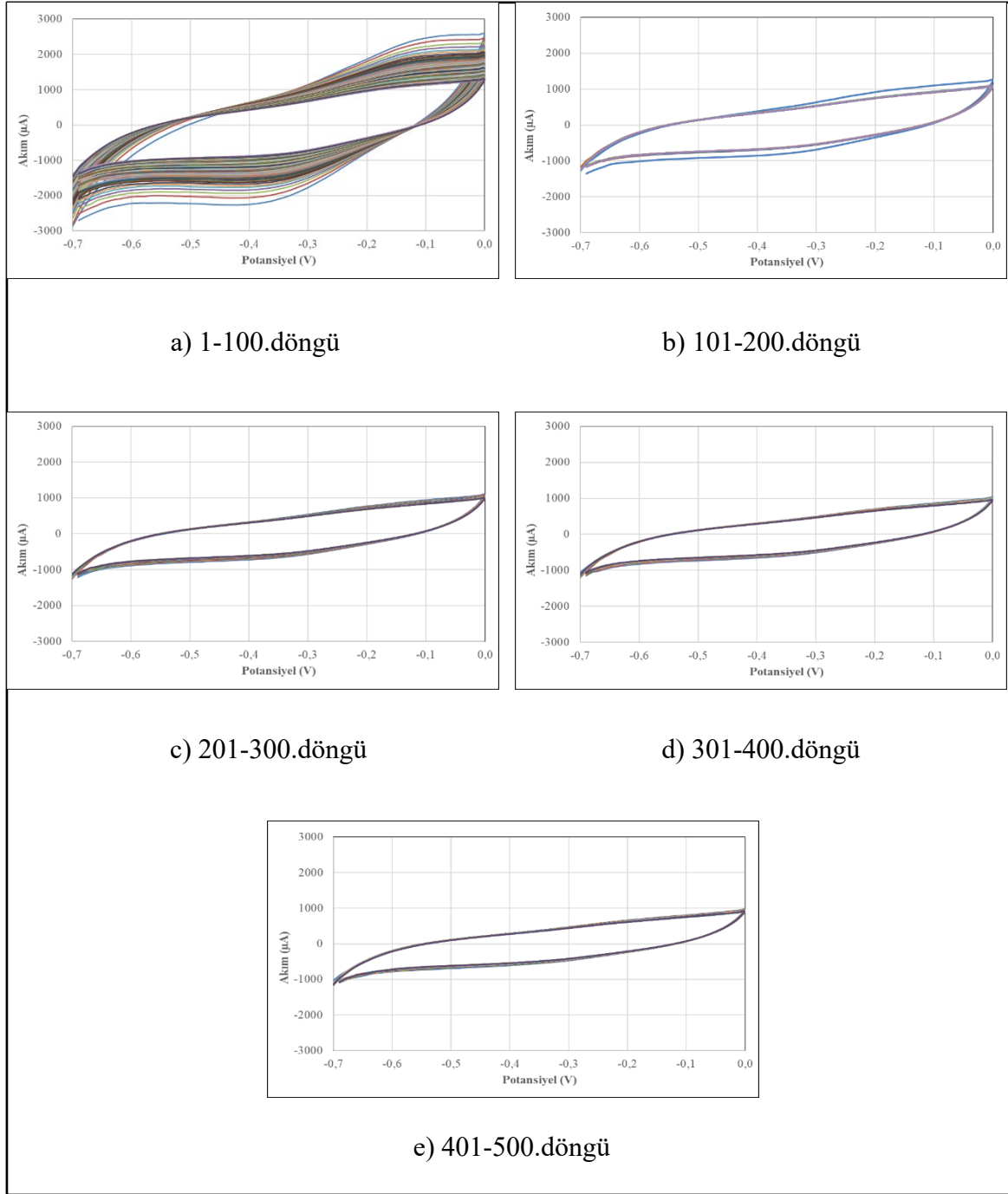
Şekil 5.29. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aktivite eğrileri

15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aşırı potansiyelleri Çizelge 5.11’de verilmiştir. Tüm süreç sonunda katalizörün aşırı potansiyelinde 106 mV’luk artış olmuştur.

Çizelge 5.11. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aşırı potansiyelleri

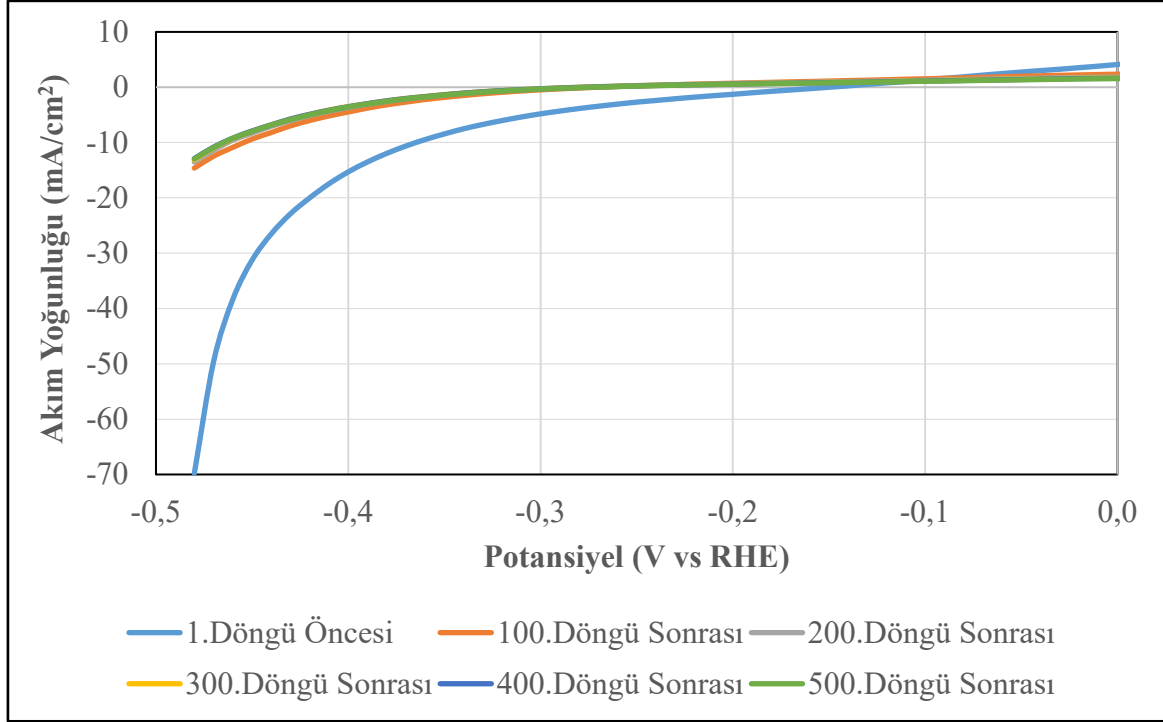
Döngü	Aşırı Potansiyel (mV)
1.Döngü Öncesi	421
100.Döngü Sonrası	452
200.Döngü Sonrası	500
300.Döngü Sonrası	503
400.Döngü Sonrası	512
500.Döngü Sonrası	527

Şekil 5.30’da 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite için elde edilen CV eğrileri verilmiştir. Katalizör diğer katalizöre benzer olarak ilk 100 döngüde dikkate değer ölçüde aktivite kaybı yaşamıştır.



Şekil 5.30. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite için elde edilen CV eğrileri

Şekil 5.31’de 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aktivite eğrileri verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere katalizör en fazla aktivite düşüşünü 1.döngü öncesi ile 100.döngü sonrası arasında sergilemiştir. Bu döngülerin tamamında anodik ve katodik bölgede herhangi bir yükseltgenme ya da indirgenme reaksiyonuna ait pik gözlemlenmemiş ve sentezlenen elektrokatalizörün kimyasal kararlılığının yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.31. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aktivite eğrileri

15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aşırı potansiyelleri Çizelge 5.12’de verilmiştir. Tüm süreç sonunda katalizörün aşırı potansiyelinde 100 mV’luk artış olmuştur.

