



**KARBON/GRAFEN BAZLI ELEKTROKATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ
VE HİDROJEN EVRİM REAKSİYONU İNCELEMESİ**

Burçin ŞAHİN

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2025

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.

Burçin ŞAHİN

02/05/2025

KARBON/GRAFEN BAZLI ELEKTROKATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ VE HİDROJEN EVRİM REAKSİYONU PERFORMANSI İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Burçin ŞAHİN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2025

ÖZET

Hidrojen Evrim Reaksiyonu iyileştirme çalışmaları, dünyada artan enerji ihtiyacını çevreci yöntemlerle karşılama noktasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Günümüzde enerji ihtiyacının büyük ölçüde fosil yakıtların işlenmesi ile karşılanıyor olması çevre sorunlarını giderek arttırmakta ve iklim krizine yol açmaktadır. Hidrojen enerjisi kullanımının en çevreci yöntemlerinden biri hidrolizdir. Hidroliz, suyun ayrıştırılmasıyla hidrojen üretimi elde etme prensibine dayanır. Bu çalışmada, elektroliz prosesindeki Hidrojen Evrim Reaksiyonu (HER) için katalitik verimi artırmak ve maliyetli elektrokatalizörlere alternatif yeni bir elektrokatalizör sentezlemek hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında; Grafen(Gr) , Ni-S ve Aktif Karbonun (AK) farklı oranlarda birleşimi üzerine çalışarak farklı elektrokatalizörler sentezlenmiştir. AK sentezi için ceviz kabuğu kullanılmıştır. Hidrotermal sentez yöntemiyle NiS sentezlenmiştir. AK, Gr ve Ni-S farklı birleşim oranlarında emdirme yöntemiyle birleştirilmiş ve elektrokatalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. AK, Gr ve Ni-S kullanılarak farklı birleşim oranlarında 3 farklı katalizör sentezlenmiştir. Bunlar sırayla; %80 AK %20 Gr, %80 AK %20 NiS, %80 AK %10 Gr %10 NiS içeriğine sahiptir. Sentezlenen katalizörlerin fonksiyonel grupları, yüzey morfolojisi, kristal yapısı ve yüzey alanı gibi fiziksel kimyasal özelliklerini analiz edebilmek için X-Işını Kırınım Desenleri (XRD), X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve N₂ Adsorpsiyon-Desorpsiyon Analizi (BET) yöntemleri kullanılmıştır. Elektrokatalizörlerin elektrokatalitik aktivitesini analiz edebilmek için ise Doğrusal Tarama Voltametri (LSV) , Döngüsel Voltametri (CV) , Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), Kronoamperometri (CA) ve Stabilitate testleri uygulanmıştır. %80AK %20Gr, %80AK %20NiS, %80AK %10AK %10Gr elektrokatalizörlerinin Tafel eğimi sırasıyla şu şekildedir; 141,87 mV/dec , 148,5 mV/dec, 97,76 mV/dec. Aşırı potansiyel değerleri ise şu şekildedir, 143mV, 270mV, 140mV. Bu iki değer sonucuna göre elektrokatalizörler yorumlandığında, en iyi katalitik etkiye sahip katalizörün %80AK %10Gr %10NiS olduğu görülmektedir. NiS ve Gr etkisinin tek başına kullanımının birlikte kullanımına kıyasla daha az avantajlı olduğu anlaşılmıştır.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Elektrokatalizör, hidrojen enerjisi, NiS, sentez, elektrokimyasal performans

Sayfa Adedi : 73

Danışman : Doç. Dr. Alpaz ŞAHİN

DEVELOPMENT OF CARBON/GRAPHENE BASED ELECTROCATALYZER AND INVESTIGATION OF ITS HYDROGEN EVOLUTION REACTION PERFORMANCE

(M. Sc. Thesis)

Burçin ŞAHİN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2025

ABSTRACT

Hydrogen Evolution Reaction improvement studies have a very important place in meeting the increasing energy demand in the world with environmentally friendly methods. Today, the fact that the energy demand is largely met by the processing of fossil fuels is increasing environmental problems and leading to climate crisis. One of the most environmentally friendly methods of using hydrogen energy is hydrolysis. Hydrolysis is based on the principle of obtaining hydrogen production by decomposing water. In this study, it is aimed to increase the catalytic efficiency for the Hydrogen Evolution Reaction (HER) in the electrolysis process and to synthesize a new electrocatalyst as an alternative to costly electrocatalysts. Within the scope of the study; Different electrocatalysts were synthesized by working on the combination of Graphene (Gr), Ni-S and Activated Carbon (AC) at different ratios. Walnut shell was used for AC synthesis. NiS was synthesized by hydrothermal synthesis method. AC, Gr and Ni-S were combined by impregnation method at different combination ratios and electrocatalyst synthesis was carried out. 3 different catalysts were synthesized at different combination ratios using AC, Gr and Ni-S. These are; 80% AC 20% Gr, 80% AC 20% NiS, 80% AC 10% Gr 10% NiS, respectively. In order to analyze the physical chemical properties such as functional groups, surface morphology, crystal structure and surface area of the synthesized catalysts, X-Ray Diffraction Patterns (XRD), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and N₂ Adsorption-Desorption Analysis (BET) methods were used. In order to analyze the electrocatalytic activity of electrocatalysts, Linear scan voltammetry (LSV), Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Chronoamperometry (CA) and Stability tests were applied. The Tafel slopes of the 80% AC 20% Gr, 80% AC 20% NiS, 80% AC 10% Gr 10% NiS electrocatalysts are as follows; 141.87 mV/dec, 148.5 mV/dec, 97.76 mV/dec. The overpotential values are as follows; 143mV, 270mV, 140mV. When the electrocatalysts are interpreted according to these two values, it is seen that the catalyst with the best catalytic effect is 80% AC 10% Gr 10% NiS. It has been understood that the effect of NiS and Gr alone is less advantageous compared to their use together.

Science Code : 91209

Key Words : Electrocatalyst, hydrogen energy, NiS, synthesis, electrochemical performance

Page Number : 73

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Alpaz ŞAHİN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak yol gösteren, birlikte çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum Sayın Doç. Dr. Alpay ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren Sayın Doç. Dr. Hacı Mehmet TAŞDEMİR hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her anımda yanımda olan, yardım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem Raziye ŞAHİN, babam Ali ŞAHİN, ablam Selin ŞAHİN KOÇ ve abim Yılmaz KOÇ'a tüm desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Yüksek lisans hayatım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen meslektaşlarım Mert Yekta DOĞAN, Övünç METİN, Sercan TANSU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Ulaş AKDAŞ, Mehmet Talha SÖNMEZ, Öykü ÖZTAŞKIN ve Ayşenur ALTINDAĞ'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	11
3. DENEYSEL METOT	15
3.1. Destek Malzemesi ve Katalizör Sentezi.....	15
3.1.1. Destek malzemesi- AK sentezi	15
3.1.2. Hidrotermal yöntemle Ni-S fazının sentezi.....	19
3.1.3. Emdirme yöntemi kullanılarak AK destekli Gr/Ni-S elektrokatalizör sentezi	20
3.2. Karakterizasyon Çalışmaları	22
3.2.1. N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi	22
3.2.2. X ışını kırınım desenleri.....	22
3.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	22
3.2.4. Doğrusal tarama voltametri.....	23
3.2.5. Döngüsel voltametri	23
3.2.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	23
3.2.7. Chronoamperometri	23
3.2.8. Stabilite testleri.....	24

Sayfa

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Çalışmaları	25
4.1.1. BET sonuçları.....	25
4.1.2. XRD sonuçları.....	28
4.1.3. XPS sonuçları.....	32
4.1.4. FTIR sonuçları	34
4.2. Katalizörlerin Elektrokimyasal Aktivite Testleri.....	35
4.2.1. LSV sonuçları.....	36
4.2.2. EIS sonuçları	41
4.2.3. CV sonuçları.....	44
4.2.4. Kronoamperometri sonuçları	48
4.2.5. Ömür testi-LSV sonuçları	51
4.2.6. Tüm katalizörlerin elektrokimyasal test sonuçları	57
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
EKLER.....	67
EK-1. Farklı Tarama Hızlarında CV Sonuçları	68
ÖZGEÇMİŞ	73

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Hidrojen Evrim Reaksiyonu basamakları	7
Çizelge 2.1. HER elektrokatalizörü hakkında yapılan akademik çalışmaların sonuçları	14
Çizelge 3.1. Sentezlenen 3 farklı elektrokatalizörün birleşim oranı	20
Çizelge 4.1. Katalizörlerin BET analiz sonucu.....	26
Çizelge 4.2. Standart Ni-S fazları	29
Çizelge 4.3. Elektrokimyasal karakterizasyon test sonuçları.....	58
Çizelge 4.4. Literatür ile karşılaştırma.....	60

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 1751-2018 yılları arası fosil yakıtların yol açtığı karbon dioksit emisyonları ve konsantrasyonları	1
Şekil 1.2. Hidrojen enerjisi üretim teknikleri.....	3
Şekil 1.3. Su Elektrolizi şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.4. OER (a) ve HER (b) için basitleştirilmiş mekanizma	7
Şekil 1.5. HER-Volkan grafiği	8
Şekil 3.1. Ni-S hidrotermal sentez aşamalarının.....	19
Şekil 3.2. AK-Gr katalizör sentez adımları	20
Şekil 3.3. AK-NiS katalizör sentez adımları	21
Şekil 3.4. AK-Gr-NiS katalizör sentez adımları	21
Şekil 4.1. Çap dağılım grafiği	27
Şekil 4.2. İzoterm grafiği.....	28
Şekil 4.3. Nikel-Sülfür karışımı XRD.....	29
Şekil 4.4. AK XRD	30
Şekil 4.5. %80 AK-%20NiS XRD	30
Şekil 4.6. %80 AK-%20Gr XRD	31
Şekil 4.7. %80 AK-%10NiS-%10Gr XRD	32
Şekil 4.8. AK XPS	33
Şekil 4.9. %80 AK-%10NiS-%10Gr XPS	34
Şekil 4.10. FTIR spektrumları 1000-400cm ⁻¹	35
Şekil 4.11. AK LSV eğrisi.....	37
Şekil 4.12. NiS LSV eğrisi.....	38
Şekil 4.13. %80AK+%20Gr LSV eğrisi	39
Şekil 4.14. %80AK+%20NiS LSV eğrisi	40
Şekil 4.15. %80AK %10NiS %10Gr LSV eğrisi.....	41

Şekil	Sayfa
Şekil 4.16. AK Nyquist diyagramı.....	41
Şekil 4.17. NiS Nyquist diyagramı	42
Şekil 4.18. %80 AK + %20 Gr Nyquist diyagramı.....	43
Şekil 4.19. %80AK-%20NiS Nyquist diyagramı	43
Şekil 4.20. %80 AK + %10 Gr + %10 NiS nyquist diyagramı.....	44
Şekil 4.21. Sentezlenen AK için 20mV tarama hızında 3 döngülü CV grafiği.....	45
Şekil 4.22. Sentezlenen NiS için 20mV tarama hızında 3 döngülü CV grafiği.....	45
Şekil 4.23. Sentezlenen %80AK-%20Gr için 20mV tarama hızında 3 döngülü CV grafiği	46
Şekil 4.24. Sentezlenen %80AK-%20NiS için 20mV tarama hızında 3 döngülü CV grafiği	47
Şekil 4.25. Sentezlenen %80AK %10NiS %10Gr için 20mV tarama hızında 3 döngülü CV grafiği	47
Şekil 4.26. 0,8V AK kronoamperometri sonuçları	48
Şekil 4.27. 0,55V/NiS kronoamperometri sonuçları.....	49
Şekil 4.28. 0,5V %80AK-%20Gr kronoamperometri sonuçları	49
Şekil 4.29. 0,7V/ %80AK-%20NiS kronoamperometri sonuçları.....	50
Şekil 4.30. %80AK-%10NiS-%10Gr kronoamperometri sonuçları	51
Şekil 4.31. 50mV-100 döngü/AK ömür testi	51
Şekil 4.32. AK ömür testi sonrası LSV sonucu	52
Şekil 4.33. 50mV-100 döngü/NiS ömür testi.....	52
Şekil 4.34. NiS ömür testi sonrası LSV sonucu.....	53
Şekil 4.35. 50mV-100 döngü/%80AK-%20Gr ömür testi	54
Şekil 4.36. %80AK-%20Gr ömür testi sonrası LSV sonucu	54
Şekil 4.37. 50mV-100 döngü / %80AK-%20NiS ömür testi	55
Şekil 4.38. %80AK-%20 NiS ömür testi sonrası LSV sonucu	56
Şekil 4.39. 50mV-100 döngü /%80AK-%10NiS-%10Gr ömür testi	56

Şekil	Sayfa
Şekil 4.40. %80AK-%10NiS-%10Gr ömür testi sonrası LSV sonucu	57
Şekil 4.41. Katalizörlerin tafel eğimleri.....	59



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. AK ham malzemesi, işlem görmemiş ceviz kabuğu	15
Resim 3.2. Öğütülmüş ve kurutulmuş ceviz kabuğu partikülleri.....	16
Resim 3.3. Öğütülmüş kuru ceviz kabukları-fosforik asit karışımı	17
Resim 3.4. Karbonizasyon ekipmanı	17
Resim 3.5. AK yıkama düzeneği.....	18
Resim 4.1. Doctor Bob-cell sistemi	35

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

E^0	Termodinamik Voltaj
i_0	Değişim Akımı Yoğunluğu
η	Aşırı Potansiyel

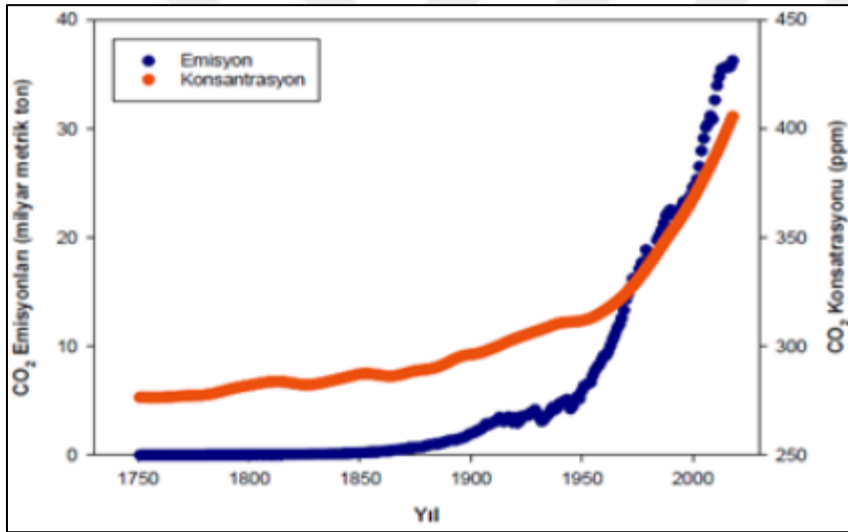
Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	N2 Adsorpsiyon-Desorpsiyon Analizi
CA	Kronoamperometri
CV	Döngüsel Voltametri
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HER	Hidrojen Evrim Reaksiyonu
LSV	Doğrusal Tarama Voltametrisi
OER	Oksijen Evrim Reaksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım Desenleri

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun günden güne artmasının en büyük sonuçlarından biri sanayileşmenin ve teknolojik gelişmelerin hızlanması ve buna bağlı olarak enerji talebinin de büyük ölçüde artmasıdır. Dünya genelinde enerji ihtiyacının karşılanması için fosil yakıtlar sıklıkla kullanılmaktadır. Yıllarca kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil kaynaklar, enerji üretiminde en yaygın kullanılan yakıtlar olmuştur. Bu yakıtlar, enerji ihtiyacını karşılamada etkin rol oynamış olsalar da atmosfere karbon dioksit, kükürt dioksit gibi sera gazlarının salınımına yol açmaları sebebiyle çevresel krizlere sebep olmuşlardır. Günden güne artan enerji ihtiyacına karşın, kullanılan enerji kaynaklarında değişikliğe gidilmemesi yalnızca insanları değil ekosistemde bulunan tüm canlıları çok ciddi risklere sokacaktır.



Şekil 1.1. 1751-2018 yılları arası fosil yakıtların yol açtığı karbon dioksit emisyonları ve konsantrasyonları [1]

Şekil 1.1'de de görüldüğü üzere, yıllara göre fosil yakıtların sebep olduğu CO₂ emisyonu artmıştır. Bu artışın da günümüzde iklim değişikliği ve küresel ısınmaya yol açtığı açıkça görülmektedir[1].

Tüm dünya devletlerini etkileyen küresel ısınma, iklim değişikliği, sera etkisi gibi sorunların en temel sebebi enerji kaynağı olarak fosil yakıtların kullanılması ve fosil yakıtların atmosfere saldıkları zararlı gazlarının günden güne konsantrasyonunun artmasıdır. Salınan sera gazlarının, küresel ısınma üzerindeki etkisi yıllar geçtikçe artmaktadır. Yapılan akademik çalışmalar, sera gazlarının iklim değişikliğine etkisini çok net ortaya koymaktadır.

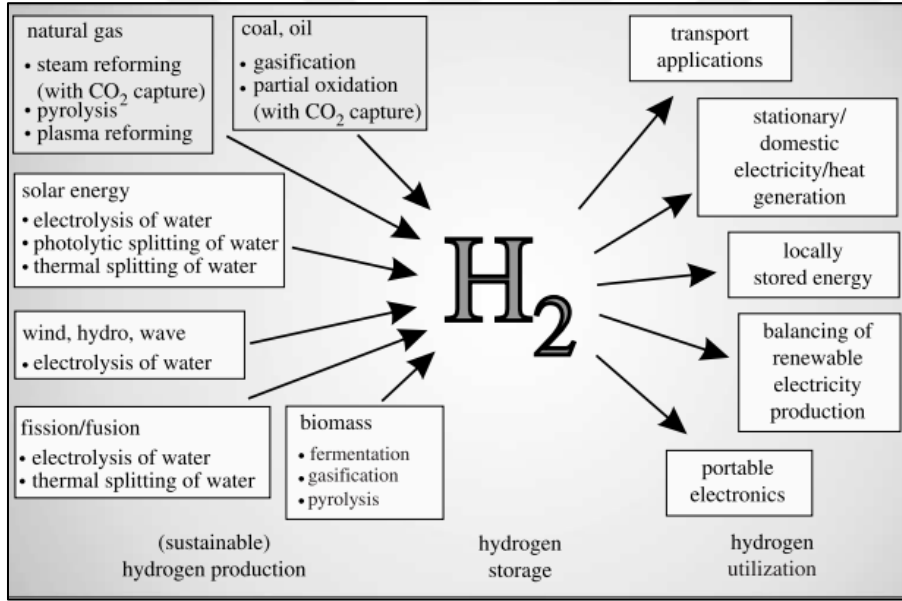
Sera gazlarının atmosfer sıcaklığını 1 yılda 0,03°C arttırdığı çalışmalarla tespit edilmiştir. Araştırmalara göre, 1800'lü yıllarda atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunun katlanarak arttığı ve 2050'li yıllara kadar konsantrasyonunun neredeyse 2 katına çıkmasının beklendiği bilinmektedir. Bunun sonucunda atmosfer sıcaklığının da 1,5 ile 4,5°C artması öngörülmektedir. Değişen atmosfer sıcaklığının etkileri oldukça ciddidir [2].

Atmosfer sıcaklığındaki değişikliklerle ekosistemdeki birçok canlı habitatı zarar görmektedir, bu sebeple canlıların soyları da tükenmektedir. Ekosistemde bulunan her bir canlının ekosistemde çeşitli rolleri vardır ve soyları tükenen canlılar ekosistemdeki dengenin bozulmasına sebep olabilir. Ekosistemde biyolojik çeşitliliğin azalması, gıda zincirinin bozulması, zincirleme etkiler, ekosistem dayanıklılığının azalması gibi birçok ciddi sonuçlar doğurur.

Bu konuyu farklı bir açıdan ele almak gerekirse, fosil yakıtların çok uzun süreli jeolojik döngüler sonucunda yeraltında oluşması sebebiyle özellikle enerji ihtiyacı konusunda dışa bağımlı ülkeler için çok büyük risk taşıdığını söylemek gerekir. Yani enerji elde etme sürecini yeraltı kaynakları ile yürüten ülkeler, bu kaynakların sınırlı olması sebebiyle yakın gelecekte çok büyük sorunlar yaşayacaktır. Enerji tüm ülkeler için kritik bir ihtiyaçtır. Teknolojinin ve sanayinin gelişmesi ülkelerin kalkınmasında çok temel iki noktadır. Bu sürecin sürdürülebilir bir hale getirilmesi, ancak ülkelerin bağımsız enerji üretimi yapabilmesi ile sağlanabilir. Bunun için de fosil enerji kaynakları gibi sonlu ve coğrafya ile ilintili kaynaklardan sürdürülebilir kaynaklara başvurulmalıdır. Fosil yakıtların sonlu rezervlerinin bulunması, alternatif enerji kaynakları üzerine çalışmalar başlatılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu durum, daha temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi gerektirmiştir. Bu sebeple özellikle son zamanlarda, yeşil enerji üretimi konuları üzerine sıklıkla çalışmalar yapılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanmak, ihtiyaç duyulan enerji eldesini sağlarken biryandan da fosil kaynakların çevresel etkilerini azaltmaya olanak sağlamaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan hidrojen enerjisi özellikle son yıllarda yüksek özgül enerjiye sahip olması gibi özellikleri sayesinde dikkat çekmektedir. Sahip olduğu depolanabilirlik ve taşınabilirlik özellikleriyle çevresel olmasının yanı sıra endüstride uygulanabilirlik konusunda da avantajlı olduğu bilinmektedir.

Hidrojen enerjisinin kullanımında birçok metot mevcuttur. Hidrojen enerjisi üretim yöntemi seçilirken birçok farklı noktadan ele alınmalıdır. Bu noktada kritik olan konu hem hidrojen enerjisinin verimli kullanılması hem de fosil yakıtlarda olduğu gibi çevreye zararlı sera gazlarının salınmamasıdır. Enerjinin verimli kullanımının değerlendirilmesi kapsamlı ve zorlu bir çalışma alanıdır. Üretim süreçlerindeki her adımın detaylıca incelenmesi, girdi çıktıların iyi belirlenmesi ve üretim süreçleri için gereken süreler üzerine çalışması gerekmektedir. Bu süreçte olası verim kayıpları da göz ardı edilmemelidir. Çalışmanın sonunda ekonomik sonuçların yanı sıra uygulanabilirlik ve sürdürülebilirlik konularında da çıkarım yapmak mümkün olacaktır. Yine yöntemlere dair ekonomik değerlendirmeler yapmak da oldukça kritiktir. Üretim prosesi için hammadde ve malzeme maliyetleri, makine ve ekipman maliyetleri, çevresel maliyetler ve işçi maliyetleri göz önüne alınmalıdır.



Şekil 1.2. Hidrojen enerjisi üretim teknikleri [3]

Şekil 1.2’de görüldüğü üzere, hidrojen enerjisi üretimi için birçok alternatif yöntem mevcuttur. Doğal gazdan hidrojen üretimi, kömürden hidrojen üretimi, güneş enerjisinden hidrojen üretimi, dalga-su-rüzgar enerjilerinden hidrojen üretimi ve biyokütleden hidrojen enerjisi üretimi olmak üzere birçok yöntem vardır.

Bunlardan bazıları şunlardır; Termokimyasal Yöntemler, Güneş-Hidrojen Sistemleri, Elektroliz [4].

Termokimyasal Yöntemler: Termokimyasal yöntemlerle hidrojen eldesinin yüksek verimlilik, ölçeklenebilirlik gibi avantajları vardır. Fakat birçok dezavantajı da bulunmaktadır. Bunlardan ilki, hidrojen enerjisinin kullanımının temel amacı olan temiz enerji olması özelliğinden faydalanılamıyor oluşudur. Çünkü bu yöntemle hidrojen elde etmek için çok yüksek sıcaklıklara ve zaman zaman yüksek basınçlara çıkılması gerekmektedir. Bu sıcaklıklara çıkılması için büyük oranda fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Fosil yakıtlar ile yüksek sıcaklıklarda çalışabilmek için özel ısıtma sistemleri ve yüksek güvenli reaktörler kullanılmaktadır. Özellikle uzun süreli çalışmalarda kullanılmak için tasarlanacak reaktörler özel malzemeler ve teknolojiler kullanılarak üretilir. Bu da proseste kullanılacak ekipmanlar için yüksek yatırım maliyetine ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Öte yandan yüksek basınç ve sıcaklıkla çalışılan sistemler ek güvenlik önlemlerine ihtiyaç duymaktadır. Bu da ek maliyet ve teknik zorluklar anlamına gelmektedir.

Aynı zamanda enerji kaynağı olarak fosil yakıtların kullanılmasının karbon salınımı sebep olacağı ve hidrojenin sahip olduğu temiz enerji potansiyelini kısıtlayacağı dezavantajları da mevcuttur. Bu metottaki karbon salınımı ile çevreye zararlı sonuçlar doğacaktır. Proses işletimi sırasında ortaya çeşitli kimyasal atıklar ve yan ürünler de sürecin çevreye zararlarına bir başka örnektir. Bu yöntemin kullanılması ile sınırlı kaynak kullanılarak enerji üretimi yapılmış olacaktır ve gelişen teknoloji ve sanayi sebebiyle artan enerji ihtiyacı karşılanamaz hale gelecektir. Sonuç olarak çevresel sürdürülebilirlik açısından bu yöntem olumsuz sonuçlar doğuracaktır.

Güneş-Hidrojen Sistemleri: Güneş-Hidrojen sistemi güneş enerjisinden faydalanarak hidrojen enerjisi üretmek sebebiyle geliştirilen bir teknolojidir. Güneş enerjisinden faydalanmak için çoğunlukla fotovoltaik paneller kullanılır. Bu paneller yüksek başlangıç maliyetlerine sahiptir. Ayrıca, güneş panelleri vasıtasıyla enerjinin kullanılması yeterli değildir. Bu proseste en önemli noktalardan biri de güneş enerjisinin depolanması ve yönlendirilmesidir. Bu ekipmanlar da paneller gibi yüksek maliyet gerektirmektedir. Fotovoltaik panellerin yüksek maliyetli olmasının yanı sıra verimsiz sonuçlar vermektedir. Yani bu yöntem ile güneş ışıklarının yalnızca küçük bir kısmının elektrik enerjisine dönüştürüldüğü anlamına gelmektedir.