Çizelge 5.12. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) stabilite testinde elde edilen LSV aşırı potansiyelleri

Döngü	Aşırı Potansiyel (mV)
1.Döngü Öncesi	365
100.Döngü Sonrası	454
200.Döngü Sonrası	462
300.Döngü Sonrası	464
400.Döngü Sonrası	465
500.Döngü Sonrası	465



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında atık kahveden gözenekli yapıya sahip aktif karbon destekli demir, demir sülfür, demir-molibden ve demir-molibden sülfür katalizörleri (Fe@AC, Fe-S@AC, Fe-Mo@AC, Fe-Mo-S@AC) hazırlanmış ve asidik elektrolit (0,5 M H₂SO₄) ortamında hidrojen evrim reaksiyonundaki (HER) elektrokimyasal aktiviteleri test edilmiştir. Bunun yanı sıra en yüksek aktiviteyi sergileyen destek (BA-AC1-2-1000-A) ve katalizörlerle (15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A ve 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A) elektrokimyasal stabilite testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada aktif karbon destekli Fe ve Fe-S katalizörleri kütlece %10'luk, Fe-Mo ve Fe-Mo-S katalizörleri ise % 5 ve % 15'lik olacak şekilde hazırlanmıştır.

Destek malzemelerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri herhangi bir işlem görmemiş atık kahve ve AC1-3'ün önemli ölçüde gözeneklilik göstermediği, AC1-1'in Tip I, AC1-2, AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A, BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin ise Tip IV izotermi sergilediğini göstermiştir. En yüksek BET yüzey alanı 1117 m²/g ile AC1-2-A destek malzemesinde elde edilmiştir.

XRD analizleri sonucunda atık kahvenin lignoselülozik yapılara sahip olduğu tespit edilmiştir. Aktif karbonun sentezlenmesiyle bu piklerin ortadan kalktığı, tüm destek malzemelerinde amorf grafit karbon yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destek malzemelerinde ZnO (Zincite) bileşiği tespit edilmiştir. Bu üç destek malzemesinde ZnO bileşiğinin varlığı karbonizasyon işlemi sonrası yapıdaki safsızlıkları uzaklaştırmak için yapılan asitle yıkamanın yeterli olmadığını düşündürmüştür. AC1-2-A, A-AC1-2-1000-A ve BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin sentezinde uygulanan prosedürlerle ZnO bileşiği başarıyla yapıdan uzaklaştırılmıştır. ZnO bileşiğinin varlığına AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destek malzemeleriyle uyumlu olarak AC destekli Fe (Fe@AC1-1, Fe@AC1-2, Fe@AC1-3) katalizörlerinde de rastlanmıştır. Aynı katalizörlerde α -Fe ve FeO (Wüstite) bileşiği de oluşmuştur. Yapıdaki esas bileşiğin α -Fe olması indirgeme işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. AC destekli Fe-S (Fe-S@AC1-1, Fe-S@AC1-2, Fe-S@AC1-3) katalizörlerinde sadece amorf grafit karbon yapısı gözlemlenmiştir. BA-AC1-2-1000-A destekli Fe-Mo ve Fe-Mo-S katalizörlerinde ise sadece monoklinik rutile MoO₂ pikleri gözlemlenmiştir. Bununla birlikte herhangi bir Fe/FeS

yapısına ait pik gözlenmemiştir. Bunun nedeninin metalin yapıda iyi dağılım göstermesi ve/veya kristal boyutunun XRD tekniğiyle analiz edilemeyecek kadar küçük (<5 nm) olmasından kaynaklanmış olabileceğidir.

SEM analizleri sonucunda atık kahvenin yapısında N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analiziyle uyumlu olarak belirgin bir gözenek oluşumunun meydana gelmediği, yüzeyinin kaplı ve pul pul çıkıntılardan oluştuğu gözlenmiştir. AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 katalizörlerinde gözenekli yapıların yanı sıra parçalı yapılar görülmüştür. Farklı ön ve son işlem görmüş aktif karbon malzemelerinin benzer morfolojilere sahip olduğu, işlem görmemiş atık kahve dikkate alındığında yüzeyde kaplanmış şekildeki yapının ortadan kalktığı, birtakım gözeneklerin oluştuğu, parçacıklı bir hale dönüştüğü görülmüştür. BA-AC1-2-1000-A destekli kütlece %5Fe-%5Mo ve %15Fe-%15Mo katalizörlerine ait SEM fotoğraflarında ise aktif karbon parçalarının üzerinin küçük partiküllerle kaplı olduğu görülmüştür.

Yapılan elektrokimyasal aktivite testleri sonucunda destek malzemeleri arasında en iyi aktiviteyi BA-AC1-2-1000-A ($\eta_{10} = 448$ mV) vermiştir. Atık kahveye baz ve asitle ön işlemler ve karbonizasyon sonrası yapılan asitle yıkama süreci aktivitenin artmasında en önemli faktörler olmuşlardır. Aynı destek malzemesine ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanan 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A en iyi aktiviteye ($\eta_{10} = 365$ mV) sahip katalizör olduğu tespit edilmiştir. Tafel eğimleri incelendiğinde literatür ile uyumlu şekilde aşırı potansiyeli düşük olan katalizörlerden daha düşük Tafel eğimi değerleri elde edilmiştir. BA-AC1-2-1000-A kodlu destek malzemesinden elde edilen Tafel eğimi bu uyumluluğun dışında kalmaktadır. Bu durumun anlaşılması amacıyla elektrokimyasal empedans analizleri gerçekleştirilmiştir. 5Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörü için direnç değerinin (~1 Ohm) destek malzemesinin direnç değerine göre (~3 Ohm) çok daha düşük olduğu belirlenmiştir.

En iyi destek malzemesi olan BA-AC1-2-1000-A ($\eta_{10} = 448$ mV), en iyi aktivite sonuçları veren BA-AC1-2-1000-A destekli 15Fe-15Mo ($\eta_{10} = 421$ mV) ve 15Fe-15Mo-S ($\eta_{10} = 365$ mV) katalizörlerine yapılan stabilite testleri sonucunda 500 döngü sonrası (50 mV/s tarama hızı ve -0,7-0 V aralığında) sırasıyla 48 mV, 106 mV, 100 mV'luk bir aşırı potansiyel artışı gözlenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışmaya bazı öneriler olarak şunlar verilebilir:

- Katalizörler bazik elektrolit ortamda elektrokimyasal teste tabi tutularak aktivite ve stabiliteleri incelenebilir.
- Aynı destek malzemesiyle farklı aktif fazlara sahip (metal karbür, metal nitür, metal fosfür vb.) katalizörler hazırlanarak aktivite ve stabilite çalışmaları gerçekleştirilebilir.





KAYNAKLAR

1. Shiva Kumar, S., and Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442-454.
2. İnternet: IEA. (2021). *Key World Energy Statistics 2021*. URL: <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>. Son Erişim Tarihi: 07/09/2023.
3. Ji, M., and Wang, J. (2021). Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(78), 38612-38635.
4. Vidas, L., and Castro, R. (2021). Recent Developments on Hydrogen Production Technologies: State-of-the-Art Review with a Focus on Green-Electrolysis. *Applied Sciences*, 11(23), 11363.
5. Ma, Z., Niu, L., Jiang, W., Dong, C., Liu, G., Qu, D., An, L., and Sun, Z. (2021). Recent advances of single-atom electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Journal of Physics: Materials*, 4(4), 042002.
6. Wang, S., Lu, A., and Zhong, C.-J. (2021). Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*, 8(1), 4.
7. Nithya, V. D. (2021). Recent advances in CoSe₂ electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(73), 36080-36102.
8. Li, Y., Sun, Y., Qin, Y., Zhang, W., Wang, L., Luo, M., Yang, H., and Guo, S. (2020). Recent Advances on Water-Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble-Metal-Based Nanostructured Materials. *Advanced Energy Materials*, 10(11), 1903120.
9. İnternet: IRENA. (2020). Green Hydrogen: A guide to policy making. URL: https://irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Nov/IRENA_Green_hydrogen_policy_2020.pdf. Son Erişim Tarihi: 07/09/2023.
10. Shiva Kumar, S., and Lim, H. (2022). An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports*, 8, 13793-13813.
11. Boretti, A., and Banik, B. K. (2021). Advances in Hydrogen Production from Natural Gas Reforming. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2(11), 2100097.
12. Hughes, J. P., Clipsham, J., Chavushoglu, H., Rowley-Neale, S. J., and Banks, C. E. (2021). Polymer electrolyte electrolysis: A review of the activity and stability of non-precious metal hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110709.
13. Liu, Y., Huo, J., Guo, J., Lu, L., Shen, Z., Chen, W., Liu, C., and Liu, H. (2020). Hierarchical Porous Molybdenum Carbide Based Nanomaterials for Electrocatalytic Hydrogen Production [Mini Review]. *Frontiers in Chemistry*, 8.

14. Murthy, A. P., Madhavan, J., and Murugan, K. (2018). Recent advances in hydrogen evolution reaction catalysts on carbon/carbon-based supports in acid media. *Journal of Power Sources*, 398, 9-26.
15. Wang, J., Wang, W., Ji, L., Czioska, S., Guo, L., and Chen, Z. (2018). Highly Dispersed Mo₂C Nanoparticles Embedded in Ordered Mesoporous Carbon for Efficient Hydrogen Evolution. *ACS Applied Energy Materials*, 1(2), 736-743.
16. Bian, X., Zhu, J., Liao, L., Scanlon, M. D., Ge, P., Ji, C., Girault, H. H., and Liu, B. (2012). Nanocomposite of MoS₂ on ordered mesoporous carbon nanospheres: A highly active catalyst for electrochemical hydrogen evolution. *Electrochemistry Communications*, 22, 128-132.
17. Kumar, P., Murthy, A. P., Bezerra, L. S., Martini, B. K., Maia, G., and Madhavan, J. (2021). Carbon supported nickel phosphide as efficient electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 622-632.
18. Premnath, K., Madhavan, J., Prasad, S., Aljaafreh, M. J., AlSalhi, M. S., and Loke, S. P. (2022). Ultra-efficient, low-cost and carbon-supported transition metal sulphide as a platinum free electrocatalyst towards hydrogen evolution reaction at alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(100), 41974-41983.
19. Yang, S. H., Park, G. D., Kim, J. K., and Kang, Y. C. (2021). New strategy to synthesize optimal cobalt diselenide@hollow mesoporous carbon nanospheres for highly efficient hydrogen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal*, 424, 130341.
20. Zhang, S., Wang, C., Zhang, X., Xia, H., Huang, B., Guo, S., Li, J., and Wang, E. (2021). Supramolecular Anchoring Strategy for Facile Production of Ruthenium Nanoparticles Embedded in N-Doped Mesoporous Carbon Nanospheres for Efficient Hydrogen Generation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(28), 32997-33005.
21. Pandey, K., and Jeong, H. K. (2023). Coffee waste-derived porous carbon for hydrogen and oxygen evolution reaction. *Chemical Physics Impact*, 6, 100175.
22. Chung, D. Y., Son, Y. J., Yoo, J. M., Kang, J. S., Ahn, C.-Y., Park, S., and Sung, Y.-E. (2017). Coffee Waste-Derived Hierarchical Porous Carbon as a Highly Active and Durable Electrocatalyst for Electrochemical Energy Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(47), 41303-41313.
23. Ren, H., Xu, W., Zhu, S., Cui, Z., Yang, X., and Inoue, A. (2016). Synthesis and properties of nanoporous Ag₂S/CuS catalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 190, 221-228.
24. Jin, J., Zhu, Y., Liu, Y., Li, Y., Peng, W., Zhang, G., Zhang, F., and Fan, X. (2017). CoP nanoparticles combined with WS₂ nanosheets as efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), 3947-3954.

25. Zhao, J., Li, W., Wu, S., Xu, F., Du, J., Li, J., Li, K., Ren, J., and Zhao, Y. (2020). Strong interfacial interaction significantly improving hydrogen evolution reaction performances of MoS₂/Ti₄O₇ composite catalysts. *Electrochimica Acta*, 337, 135850.
26. Tang, L., Chen, Z., Zuo, F., Hua, B., Zhou, H., Li, M., Li, J., and Sun, Y. (2020). Enhancing perovskite electrocatalysis through synergistic functionalization of B-site cation for efficient water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 401, 126082.
27. Zhong, X., Zhang, L., Tang, J., Chai, J., Xu, J., Cao, L., Yang, M., Yang, M., Kong, W., Wang, S., Cheng, H., Lu, Z., Cheng, C., Xu, B., and Pan, H. (2017). Efficient coupling of a hierarchical V₂O₅@Ni₃S₂ hybrid nanoarray for pseudocapacitors and hydrogen production. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(34), 17954-17962.
28. Li, T., Niu, K., Yang, M., Shrestha, N. K., Gao, Z., and Song, Y.-Y. (2017). Ultrathin CoS₂ shells anchored on Co₃O₄ nanoneedles for efficient hydrogen evolution electrocatalysis. *Journal of Power Sources*, 356, 89-96.
29. Ahsan, M. A., Puente Santiago, A. R., Rodriguez, A., Maturano-Rojas, V., Alvarado-Tenorio, B., Bernal, R., and Noveron, J. C. (2020). Biomass-derived ultrathin carbon-shell coated iron nanoparticles as high-performance tri-functional HER, ORR and Fenton-like catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 275, 124141.
30. Song, K., Shi, B., Song, D., Zhang, Q., He, X., Dou, Z., Hu, X., and Cui, L. (2019). Tunable engineering hollow carbon nanomaterial served as an excellent catalyst for oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 544, 178-187.
31. Zhang, J., Wu, Y., Hao, H., Zhang, Y., Chen, X., Xing, K., and Xu, J. (2022). Construction of amorphous Fe_{0.95}S_{1.05} nanorods with high electrocatalytic activity for enhanced hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 402, 139554.
32. Gu, L.-L., Gao, J., Qiu, S.-Y., Wang, K.-X., Wang, C., Sun, K.-N., and Zhu, X.-D. (2022). Prussian-blue-derived FeS₂ spheres with abundant pore canals for efficient hydrogen evolution reaction. *Chemical Engineering Science*, 262, 118028.
33. Miao, R., Dutta, B., Sahoo, S., He, J., Zhong, W., Cetegen, S. A., Jiang, T., Alpay, S. P., and Suib, S. L. (2017). Mesoporous Iron Sulfide for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 139(39), 13604-13607.
34. Zhou, G., Shan, Y., Wang, L., Hu, Y., Guo, J., Hu, F., Shen, J., Gu, Y., Cui, J., Liu, L., and Wu, X. (2019). Photoinduced semiconductor-metal transition in ultrathin troilite FeS nanosheets to trigger efficient hydrogen evolution. *Nature Communications*, 10(1), 399.
35. Ye, J., Zang, Y., Wang, Q., Zhang, Y., Sun, D., Zhang, L., Wang, G., Zheng, X., and Zhu, J. (2021). Nitrogen doped FeS₂ nanoparticles for efficient and stable hydrogen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry*, 56, 283-289.
36. Shit, S., Samanta, P., Bolar, S., Murmu, N. C., Khanra, P., and Kuila, T. (2021). Synthesis of iron pyrite with efficient bifunctional electrocatalytic activity towards overall water splitting in alkaline medium. *Bulletin of Materials Science*, 44(3), 169.