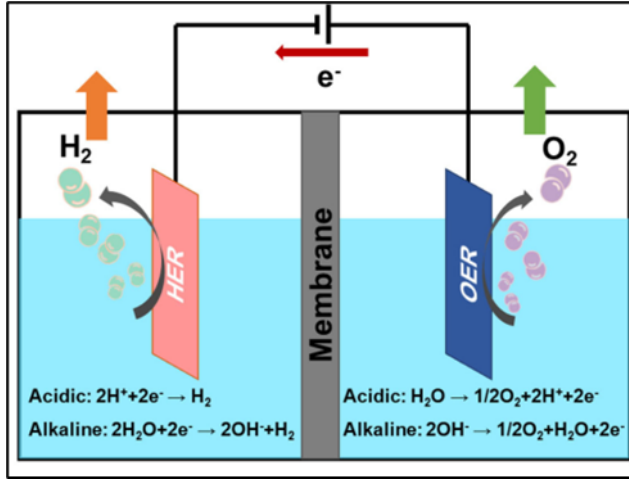
Güneş enerjisi kullanımının en büyük dezavantajlarından biri de güneş ışığının değişkenliğidir. Bu durum hava koşullarına ve coğrafi koşullara bağlılığı beraberinde getirir. Güneş enerji verimliliği, enerji üretim tesisinin güneş ışığına ne kadar süre maruz kaldığına göre değişir. Bu da gece gündüz döngülerine, hava koşullarına göre değişkenlik gösterdiğini ifade eder. Bu sebeple, düşük güneş ışığı alan coğrafyalarda güneş enerjisinden hidrojen enerjisi elde etme prosesinin kullanımını verimsiz hale getirmektedir. Sonuç olarak güneş-hidrojen sistemlerinin çevre dostu ve sürdürülebilir olmasının yanı sıra yüksek başlangıç maliyetleri, verimlilik sorunları ve depolama zorlukları gibi bazı dezavantajlara sahiptir.

Elektroliz: Suyun elektrolizi, su moleküllerinin elektrik enerjisi kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması prosesidir. Elektroliz yöntemi hidrojen üretiminde çevre dostu ve sürdürülebilir bir yöntemdir. Elektroliz ile hidrojen üretiminin sahip olduğu birçok avantaj bulunmaktadır. Bunların başında sıfır karbon emisyonu olması gelir. Elektrolizde kullanılan elektrik enerjisinin yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması ile (güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle vs.) tüm bu proses için çevreci demek oldukça doğru olacaktır. Ek olarak elektrolizin ham malzemesinin su olması, doğada çokça bulunan bir kaynak olmasından dolayı süreci sürdürülebilir yapmaktadır.

Enerji üretimi konusunda teknik bir bakış açısıyla konunun değerlendirilmesi gerekirse elektrolizin veriminden bahsetmek gerekir. Elektroliz ile hidrojen üretimi yüksek verimlilikle çalışan bir sistemdir. Elektrolizde kullanılan elektrokatalizörün gelişen çalışmaları ile bu verimin gittikçe artması beklenmektedir. Birçok enerji kaynaklarıyla da uyumlu çalışabilir.

Elektrolizin ihtiyaç duyduğu elektrik enerjisi konusunda bir sınırlama bulunmamaktadır. Bu da çeşitli enerji kaynaklarıyla entegre edilebilirliğini ve uyumlu çalışabilirliğini göstermektedir. Özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji eldesi sonucunda o enerjinin depolanabilirliği sorunu, elektroliz ile entegreli çalışması halinde çözülmüş olmaktadır. Bu özellik ile, çevre koşullarından minimum düzeyde etkilenme kazanımı olur. Elektroliz için gerekli işletme maliyeti diğer enerji üretim yöntemlerine kıyasla oldukça düşüktür. Basit bir teknoloji ve güvenilir bir sistemle çalışılır. Sistem için gerekli olan elektrik ve su kaynakları temin edildikten sonra sistemin geri kalanın sağlanması güç değildir. Elektroliz sistemleri günümüzde genellikle küçük ölçekli sistemler halinde çalışsa da, sanayi boyutlarına taşınmasının önünde bir engel bulunmamaktadır, ölçeklendirilebilirlik

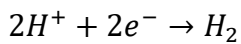
anlamında da avantajlara sahiptir. Elektroliz ile elektrik enerjisi doğrudan kimyasal enerjiye dönüşmüş olur. Dönüşüm adımlarının kalabalıklaşması, adımlar arası geçişlerde verimin düşmesine sebep olması nedeniyle istenmeyen bir durumdur. Özellikle yenilenebilir enerjilerden elde edilen elektrik enerjisinin, hidrojen formunda depolanabilmesi elektroliz için önemli kazanımlardan biridir.



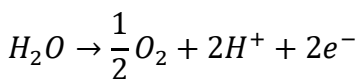
Şekil 1.3. Su Elektrolizi şematik gösterimi [5]

Elektroliz yönteminin kimyasal adımlarından bahsetmek gerekirse, su moleküllerinin elektrik enerjisi kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırılmasından başlamak gerekir. Elektrolizde gerçekleşen temel olarak iki yarı reaksiyon vardır. Bu iki reaksiyon adımının geliştirilmesi de oldukça önemlidir. Reaksiyonlardan biri anotta diğeri ise katotta gerçekleşir. Anot ve katotta farklı tepkimeler gerçekleşmektedir. Şekil 1.3'te de görüldüğü üzere elektrolizde gerçekleşen reaksiyonlardan birinde amaç hidrojen elde etmek iken diğeri reaksiyonun ürünü oksijendir. Literatürde katotta gerçekleşen reaksiyona Hidrojen evrim reaksiyonu (HER) ve anotta gerçekleşen reaksiyona ise Oksijen evrim reaksiyonu (OER) denilmektedir [5].

Hidrojen Evrim Reaksiyonu-(asidik ortamda) [6]:

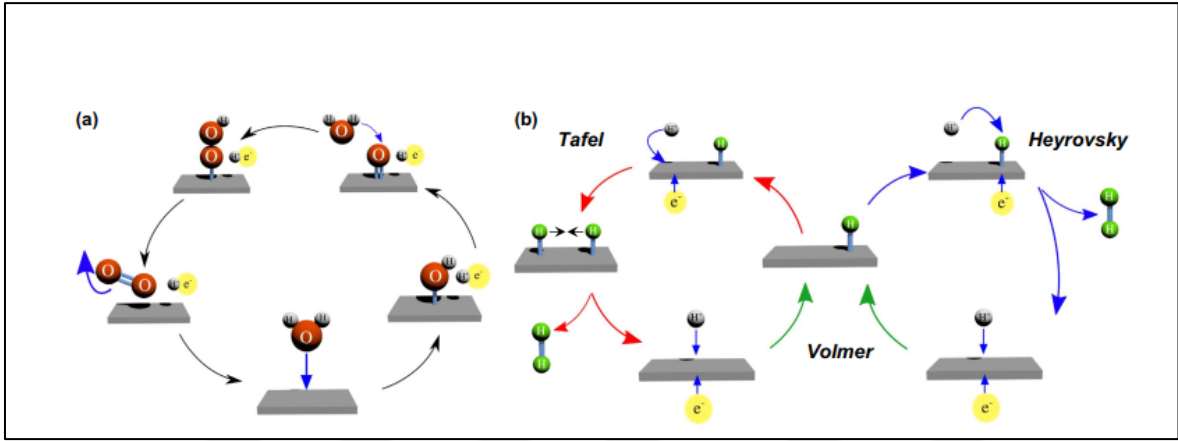


Oksijen Evrim Reaksiyonu- (asidik ortamda)



Hidrojen evrim reaksiyonu

Hidrojen Evrim Reaksiyonunun dikkatlice incelenmesi oldukça önemlidir. Elektrolizin temel amacı olan hidrojen enerjisi kullanımı bu reaksiyonları incelemek ile başlar. HER 3 olası reaksiyon adımını kapsar. Reaksiyonlar genellikle asidik veya alkali ortamda gerçekleşir. Bunlar Volmer Reaksiyonu, Heyrovski Reaksiyonu ve Tafel Reaksiyonudur. Reaksiyon basamakları Çizelge 1.1’de, basit şematığı Şekil 1.4’te görülmektedir.



Şekil 1.4. OER (a) ve HER (b) için basitleştirilmiş mekanizma [6]

Reaksiyondaki M, hidrojenin elektrokatalizör yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerini temsil eder. H_{ad} ise, elektrokatalizör yüzeyine adsorplanan hidrojenleri ifade etmektedir.

Çizelge 1.1. Hidrojen evrim reaksiyonu basamakları [5]

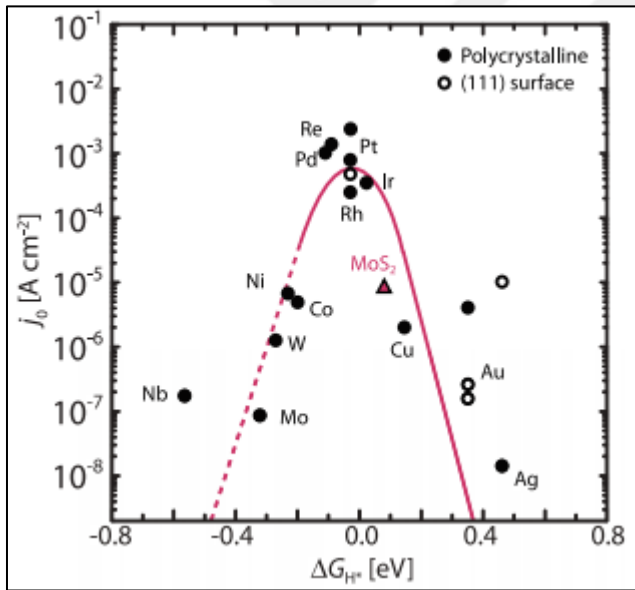
Numara	Reaksiyon Mekanizması	Asidik Ortam	Alkali Ortam
1	Volmer Reaksiyonu	$H_3O^+ + M + e^- \rightarrow H_{ad} + H_2O$	$H_2O + M + e^- \rightarrow H_{ad} + OH^-$
2	Heyrovski Reaksiyonu	$H^+ + H_{ad} + e^- \rightarrow H_2 + M$	$H_2O + H_{ad} + e^- \rightarrow H_2 + OH^- + M$
3	Tafel Reaksiyonu	$2H_{ad} \rightarrow H_2 + 2M$	$2H_{ad} \rightarrow H_2 + 2M$

Çizelge 1.1’den de anlaşıldığı üzere, HER ya Volmer-Heyrovski Reaksiyonları ya da Volmer-Tafel Reaksiyonları ile gerçekleşebilir. HER’in tüm reaksiyon basamakları, hidrojen adsorpsiyonunu, desorpsiyonunu içerir.

Volmer reaksiyonunda Çizelge 1’de de görüldüğü gibi su molekülünden ayrılan hidrojen atomu (H^+), elektrot yüzeyine adsorplanır. Bu reaksiyonun devamında hidrojen gazı üretmek için iki alternatif bulunmaktadır. Bunlar Tafel reaksiyonu ve Heyrovski reaksiyonudur.

Yüzeyde adsorbe olmuş hidrojen atomunun, yüzeydeki başka bir hidrojen atomuyla bir araya gelerek hidrojen gazını oluşturması Tafel basamağı ile gerçekleşmektedir. Volmer reaksiyonunda oluşan adsorbe olmuş hidrojen atomunun serbest haldeki hidrojen atomuyla hidrojen gazı oluşturması adımı ise Heyrovski reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Bu aşamalardan da anlaşılabacağı üzere hidrojenin yüzeye adsorpsiyonu, HER verimini doğrudan etkileyecektir. Bu sebeple HER’de hidrojen atomunun katalizör yüzeyine bağlanma kuvvetinin zayıf olması da güçlü olması da tercih edilmemektedir. Bu nedenle, yalnızca adsorpsiyon ve desorpsiyon bir dengeye ulaştığında, HER performansı yüksek seviyelere ulaşabilir [6].

HER için en verimli elektrokatalizörün seçimi Volkan grafiği incelemesiyle yapılabilir. Bu grafik sayesinde elektrot malzemesinin HER için kinetik verimlilik ve reaksiyon hızı etkilerini yorumlamayı sağlar. Şekil 1.5’te volkan grafiğini görebilirsiniz.



Şekil 1.5. HER-Volkan grafiği [7]

Grafiğin yatay eksen, elektrokatalizörün hidrojen atomları ile ilişkisini gösterir. Hidrojen atomlarının, elektrokatalizör yüzeyine ne kadar güçlü adsorbe edildiğini tespit etmek için bu eksen incelenir. Dikey eksen ise, elektrokatalizörün HER için reaksiyon hızını ifade eder. Yatay grafik incelenirken, yüksek adsorpsiyon enerjisi de düşük adsorpsiyon enerjisi de tercih edilmemektedir. Düşük adsorpsiyon enerjisi, elektrokatalizör yüzeyine adsorplanan hidrojen atomlarının yüzeye çok zayıf bağlandığını gösterir. Bu da, bağlanmanın zayıf olduğunu dolayısıyla hidrojen gazı oluşumu gerçekleşmeden önce hidrojen atomlarının

yüzeyden salınabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak bu durum HER hızını da olumsuz etkilemektedir. Yüksek adsorpsiyon enerjisi ise hidrojen atomlarının elektrokatalizör yüzeyine çok kuvvetli bağlandığı anlamına gelmektedir. Bu durum da yine tercih edilmeyen bir durumdur. Çünkü, hidrojen atomlarının yüzeye çok kuvvetli tutunması, hidrojen gazı oluşumu ve yüzeyden gazın salınımı adımlarını zora sokmaktadır. Günümüzde elektrokatalizör olarak kullanılan platin için volkan grafiği incelendiğinde adsorpsiyon enerjisinin oldukça dengeli olduğu görülmektedir. Yine benzer şekilde iridyum, rutenyum gibi geçiş metallerin de adsorpsiyon enerjileri dengelidir. Fakat platinde olduğu gibi iridyum ve rutenyumda da yüksek maliyet ve sınırlı kaynak sorunları yaşanmaktadır.

Bu çalışmada, HER’de kullanılmak üzere karbon destekli Ni-S, Gr elektrokatalizörü üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmada, AK ham malzemesi olarak ceviz kabukları kullanılmıştır. Biyoatıkların değerli ürünlere geri dönüşümünün yapılması hem çevresel faydalar sağlarken hem de ekonomik fayda sağlamaktadır. Atık yönetimi, çevre koruma, ekonomik fayda sağlama, sürdürülebilir enerjinin desteklenmiş olması gibi birçok önemli faydaları içinde barındırır. AK sentezi için öncelikle ceviz kabuklarından karbonizasyon yöntemi ile AK üretilmiştir. Elektrokatalizörün %80’i bu bileşenden oluşmuştur. Geriye kalan %20’lik kısmı ise endüstriyel Gr ve Ni-S’den oluşmaktadır. Farklı birleşim oranlarıyla hazırlanan karbon destekli Ni-S, Gr katalizörlerin fonksiyonel grupları, yüzey morfolojisi, kristal yapısı ve yüzey alanı gibi fiziksel kimyasal özelliklerini analiz edebilmek için XRD, FT-IR, SEM ve BET analiz yöntemleri kullanılmıştır. HER için kritik olan elektrokatalizörlerin elektrokatalitik aktiviteleri analizleri için ise LSV (Doğrusal Tarama Voltametrisi) ve CV (Döngüsel Voltametri) karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

HER, akademide son zamanlarda sıklıkla çalışılan bir konu haline gelmiştir. Mevcutta kullanılan katalizörlerin sahip olduğu yüksek maliyet ve kaynakların tükenme sorunu sebebiyle birçok farklı materyalle katalizör sentez çalışmaları yapılmaktadır. Bu başlık altında, literatürde çalışılan özellikle Gr ve nikel katkılı elektrokatalizörlerin HER için elektrokatalitik aktivitelerinin sonuçları yer almaktadır.

Wang ve diğerleri nano-nikel-grafen üzerine çalıştılar. Çalışmada, sentezlenen katalizörün HER performansında, 10 mA cm^{-2} için 65 mV 'luk düşük bir aşırı potansiyel, 54 mV dec^{-1} 'lik küçük bir Tafel eğimi ve 1 saatten fazla kararlılık sonuçlarını elde etmişlerdir. Kompozitteki grafenin, katalizör yüzeyine tutunan hidrojenleri stabilize etmesinde aktif rol oynadığını belirttiler. Kullanılan nikelin ise grafen yüzeyindeki elektron yoğunluğunu yükselttiği bu durumun da HER aktivitesini arttırdığını belirtmişlerdir[8].

Navadeepthy ve diğerleri N-katkılı grafen üzerine dağıtılmış NiFe_2O_4 'ten oluşan bir elektrokatalizör sentezi üzerine çalışmıştır. OER'de anot ve HER'de katot işlevi gören bir elektro katalizör sentezlemek için N-katkılı grafen üzerinde spinel oksit nikel ferrit kullanıldı. Bifonksiyonel elektrokatalizör için, HER'de ve OER'de farklı sonuçlar ortaya çıkmıştır. 10 mA/cm^2 akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli aşırı potansiyel değerleri HER'de 184 mV ve OER'de 340 mV çıkmıştır. Ek olarak, Tafel eğimleri de HER ve OER için $82,9 \text{ mV/dec}$ ve $93,2 \text{ mV/dec}$ olarak belirtilmiştir [9].

Nivetha ve diğerleri, $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{Grafen}$ ve $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Grafen}$ Nanokompozitleri (MFG ve ZFG) sentesi üzerine çalıştı. MFG ve ZFG nin karakterizasyon metodlarıyla test edilmesinin ardından hidrojen üretimi işleminde verimli olduğu belirtildi. Nanokompozitlerin aşırı potansiyel değerlerini istendiği gibi düşük çıktığını belirtmişlerdir. (313 mV ve 315 mV) ve Tafel eğimi değerleri sonuçlarının da sırasıyla $106,4 \text{ mVdecade}^{-1}$ ve $114,3 \text{ mVdecade}^{-1}$ olduğunu ve asidik ortamda iyi bir aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Çalışmada; MFG ve ZFG için değişim akım yoğunlukları değerleri $60,11 \text{ mAcm}^{-2}$, 47 mAcm^{-2} olduğu ve $47 \text{ H}_2/\text{s}$ ve $1,09 \text{ H}_2/\text{s}$ 'lik TOF değerine sahip oldukları ortaya çıkmıştır. Ayrıca MFG ve ZFG elektrokatalizörleri için elektrokimyasal özgül yüzey alanı değerlerinin sırasıyla $1,51 \text{ mFcm}^{-2}$, $0,3 \text{ mFcm}^{-2}$ olduğunu belirtmişlerdir [10].

Jiang ve diğerkleri, NiS, NiS₂ ve Ni₃S₂ katalizörlerinin HER üzerindeki etkisi için karşılaştırma çalışması yapmıştır. Bu bileşenlerin doğada bol miktarda bulunması en önemli avantajlarından biri olarak değerlendirmiştir. Sonuca ulaşmak için, güçlü alkali koşullar için teorik hesaplamalar derinleştirilmiş ve bunun sonucunda çalışmada Ni₃S₂ > NiS₂ > NiS sırasına ulaşılmıştır. Ni₃S₂'nin üstün HER performansı, esas olarak büyük bir elektrokimyasal yüzey alanına sahip olması ve yüksek iletkenliğinden kaynaklandığı belirtilmiştir [11].

Lin ve diğerkleri, HER ve glikoz oksidasyonuna yönelik yüksek katalitik aktivitelere sahip Ni₃S₂ ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT'ler) hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlemiştir. KOH ile işlenmiş Ni₃S₂ (%55)/MWCNT-NC'nin yüksek HER aktivitesi, MWCNT'lerin iletken ağından gelen sinerjik etkiye ve Ni₃S₂ nanopartiküllerinin geniş aktif yüzey alanından kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca, KOH ile işlenmiş Ni₃S₂ (%55)/MWCNT-NC'nin 1000 döngülük bir işleme tabi tutulduktan sonra herhangi bir bozulmaya uğramadığı ileri sürülmüştür [12].

Yuan, çalışmasında (r-NiS/h-NiS) katalizörlerini tek kap yöntemini kullanarak sentezlemiştir. Ni-S'yi hazırlarken 1,25 mol katsayısı oranını kullanmıştır. Çalışmaları sonucunda aşırı potansiyel değerini 101±1mV olarak bulmuştur. Bu değer 10mA/cm² akım yoğunluğundaki değeridir. Tafel eğimini ise, 62,1±0,1 mV olarak bulmuştur. Yine bu değer 10mA/cm² akım yoğunluğundaki değeridir. Bu çalışmayla NiS'in hetero yapısının HER'de elektrokatalizör olarak kullanımına bir engel olmadığı sunulmuştur [13].

Goa ve diğerkleri, HER katalizörü için karbon küreleri, Ni₃S₂ ve NiS üzerine çalışmışlardır. Çalışmada, Ni₃S₂ ve NiS destekli karbon küreleri elektrokatalizörü hidrotermal yöntem kullanarak sentezlenmiştir. XRD sonuçlarıyla Ni₃S₂ ve NiS'in doğrulanması yapılmıştır. Yaptıkları elektrokimyasal testlerle nikel sülfürlerin HER için başarılı bir performans sergilediği belirtilmiştir. İyi katalitik aktivitenin sebebinin karbon küreleri ve geçiş metal sülfürleri arasındaki sinerjik etki olduğu sunulmuştur [14].

Ding ve diğerkleri, HER'de kullanılmak üzere 3 farklı katalizör üzerine çalışmıştır. Ni/NC, Ni/NiS/NC ve NiS/NC olmak üzere üç sentez yapılmıştır. Sentezler solvotermal yöntem kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada sentezlenen en aktif katalizörün aşırı potansiyel

değerinin, 10 mA/cm²'de 70 mV olduğu sunulmuştur. Yine aynı katalizörün tafel eğimi değerinin de 45 mV/dec olduğu sunulmuştur [15].

Zhang ve diğerleri, karbon kaplı beta-NiS nanokristallerinin HER üzerindeki etkisini analiz etmek için çalışmıştır. NiS katkılı karbon katalizörlerin sentezi solvotermal yöntemle yapılmıştır. Çalışmalar 0,5 M H₂SO₄ asidik ortamda yapılmıştır. Çalışmaların sonucunda katalizörün HER için katalitik etkiitesinin yüksek olduğu sunulmuştur. NiS katkılı karbon katalizörlerin 10 mA/cm² akım yoğunluğunda aşırı potansiyelleri 85 mV olarak sunulmuştur. Tafel eğimi ise 10 mA/cm² akım yoğunluğunda 46 mV/dec olarak duyurulmuştur [16].

Akin ve diğerleri, Ni_xS_y nanopartikülleri ve karbon nanotüplü katalizörleri (Ni_xS_y/CNT) hidrotermal yöntemi kullanarak sentezledi. Bu çalışmanın amacı hidrojen üretiminin kinetik çalışmasının yapılarak, Ni_xS_y ve Ni_xS_y/CNT arasında bir karşılaştırma sunmaktır. Çalışmada Ni_xS_y/CNT nanokompoziti tarafından katalize edilen reaksiyonların, reaksiyon kullanılmadan önceki reaksiyon hızından 2000 kata kadar daha yüksek olduğu bildirilmiştir [17].

Tian ve diğerleri, HER'de kullanılmak üzere Ni₃S₂ elektrokatalizörü üzerine çalışmıştır. Çalışmada, 1 M KOH çözeltisinde bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda 10 mA/cm² lik akım yoğunluğunda aşırı potansiyel değerinin 78 mV çıktığı yayınlanmıştır. Yine 10 mA/cm² lik akım yoğunluğunda tafel eğimi değerinin ise 67 mV/dec olduğu sunulmuştur. Çalışmada sentezlenen katalizörün CV sonuçlarından, katalizörün 25 saatlik uzun bir stabiliteye sahip olduğu da belirtilmiştir [18].

Long ve diğerleri, HER'de kullanılmak üzere FeNS katalizörü üzerine çalışmıştır. Çalışma 0,5 M H₂SO₄ asidik ortamda gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda 10 mA/cm² lik akım yoğunluğunda aşırı potansiyel değerinin 105 mV çıktığı yayınlanmıştır. Yine 10 mA/cm² lik akım yoğunluğunda tafel eğimi değerinin ise 40 mV/dec olduğu sunulmuştur. Karakterizasyon testleri sonuçlarından, katalizörün HER performansının istikrarlı olduğu paylaşılmıştır [19].

Zhou ve diğerleri, HER'de kullanılmak üzere FeS katalizörü üzerine çalışmıştır. Sentezler solvotermal yöntem kullanılarak yapılmıştır. Çalışma 0,1 M KOH alkali ortamda

gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda 10 mA/cm² lik akım yoğunluğunda aşırı potansiyel değerinin 142 mV çıktığı yayınlanmıştır. Yine 10 mA/cm² lik akım yoğunluğunda tafel eğimi değerinin ise 36,9 mV/dec olduğu sunulmuştur [20].

Ma ve diğerleri, HER’de kullanılmak üzere NiS₂ katalizörü üzerine çalışmıştır. Sentezler solvotermal yöntem kullanılarak yapılmıştır. Çalışma 0,1 M KOH alkali ortamda gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda 10 mA/cm² lik akım yoğunluğunda aşırı potansiyel değerinin 67 mV çıktığı yayınlanmıştır. 100 mA/cm² lik akım yoğunluğundaki aşırı potansiyel değerinin ise 161 mV çıktığı yayınlanmıştır. [21].

Çalışmaların tamamında hedeflenen ortak noktalar bulunmaktadır. HER katalizörünün verim yorumunu yapabilmek için özellikle önemli olan birkaç parametre vardır. Bunlar J (mA/cm²) akım yoğunluğu, η (mV) aşırı potansiyel ve Talef eğimi (mV/dec) değerleridir. Çizelge 2.1’de, yukarıda anlatılan çalışma sonuçlarına ek, HER katalizörü hakkında farklı literatür çalışmalarından edinilen değerler bulunmaktadır. Bu çalışmada yapılacak NiS-Gr/Karbon katalizörü, çizelgedeki verilerle karşılaştırılacaktır.

Çizelge 2.1. HER elektrokatalizörü hakkında yapılan akademik çalışmaların sonuçları

Katalizör	J(mA/cm ²)	η (mV)	Talef Eğimi (mV/dec)	Referans
Ni-grafen	10	65	54	[8]
NF	10	427	108	[9]
GNF	10	229	92.7	[9]
NGNF	10	184	82.9	[9]
Ni/CNT	10	345	124	[12]
Ni ₃ S ₂	10	78	67	[18]
NiS ₂	10	67	-	[21]
FeS	10	142	36,9	[20]
FeNS	10	105	40	[19]
r-NiS/h-NiS	10	101	62	[13]

3. DENEYSEL METOT

Tez çalışması kapsamında HER verim iyileştirme çalışmalarında en önemli bileşen olan elektrokatalizör için sentez çalışmaları yapılmıştır. Biyoatıktan elde edilen AK Ni-S ve endüstriyel Gr ile emdirme yöntemiyle bir araya getirilmiş, 3 farklı birleşim oranında elektrokatalizör sentezi yapılmıştır. Sentezlenen elektrokatalizörlerin fonksiyonel grupları, yüzey morfolojisi, kristal yapısı ve yüzey alanı gibi fiziksel kimyasal özelliklerini analiz edebilmek için XRD, FT-IR, XPS ve BET analiz yöntemleri kullanılmıştır. HER için kritik olan elektrokatalizörlerin elektrokatalitik aktiviteleri analizleri için ise LSV ve CV, EIS, CA, Stabilitate karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bu başlık altında, tez çalışması kapsamında yapılmış olan tüm deneysel metodların ayrıntılı anlatımı yer alacaktır.