37. Cao, C., Liu, S., Fan, J., Li, G., Arenal, R., Wang, C., Li, W., and Xie, F. (2022). MoS₂ Anchored on Agar-Derived 3D Nitrogen-Doped Porous Carbon for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction and Lithium-Ion Batteries. *Advanced Sustainable Systems*, 6(3), 2100393.
38. Dinesh, M., Muthumalai, K., Haldorai, Y., and Thangavelu Rajendra Kumar, R. (2020). MoS₂ Nanosheets Decorated Multi-walled Carbon Nanotube Composite Electrocatalyst for 4-Nitrophenol Detection and Hydrogen Evolution Reaction. *Electroanalysis*, 32(11), 2571-2580.
39. Hedayati, M. A., Ahangar, A. M., Maleki, M., and Ghanbari, H. (2023). Low-temperature hydrothermal growth of MoS₂ nanostructures on carbon foam for hydrogen evolution reaction. *Diamond and Related Materials*, 139, 110342.
40. Mishra, S., and Mishra, A. K. (2020). Hydrothermally Synthesized MoS₂ Nanoclusters for Hydrogen Evolution Reaction. *Electroanalysis*, 32(11), 2564-2570.
41. Ma, C.-B., Qi, X., Chen, B., Bao, S., Yin, Z., Wu, X.-J., Luo, Z., Wei, J., Zhang, H.-L., and Zhang, H. (2014). MoS₂ nanoflower-decorated reduced graphene oxide paper for high-performance hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 6(11), 5624-5629.
42. Xiao, Y., Tan, M., Li, Z., He, L., Gao, B., Chen, Y., Zheng, Y., and Lin, B. (2021). Ethylenediamine-assisted phase engineering of 1T/2H-MoS₂/graphene for efficient and stable electrocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(21), 11688-11700.
43. Nguyen, T. V., Nguyen, T. P., Le, Q. V., Dao, D. V., Ahn, S. H., and Kim, S. Y. (2023). Synthesis of very small molybdenum disulfide nanoflowers for hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 607, 154979.
44. Zhao, Y., Zhao, J., Li, Q., Gu, C., Zhang, B., Liu, C., Li, Z., Hu, S., and Qiao, S. (2020). Degradation-resistant waste plastics derived carbon supported MoS₂ electrocatalyst: high-nitrogen dependent activity for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 331, 135436.
45. Dong, L., Guo, S., Wang, Y., Zhang, Q., Gu, L., Pan, C., and Zhang, J. (2019). Activating MoS₂ basal planes for hydrogen evolution through direct CVD morphology control. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(48), 27603-27611.
46. Yao, X., Zhu, J., Wang, H., Yang, K., Shu, Y., and He, J. (2022). Facile synthesis of Fe-MoS₂/NRGO composite material as effective electrocatalyst for high-efficiency hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 587, 152842.
47. Huang, Z., Yang, Z., Hussain, M. Z., Jia, Q., Zhu, Y., and Xia, Y. (2021). Bimetallic Fe-Mo sulfide/carbon nanocomposites derived from phosphomolybdic acid encapsulated MOF for efficient hydrogen generation. *Journal of Materials Science & Technology*, 84, 76-85.


48. Titiri, E., Filippi, K., Giannakis, N., Vlysidis, A., Koutinas, A., and Stylianou, E. (2023). Optimisation of alkaline pretreatment of spent coffee grounds for microbial oil production by *Cryptococcus curvatus*. *Biochemical Engineering Journal*, 193, 108841.
49. Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
50. Smith, D. K., Mrose, M. E., Berry, L. G. and Bayliss, P. (1974). Selected powder diffraction data for minerals (Vol. 1). Pennsylvania: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
51. Edathil, A. A., Shittu, I., Hisham Zain, J., Banat, F., and Haija, M. A. (2018). Novel magnetic coffee waste nanocomposite as effective bioadsorbent for Pb(II) removal from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2390-2400.
52. Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., and Mussatto, S. I. (2014). Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology*, 7(12), 3493-3503.
53. Patil, R. S., Uplane, M. D., and Patil, P. S. (2006). Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films. *Applied Surface Science*, 252(23), 8050-8056.
54. Zeng, L., Huang, X., Chen, X., Zheng, C., Liu, R., Chen, G., Qian, Q., Chen, Q., and Wei, M. (2016). Ethanol thermal reduction synthesis of hierarchical MoO₂-C hollow spheres with high rate performance for lithium ion batteries. *RSC Advances*, 6(107), 105558-105564.
55. Internet: Infrared Spectroscopy Table. (2001). Web: <https://www.chem.ucla.edu/~bacher/General/30BL/IR/ir.html> , Son Erişim Tarihi: 23.06.2024.
56. Cichosz, S., and Masek, A. (2019). Cellulose Fibers Hydrophobization via a Hybrid Chemical Modification. *Polymers*, 11(7), 1174.
57. Kaya, S., Saka, C., Yildiz, D., Erol, S., Ulas, B., Demir, I., and Kivrak, H. (2023). Enhanced hydrogen production via methanolysis and energy storage on novel poplar sawdust-based biomass-derived activated carbon catalyst. *Journal of Applied Electrochemistry*, 53(8), 1643-1655.
58. Aycan, T. (2021). Bakır(II)-Nikotinamid İçeren Yeni Kompleksin Yapısal ve Spektroskopik Özellikler Açısından İncelenmesi [Investigation of the Novel Complex with Copper(II)-Nicotinamide in Terms of Structural and Spectroscopic Properties]. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6(1), 55-65.
59. Gautam, Serafin, J., Vikram, S., Dziejarski, B., and Sahoo, S. (2023). An environmentally friendly synthesis method of activated carbons based on subabul (*Leucaena leucocephala*) sawdust waste for CO₂ adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 412, 137406.





EKLER

EK-1. ZnO (Zincite) bileşiminin XRD kartı [50]

5-0664 MAJOR CORRECTION										
d	2.48	2.82	2.60	2.816	ZNO					
I/I ₁	100	71	56	71	ZINC OXIDE					(ZINCITE)
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405	Filter Ni		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
Dia.	Cut off	Coll.		2.816	71	100	0.9069	12	213	
I/I ₁	G. C. DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?		2.602	56	002	.8826	6	302	
Ref.	SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. 2 25 (1953)			2.476	100	101	.8675	1	006	
Sys.	HEXAGONAL	S.G. C _{6v} ⁴ - P6 ₃ MC		1.911	29	102	.8369	6	205	
a _c	3.249	b _c	5.205	1.626	40	110	.8290	2	106	
α	β	γ	Z 2	1.477	35	103	.8237	2	214	
Ref.	IBID.			1.407	6	200	.8125	5	220	
ε α	n ω β	ε γ	Sign	1.379	28	112				
2V	D _x 5.680 mp	Color		1.359	14	201				
Ref.	IBID.			1.301	3	004				
SAMPLE FROM NEW JERSEY ZINC CO.				1.238	5	202				
SPECT. ANALYSIS SHOWS < 0.001% EACH OF Mg, Si AND Ca.				1.1812	3	104				
X-RAY PATTERN AT 26°C.				1.0929	10	203				
TO REPLACE 1-1136, 3-0752, 3-0888, 3-0891.				1.0639	4	210				
				1.0422	10	211				
				1.0158	5	114				
				0.9848	4	212				
				.9764	7	105				
				.9555	1	204				
				.9382	4	300				

Resim 1.1. ZnO (Zincite) bileşiminin XRD kartı

EK-2. α -Fe ve FeO (Wüstite) bileşiklerine ait XRD kartları [50]

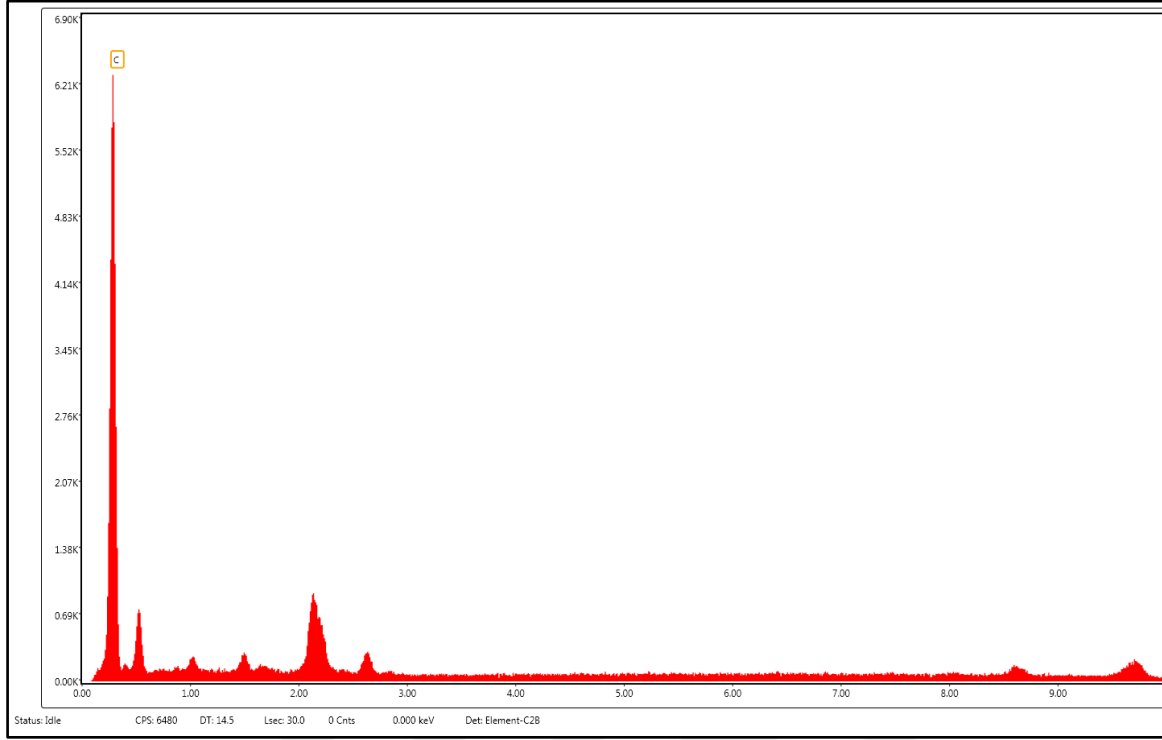
6-0696 MAJOR CORRECTION									
d	2.03	1.17	1.43	2.03	(Fe)2B				
I/I ₁	100	30	20	100	IRON (α PHASE) (IRON, ALPHA)				
Rad. CuK α	λ 1.5405	Filter Ni		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Coll.		2.0268	100	110			
I/I ₁	COUNTER DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?		1.4332	20	200			
Ref.	SWANSON ET AL., NBS CIRCULAR 539 VOL IV P3 (1955)			1.1702	30	211			
				1.0134	10	220			
				0.9064	12	310			
Sys. CUBIC		S.G. IM3M (229)							
a ₀ 2.8664	b ₀	c ₀	A						
a	β	γ	Z 2	.8275	6	222			
Ref. IBID.									
ϵ a	n ω β	ϵ γ	Sign						
2V	D 7.874 mp	Color							
Ref. IBID.									
TOTAL IMPURITIES OF SAMPLE <0.0013 %O EACH METALS AND NON-METALS. X-RAY PATTERN AT 25°C. W STRUCTURE TYPE. OCCURS AS TERRESTRIAL "IRON" AND IN METEORITES AS "KAMACITE".									

Resim 2.1. α -Fe bileşiğine ait XRD kartı

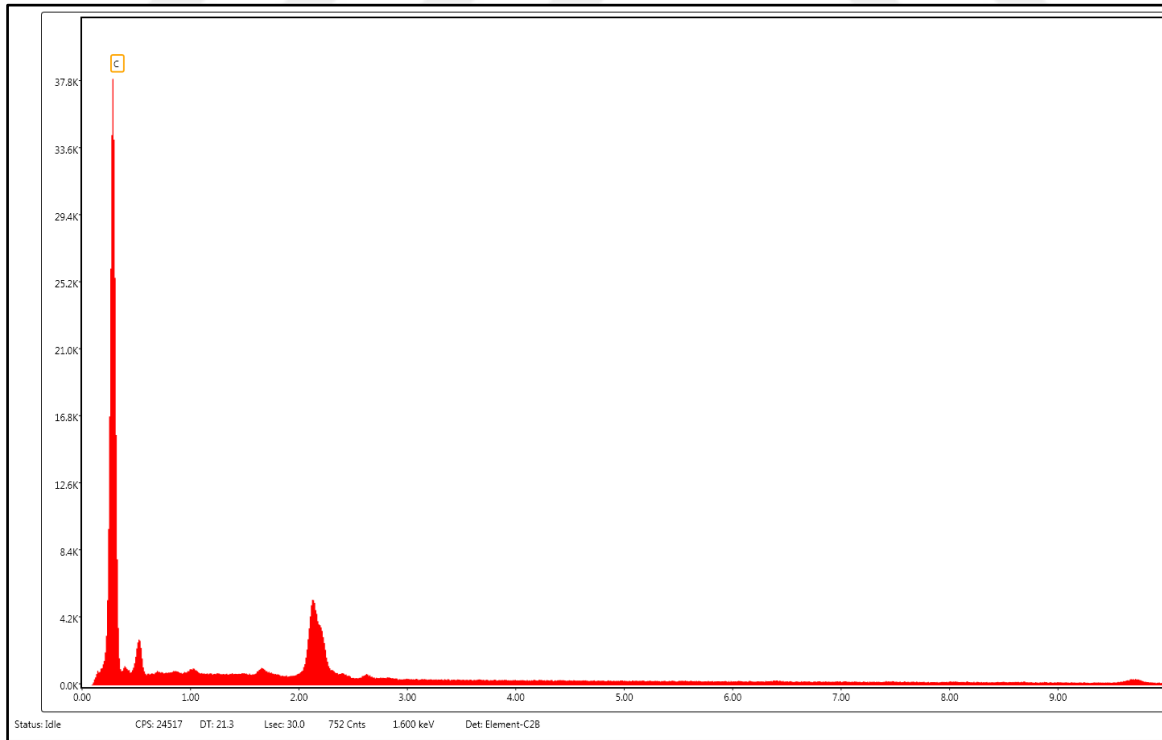
6-0615 MINOR CORRECTION									
d	2.15	2.49	1.52	2.49	(FeO)8F				
I/I ₁	100	80	60	80	IRON OXIDE (WÜSTITE)				
Rad. CoK α	λ 1.7902	Filter Fe		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Coll.		2.49	80	111			
I/I ₁	DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?	No	2.153	100	200			
Ref.	W.C. ALLEN, U.S. STEEL FUNDAMENTAL RES. LAB.			1.523	60	220			
				1.299	25	311			
				1.243	15	222			
Sys. CUBIC		S.G. FM3M (225)							
a ₀ 4.307	b ₀	c ₀	A						
a	β	γ	Z 4	1.077	15	400			
Ref. IBID.			Dx 5.972	0.988	10	331			
				.9631	15	420			
ϵ a	n ω β 2.32	ϵ γ	Sign						
2V	D 5.745 mp 1372	Color OPAQUE, BLACK							
Ref. IBID.	DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY 7TH ED.								
AVERAGE OF 13 PATTERNS OF SAMPLE PREPARED BY FUSION OF FeC ₂ O ₄ OR Fe ₂ O ₃ IN IRON CRUCIBLES. Fe ₂ O ₃ VARIES 8-11 %O BY ANALYSIS. CRYSTALS ARE ROUNDED UNDER MICROSCOPE.									

Resim 2.2. FeO bileşiğinin wüstite fazına ait XRD kartı

EK-3. AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destek malzemelerinin EDS grafikleri