3.1. Destek Malzemesi ve Katalizör Sentezi

3.1.1. Destek malzemesi - AK sentezi

Bu çalışmada, AK ham malzemesi olarak ceviz kabukları kullanılmıştır. Ceviz kabuklarının temini tarımsal üretim merkezlerinden sağlanmıştır. Resim 3.1’de ceviz kabuklarının henüz işlem görmemiş halleri görülmektedir.



Resim 3.1. AK ham malzemesi, işlem görmemiş ceviz kabuğu

Ceviz kabukları, öncelikle içinde kalan artık cevizlerden ve diğer safsızlıklarından arındırılır. Ardından öğütücüden geçirilerek partikül boyutu yaklaşık olarak 1-2 mm boyutuna getirilir.

Öğütülmüş ceviz kabukları, deiyonize su ile 5-6 kez yıkanarak olası safsızlıklarından arındırılır. Ardından 24 saat 120°C sıcaklıkta fırınlanarak kurutulur. Resim 3.2’de işlem görmüş numune görülmektedir.



Resim 3.2. Öğütülmüş ve kurutulmuş ceviz kabuğu partikülleri

Fosforik asit bu işlemde aktifleştirici ajan olarak görev almaktadır. Bunun temel sebebi ise AK’nin yüzey alanını artırması dolayısıyla elektrokatalizör verimini artırmasıdır. Kurutulmuş ceviz kabuğu partikülleri %15’lik fosforik asit ile muamele edilir. Fosforik asit (FA) ve başlangıç malzemesi (BM, öğütülmüş kuru ceviz kabukları) kütlece oranı $\frac{FA}{BM} = 1,25$ olacak şekilde bir karışım hazırlanır. Resim 3.3’te işlem görmüş numune görülmektedir.



Resim 3.3. Öğütülmüş kuru ceviz kabukları-fosforik asit karışımı

Elde edilen karışım 24 saat oda sıcaklığında 400 rpm’de karıştırılır. Resim 3.3’te işlem görmüş numune görülmektedir. Kuruyan öğütülmüş ceviz kabukları 45 dakika karbonizasyon işlemine tabi tutulur. Karbonizasyon işlemi için öncelikle öğütülmüş ceviz kabukları, cam tüp haznesine yerleştirilir. Ardından, karbonizasyon sistemine akıtılacak olan inert He gazı akış hızı 100ml/dk olacak şekilde ayarlanır. 800-900°C’de 45 dk boyunca bu işlem gerçekleştirilir. Resim 3.4’te karbonizasyon ekipmanı görülmektedir.



Resim 3.4. Karbonizasyon ekipmanı

Karbonun aktifleştirme işlemi tamamlandıktan sonra son ürün 0,1 M HCl ile 250 RPM’de minimum 25 dakika boyunca karıştırılır. Bu sayede yapısındaki kül ve safsızlıklar giderilir. Ardından, pH’ı 6-7 olana kadar deiyonize su ile yıkama yapılır. Bu işlem için şekil 11’deki düzenek kullanılır. Bu düzenekle kullanılan ekipmanlar vakum cihazı, filtrasyon hunisi, filtre kağıdı, manyetik karıştırıcıdır. Filtrasyon hunisine filtre kağıdı dikkatlice yerleştirilir. Ardından vakum cihazı çalıştırılarak, filtre kağıdının yüzeye düzgün yerleştirildiğı kontrol edilir. Sonra AK özeltisi yavaşça kağıdın üzerine dökölür. Kalan AK katısı saf su ile kağıdın üstüne alınır. pH’ı 6-7 oluncaya kadar yıkama işlemine devam edilir. Bu düzenek Resim 3.5’te görölmemektedir.



Resim 3.5. AK yıkama düzeneğı

Son adım kurutma işlemidir, 35 saat 120°C sıcaklıkta fırınlanarak kurutulur ve AK kullanıma hazır hale getirilir.

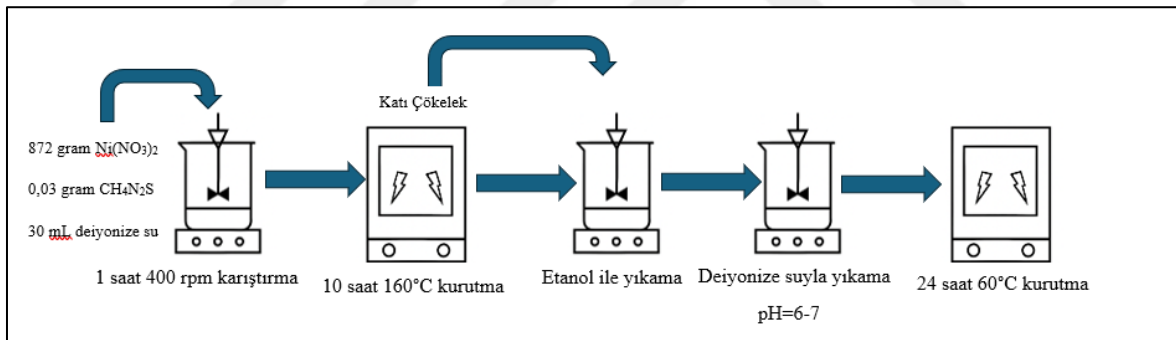
3.1.2. Hidrotermal yöntemle Ni-S fazının sentezi

Tez çalışması kapsamında elektrokatalizörün HER için verimini belirlemede etkili olacak iki faz kullanılacaktır. Bunlardan biri Ni-S'dir. Yüksek verimli ve yüksek saflıkta Ni-S sentezleyebilmek için hidrotermal yöntem kullanılmıştır.

Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar :

1. Sentezlenen: Ni-S
2. Deiyonize su
3. Ni-S kaynağı: $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, Sigma-Aldrich, 0,98) ve $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$
4. Etanol
5. Otoklav

Ni-S'nin hidrotermal sentez aşamalarının şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Ni-S hidrotermal sentez aşamalarının

Bir behere 0,872 gram nikel nitrat ve 0,03 gram tiyoüre konulur. Üzerine 30 mL deiyonize su eklenerek karışım 1 saat 400 rpm'de karıştırılır. Hazırlanan karışım otoklav içine konularak kurutma işlemi başlatılır. Bu işlem sırasında etüv sıcaklığı 160 °C'ye ayarlanır ve 10 saat boyunca kurutma işlemi yapılır. 10 saatin sonunda, sentez işlemi tamamlandıktan sonra katı malzeme elde edilmiş olur. Katı çökelek, kurutma işlemi sırasında üzerinde kalan safsızlıkları uzaklaştırmak sebebiyle, etanol ile yıkanır. Ardından deiyonize suyla karışım pH'ı 6-7 olana kadar yıkama işlemi gerçekleştirilir. Son adım kurutma işlemidir, 24 saat 60 °C sıcaklıkta fırınlanarak kurutulur ve Ni-S kullanıma hazır hale getirilir.

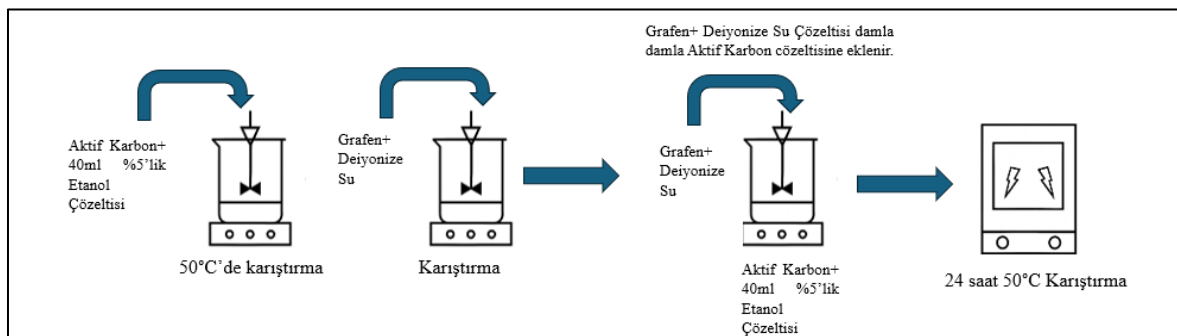
3.1.3. Emdirme yöntemi kullanılarak AK destekli Gr/Ni-S elektrokatalizör sentezi

Bu çalışmada elektrokatalizör sentezi için emdirme metodu kullanılmıştır. Elektrokatalizörün kütlece Gr ve Ni-S oranları değiştirilerek 3 farklı elektrokatalizör sentezlenmiştir. Çizelge 3.1’de katalizör birleşim oranları verilmiştir. AK ve Ni-S çalışma kapsamında hazırlanan malzemelerdir. Gr kaynağı olarak ticari Gr kullanılmıştır. Gr’ye ait bilgiler şu şekildedir; %99,9+ , 5nm, S.A:170m²/g, Dia:7µm

Çizelge 3.1. Sentezlenen 3 farklı elektrokatalizörün birleşim oranı

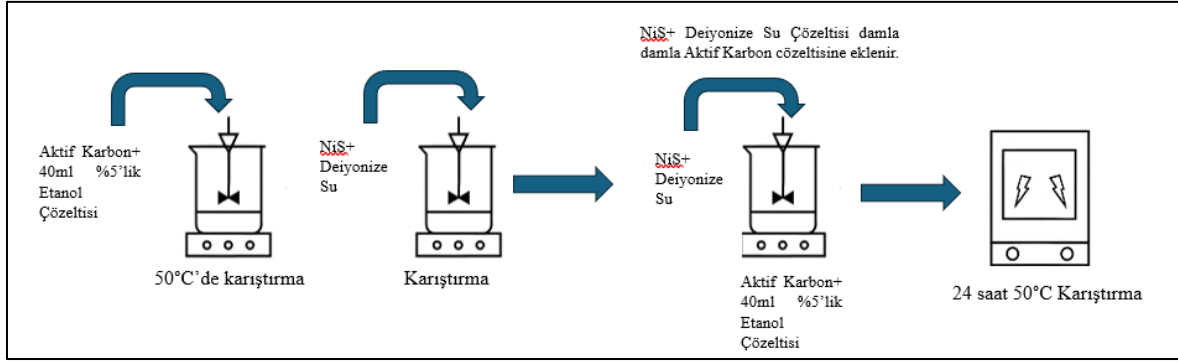
Elektrokatalizör	Kütlece AK Yüzdesi (%)	Kütlece Gr Yüzdesi (%)	Kütlece Ni-S Yüzdesi (%)
1	80	20	-
2	80	-	20
3	80	10	10

Elektrokatalizörlerin emdirme yöntemiyle sentez aşamaları aşağıda detaylıca verilmiştir. Çizelge 3.1’de belirtilen oranlara göre AK tartılır ve bir beher içine alınır. AK, 40ml %5’lik etanol çözeltisinde 50 °C’de karıştırılır. Bu işlem 3 katalizör için de aynı sırayla yapılmaktadır. 1. Katalizör için Gr Çizelge 3’te belirlenen oranlara göre deiyonize su ile karıştırılır. 1. Katalizör için AK çözeltisi üstüne damla damla Gr çözeltisi eklenerek karıştırılır. Hazırlanan karışım 24 saat 50°C’de karıştırılmaya devam eder. Karışımın içindeki etanol ve deiyonize su uçunca 1. katalizör kullanıma hazır hale gelir. Şekil 3.2’de sentezin şematik gösterimi verilmiştir.



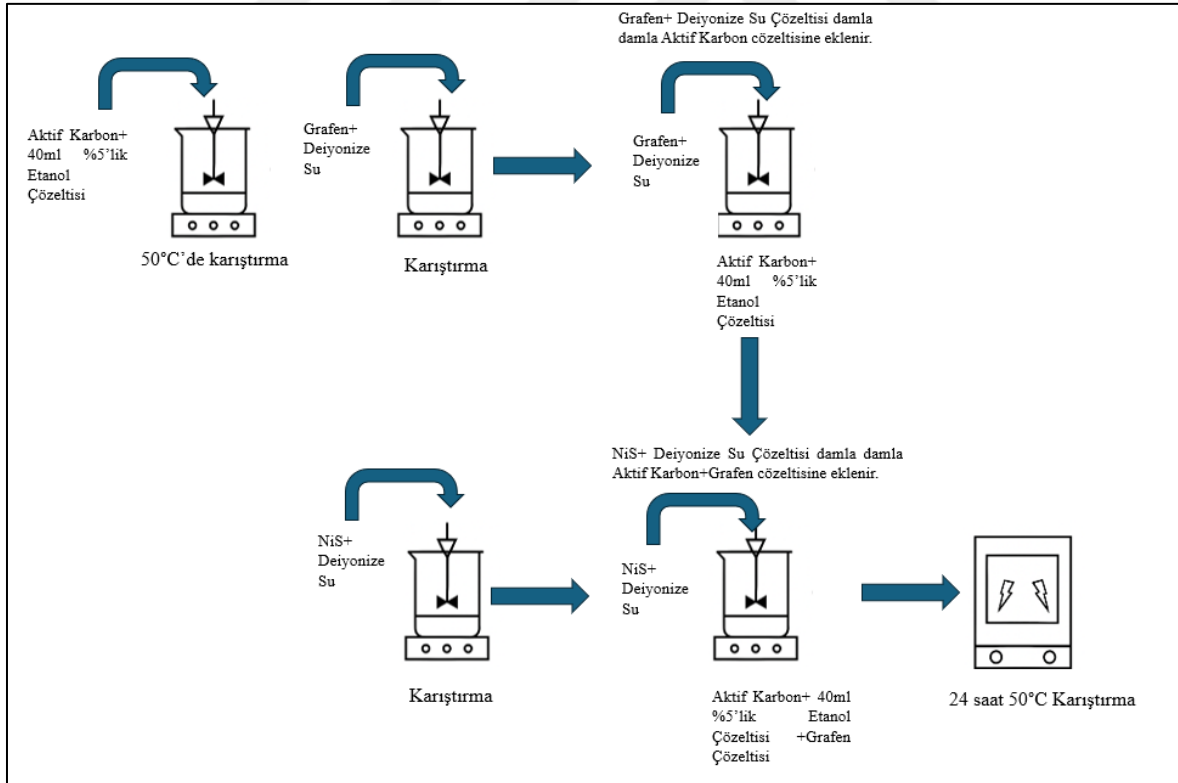
Şekil 3.2. AK-Gr katalizör sentez adımları

2. Katalizör için Ni-S Çizelge 3.1’de belirlenen oranlara göre tartılır ve deiyonize su ile karıştırılır. AK çözeltisi üstüne damla damla Ni-S çözeltisi eklenerek karıştırılır. Hazırlanan karışım 24 saat 50°C’de karıştırılmaya devam eder. Karışımın içindeki etanol ve deiyonize su uçunca 2. katalizör kullanıma hazır hale gelir. Şekil 3.3’te sentezin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.3. AK-NiS katalizör sentez adımları

3. Katalizör için benzer adımlar izlenir. Ni-S ve Gr 2 ayrı beherde Çizelge 3.1'de belirlenen oranlara göre su ile karıştırılır. AK çözeltisi üzerine, hazırlanan Gr çözeltisi damla damla eklenir. Ardından Ni-S çözeltisi de aynı beher üzerine yavaşça eklenir. Hazırlanan karışım 24 saat 50°C'de karıştırılmaya devam eder. Karışımın içindeki etanol ve deiyonize su uçunca 3. katalizör kullanıma hazır hale gelir. Şekil 3.4'te sentezin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.4. AK-Gr-NiS katalizör sentez adımları

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin bağ yapıları, fonksiyonel grupları, yüzey morfolojisi, kristal yapısı ve yüzey alanı, gözenek özellikleri, kimyasal kompozisyon gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini analiz edebilmek için XRD, FT-IR, XPS ve BET analiz yöntemleri kullanılmıştır. HER için kritik olan elektrokatalizörlerin elektrokatalitik aktiviteleri analizleri için ise LSV, CV, CA ve EIS karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

3.2.1. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi (BET)

BET analizi, katalizörlerin yüzey alanlarını ve gözenek boyutu dağılımlarını tespit etmek için kullanılmıştır. Bu analiz, nitrojenin katalizör yüzeyindeki fiziksel adsorpsiyonuna dayanır. Katalizör yüzeyinde gaz formundaki nitrojenden bir gaz tabakası oluşturulur. Ardından numunenin nitrojen olmayan bir alana yerleştirilip ısıtılması adımı gerçekleştirilir. Bu noktada salınan gaz molekülleri ve katalizör yüzey alanı-gözenekliliği hesaplanır.

3.2.2. X ışını kırınım desenleri (XRD)

X-Işınım kırınım yöntemi, katalizörlerin kimyasal kompozisyonunu, kimyasal yapısını analiz etmek için kullanılmıştır. XRD ile katalizöre gönderilen X-ışınlarının davranışı gözlemlenir. Işınlardan yoğunlukları, saçılım açıları malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi verir. Bu sayede XRD analiz sonuçları incelenerek hem nicel hem de nitel yorumlar yapılabilmektedir.

3.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) yöntemi katalizörlerin yapısındaki bağ durumları, yapıdaki fonksiyonel gruplar ve bağlanma bölgelerini analiz etmek için kullanılmıştır. FTIR, matematiksel Fourier dönüşümü yöntemi ile katalizördeki ışıma şiddetinin zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder. Analiz sonucu oraya çıkan farklı dalga boylarındaki ışık dizileri, analiz sonucunu yorumlamada kullanılır.

3.2.4. Doğrusal tarama voltametri (LSV)

Doğrusal Tarama Voltametrisi, katalizörlerin aşırı potansiyel ve tafel eğimi değerlerini analiz etmek için kullanılmıştır. LSV’de üç elektrotlu bir yapı kullanılır .Bunlar; çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottur. Analiz sırasında çalışma elektrodundaki akım ölçülür aynı zamanda çalışma elektrodu ve referans elektrodu arasındaki potansiyel zamana bağlı olarak doğrusal tarama ile taranır. Çalışmada LSV testleri hem Stabilitate testleri öncesinde hem de sonrasında uygulanmıştır. LSV testleri genellikle -1,2/-1/ 0 V aralığında ve 5mV tarama hızında tekrarlı gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Döngüsel voltametri (CV)

Döngüsel Voltametri, katalizörlerin zamana bağlı potansiyel , potansiyele karşı akım grafiklerini ve bunların döngü sayısına bağlı değişimlerini analiz etmek için kullanılmıştır. Döngüsel voltametri çalışması ile bir ürünün hangi potansiyelde ve kaç adımda yükseltgendiği ve indirgendiği, ürünlerin kararlılığı, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı taranabilir. Çalışmada CV testleri 5,10,20,50,100mV tarama hızında 3 döngü ile tamamlanmıştır.

3.2.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, bir elektrokimyasal sistemin direnç ve kapasitif özelliklerini frekans bazlı olarak analiz etmek amacıyla kullanılır. EIS ölçümlerinde çalışma, karşıt ve referans elektrotlardan oluşan üç elektrotlu bir sistem kullanılır. Analiz sırasında sisteme küçük bir AC sinyal uygulanır ve elektrokimyasal hücredeki akım ve potansiyel arasındaki faz ve genlik değişimleri ölçülür. Elde edilen empedans verileri, özellikle yük transfer direnci, çift katman kapasitansı ve difüzyon süreçleri hakkında bilgi sağlar. Bu yöntem katalizörlerin elektrokimyasal etkinlik ve iletkenlik özelliklerinin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.2.7. Chronoamperometri (CA)

Chronoamperometri (CA), sabit bir potansiyel altında zamanla akım değişiminin izlenmesi prensibine dayalı bir elektrokimyasal analiz yöntemidir. Bu teknikte çalışma, karşıt ve referans elektrotlardan oluşan üç elektrotlu sistem kullanılır. Sabit bir potansiyel

uygulanarak sistemdeki akımın zamana bağılı değişimi ölçülür. CA testi, özellikle katalizörlerin elektrokimyasal stabilitesinin, aktivite kaybı veya yüzey değişimlerinin değerlendirilmesinde önemli bilgiler sağlar. Ayrıca elektrot yüzeyindeki reaksiyon kinetiği ve yüzey değişimleri hakkında da bilgi edinilmesine imkân tanır.

3.2.8. Stabilite testleri

Stabilite testleri, elektro katalizörlerin uzun süreli çalışma koşulları altında performanslarının korunup korunmadığını değerlendirmek amacıyla yapılır. Potansiyel döngüleri (CV döngüleri) uygulamaları ile gerçekleştirilir. Bu testlerde elektrot malzemesinin zaman içindeki aktivite değişimi, aşırı potansiyel kaymaları veya akım yoğunluğu kayıpları takip edilir. Stabilite testleri, katalizörlerin pratik uygulamalarda uzun ömürlü ve dayanıklı olup olmadığını ortaya koymada kritik öneme sahiptir. Ayrıca katalizörün yapısal bütünlüğü ve elektrokimyasal dayanıklılığı hakkında da dolaylı bilgi sağlar. Çalışmada stabilite testlerinin tamamı, 100 döngülü ve 50mV tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Karbon/Grafen Bazlı Elektrokatalizör Geliştirilmesi ve Hidrojen Evrim Reaksiyonu Performansı İncelenmesi çalışmasının amacı, hidrojen enerjisi kullanımının en çevreci yöntemlerinden biri olan hidroliz prosesinde gerçekleşen Hidrojen Evrim Reaksiyonunda kullanılmak üzere katalitik aktivitesi yüksek bir elektrokatalizör sentezlemektir. HER’de yaygın olarak kullanılan elektrokatalizörlerin sınırlı kaynaklar ve yüksek maliyetler nedeniyle ticari uygulanabilirliği düşmüştür. Bu sebeple alternatif elektrokatalizör arayışı zorunlu hale gelmiştir.

Bu çalışmada, AK destekli Ni-S/Gr katalizörü üzerine çalışılmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen Ni-S, AK ve AK destekli Ni-S/Gr katalizörleri için LSV sonuçları elde edilmiştir. LSV sonuçları ile HER katalizörünün değerlendirilmesinde en önemli iki parametre olan Tafel eğimi ve Aşırı potansiyel değerleri belirlenmiştir. CV sonuçlarına da bu çalışmada yer verilmiştir. 5mV, 10mV, 20mV, 50mV ve 100mV tarama voltajlarında CV sonuçları elde edilmiştir. Ardından Kronoamperometri sonuçları ile ve ömür testi sonrası yapılan LSV sonuçları ile elektrokimyasal kararlılık değerlendirilmiştir. Aynı şekilde çalışma kapsamında sentezlenen katalizörler için de 5mV, 10mV, 20mV, 50mV ve 100mV tarama voltajlarında CV sonuçları elde edilmiştir. Yine sentezlenen katalizörlerin kimyasal özelliklerinin analiz edilmesi için XRD, XPS, BET ve FT-IR sonuçları verilmiştir.

4.1. Katalizörlerin Reaksiyon Öncesi Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenen katalizörlerin morfolojisi, yüzey kalitesi, partikül büyüklüğü, faz bileşimi, kristal yapısı, fonksiyonel grupları ve kimyasal bağları gibi pek çok özellikleri hakkında bilgi edinebilmek için FTIR, XRD, XPS, BET ve FTIR analiz sonuçlarına bakılmıştır.

4.1.1. BET sonuçları

BET analiz sonuçlarına göre, en yüksek yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi saf Aktif Karbon (AK) numunesinde elde edilmiştir. AK numunesi 1311 m²/g yüzey alanı ve 0,74 cc/g gözenek hacmi ile, yoğun mikro gözenekli bir yapı sergilemiş ve bu özellikler literatür ile uyumlu çıkmıştır [22].

%80 AK – %20 Grafen numunesinde ise 1134 m²/g yüzey alanı ve 0,55 cc/g toplam gözenek hacmi elde edilmiş olup, grafen katkısının aktif karbonun yüksek yüzey alanı özelliğini büyük oranda koruduğu görülmüştür. Bu durum, grafenin yapısal katkısının gözenekli yapıyı destekleyici bir rol oynadığını göstermektedir ve bu özellikler literatür ile uyumlu çıkmıştır [23].

Buna karşılık, %80 AK – %20 NiS numunesinde yüzey alanı 767 m²/g ve toplam gözenek hacmi 0,34 cc/g olarak ölçülmüş, yani NiS katkısının aktif karbon matrisindeki mikro gözeneklerin bir kısmını doldurarak hem yüzey alanını hem de gözenek hacmini azalttığı anlaşılmıştır. Bu sonuç, NiS partiküllerinin gözeneklerin bazılarını yerleşerek gözenek yapısında bir kısmi dolgu etkisi yarattığını göstermektedir. Ancak buna rağmen numunenin mikro gözenekli karakteri korunmuştur. Bu özellikler literatür ile uyumlu çıkmıştır [24].

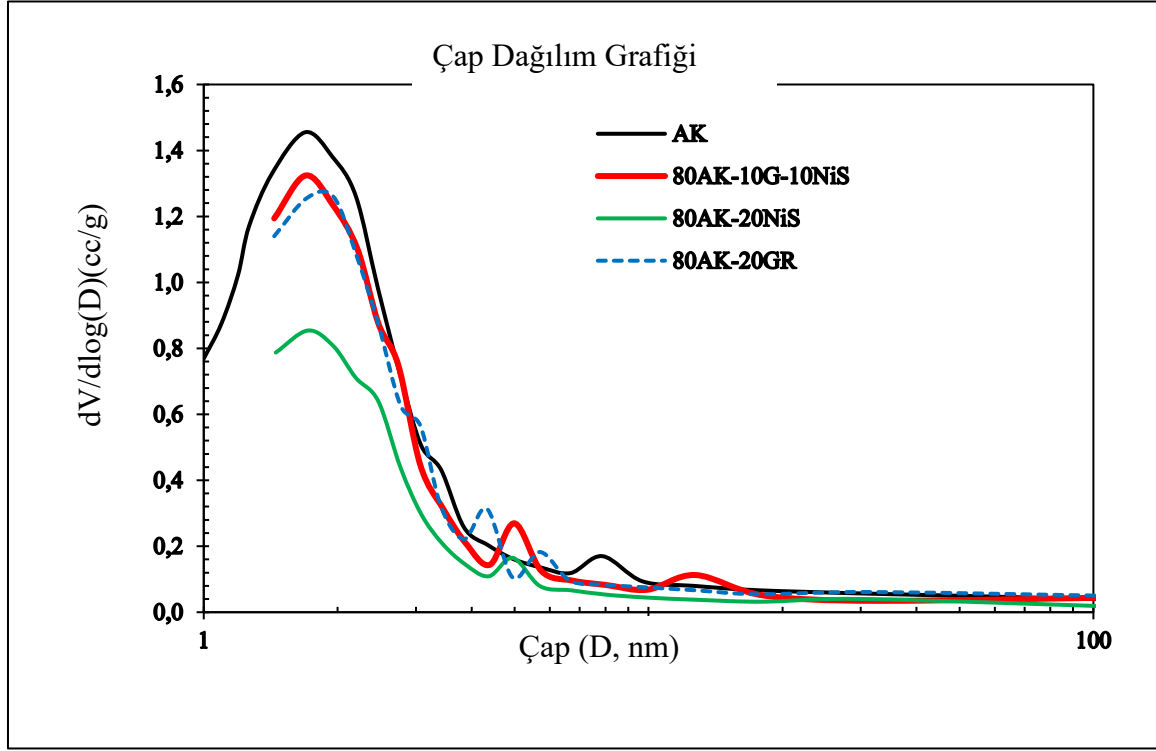
%80 AK – %10 NiS – %10 Gr numunesinde ise 1175 m²/g yüzey alanı ve 0,55 cc/g gözenek hacmi elde edilmiş ve bu değerler saf aktif karbondan sonra en yüksek seviyede kalmıştır. Bu sonuçlar, hem grafen hem de NiS katkısının birlikte kullanılmasıyla, gözenek yapısının büyük oranda korunduğunu ve yüksek yüzey alanı özelliğinin sürdürülmüş olduğunu ortaya koymaktadır. Ortalama gözenek çapları tüm numunelerde yaklaşık 1,44–1,45 nm aralığında sabit kalmış, böylece mikro gözenekli yapı korunmuş ve bu yapıların elektrokimyasal uygulamalar için elverişli oldukları teyit edilmiştir. Bu özellikler literatür ile uyumlu çıkmıştır [25].

Genel olarak, grafen katkısının yüzey alanı ve gözenek yapısı üzerinde pozitif bir etkisi bulunurken, NiS katkısının gözenekleri kısmen doldurarak yüzey alanında azalma oluşturduğu ancak yapı bütünlüğünü tamamen bozmadığı sonucuna varılmıştır. Çizelge 4.1’de tüm numuneler için BET analiz sonucu verilmiştir.

Çizelge 4.1. Katalizörlerin BET analiz sonucu

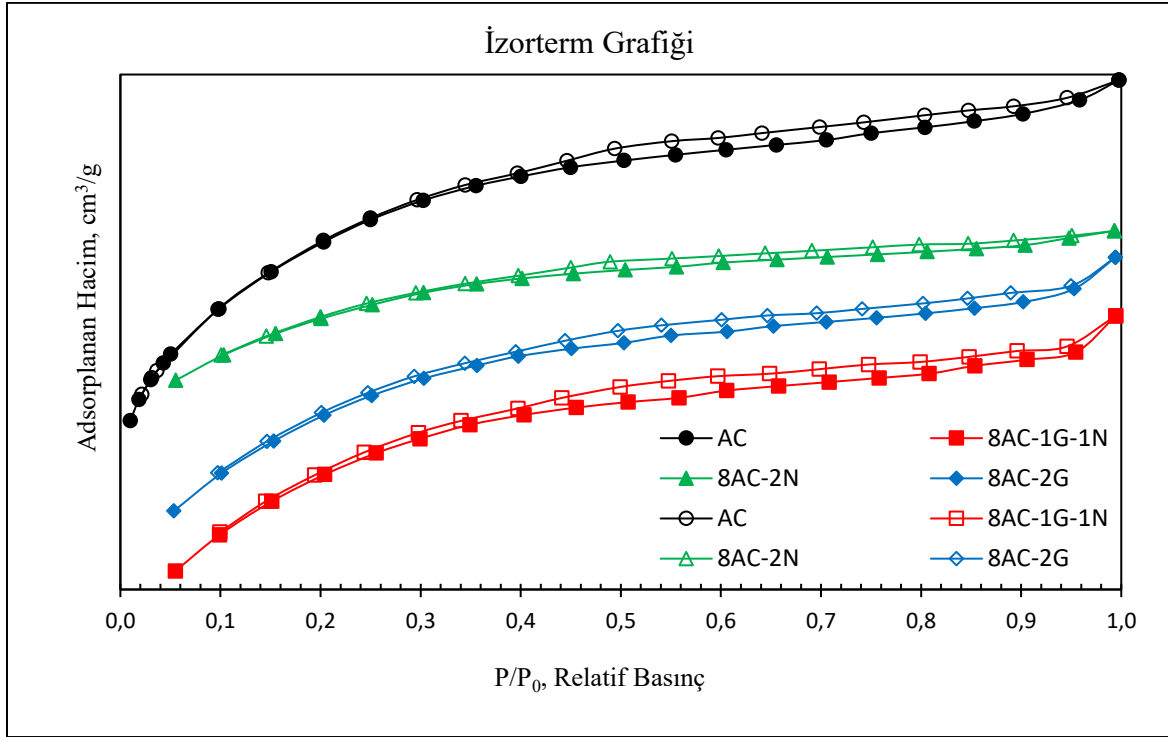
Katalizör	Çok nokta BET Yüzey Alanı, m ² /g	Mezogözenek Yüzey Alanı, m ² /g	BJH Adsorpsiyon Gözenek Hacmi, cc/g
AK	1311	460	0,74
%80AK-%10Gr-%10NiS	1175	-	0,55
%80AK-%20NiS	767	-	0,34
%80AK-%20Gr	1134	-	0,55

BET sonuçlarından elde edilen $\text{çap dağılım grafiği}$ de Şekilde 4.1’de verilmiştir. Bu grafik; BET analizi sonucunda elde edilen $dV/d\log(D)(\text{cc/g})$ verisi ile $\text{çap } (D)(\text{nm})$ verisi kullanılarak edilmiştir. Grafik verileri de Çizelge 4.1 ile örtüşmektedir.



Şekil 4.1. $\text{Çap dağılım grafiği}$

Sabit sıcaklıkta adsorbe edilen gaz miktarının bağıl basınca göre değişimini gösteren adsorpsiyon izoterm grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir. İzoterm verileri BET analizi sonucundan elde edilmiştir. Adsorpsalanan Hacme karşılık Relatif Basınç verisi ile, basıncın artışının numuneler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Grafik incelendiğinde Adsorpsiyon izotermelerinde düşük bağıl basınç bölgesinde gözlenen artış, malzemelerin mikroporoz yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon eğrilerindeki histerezis davranışı ise gözenek yoğunlaşması ve mezoporozitenin de yapıda oluştuğunu ortaya koymaktadır.



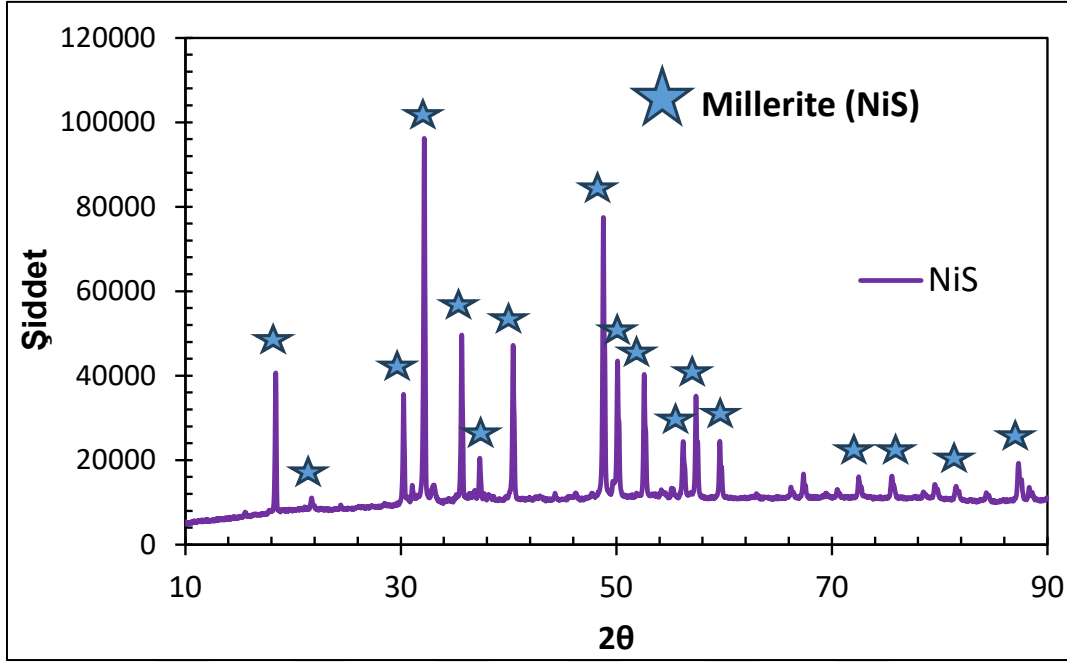
Şekil 4.2. İzoterm grafiği

4.1.2. XRD sonuçları

NiS XRD sonuçları

Bu çalışma için Nikel-Sülfür karışımının XRD sonucu oldukça önemlidir. Buna göre Ni-S fazından hangisinin sentezlendiği sonucuna varılacaktır.

Şekil 4.3'te gösterilen Ni-S numunesinin XRD analizinde, $2\theta \approx 30^\circ$, 43° ve 53° civarında gözlemlenen yüksek şiddetli keskin pikler, numunede baskın faz olarak NiS (Millerite, hekzagonal yapı, yaklaşık %75'i) bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca $2\theta \approx 44^\circ-45^\circ$ bölgesindeki güçlü pikler ve yüksek derecede kristalinlik, numunede çok az miktarda Ni₃S₂ (Heazlewoodite, yaklaşık %3,5'i) fazının da bulunabileceğini düşündürmektedir. Bu sonuçlar, sentezlenen malzemenin yüksek kristalin düzenliliğe sahip bir Ni-S olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.3. Nikel-Sülfür karışımı XRD

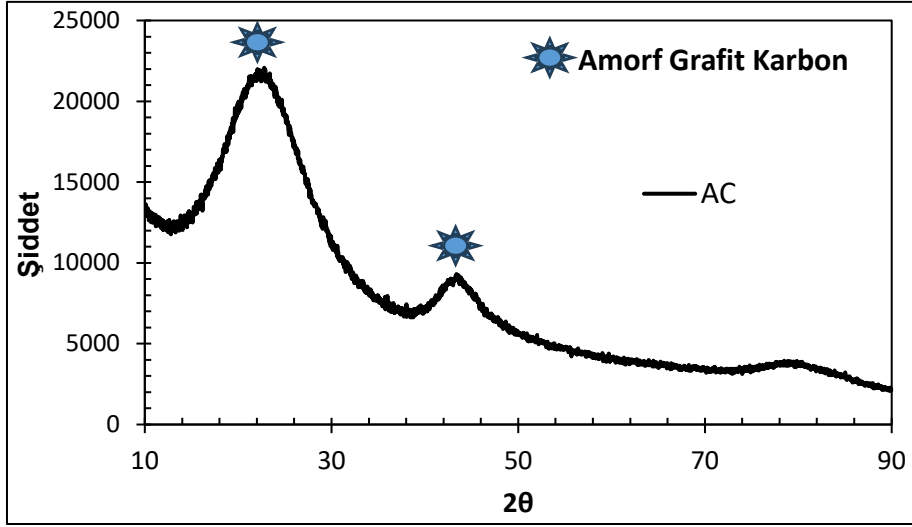
Çizelge 4.2’de Ni-S bileşiklerinde görülen kristal yapıları verilmiştir.

Çizelge 4.2. Standart Ni-S fazları

Bileşik	Temel XRD Pikleri (2θ)	Kristal Yapı
NiS (Millerite)	~30°, 34°, 43°, 53°, 60° [26]	Hekzagonal
Ni ₃ S ₂ (Heazlewoodite)	~28°, 44°, 55° [27]	Rombik
NiS ₂ (Vaesite)	~32°, 36°, 55° [28]	Kübik

AK XRD sonuçları

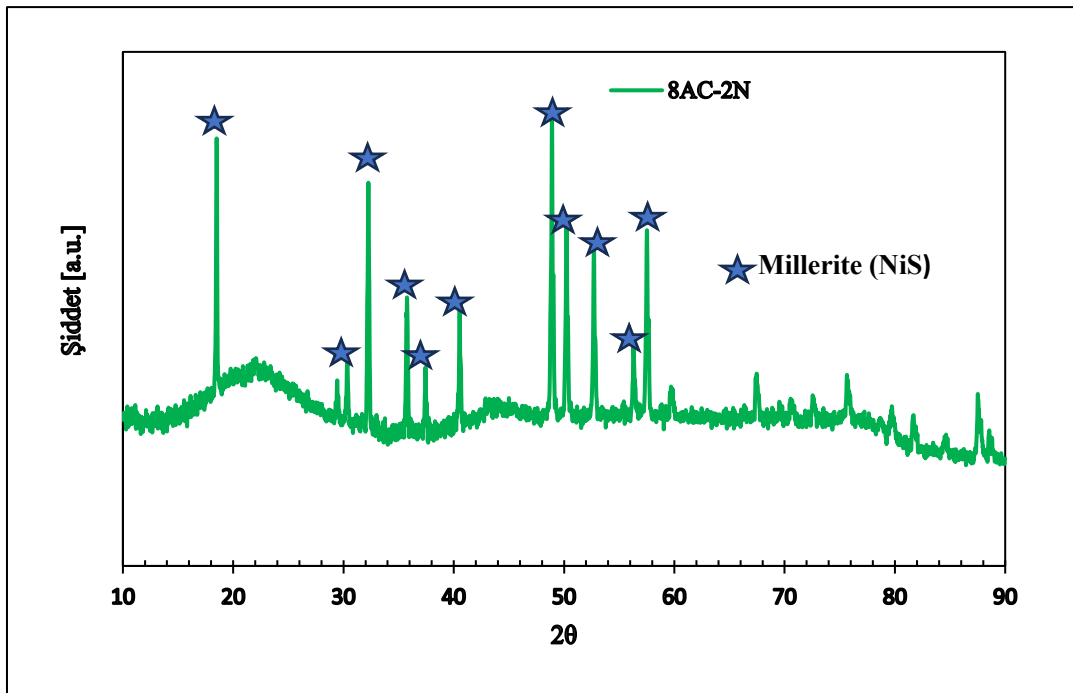
Şekil 4.4 ’te gösterilen AK numunesine ait XRD analizinde, $2\theta \approx 22,5^\circ$ ve $43,4^\circ$ civarında geniş ve düşük şiddetli iki ana pik gözlemlenmiştir. AK numunesi için literatürde görülen pik değerleri uyuşmuştur. [29]. $22,5^\circ$ civarındaki geniş pik, malzemenin düzlemi üzerinde amorf karbon karakteri sergilediğini ve uzun mesafeli düzenin bulunmadığını göstermektedir. $43,4^\circ$ pikinde gözlemlenen zayıf sinyal ise, kısmi grafitik düzlem yapılarını işaret etmektedir. Geniş pik profilleri ve yüksek FWHM değerleri, numunenin küçük kristal boyutlarına ve yüksek yüzey alanlı, düzensiz bir yapıya sahip olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.4. AK XRD

%80 AK-%20NiS XRD sonuçları

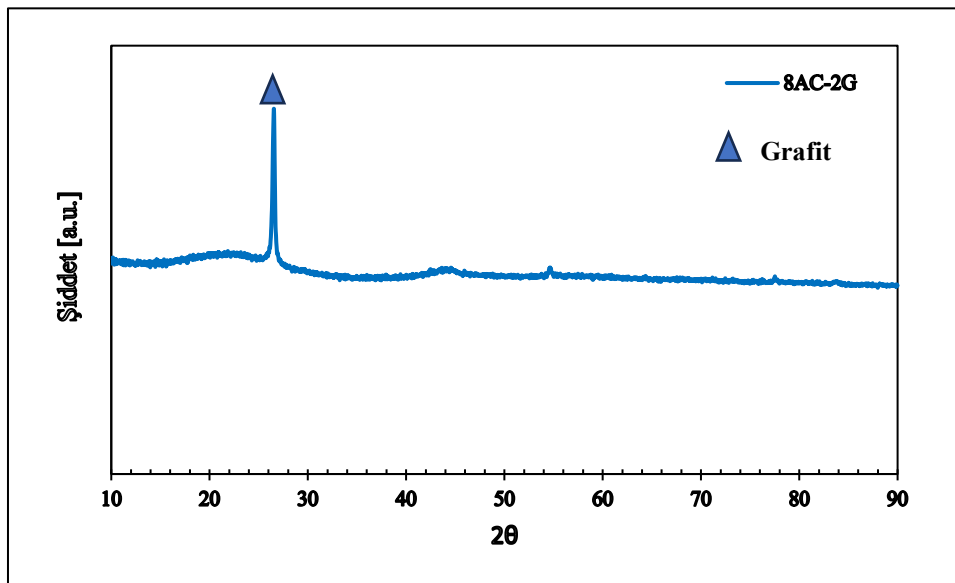
Şekil 4.5'teki %80 AK + %20 NiS numunesinin XRD analizinde, NiS numunesi XRD sonuçları ile tutarlı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Görülen sık piklerin NiS fazının kristal yapılarına karşılık geldiği değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar, yapının hem yüksek yüzey alanına sahip hem de yüksek kristal düzenine sahip NiS nanoparçacıklarını içerdiğini göstermektedir.



Şekil 4.5. %80 AK-%20NiS XRD

%80 AK-%20Gr XRD sonuçları

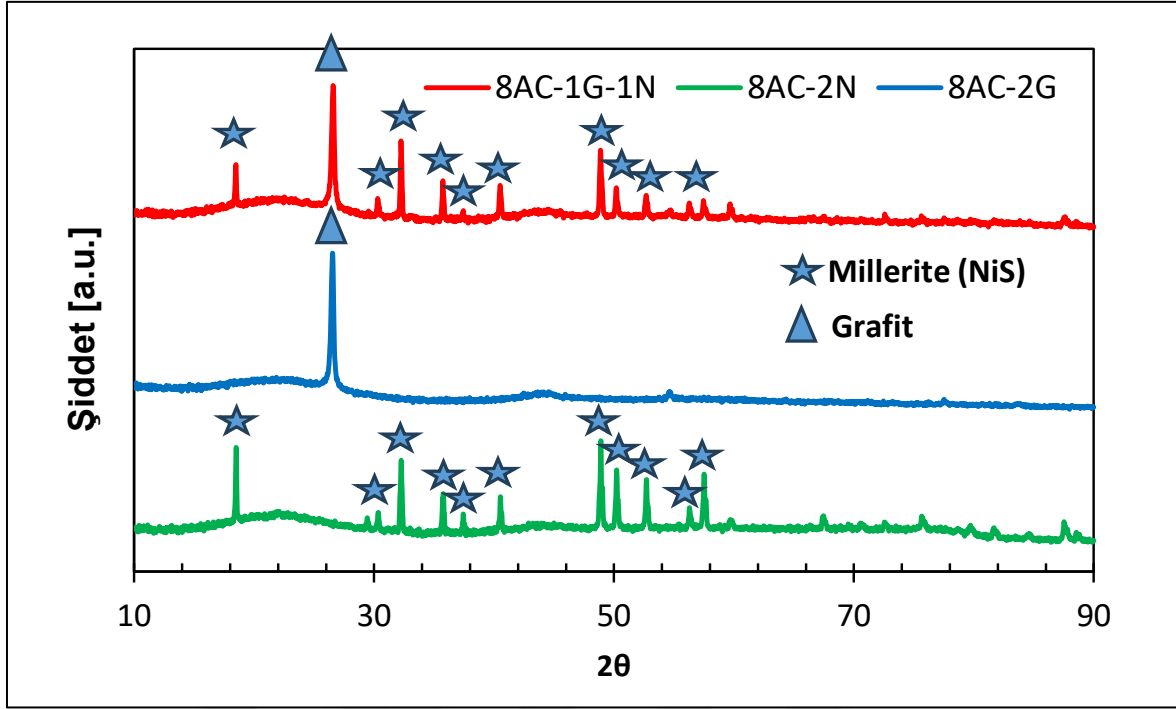
Şekil 4.6’da verilen %80 AK + %20 Gr numunesinin XRD analizinde $2\theta \approx 26^\circ$ civarında keskin bir pik gözlemlenmiştir. keskin pik grafen tabakalarının düzlemine karşılık gelen kısmi kristalin yapısını temsil etmektedir. Bu değerler literatür değerleriyle örtüşmektedir. Ölçümler, yapının yüksek yüzey alanlı ve iyi elektriksel iletkenliğe sahip bir yapı sunduğunu göstermekte olup, bu özellikler malzemeyi enerji depolama ve elektrokimyasal uygulamalar için uygun hale getirmektedir.



Şekil 4.6. %80 AK-%20Gr XRD

%80 AK-%10Gr-%10NiS XRD sonuçları

Şekil 4.7’de verilen %80 AK + %10 Gr + %10 NiS numunesi sonuçlarının %80AK-%20Gr ve %80AK-%20NiS katalizörleri sonuçları ile karşılaştırmalı grafikleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde, beklendiği üzere %80AK-%10NiS-%10Gr katalizör sonucu, diğer iki katalizöre ait sonuçları kapsamaktadır. %80 AK + %20 Gr sonucunda görülen grafen varlığını ispatlayan $2\theta \approx 26$ keskin piki ve %80 AK + %20 NiS sonucunda görülen NiS varlığını gösteren $2\theta \approx 15-60$ aralığındaki pikler %80AK-%10NiS-%10Gr katalizöründe de görülmüştür. Bu değerler; AK, NiS ve Gr için literatürdeki sonuçlar ile örtüşmektedir.[26][29][30]

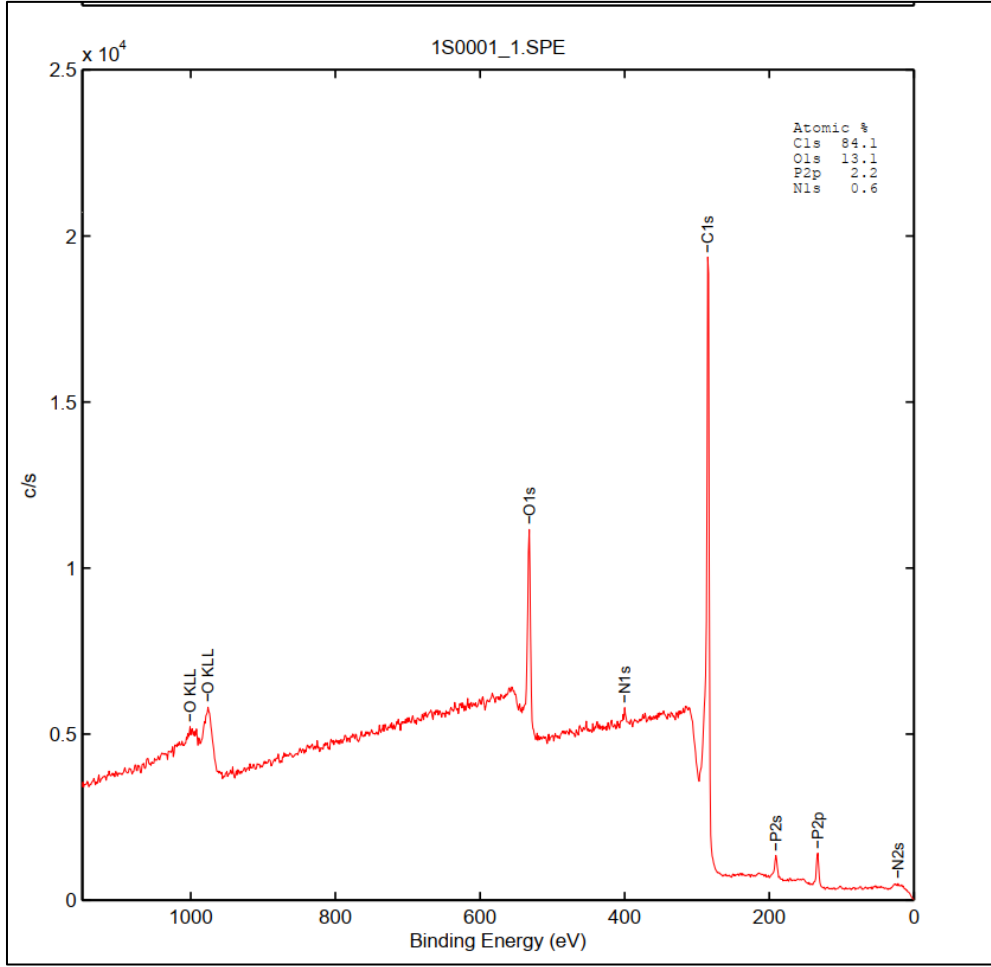


Şekil 4.7. %80 AK-%10NiS-%10Gr XRD

4.1.3. XPS sonuçları

AK XPS sonuçları

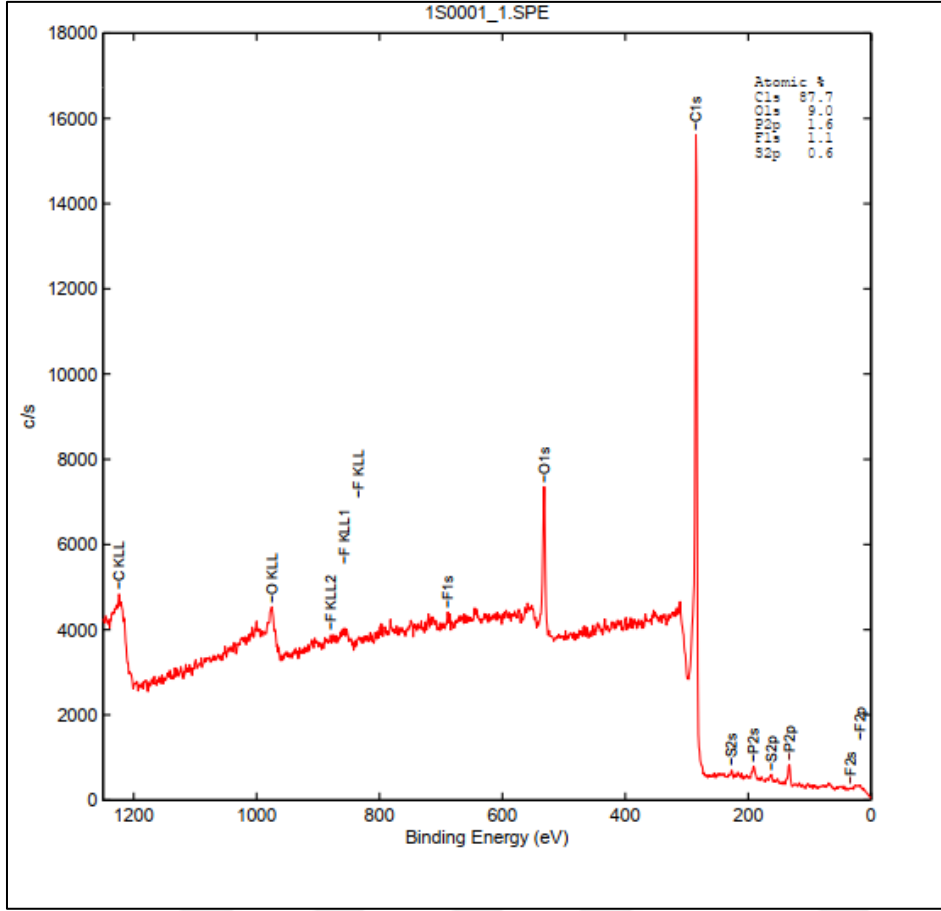
Şekil 4.8’de gösterilen XPS genel tarama spektrumunda, AK numunesinde %84,1 oranında C 1s sinyali gözlemlenmiş olup, malzemenin karbon temelli yapısını doğrulamaktadır. Ayrıca %13,1 oranında O 1s sinyali tespit edilmiş olup, yüzeyde hidroksil, karbonil veya epoksi gibi oksijenli fonksiyonel grupların varlığını işaret etmektedir. Düşük seviyede tespit edilen P 2p (%2,2) ve N 1s (%0,6) sinyalleri ise, yapıya katkıda bulunan hetero atomların varlığını göstermektedir. Bu sonuçlar, AK’nın yüksek yüzey alanı, yüzey kimyası zenginliği ve potansiyel elektrokimyasal aktivitesi açısından uygun özellikler taşıdığını ortaya koymaktadır.