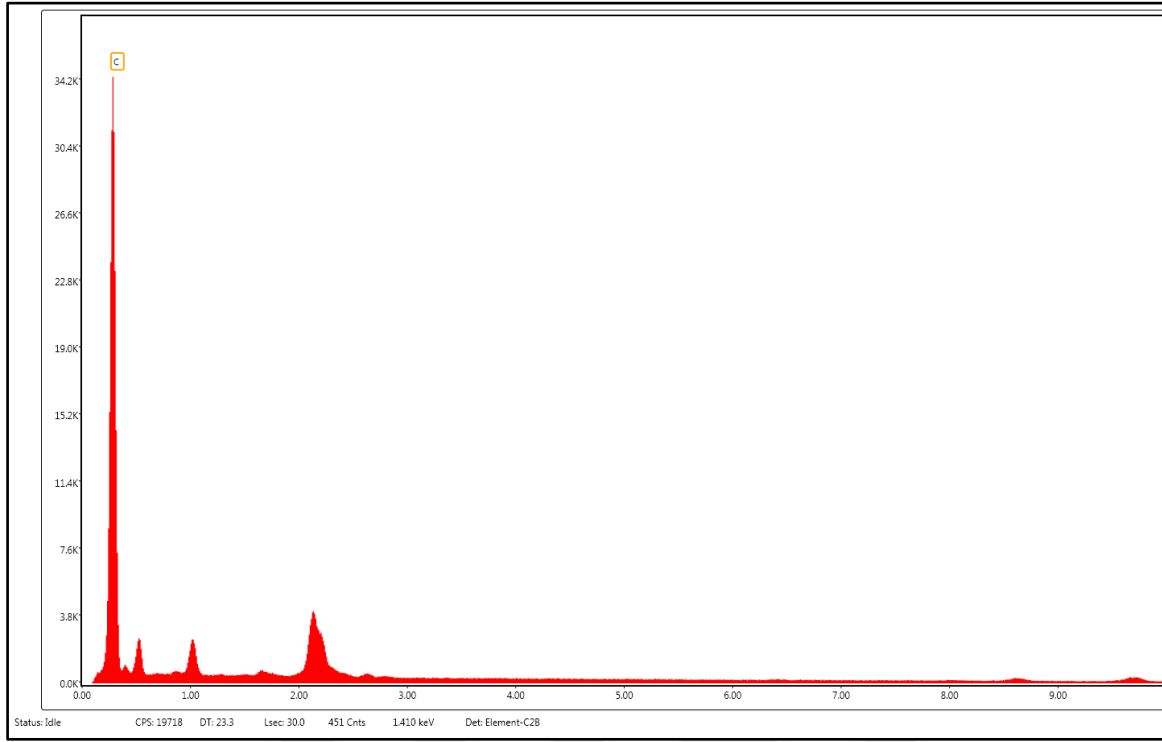


Resim 3.1. AC1-1 destek malzemesinin EDS grafiği



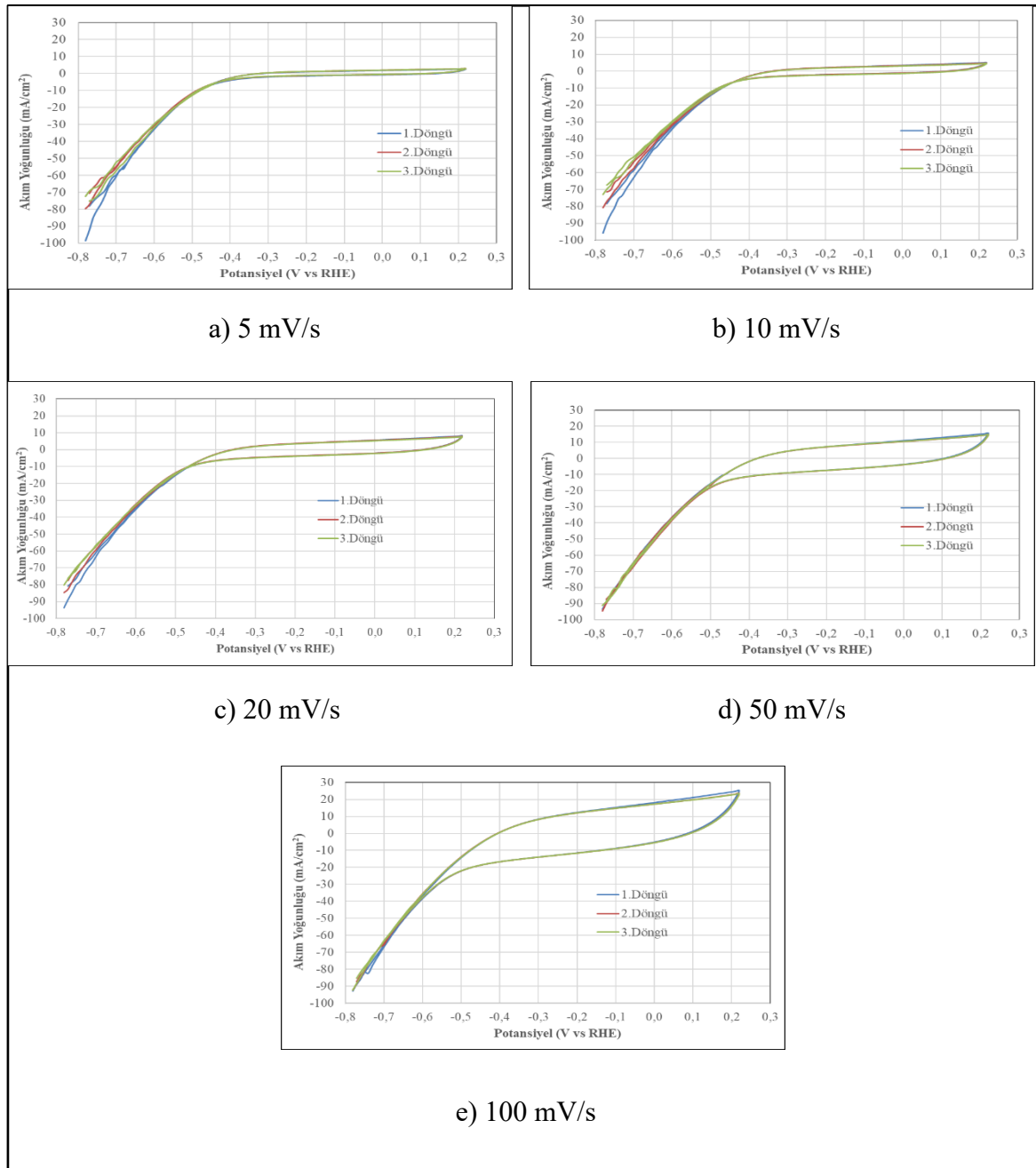
Resim 3.2. AC1-2 destek malzemesinin EDS grafiği

EK-3. (devam) AC1-1, AC1-2 ve AC1-3 destek malzemelerinin EDS grafikleri



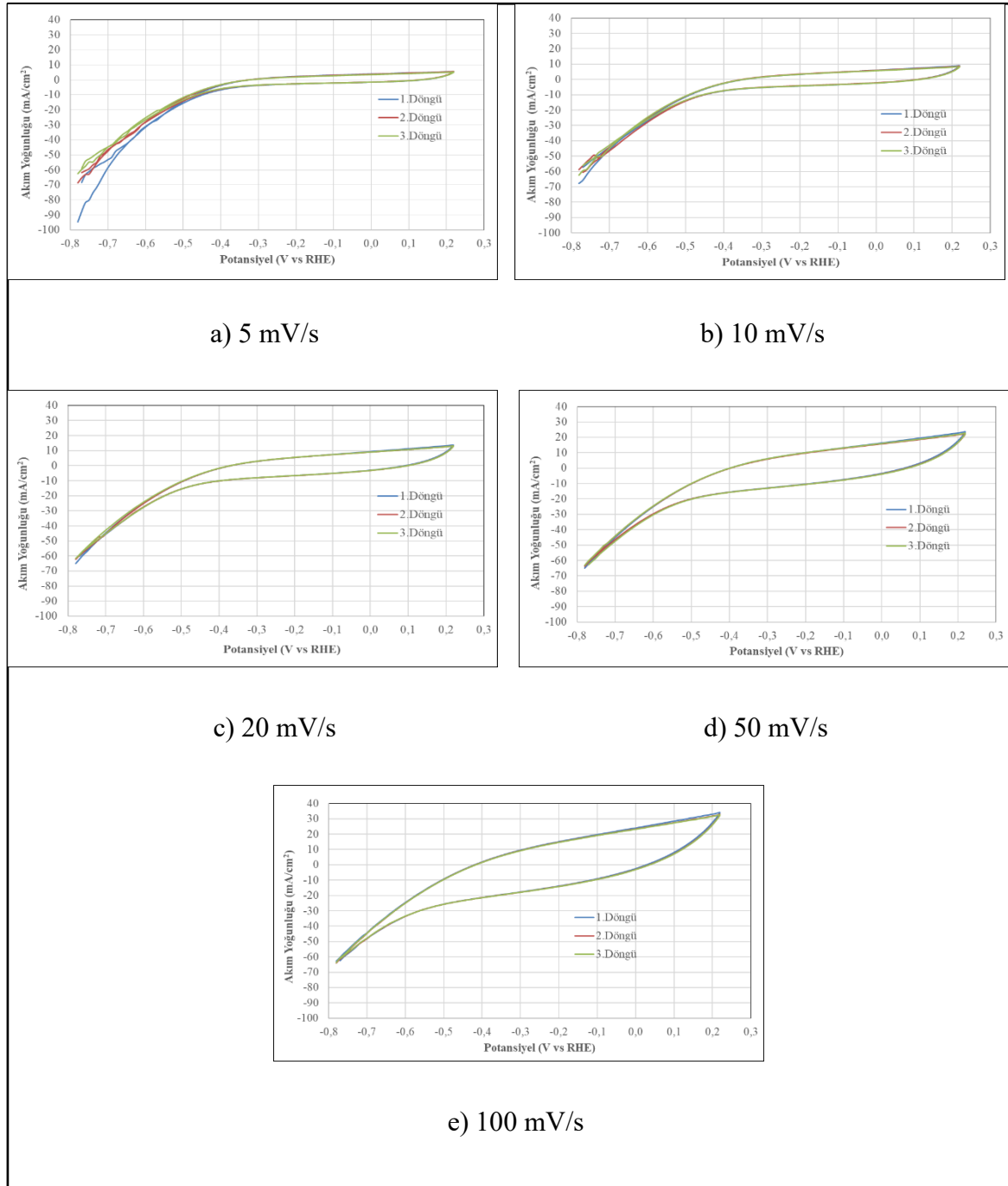
Resim 3.3. AC1-3 destek malzemesinin EDS grafiği