Şekil 4.8. AK XPS

%80 AK-%10Gr-%10NiS XPS sonuçları

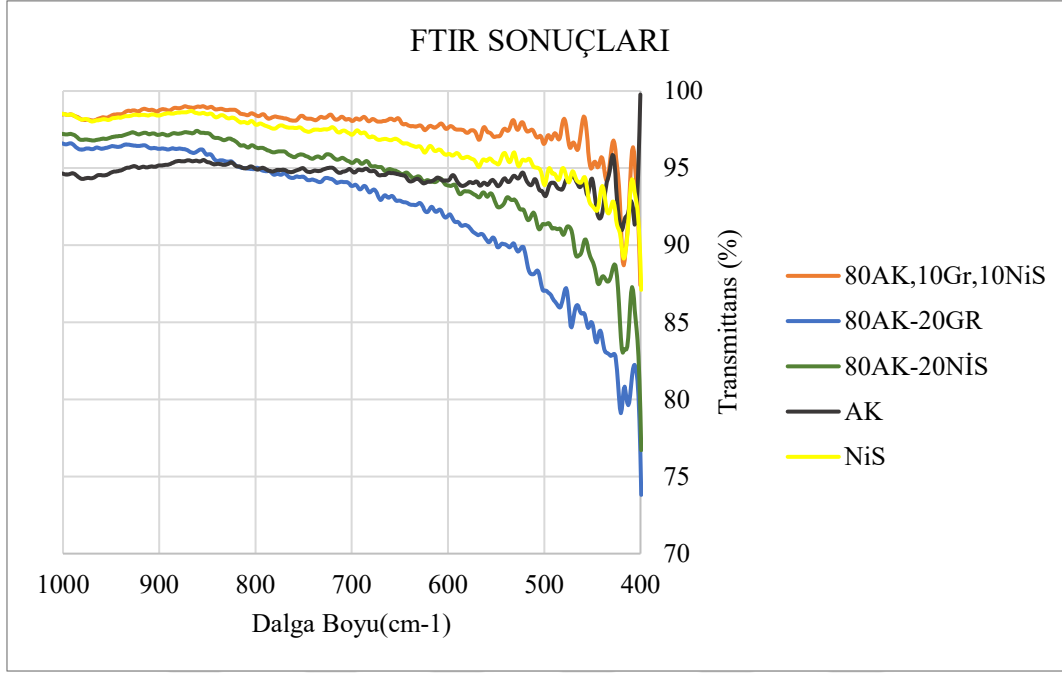
Şekil 4.9’de gösterilen %80 AK – %10 NiS – %10 Gr numunesine ait XPS genel tarama spektrumunda, numunenin ana bileşeni olarak %87,7 oranında karbon (C 1s) tespit edilmiştir. Burada karbon kaynağı hem AK hem de grafendir. %9,6 oranındaki oksijen (O 1s) yüzeyde hidroksil, karbonil ve epoksi gibi oksijenli fonksiyonel grupların varlığına işaret etmektedir. XPS genel tarama spektrumunda S 2p sinyali belirgin şekilde tespit edilmiş olup, bu durum yapıdaki sülfür varlığını doğrulamaktadır. Nikel varlığı atomik yüzdelerde bulunmamaktadır. Fakat, bağlanma enerjisi ~850–870 eV aralığında gözlemlenen hafif yükselmeler mevcuttur. Bu aralıktaki yükselmeler Nikel varlığını göstermektedir. Yüzeydeki Nikel sinyalinin düşük yoğunlukta gözlemlenmesi, XPS’in yüzey hassasiyeti ve malzemenin yüzey bileşimindeki değişkenlik ile açıklanabilir.



Şekil 4.9. %80 AK-%10NiS-%10Gr XPS

4.1.4. FTIR sonuçları

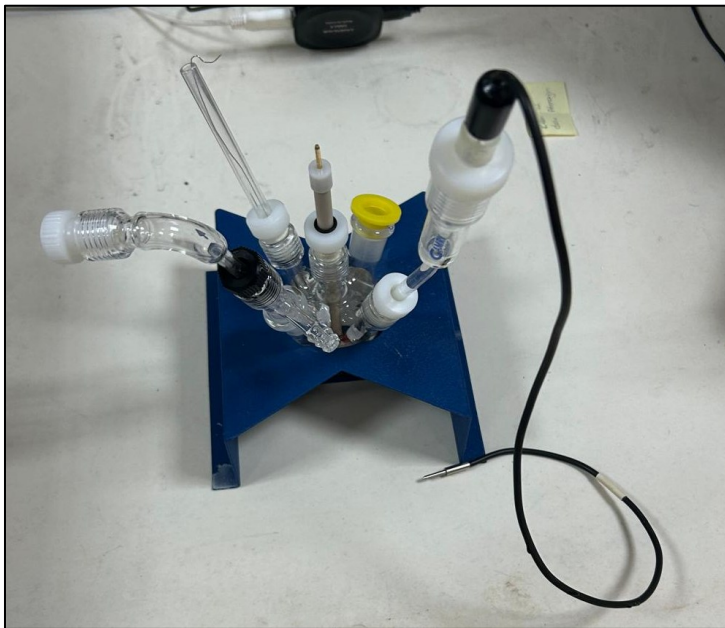
AK, NiS, %80AK %20Gr, %80AK %20NiS ve %80AK %10NiS %10Gr solüsyonlara FTIR uygulanmıştır. Tarama, $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ dalga boyunda yapılmıştır. Piklerin daha iyi yorumlanabilmesi amacıyla FTIR grafikleri $1000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ dalga boyuna göre oluşturulmuştur. Kütlece büyük oranda aktif karbondan oluşan numunelerin FTIR pikleri beklendiği gibi birbirine benzer çıkmıştır. Eğriler, Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. FTIR spektrumları 1000-400cm⁻¹

4.2. Katalizörlerin Elektrokimyasal Aktivite Testleri

Sentezlenen Ni-S'ün HER içik elektrokatalitik etkisini yorumlamak çeşitli karakterizasyon teknikleri sonuçları ile mümkündür. Testler, Doctor Bob-cell'in ölçüm hücresinde gerçekleştirilmiştir. Resim 4.1'de Doctor Bob-cell Sistemi görülmektedir.



Resim 4.1. Doctor Bob-cell sistemi

Bu yapı, üçlü elektrot sisteminden oluşmaktadır. Sistemde üç farklı elektrot bulunur. Bunlardan ilki çalışma elektrodudur. Asıl tepkimenin gerçekleştiği elektrot çalışma elektrodudur. İyonların indirgenmesi veya yükseltgenmesi bu yüzeyde gerçekleşir. Doctor Bobcell sisteminde çalışma elektrodu, camsı karbon yüzeyine katalizörün emdirilmesi yöntemiyle yüklenir. Çalışmada hazırlanan katalizörler, camsı karbon yüzeye toplamda üç kez, her seferinde 10 µl olacak şekilde yüklenmiştir. Her yükleme sonrası yüzeyi kurduğundan emin olana kadar beklenmiştir. İkinci elektrod referans elektrodudur. Bu elektrod ile çalışma elektrodunun potansiyeli kontrol edilir. Çalışmada kullanılan referans elektrod Ag/AgCl'dür. Ag/AgCl'nin kendine ait bir potansiyel farkı vardır. Ölçüm sonuçlarında analiz edilmek istenen katalizörün doğru yorumlanabilmesi için Ag/AgCl'nin sebep olduğu potansiyel fark ölçüm değerinden çıkartılmıştır. Ag/AgCl'nin sebep olduğu 0,22V'luk potansiyel fark toplamdan çıkarılmış Ag/AgCl elektrodunun etkisi elimine edilmiştir. Son elektrod ise karşıt elektroddur. Sisteme akım sağlayan elektrod karşıt elektroddur. Çalışma elektrodu ile birlikte devreyi tamamlayan elektroddur. Bu çalışmada kullanılan karşıt elektrod platindir. Ölçümler asidik ortamda 0,5 M H₂SO₄ gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal testler sırasıyla; AK, NiS, %80 AK %20 NiS, %80 AK %20 Gr, %80 AK %10 NiS %10 Gr için uygulanmıştır. Her bir malzeme için sırasıyla LSV, EIS, CV, CA, Ömür Testleri ve Ömür Testleri sonrasında LSV olmak üzere toplamda 5 temel elektrokimyasal test gerçekleştirilmiştir. Testler tekrarlı çalışılmış değerlerin stabilitesi kontrol edilmiştir.

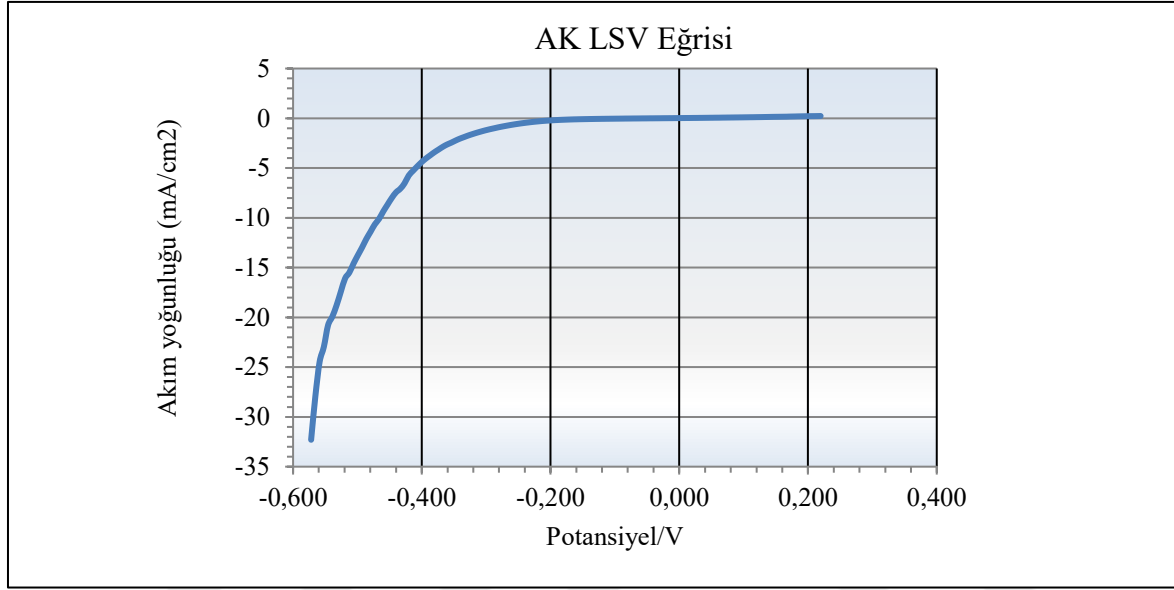
4.2.1. LSV sonuçları

AK LSV sonucu

Şekil 4.11'de AK için LSV sonucu verilmiştir. Bu grafiğin oluşturulması için test sonucunda elde edilen toplam potansiyel fark 0,6 katsayısı ile çarpılmıştır. Bunun sebebi elektrodun ölü alanıdır. Bu değerden +0,22V çıkartılmıştır. Bu sayede sadece AK'a ait potansiyel fark elde edilmiştir. Test sonucunda elde edilen akım değeri ise camsı karbon yüzeyinin yüzey alanına bölünmüştür. Bu sayede akım yoğunluğu (mA/cm²) değeri elde edilmiştir. Bu testten elde edilen en önemli veri AK'nin 10mV/cm² değeri için ihtiyaç duyduğu potansiyel farktır. Test sonucuna göre AK için bu değer -0,46V'dur.

AK için Aşırı potansiyel değerinin karşılaştırılabilmesi için literatür sonuçları incelenmiştir. AK'nin aşırı potansiyel değeri doğrudan üretildiği hammadde ile ilişkilidir. Farklı kaynakların

kullanılması AK için ölçülen aşırı potansiyel değerini üzerinde önemli ölçüde etkilidir. Literatürde fıstık kabuğundan elde edilen aktif karbona ait aşırı potansiyel değeri 80mV olarak tespit edilmiştir. [31] Öte yandan hammadde olarak gıda atıklarının kullanıldığı çalışmada aktif karbonun aşırı potansiyel değeri 380mV olarak belirtilmiştir. [32] Bu sebeple aktif karbona ait değerin hammadde ve işlemlerine göre değişkenlik gösterdiği sonucuna varılmıştır.

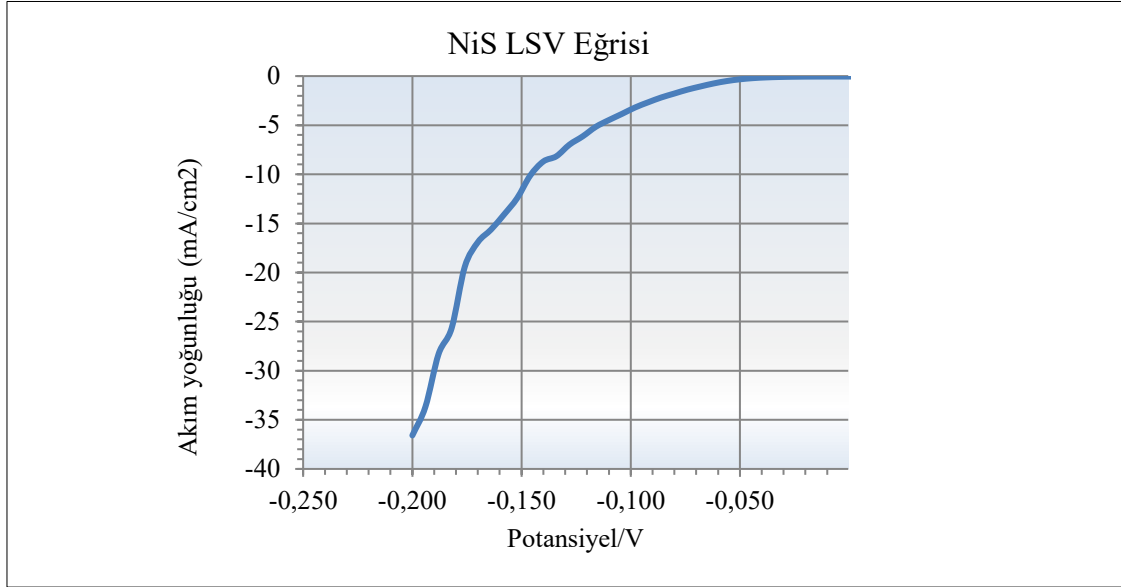


Şekil 4.11. AK LSV eğrisi

NiS LSV sonucu

Şekil 4.12’de NiS için LSV sonucu verilmiştir. Bu grafiğin oluşturulması için test sonucunda elde edilen toplam potansiyel fark 0,6 katsayısı ile çarpılmıştır. Bunun sebebi elektrodun ölü alanıdır. Bu değerden +0,22V çıkartılmıştır. Bu sayede NiS’e ait potansiyel fark elde edilmiştir. Test sonucunda elde edilen akım değeri ise camısı karbon yüzeyinin yüzey alanına bölünmüştür. Bu sayede akım yoğunluğu (mA/cm²) değeri elde edilmiştir. Bu testten elde edilen en önemli veri NiS’in 10mV/cm² değeri için ihtiyaç duyduğu potansiyel farktır. Test sonucuna göre NiS için bu değer, -0,145V’dur. Ni-S numunesi içinde NiS XRD Sonuçlarından anlaşıldığı üzere büyük oranda Ni-S, görece daha az miktarlarda NiS₂ ve Ni₃S₂ türevleri vardır. Bilimsel araştırmalarda NiS’e ait aşırı potansiyel değerinin 58mV olduğu bulunmuştur. [33] NiS₂ içim yapılan bilimsel çalışmalarda ise 148-174mV aşırı potansiyel değerine sahip olduğu belirlenmiştir. [34] NiS₂/Ni₃S₂ heteroyapısının birlikte kullanıldığı akademik çalışmada ise aşırı potansiyel değerinin 115mV olduğu belirlenmiştir.

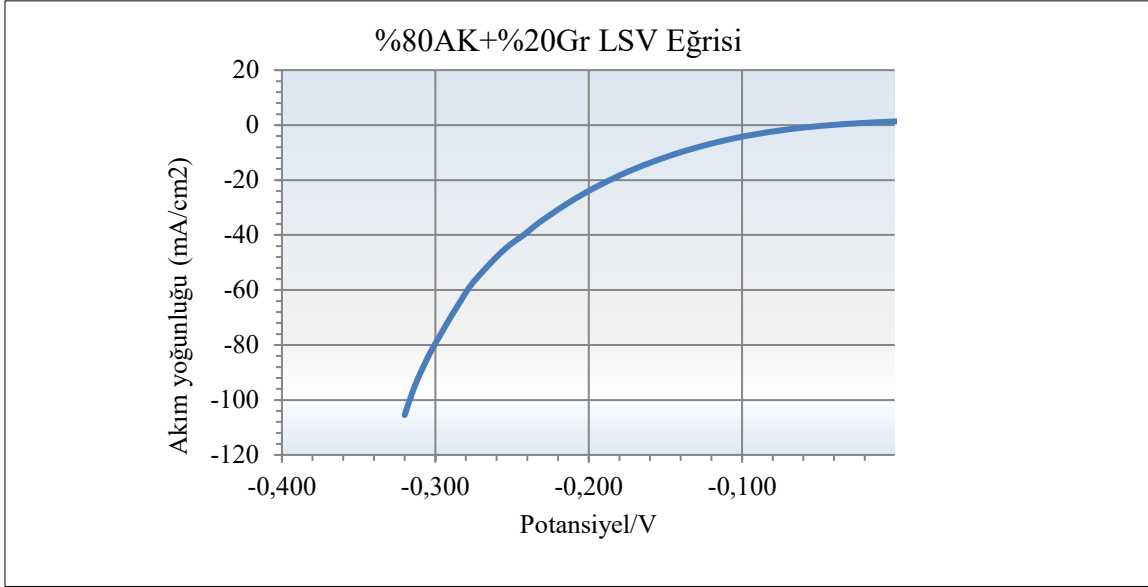
[33] Bulunan aşırı potansiyel değeri, literatür sonuçları ile karşılaştırıldığında, Ni-S bileşiklerinin birlikte kullanımının aşırı potansiyeli etkilediği sonucuna varılmıştır. Bu sebeple -0,145V değeri kabul edilebilir bir sonuçtur.



Şekil 4.12. NiS LSV eğrisi

%80AK+%20GR LSV sonucu

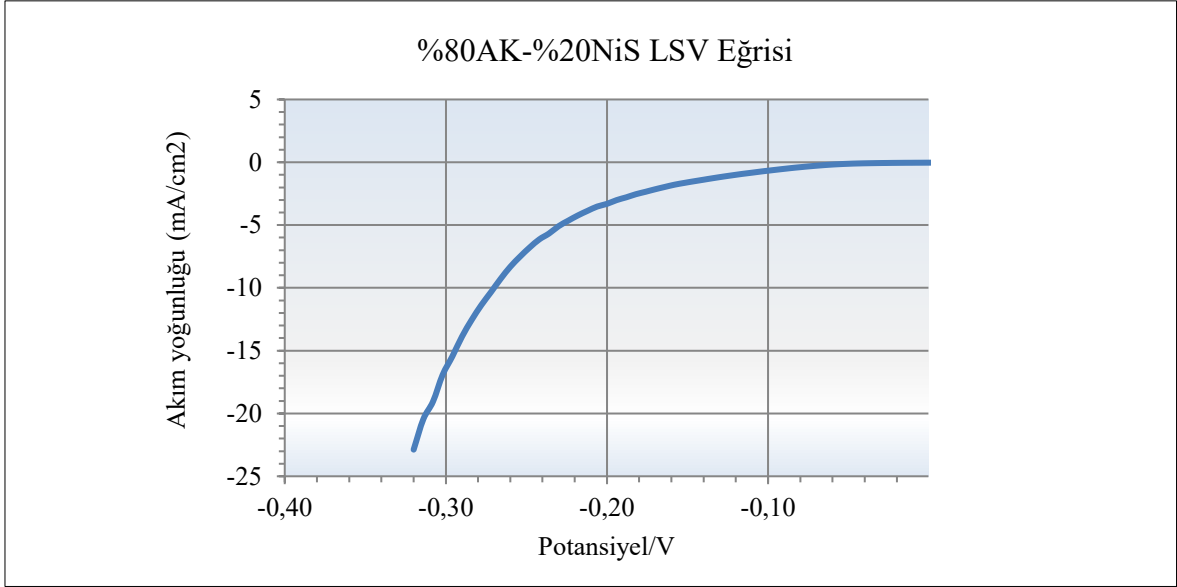
Şekil 4.13'te %80AK+%20GR katalizörü için LSV sonucu verilmiştir. Bu grafiğin oluşturulması için test sonucunda elde edilen toplam potansiyel fark 0,6 katsayısı ile çarpılmıştır. Bunun sebebi elektrodun ölü alanıdır. Bu değerden +0,22V çıkartılmıştır. Bu sayede katalizöre ait potansiyel fark elde edilmiştir. Test sonucunda elde edilen akım değeri ise camı karbon yüzeyinin yüzey alanına bölünmüştür. Bu sayede akım yoğunluğu (mA/cm²) değeri elde edilmiştir. Bu testten elde edilen en önemli veri elektrokatalizörün 10mV/cm² değeri için ihtiyaç duyduğu potansiyel farktır. Test sonucuna göre 80AK+%20GR için bu değer -0,143V'dur. Bu değer, Saf AK ile yapılan LSV sonucunda AK'ye ait aşırı potansiyel değeri ile (-0,46V) kıyaslandığında Gr katkısının katalizör üzerinde ciddi bir etkisi olduğu görülmektedir. %20'lik grafen katkısının aşırı potansiyel değerini %69 oranında düşürdüğü görülmektedir. Bu da Gr katkısının katalizörün elektrokimyasal yönünün geliştirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.13. %80AK+%20Gr LSV eğrisi

%80AK+%20NiS LSV sonucu

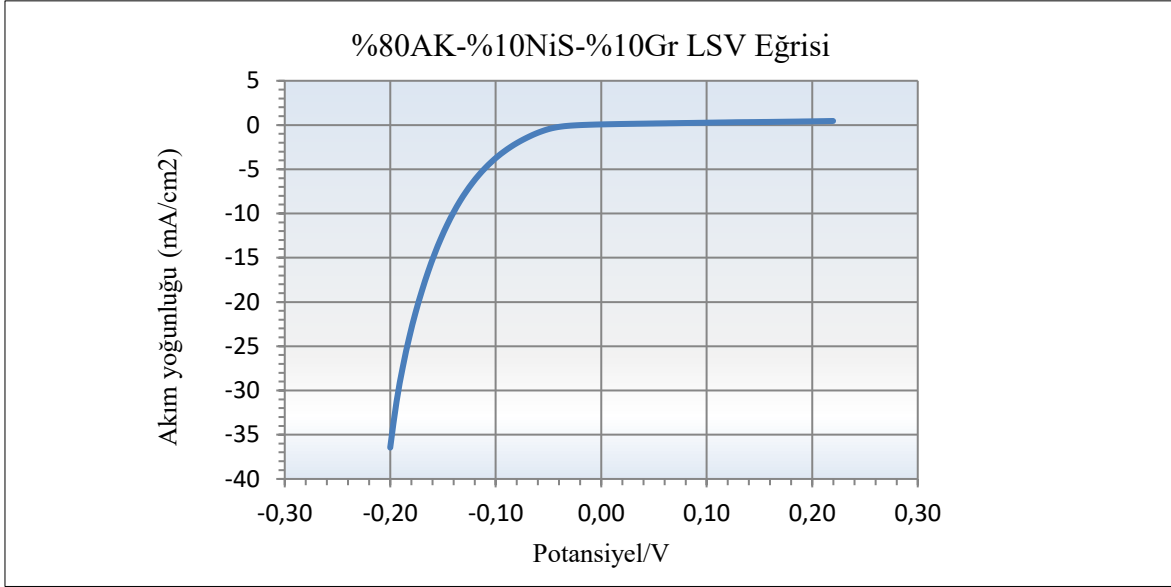
Şekil 4.14'te %80AK+%20NiS katalizörü için LSV sonucu verilmiştir. Bu grafiğin oluşturulması için test sonucunda elde edilen toplam potansiyel fark 0,6 katsayısı ile çarpılmıştır. Bunun sebebi elektrodun ölü alanıdır. Bu değerden +0,22V çıkartılmıştır. Bu sayede katalizöre ait potansiyel fark elde edilmiştir. Test sonucunda elde edilen akım değeri ise camı karbon yüzeyinin yüzey alanına bölünmüştür. Bu sayede akım yoğunluğu (mA/cm²) değeri elde edilmiştir. Bu testten elde edilen en önemli veri elektrokatalizörün 10mV/cm² değeri için ihtiyaç duyduğu potansiyel farktır. Test sonucuna göre NiS için bu değer -0,27V'dur. Literatürde NiS₂@C için aşırı potansiyel değerinin 164mV olduğu çalışılmıştır. [36] Fakat çalışmada, Ni-S numunesi içindeki farklı birleşim oranlarındaki Ni-S bileşikleri bu değer değişmesine sebep olmuştur.



Şekil 4.14. %80AK+%20NiS LSV eğrisi

%80AK+%10NiS+%10Gr LSV sonucu

Şekil 4.15'te %80AK+%10NiS+%10Gr katalizörü için LSV sonucu verilmiştir. Bu grafiğin oluşturulması için test sonucunda elde edilen toplam potansiyel fark 0,6 katsayısı ile çarpılmıştır. Bunun sebebi elektrodun ölü alanıdır. Bu değerden +0,22V çıkartılmıştır. Bu sayede katalizöre ait potansiyel fark elde edilmiştir. Test sonucunda elde edilen akım değeri ise camı karbon yüzeyinin yüzey alanına bölünmüştür. Bu sayede akım yoğunluğu (mA/cm²) değeri elde edilmiştir. Bu testten elde edilen en önemli veri elektrokatalizörün 10mV/cm² değeri için ihtiyaç duyduğu potansiyel farktır. Test sonucuna göre NiS için bu değer -0,14V'dur. Çalışma kapsamında sentezlenen tüm katalizörlere kıyasla en düşük aşırı potansiyele sahip katalizör %80AK-%10Gr-%10NiS birleşimidir.

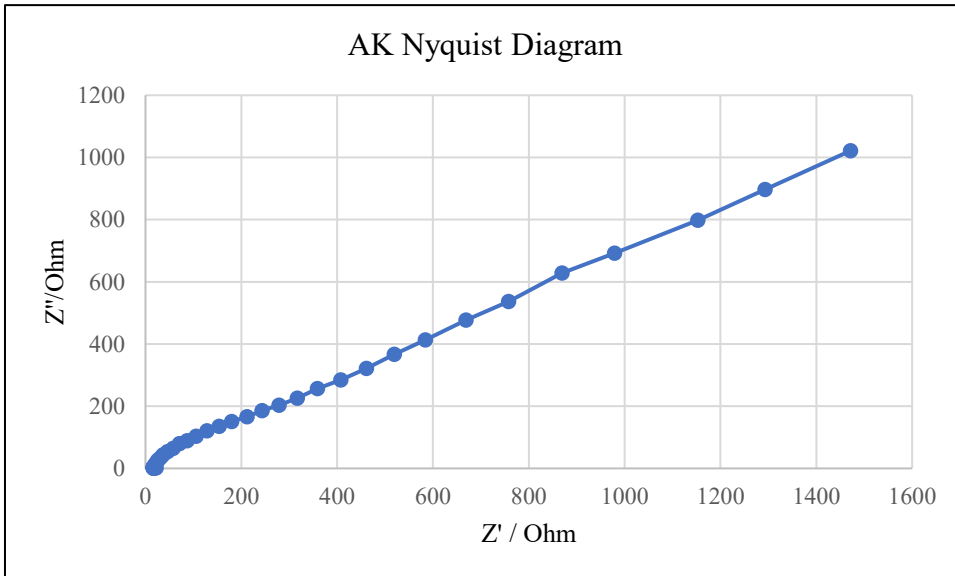


Şekil 4.15. %80AK %10NiS %10Gr LSV eğrisi

4.2.2. EIS sonuçları

AK EIS sonucu

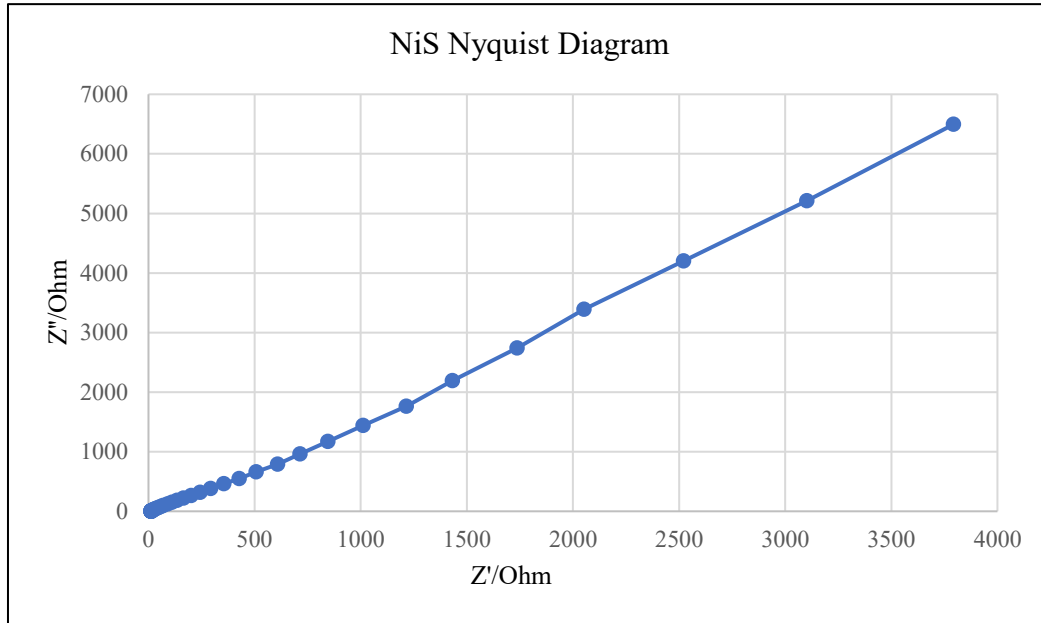
AK numunesine ait EIS ölçüm sonuçları Şekil 4.16’da verilmiştir. Nyquist diyagramı incelendiğinde, klasik yarım daire formunun oluşmadığı ve grafiğin doğrusal bir uzanım sergilediği görülmektedir. Bu durum, sistemde yük transferi sınırlamasından ziyade iyon difüzyonunun etkin bir direnç unsuru olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. AK Nyquist diyagramı

NiS EIS sonucu

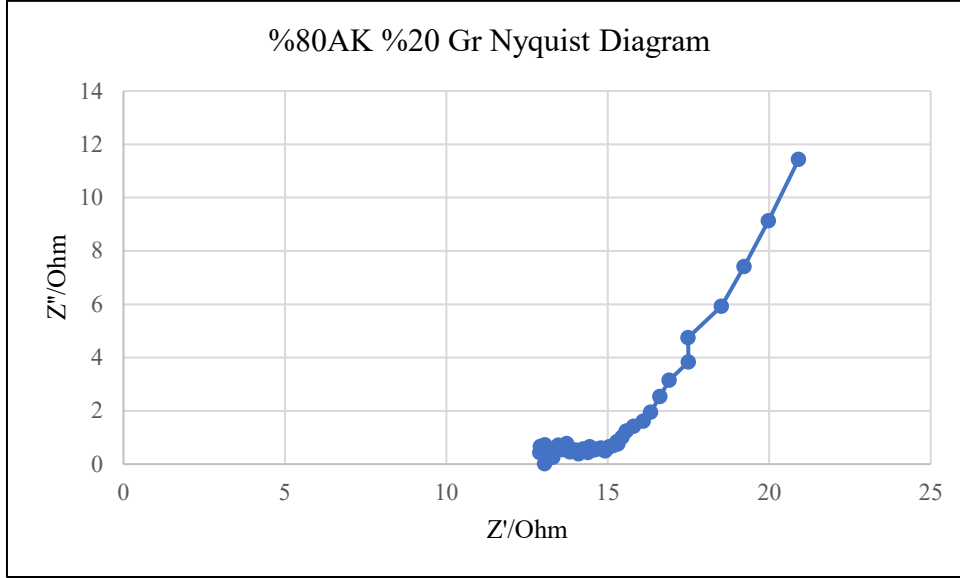
NiS numunesine ait EIS ölçüm sonuçları Şekil 4.17’de verilmiştir. Nyquist diyagramı, düşük frekans bölgesinde oldukça küçük çaplı bir yarım daire formunun kısmen oluştuğunu göstermektedir. Bu yarım dairenin varlığı, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde etkin bir yük transfer sürecinin gerçekleştiğini ve sistemin difüzyon sınırlamasından çok yük transfer dirençleri tarafından kontrol edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.17. NiS Nyquist diyagramı

%80 AK + %20 Gr EIS sonucu

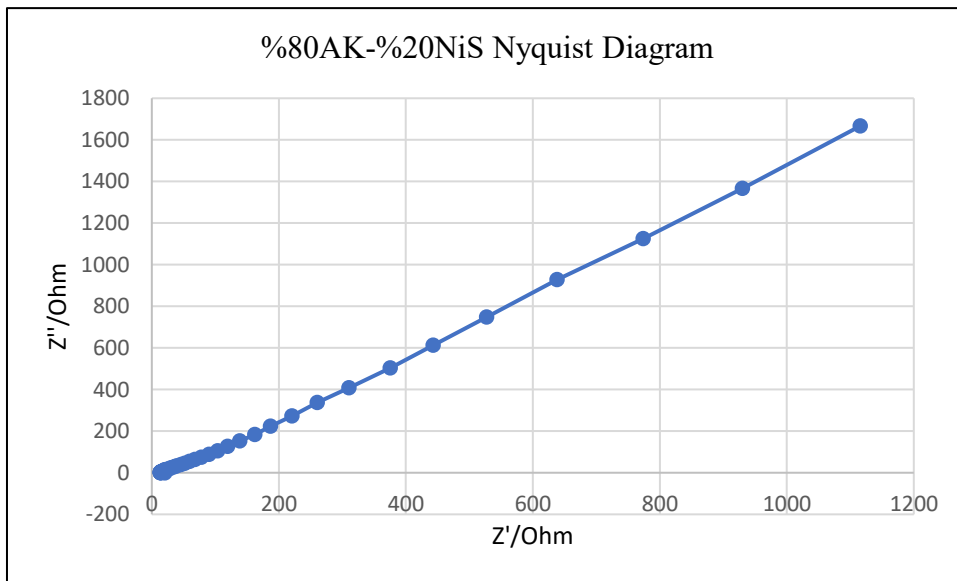
%80 AK + %20 Gr numunesine ait EIS sonuçları Şekil 4.18’de sunulmuştur. Nyquist diyagramı incelendiğinde, çok düşük iç direnç ve küçük çaplı bir yarım daire gözlemlenmiştir. Bu durum, elektrot yüzeyinde son derece hızlı bir yük transferi gerçekleştiğini ve difüzyon sınırlamasının minimum seviyeye indirildiğini göstermektedir. Gr katkısının, AK’nin yüksek yüzey alanlı yapısına iletkenlik kazandırdığı ve böylece elektrotun elektrokimyasal performansını artırdığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.18. %80 AK + %20 Gr Nyquist diyagramı

%80 AK + %20 NiS EIS sonucu

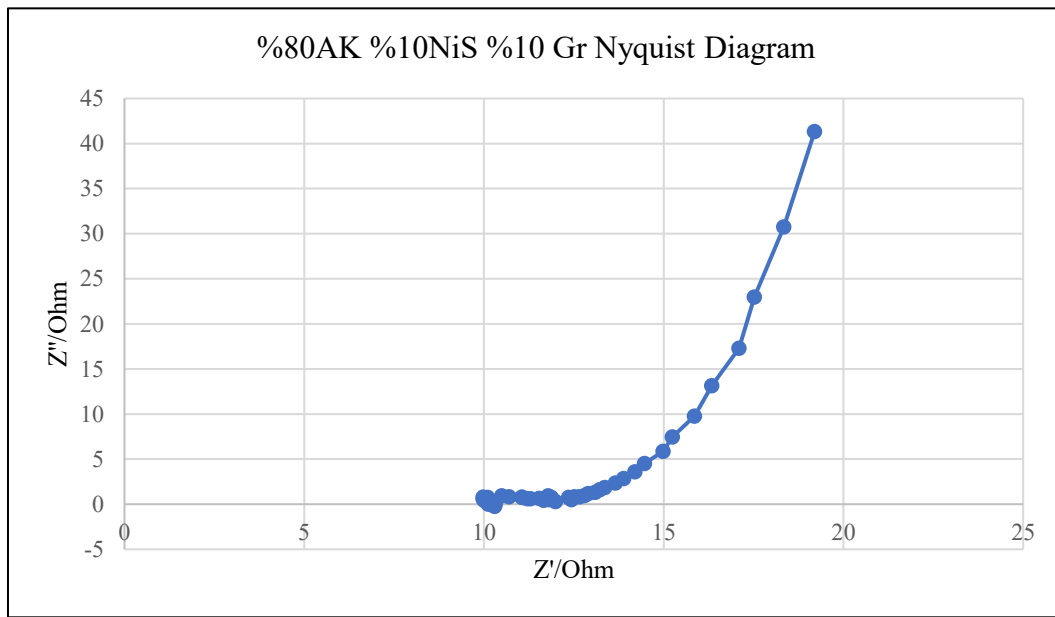
%80 AK + %20 NiS numunesine ait EIS sonuçları Şekil 4.19’da verilmiştir. Nyquist diyagramında, düşük iç direnç ve oldukça küçük bir yarımlık gözlemlenmiş olup, elektrot yüzeyinde yük transfer sürecinin etkili bir şekilde gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Aynı zamanda düşük frekans bölgesinde gözlenen doğrusal uzanım, sistemde kısmi bir difüzyon sınırlamasının da devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.19. %80AK-%20NiS Nyquist diyagramı

%80 AK + %10 Gr + %10 NiS EIS sonucu

%80 AK + %10 Gr + %10 NiS numunesine ait EIS sonuçları Şekil 4.20’de sunulmuştur. Nyquist diyagramında, çok düşük iç direnç ve küçük, belirgin bir yarım daire gözlemlenmiştir. Bu yapı, elektrot yüzeyinde hızlı yük transferinin gerçekleştiğini ve sistemde düşük seviyede difüzyon sınırlaması olduğunu göstermektedir. Gr katkısının yüksek iletkenlik sağlaması ve NiS katkısının aktif elektrokimyasal merkezler oluşturması sayesinde elektrot, optimize edilmiş bir elektro-kimyasal performans sergilemiştir.

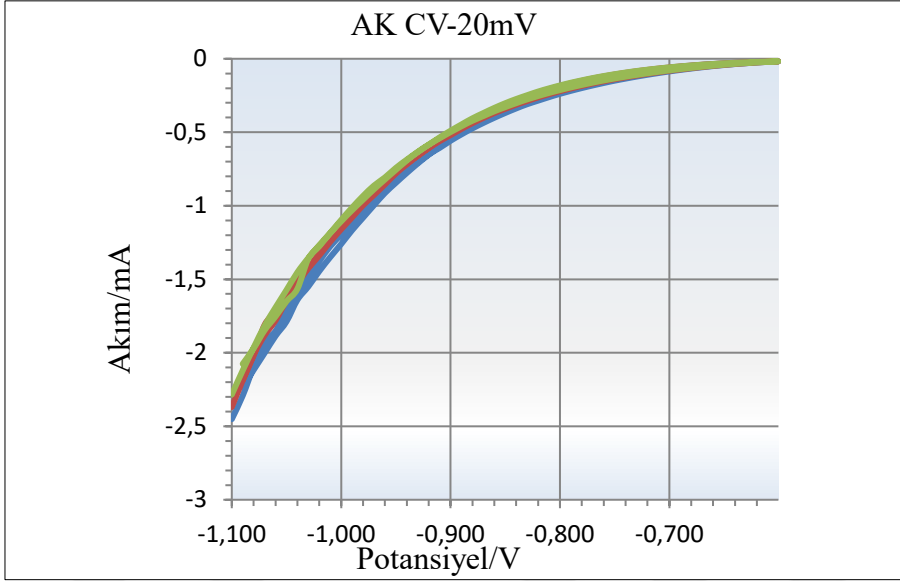


Şekil 4.20. %80 AK + %10 Gr + %10 NiS nyquist diyagramı

4.2.3. CV sonuçları

AK CV sonucu

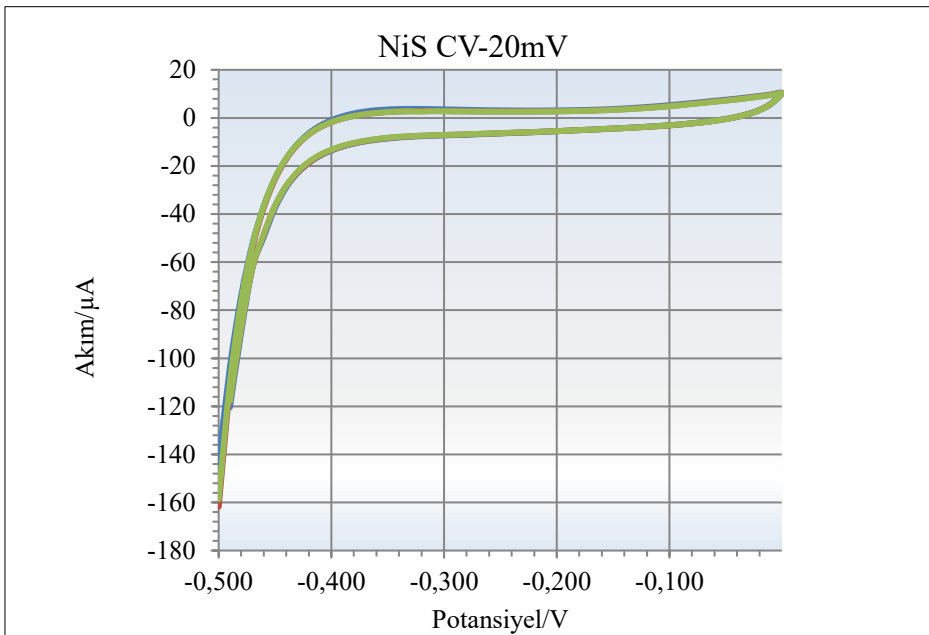
Şekil 4.21’de AK’nin 20mV tarama hızında CV döngü sonuçları verilmiştir. Tüm döngü eğrilerinin benzer sonuçlar vermesi stabiliteyi ortaya koymuştur. Farklı tarama hızlarında yapılan CV sonuçları ise EK-1’de verilmiştir.



Şekil 4.21. Sentezlenen AK için 20mV tarama hızında 3 döngülü CV grafiği

NiS CV sonucu

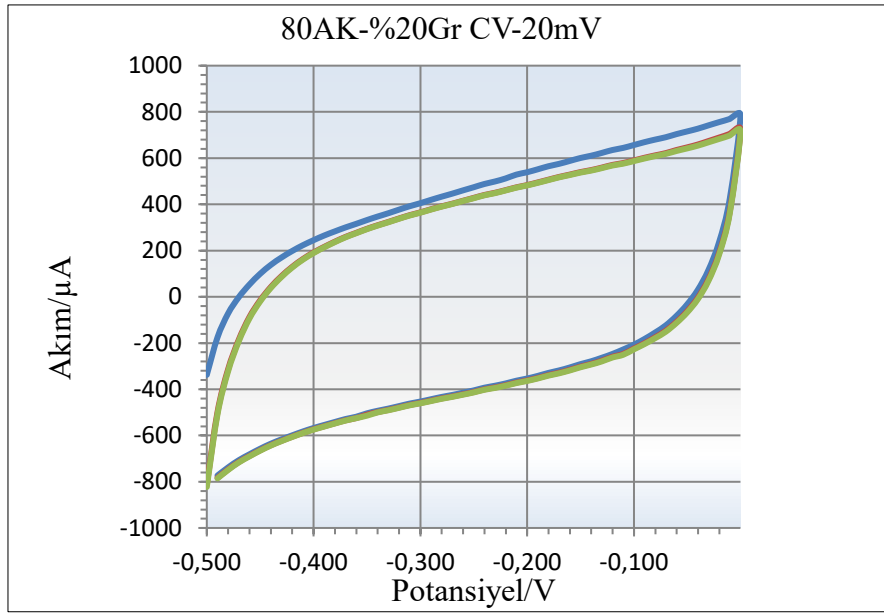
Şekil 4.22’de NiS’nin 20mV tarama hızında CV döngü sonuçları verilmiştir. Özellikle 2. ve 3. döngü eğrilerinin benzer sonuçlar vermesi stabiliteyi ortaya koymuştur. Farklı tarama hızlarında yapılan CV sonuçları ise EK-1’de verilmiştir.



Şekil 4.22. Sentezlenen NiS için 20mV tarama hızında 3 döngülü CV grafiği

%80AK-%20GR CV sonucu

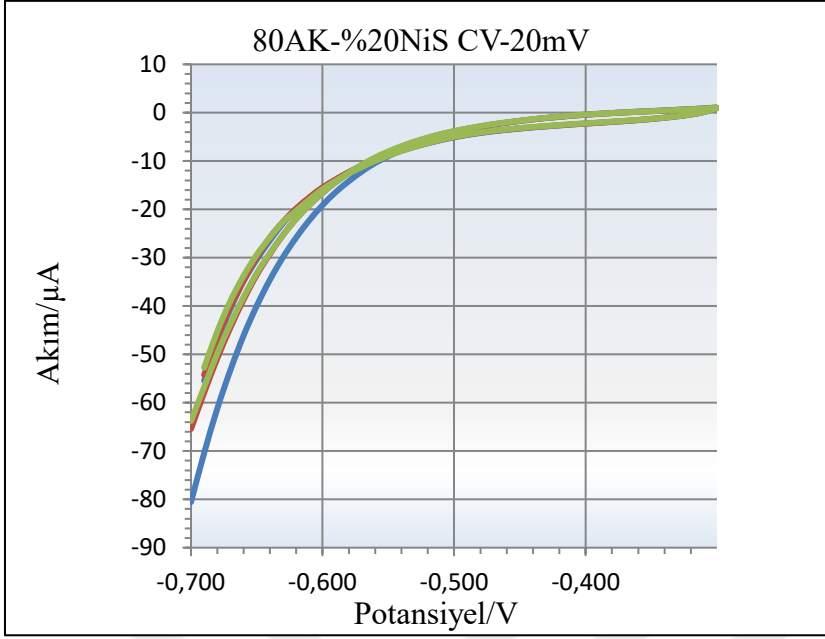
Şekil 4.23'te %80AK-%20GR katalizörü için 20mV tarama hızında CV sonuçları verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, eğriler düzgün ve neredeyse simetrik yapıdadır, bu da elektrot malzemesinin iyi tersinirlik gösterdiğini ve yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Farklı tarama hızlarında yapılan CV sonuçları ise EK-1'de verilmiştir.



Şekil 4.23. Sentezlenen %80AK-%20Gr için 20mV tarama hızında 3 döngülü CV grafiği

%80AK-%20NiS CV sonucu

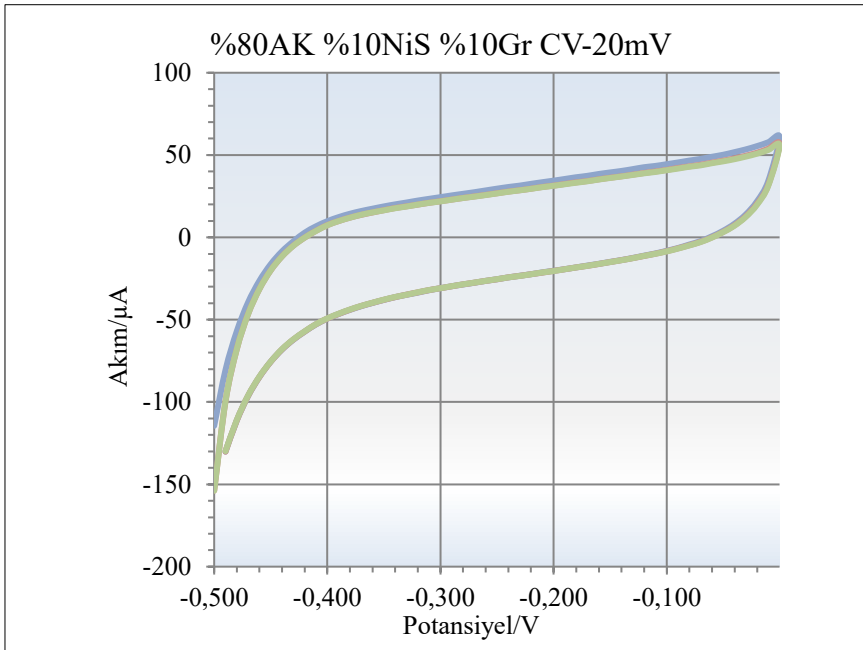
Şekil 4.24'te %80AK-%20NiS katalizörü için 20mV tarama hızında CV sonuçları verilmiştir. Özellikle 2. ve 3. döngü eğrilerinin benzer sonuçlar vermesi stabiliteyi ortaya koymuştur. Farklı tarama hızlarında yapılan CV sonuçları ise EK-1'de verilmiştir.



Şekil 4.24. Sentezlenen %80AK-%20NiS için 20mV tarama hızında 3 döngülü CV grafiği

%80 AK + %10 Gr + %10 NiS CV sonucu

Şekil 4.25'te %80 AK + %10 Gr + %10 NiS katalizörü için 20mV tarama hızında CV sonuçları verilmiştir. Tüm tarama hızlarında eğriler düzgün ve neredeyse simetrik yapıdadır, bu da elektrot malzemesinin iyi tersinirlik gösterdiğini ve yüksek kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir.