EK-4. A-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri



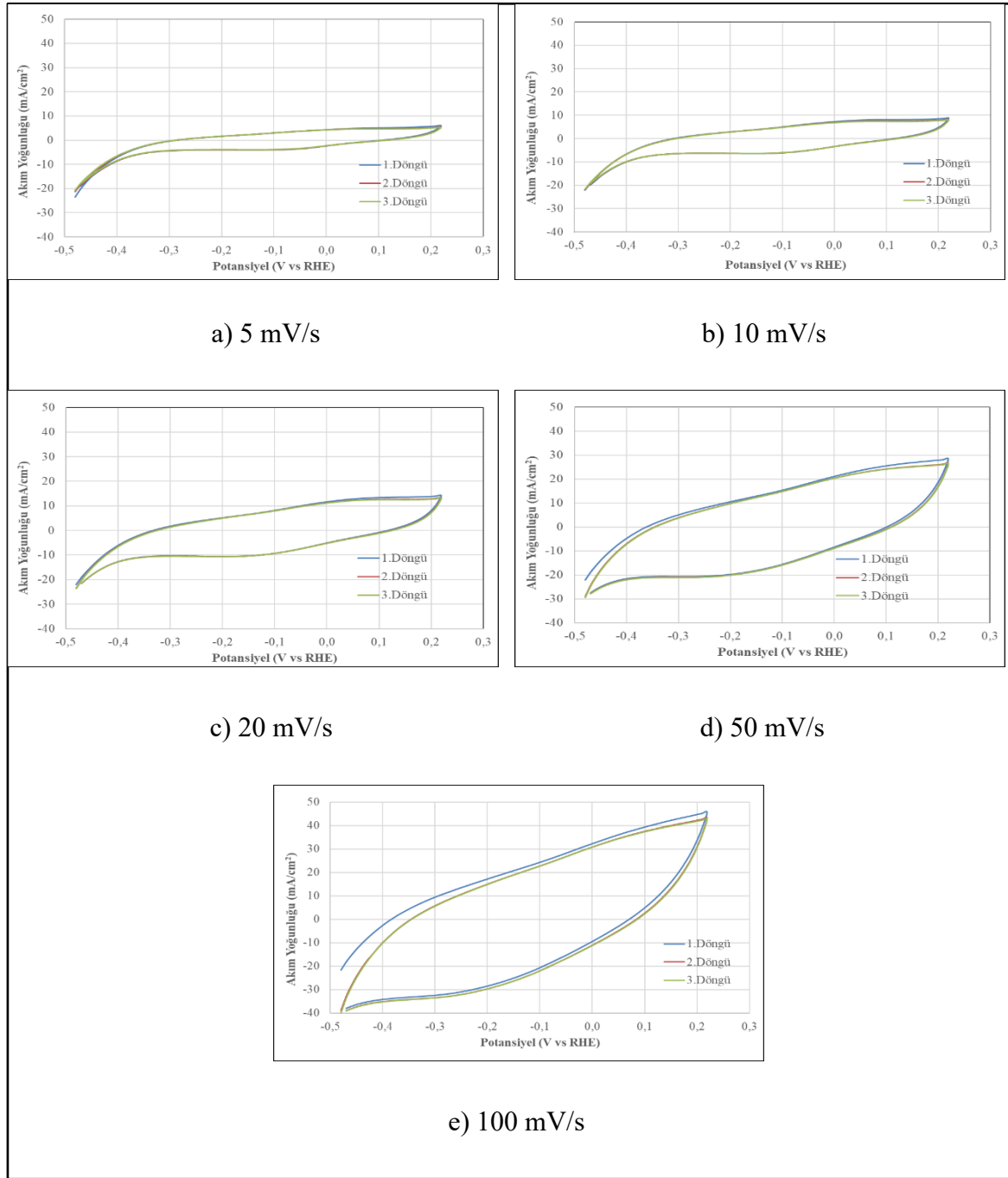
Şekil 4.1. A-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri

EK-5. BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngü CV eğrileri



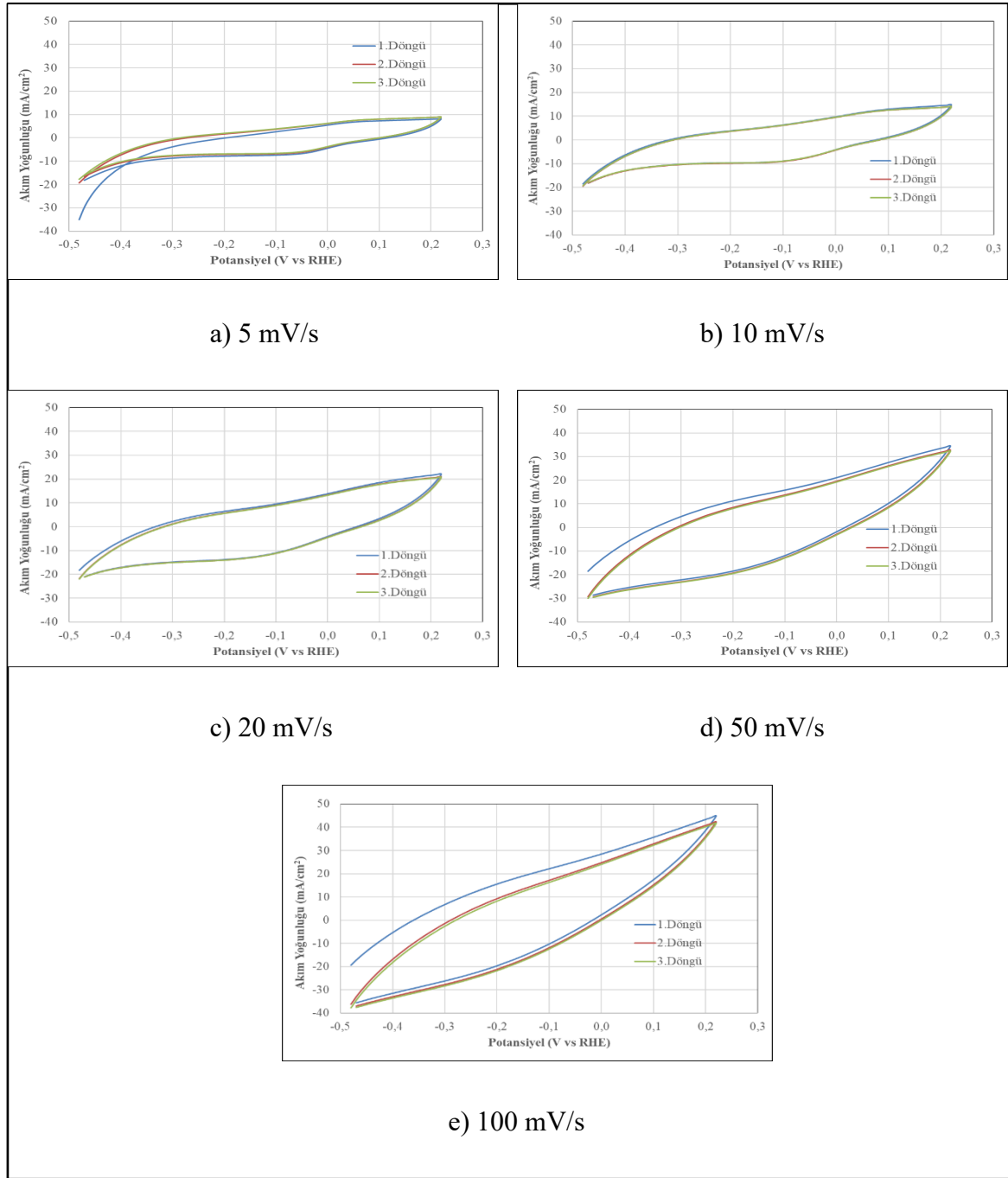
Şekil 5.1. BA-AC1-2-1000-A destek malzemelerinin asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngü CV eğrileri

EK-6. 5Fe-5Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri



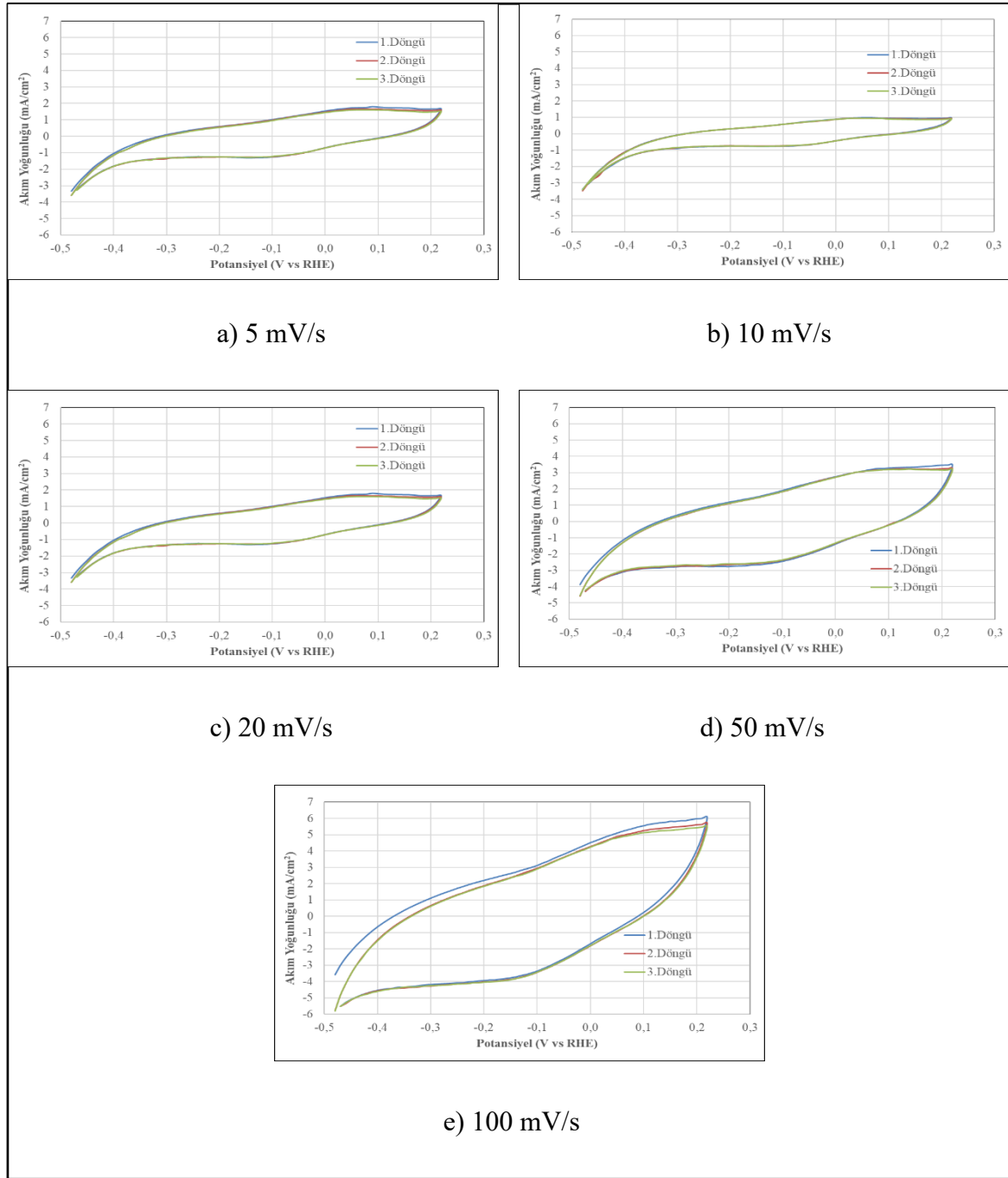
Şekil 6.1. 5Fe-5Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri

EK-7. 5Fe-5Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri



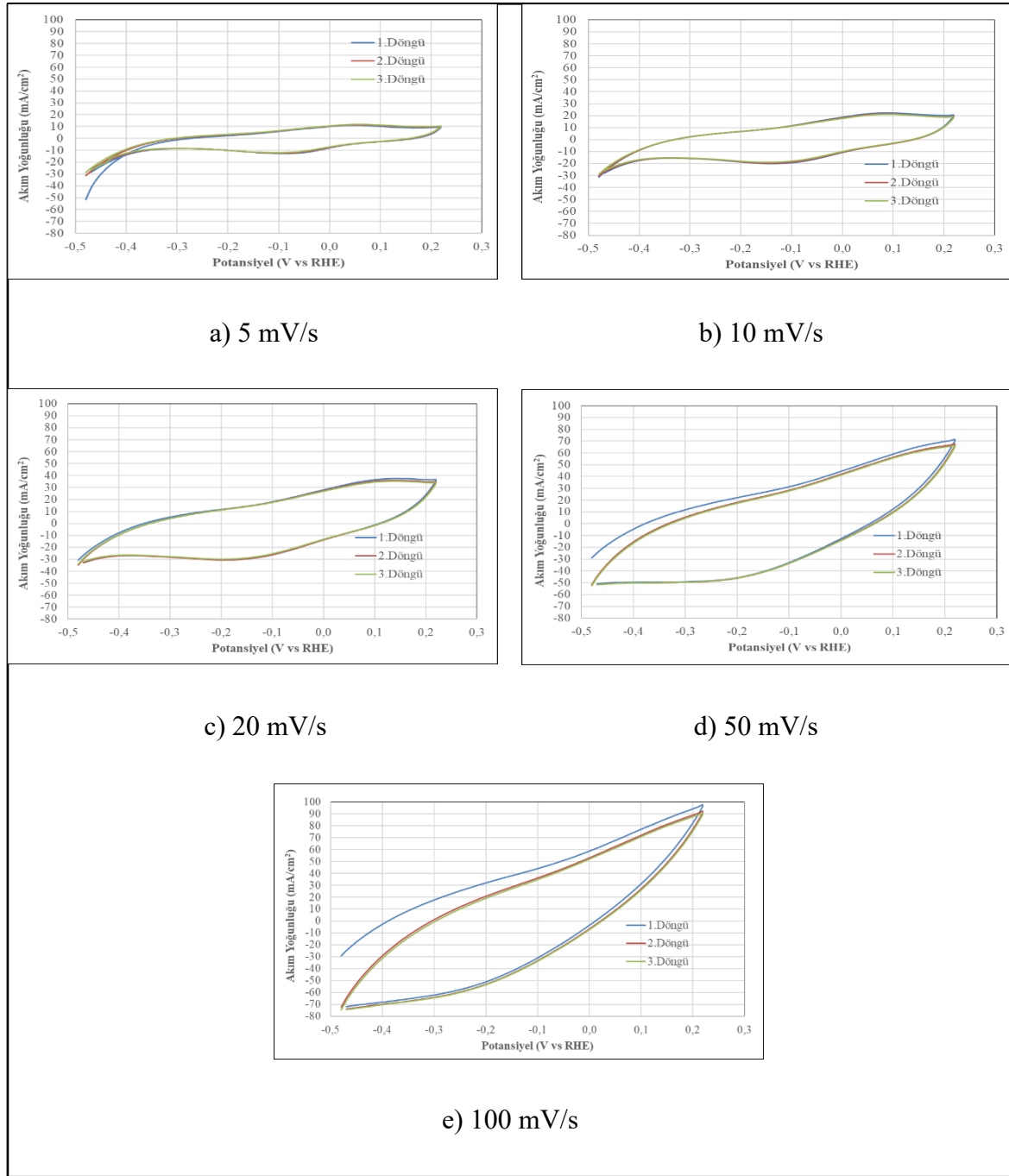
Şekil 7.1. 5Fe-5Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri

EK-8. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri



Şekil 8.1. 15Fe-15Mo@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri

EK-9. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri



Şekil 9.1. 15Fe-15Mo-S@BA-AC1-2-1000-A katalizörünün asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) farklı tarama hızlarında elde edilen 3 döngülü CV eğrileri



Gazili olmak ayrıcalıktır