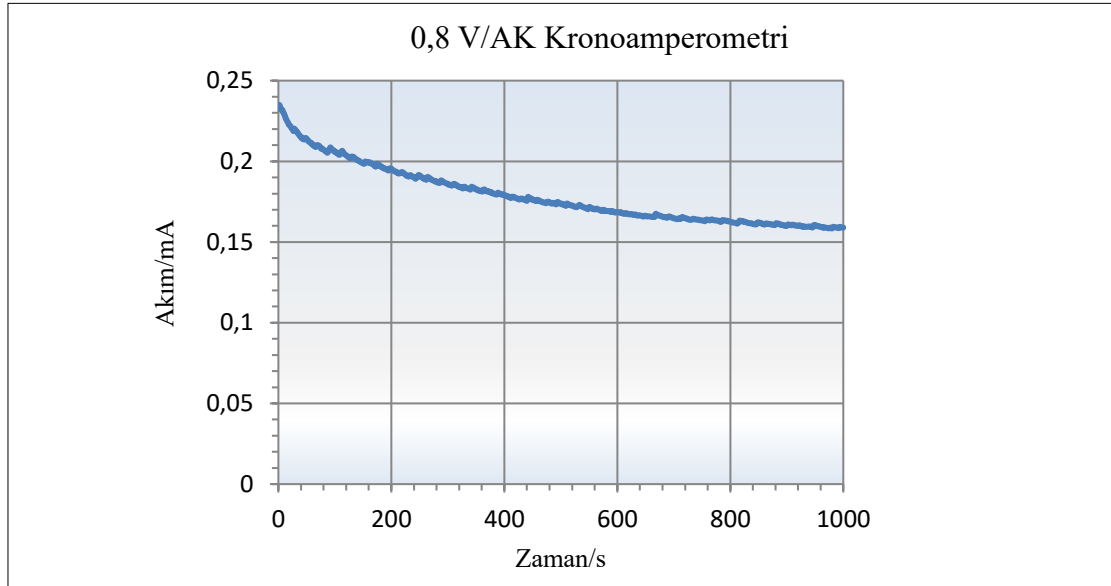


Şekil 4.25. Sentezlenen %80AK %10NiS %10Gr için 20mV tarama hızında 3 döngülü CV grafiği

4.2.4. Krontamperometri sonuçları

AK Krontamperometri sonucu

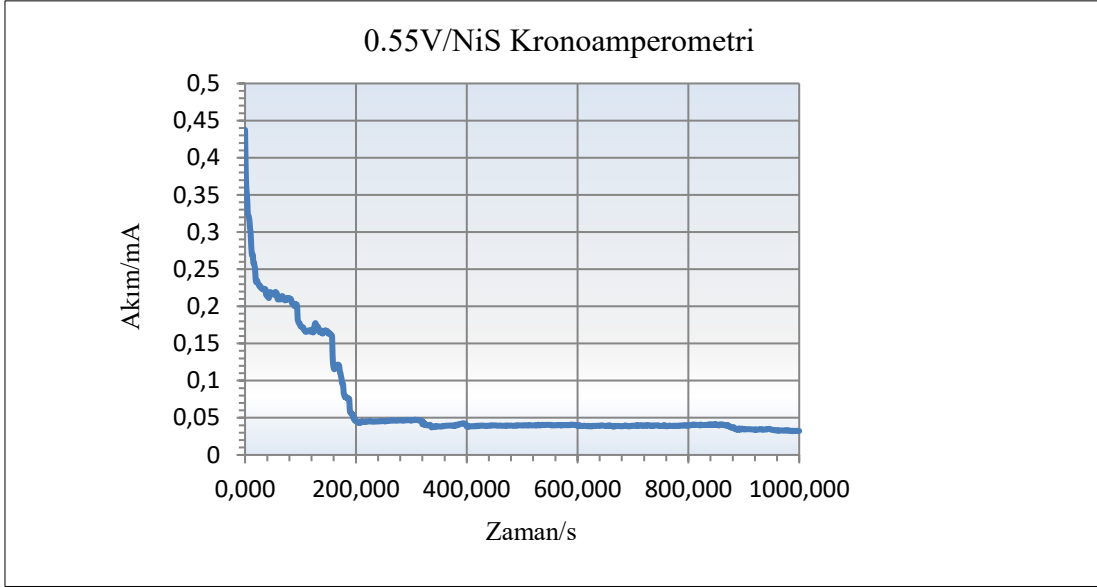
Ŗekil 4.26'da verilen krontamperometri verisi, AK'nin sabit potansiyel altında zamanla gösterdiği elektrokimyasal davranıŖı ortaya koymaktadır. Grafik incelendiğinde, ilk ölçülen akım değeri ile son ölçülen akım değeri arasındaki farklar oldukça belirgindir. 0,23mA ile baŖlayan değer 0,16mA'e kadar dŖtė görülmektedir. Bu da akım değerinin baŖlangıca göre %30 oranında dŖtėn gstermiŖtir.



Ŗekil 4.26. 0,8V AK krontamperometri sonuçları

NiS krontamperometri sonucu

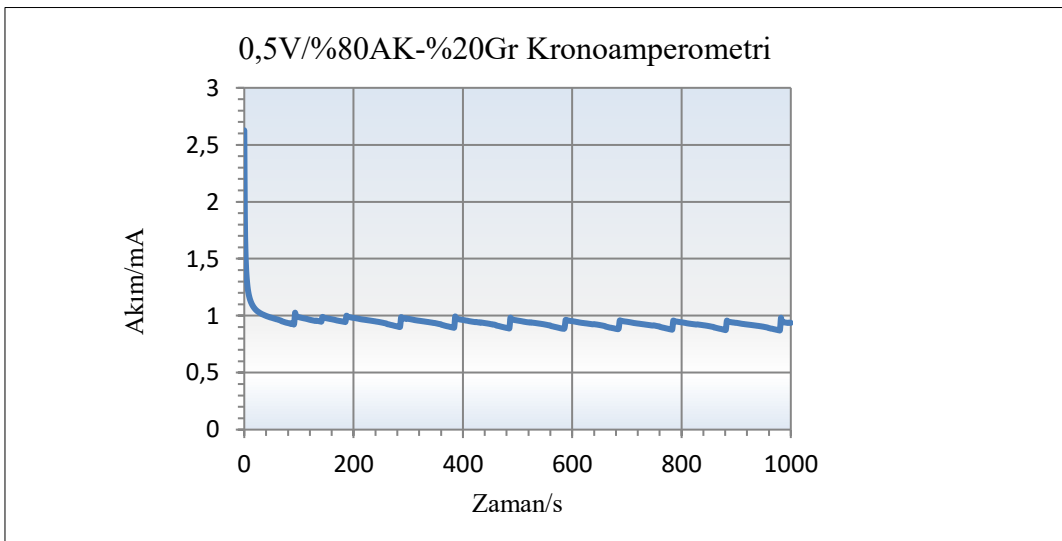
Ŗekil 4.27'de verilen krontamperometri verisi, NiS'in sabit potansiyel altında zamanla gösterdiği elektrokimyasal davranıŖı ortaya koymaktadır. Grafik incelendiğinde, ilk ölçülen akım değeri ile son ölçülen akım değeri arasındaki farklar oldukça belirgindir. 0,43mA ile baŖlayan değer 0,032mA'e kadar dŖtė görülmektedir. Bu da akım değerinin baŖlangıca göre %92,5 oranında dŖtėn gstermiŖtir.



Şekil 4.27. 0,55V/NiS kronoamperometri sonuçları

%80 AK – %20 Gr kronoamperometri sonucu

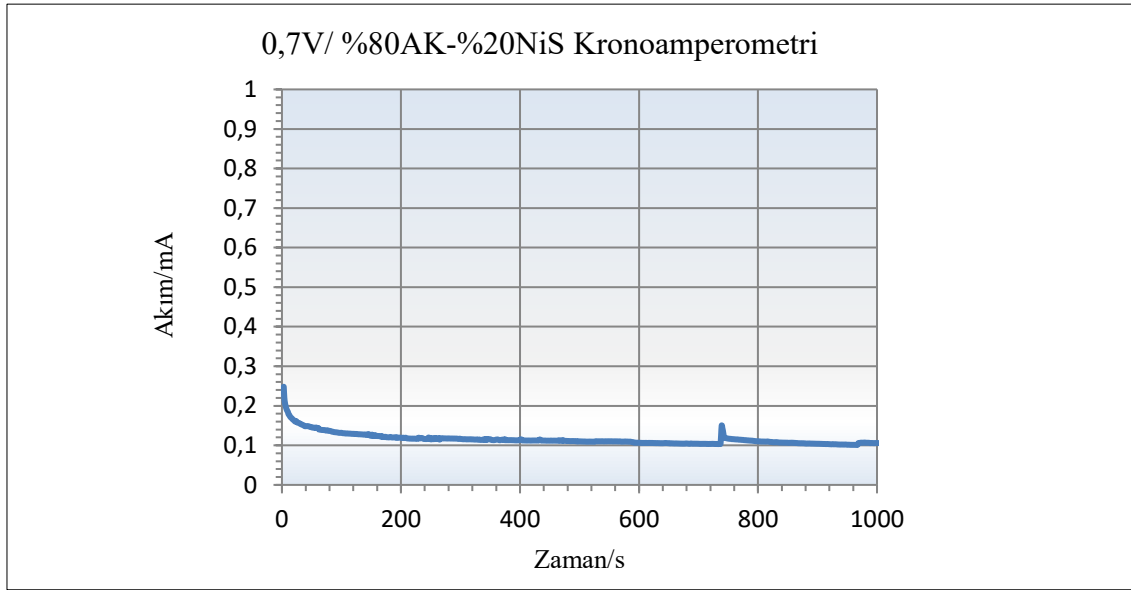
Şekil 4. 28’de verilen kronoamperometri verisi, %80 AK – %20 Gr elektrotunun 0,5V sabit potansiyel altında zamanla gösterdiği elektrokimyasal davranışı ortaya koymaktadır. Başlangıçta gözlemlenen hızlı akım düşüşü, yüzeydeki çift katman yüklenmesi ve iyon difüzyon kaynaklıdır. Ölçüm verileri incelendiğinde başlangıçta okunan akım verisinin zamanla %40 oranında azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.28. 0,5V %80AK-%20Gr kronoamperometri sonuçları

%80 AK – %20 NiS kronoamperometri sonucu

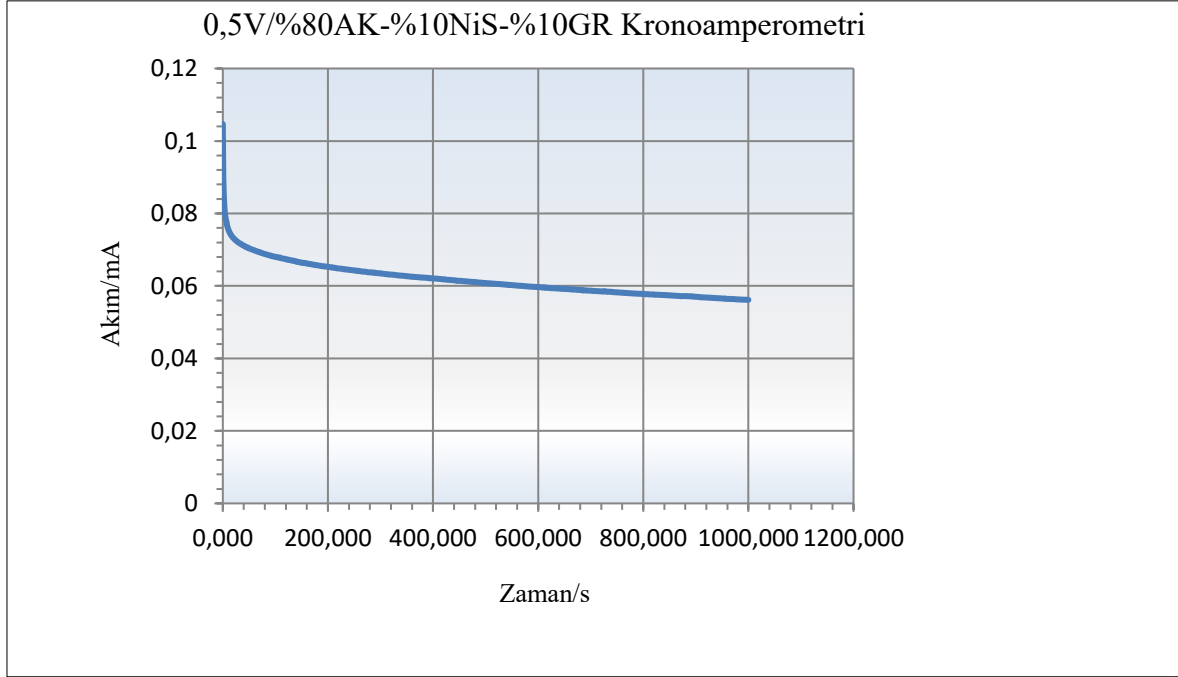
Şekil 4.29’da verilen kronoamperometri verisi, %80 AK – %20 NiS elektrotunun 0.7V sabit potansiyel altında zamanla gösterdiği elektrokimyasal davranışı ortaya koymaktadır. Başlangıçta gözlemlenen hızlı akım düşüşü, yüzeydeki çift katman yüklenmesi ve iyon difüzyon kaynaklıdır. Ölçüm verileri incelendiğinde başlangıçta okunan akım verisinin zamanla %50 oranında azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.29. 0,7V/ %80AK-%20NiS kronoamperometri sonuçları

%80 AK – %10 NiS-%10Gr kronoamperometri sonucu

Şekil 4.30’da verilen kronoamperometri verisi, %80 AK – %10 NiS-%10 Gr elektrotunun 0,5V sabit potansiyel altında zamanla gösterdiği elektrokimyasal davranışı ortaya koymaktadır. Başlangıçta gözlemlenen hızlı akım düşüşü, yüzeydeki çift katman yüklenmesi ve iyon difüzyon kaynaklıdır. Ölçüm verileri incelendiğinde başlangıçta okunan akım verisinin zamanla %50 oranında azaldığı görülmektedir.

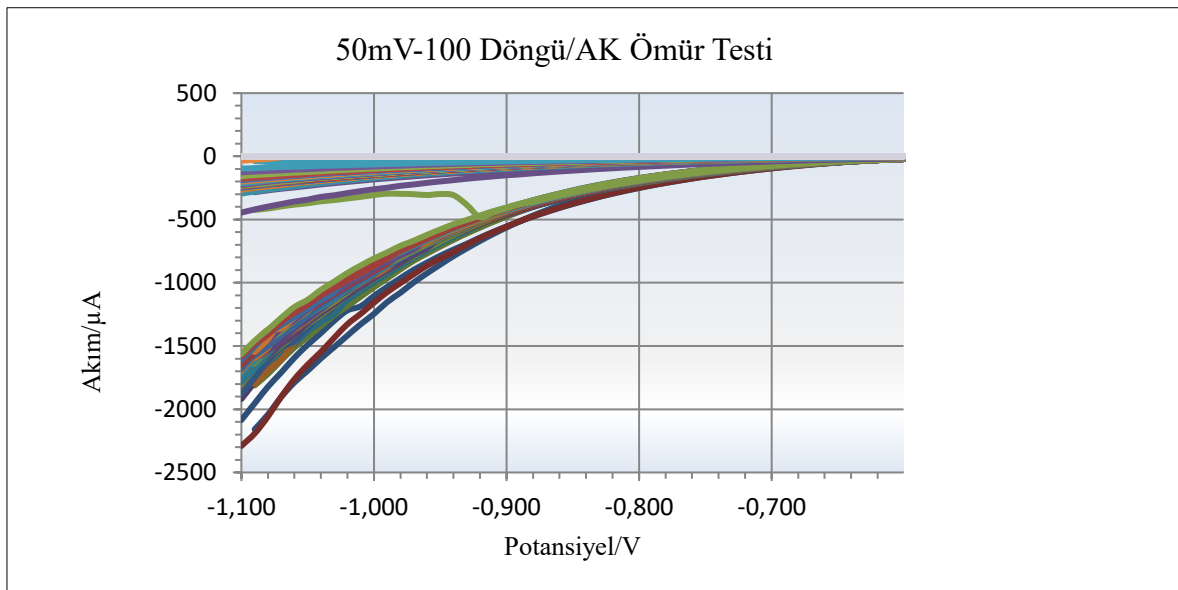


Şekil 4.30. %80AK-%10NiS-%10Gr krontoamperometri sonuçları

4.2.5. Ömür testi-LSV sonuçları

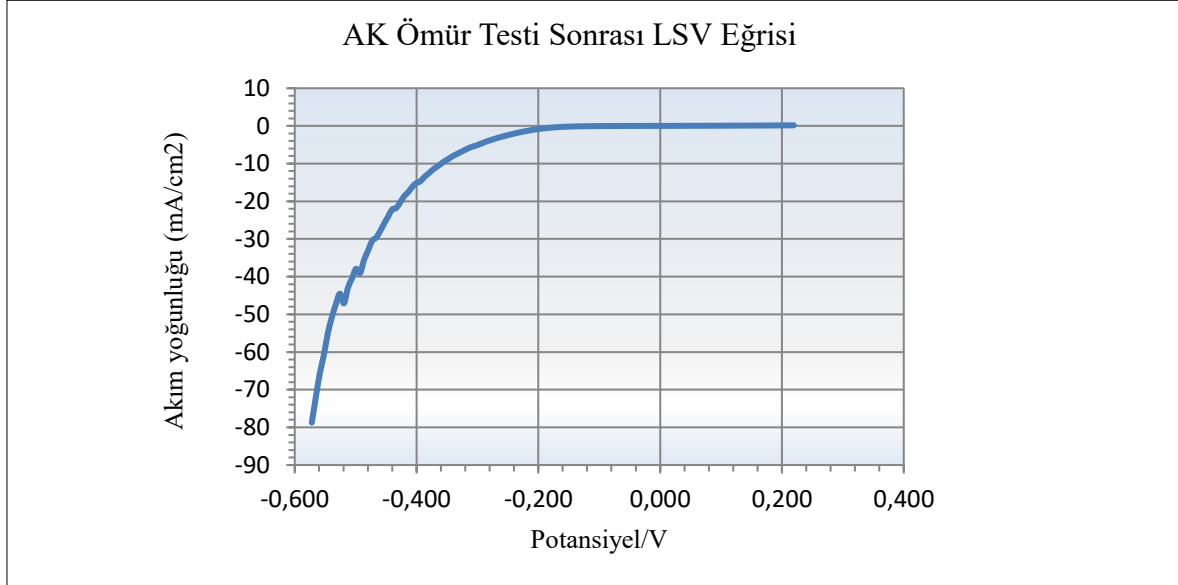
AK ömür testi-LSV sonucu

Şekil 4.31’de 50mV tarama hızında 100 döngülü CV sonucu verilmiştir. Bu sayede AK’nin uzun süreli kullanımı simüle edilmiştir.



Şekil 4.31. 50mV-100 döngü/AK ömür testi

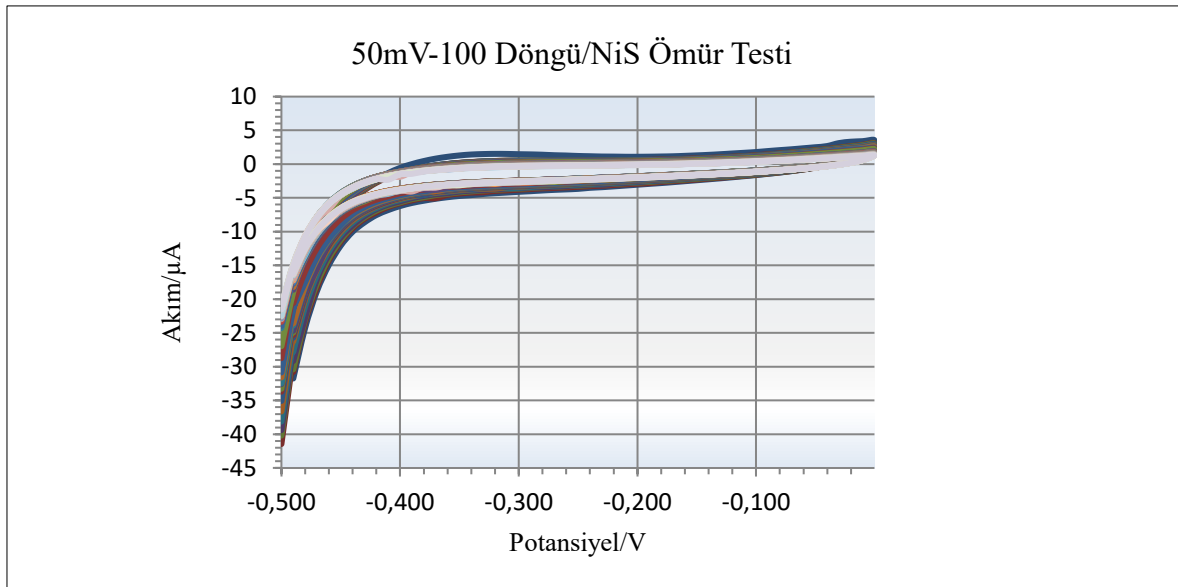
Şekil 4.32’de 50 mV ’de 100 döngülü CV testi sonrası numuneye uygulanan LSV sonuçları verilmiştir. Ömür testi sonrasında 10mV/cm² için gerekli potansiyel -0,36V çıkmıştır.



Şekil 4.32. AK ömür testi sonrası LSV sonucu

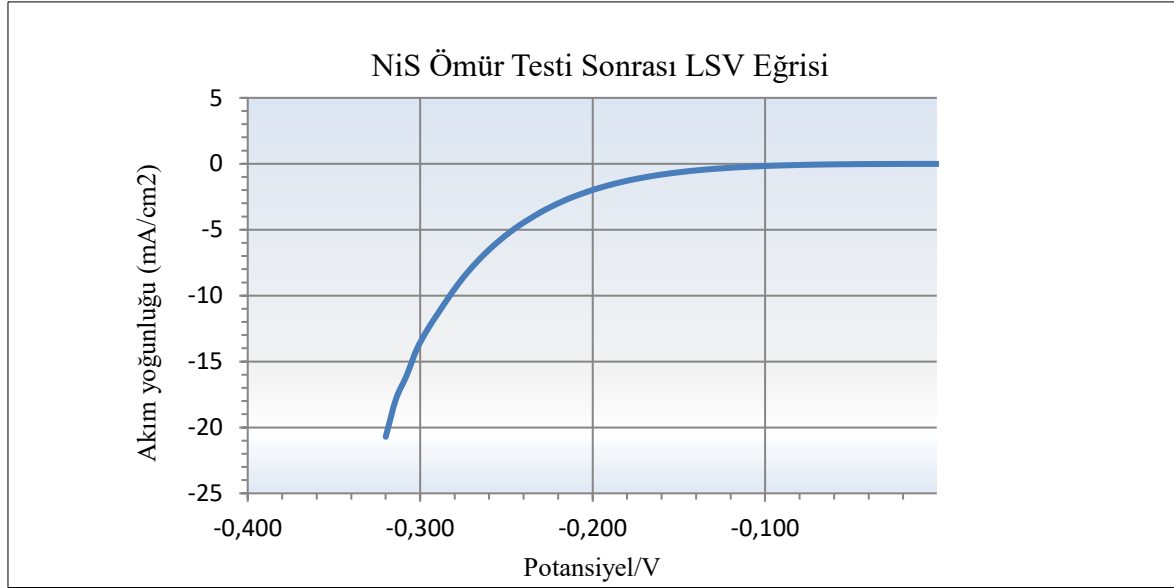
NiS ömür testi-LSV sonucu

Şekil 4.33’te 50mV tarama hızında 100 döngülü CV sonucu verilmiştir. Bu sayede NiS uzun süreli kullanımı simüle edilmiştir.



Şekil 4.33. 50mV-100 döngü/NiS ömür testi

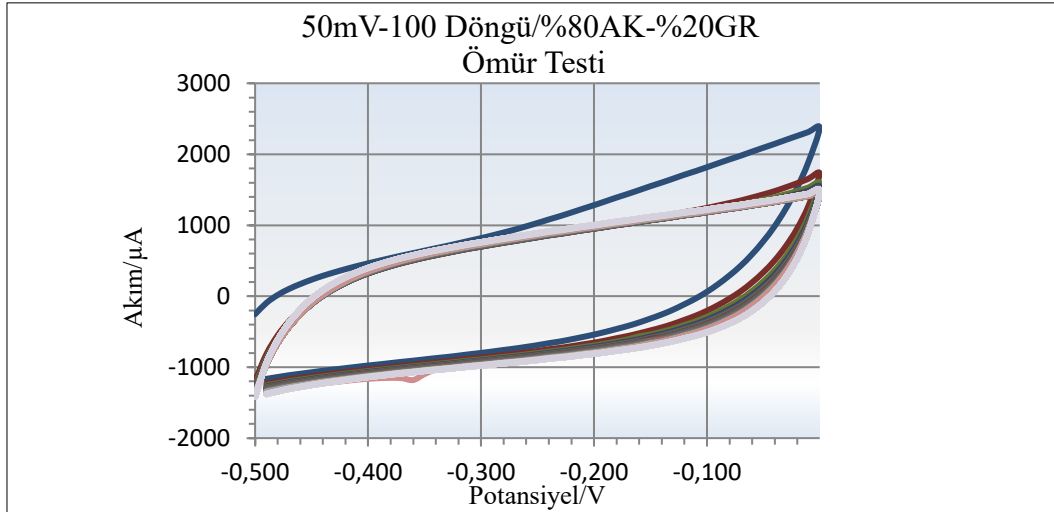
Şekil 4.34'te 50 mV/sn hızla gerçekleştirilen 100 döngülük CV ömür testi sonrası tekrar yapılan LSV ölçümünde aynı akım yoğunluğu için gerekli potansiyel farkın -0,145'ten -0,28 V'a gerilediği gözlemlenmiştir. Bu fark, elektrotun zamanla elektrokimyasal aktivitesini kaybettiğini ve kısmi bozunma yaşadığını göstermektedir. Özellikle NiS elektrotunun uzun döngülerde performansını sürdüremediği, enerji kaybının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.34. NiS ömür testi sonrası LSV sonucu

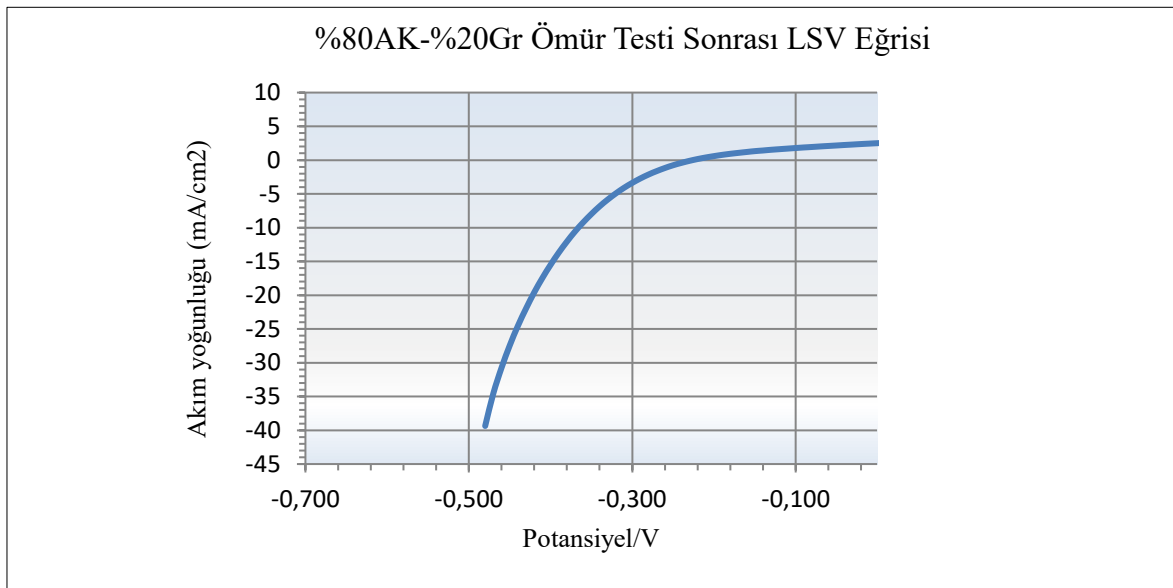
%80 AK – %20 Gr ömür testi-LSV sonucu

Şekil 4.35'te gösterilen %80 AK – %20 Gr'ye ait 50 mV/sn tarama hızında gerçekleştirilen 100 döngülük çevrimli voltametri testinde, başlangıçta yüksek akım yoğunluğu elde edilmiş, ilerleyen döngülerde ise kapasitenin sınırlı düzeyde azaldığı gözlemlenmiştir. Eğrilerin tüm döngüler boyunca simetrik yapısını koruması, elektrotun yük-deşarj süreçlerinde tersinirliğini sürdürdüğünü ve yapısal bütünlüğünü kaybetmediğini göstermektedir.



Şekil 4.35. 50mV-100 döngü/%80AK-%20Gr ömür testi

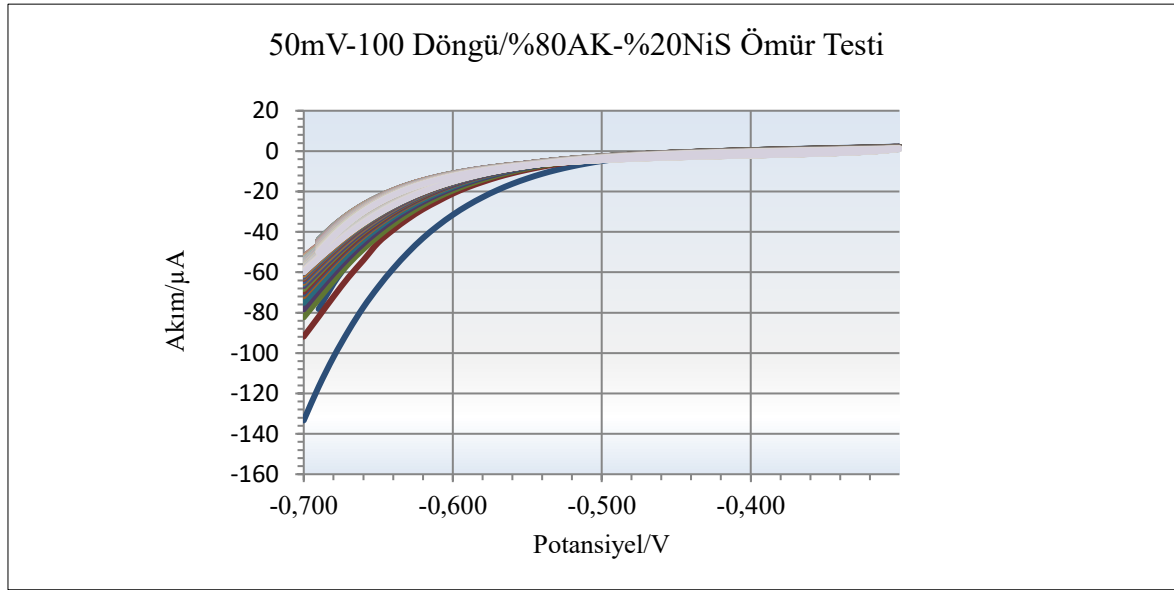
Şekil 4.36’da, %80AK–%20GR elektrotuna ait 50 mV/sn tarama hızında gerçekleştirilen 100 döngülük CV ömür testi sonrasında alınan LSV sonuçları sunulmuştur. Bu ölçümde, ömür testi sonrasında 10 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli potansiyel değeri -0,143V’den -0,365 V’a gerilediği gözlemlenmiştir. Bu fark, elektrotun zamanla elektrokimyasal aktivitesini kaybettiğini ve kısmi bozunma yaşadığını göstermektedir. Buna rağmen aşırı potansiyel değeri, saf AK’nin ömür testi öncesindeki aşırı potansiyel değerinin altındadır.



Şekil 4.36. %80AK-%20Gr ömür testi sonrası LSV sonucu

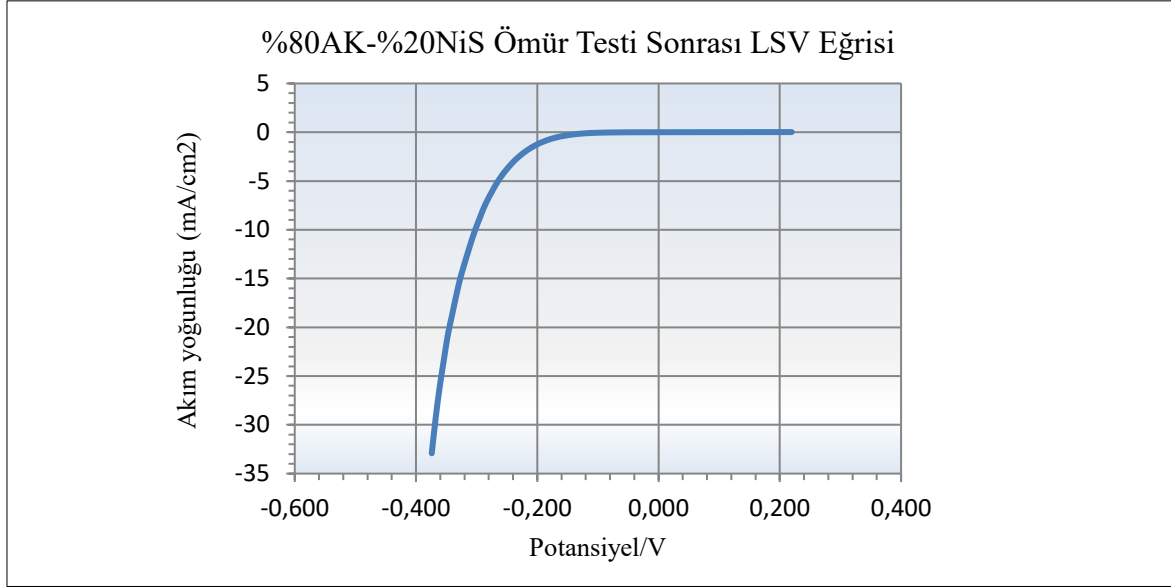
%80 AK – %20 NiS ömür testi-LSV sonucu

Şekil 4.37’de gösterilen %80 AK – %20 NiS’ye ait 50 mV/sn tarama hızında gerçekleştirilen 100 döngümlük çevrimli voltametri testinde, başlangıçta yüksek akım yoğunluğu elde edilmiş, ilerleyen döngülerde ise kapasitenin sınırlı düzeyde azaldığı gözlemlenmiştir. Eğrilerin tüm döngüler boyunca simetrik yapısını koruması, elektrotun yük-deşarj süreçlerinde tersinirliğini sürdürdüğünü ve yapısal bütünlüğünü kaybetmediğini göstermektedir.



Şekil 4.37. 50mV-100 döngü / %80AK-%20NiS ömür testi

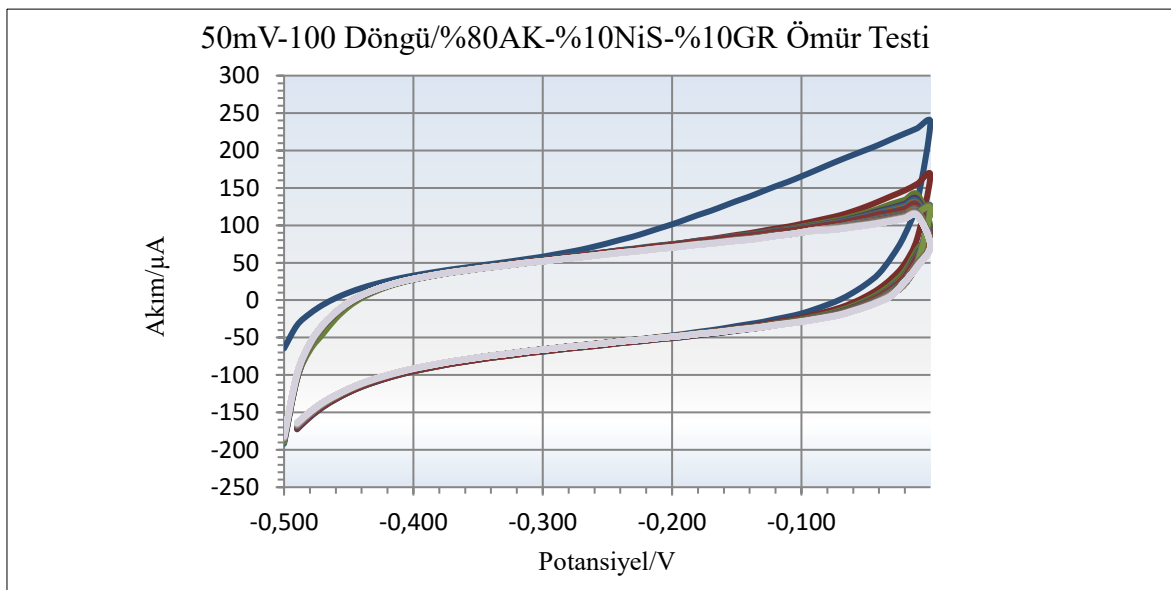
Şekil 4.38’de, %80AK–%20NiS elektrotuna ait 50 mV/sn tarama hızında gerçekleştirilen 100 döngümlük CV ömür testi sonrasında alınan LSV sonuçları sunulmuştur. Bu ölçümde, ömür testi sonrasında 10 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli potansiyel değeri -0,271 V olarak belirlenmiştir. Bu değer, ömür testi öncesindeki -0,27 V değeri ile oldukça yakındır. Bu sonuç, döngü testi sebebiyle elektrotun elektrokimyasal aktivitesinde belirli bir azalma yaşanmadığını göstermektedir.



Şekil 4.38. %80AK-%20 NiS ömür testi sonrası LSV sonucu

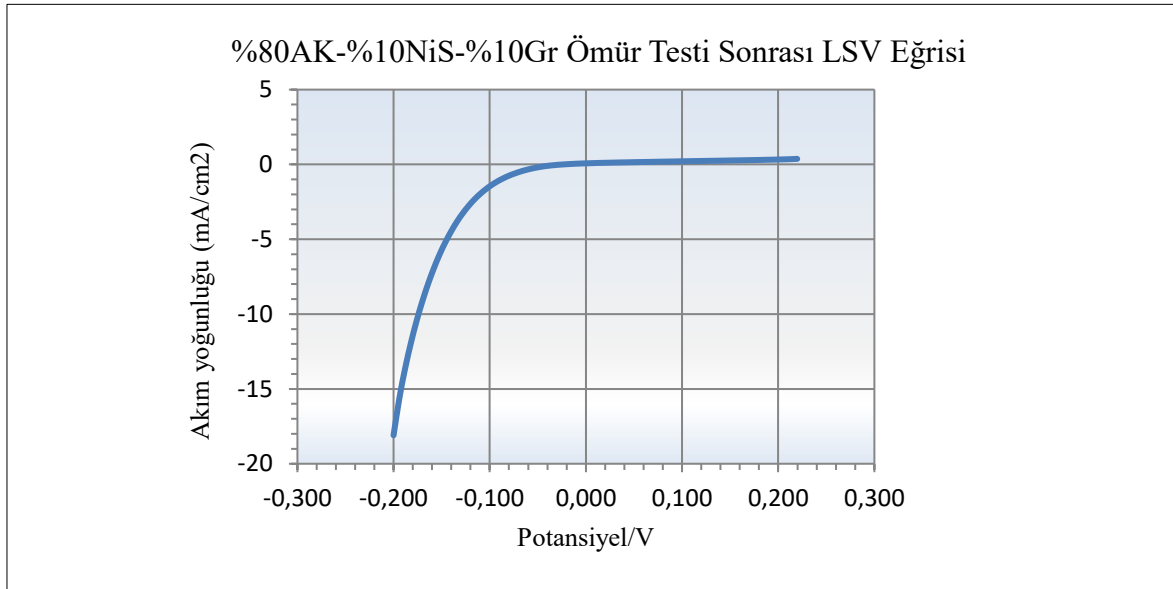
%80 AK – %10 NiS – %10Gr ömür testi-LSV sonucu

Şekil 4.39’da gösterilen %80 AK – %10 NiS-%10Gr’ye ait 50 mV/sn tarama hızında gerçekleştirilen 100 döngülik çevrimli voltametri testinde, başlangıçta yüksek akım yoğunluğu elde edilmiş, ilerleyen döngülerde ise kapasitenin sınırlı düzeyde azaldığı gözlemlenmiştir. Eğrilerin tüm döngüler boyunca simetrik yapısını koruması, elektrotun yük-deşarj süreçlerinde tersinirliğini sürdürdüğünü ve yapısal bütünlüğünü kaybetmediğini göstermektedir.



Şekil 4.39. 50mV-100 döngü /%80AK-%10NiS-%10Gr ömür testi

Şekil 4.40'da %80AK-%10NiS-%10Gr elektrotuna ait 50 mV/sn tarama hızında gerçekleştirilen 100 döngülük CV ömür testi sonrasında alınan LSV sonuçları sunulmuştur. Bu ölçümde, ömür testi sonrasında 10 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli potansiyel değeri -0,14 V 'den -0,173 V'a gerilediği gözlemlenmiştir. Bu fark, elektrotun zamanla elektrokimyasal aktivitesini kaybettiğini ve kısmi bozunma yaşadığını göstermektedir. Aynı zamanda döngüsel yük-deşarj işlemleri sırasında oluşan yüzeysel veya yapısal değişimlerden de kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.40. %80AK-%10NiS-%10Gr ömür testi sonrası LSV sonucu

4.2.6. Tüm katalizörlerin elektrokimyasal test sonuçları

Çizelge 4.3'de çalışmada sentezlenen farklı elektrot malzemelerine ait, 10 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşmak için gerekli aşırı potansiyel (overpotential) değerleri ve 100 döngü ömür testi sonrası değişimleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. HER'de yüksek aktivite için katalizörlerin aşırı potansiyel değerinin olabildiğince düşük olması beklenmektedir. AK'nin başlangıç aşırı potansiyeli 460 mV iken ömür testi sonrası 360 mV'ye iyileşmiştir. Yani, AK zamanla aktivitesini korumuş hatta bir miktar iyileşme göstermiştir. NiS, başlangıçta iyi bir aşırı potansiyelle 145 mV sahipken, ömür testi sonrası bu değer 280 mV'a gerilemiştir. 100 döngü sonrası NiS için bir bozunma yaşandığı açıkça görülmüştür. Yani NiS'in uzun süreli stabilitesi zayıf çıkmıştır. %80 AK + %20 Gr katalizörü ömür döngüsünden neredeyse hiç etkilenmemiştir. Başlangıçtaki aşırı potansiyeli 143mV iken ömür döngüsü sonrası bu değer 145mV çıkmıştır. Bu değerlere bakarak katalizörün

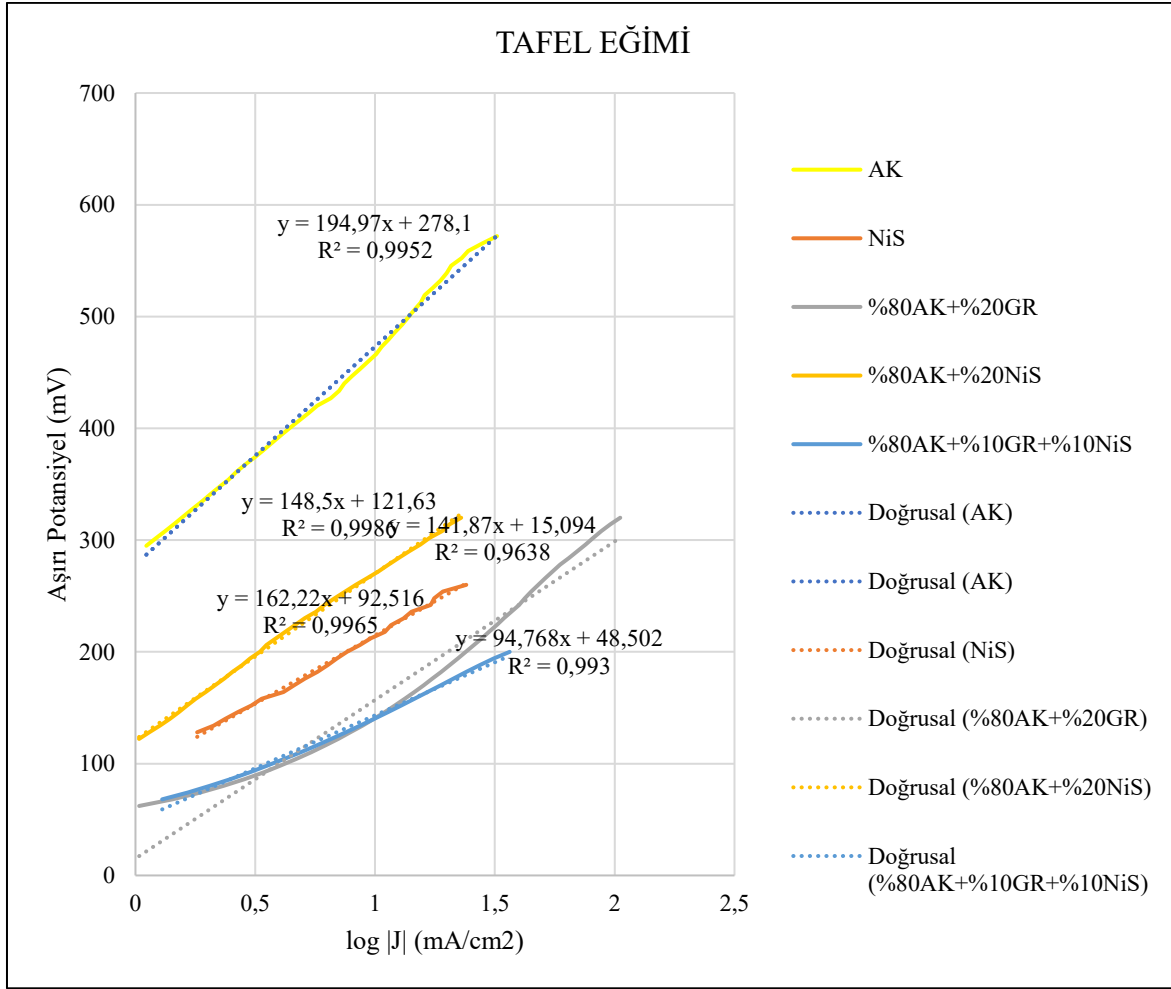
stabilitesinin iyi olduğu söylenebilir. 80 AK + %20 NiS katalizörü aşırı potansiyel değeri başlangıçta 270mV iken döngü sonrası 271mV çıkmıştır. Stabilitenin %80'lik AK desteği kaynaklı olduğu görülmüştür. 80 AK + %10 Gr +%10NiS katalizörü için başlangıç aşırı potansiyel 140 mV, sonra 173 mV olmuş. Ömür döngüsünün küçük bir etkisi olduğu sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.3. Elektrokimyasal karakterizasyon test sonuçları

Katalizör	Aşırı Potansiyel (mV)	Ömür Testi Sonrası Aşırı Potansiyel (mV)	Tafel Eğimi (mV/dec)
AK	460	360	194,97
NiS	145	280	162,22
%80 AK+%20 Gr	143	365	141,87
%80 AK+%20 NiS	270	271	148,5
%80 AK+%10 Gr+%10NiS	140	173	97,76

Özetle Çizelge 4.3'de sunulan aşırı potansiyel değerleri incelendiğinde, %80 AK + %20 Gr katalizörünün başlangıç ve ömür testi sonrası neredeyse sabit aşırı potansiyel değerleri sergilediği ve dolayısıyla yüksek elektrokimyasal stabilite gösterdiği belirlenmiştir. Buna karşılık, saf NiS elektrodu başlangıçta düşük aşırı potansiyel sergilemesine rağmen, ömür testi sonrası ciddi aktivite kaybına uğramıştır. %80 AK + %20 NiS ve %80 AK + %10 Gr + %10 NiS elektrotları ise NiS'in uzun süreli performansını kısmen iyileştirmiştir. Bu sonuçlar, Gr katkısının hem başlangıç performansını hem de uzun vadeli dayanıklılığı olumlu yönde etkilediğini ortaya koymaktadır.

HER'de yüksek aktivite için önemli olan parametrelerden biri de tafel eğimi değeridir. Bu değer düşük olması beklenmektedir. Çünkü Tafel eğimi ne kadar küçükse, elektrotun reaksiyon kinetiği o kadar hızlı olmaktadır. Yine Çizelge 4.3'de numunelere ait Tafel Eğimleri verilmiş, grafiği ise Şekil 4.41'de gösterilmiştir.



Şekil 4.41. Katalizörlerin tafel eğimleri

Tafel grafiği incelendiğinde, %80 AK + %10 Gr + %10 NiS elektrodu en düşük Tafel eğimi (~94,76 mV/dec) ile en iyi elektrokimyasal kinetiği gösterdiği görülmüştür. Bu durum, malzemenin hızlı yük transferi ve düşük kinetik direnç özelliklerine sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Buna karşılık, saf AK elektrodu en yüksek Tafel eğimine (~194.9 mV/dec) sahip olup, reaksiyon kinetiğinin zayıf olduğunu göstermektedir. Tüm örneklerde Gr katkısının, aşırı potansiyel ve Tafel eğimi üzerinde olumlu etkiler yarattığı ve elektrot performansını anlamlı şekilde iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.4'te, tez çalışması kapsamında elde edilen %80AK-%10Gr-%10NiS katalizörünün aşırı potansiyel ve tafel eğimi değerleri verilmiştir. Literatürde benzer malzemeler kullanılarak yapılan çalışmaların da aşırı potansiyel ve tafel eğimi değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Literatür ile karşılaştırma

Katalizör	Akım Yoğunluğu	Elektrolit	Aşırı Potansiyel	Tafel Eğimi	Kaynakça
%80AK-%10Gr-%10NiS	10 mA/cm ²	0,5M H ₂ SO ₄	140mV	97,76mV/dec	Mevcut Çalışma
Ni ₃ S ₂ -NiS	10 mA/cm ²	0,5M H ₂ SO ₄	-	120mV/dec	[14]
NiS-Gr-CC	10 mA/cm ²	0,5M H ₂ SO ₄	66mV	46mV/dec	[37]
Ni ₃ S ₂ -NC20	10 mA/cm ²	0,5M H ₂ SO ₄	174mV	-	[38]
-NiS@C nanokristalleri -NiS	10 mA/cm ²	0,5M H ₂ SO ₄	-85 mV -168mV	-	[16]
Ni _x S _y -CNT	10 mA/cm ²	0,5M H ₂ SO ₄	Aşırı Pot. Ni _x S _y >Aşırı Pot. Ni _x S _y /CNT	-	[17]
r-NiS/h-NiS	10 mA/cm ²	0,5M H ₂ SO ₄	101 ± 1 mV	-	[13]
Ni ₃ S ₂ ,NiS ₂ , NiS	10 mA/cm ²	0,5M H ₂ SO ₄	Aşırı Pot. NiS>Aşırı Pot. NiS ₂ >Aşırı Pot. Ni ₃ S ₂	-	[11]

Çizelge 4.4'e göre yapılan karşılaştırmalı değerlendirme sonucunda, bu çalışmada sentezlenen %80 Aktif Karbon – %10 Grafen – %10 NiS kompozit elektrokatalizörünün, HER performansı açısından literatürdeki birçok çalışmayla karşılaştırıldığında oldukça rekabetçi sonuçlar sunduğu görülmüştür. 0,5 M H₂SO₄ ortamında 10 mA/cm² akım yoğunluğu altında ölçülen 140 mV'luk aşırı potansiyel ve 97,76 mV/dec'lik Tafel eğimi değeri, özellikle NiS tabanlı sistemler arasında dikkat çekici bir performansa işaret etmektedir. Literatürde NiS-Gr-CC gibi bazı sistemler daha düşük aşırı potansiyel (66 mV) ve Tafel eğimi (46 mV/dec) gösterse de, bu sistemlerin farklı taşıyıcı yapılar ve sentez koşulları altında elde edildiği göz önünde bulundurulduğunda, mevcut çalışmada elde edilen sonuçlar oldukça başarılıdır. Buna ek, mevcut çalışmada aktif karbon kaynağı olarak ceviz kabuklarının kullanılması çalışmanın çevreci yanını da ortaya koymaktadır. Ayrıca, birçok literatür çalışmasında yalnızca Ni-S bazlı sistemlerin kullanılması ve Tafel eğimi değerlerinin belirtilmemesi, bu çalışmada hem karbon matrisi hem de grafen katkısının sinerjik etkisiyle daha kararlı ve dengeli bir yapı elde edildiğini ortaya koymaktadır. Özellikle, yalnızca aktif karbon ve NiS ya da grafen katkısı ile elde edilen kompozitlere göre, grafen ve NiS'in birlikte kullanıldığı bu numunede, düşük aşırı potansiyel ve nispeten düşük Tafel eğimi elde edilmiştir. Bu durum, grafen tabakalarının yüksek elektriksel iletkenlik sağlaması ve NiS parçacıklarının aktif bölgeleri artırmasıyla açıklanabilir. Bu bağlamda, düşük maliyetli, kolay sentezlenebilir ve yüksek aktivite gösteren bu yeni kompozit yapı, HER uygulamaları için umut vadeden alternatif bir elektrokatalizör adayı olmuştur.

Sonuç olarak, elde edilen veriler ışığında, %80 Aktif Karbon + %10 NiS + %10 Grafen elektrokatalizörünün HER uygulamalarında kullanılabilecek yüksek performanslı ve uygun bir aday olduğu söylenebilir. Bu yapı hem düşük aşırı potansiyel hem de düşük Tafel eğimi sunarak enerji uygulamaları için umut vaat etmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, AK destekli NiS ve Gr temelli elektrokatalizörler sentezlenmiştir. Elektrokatalizörlerin, asidik elektrolit ortamında (0,5 M H₂SO₄) hidrojen evrim reaksiyonu (HER) üzerindeki elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında, %80 AK ve %20 NiS içeren bir katalizör, %80 AK ve %20 Gr içeren bir katalizör ile %80 AK, %10 Gr ve %10 NiS içeren bir katalizör sentezlenerek karakterize edilmiştir.

AK'nin BET analizi sonucunda 1311 m²/g yüzey alanı ve 0,7389 cc/g toplam gözenek hacmi ile yoğun mikro gözenekli bir yapı tespit edilmiştir. %80 AK-%20 Gr ve %80 AK-%10 NiS-%10 Gr ise sırasıyla 1134 m²/g ve 1175 m²/g yüzey alanları ile yüksek yüzey alanlarını korumuştur. Buna karşılık %80 AK-%20 NiS numunesinde yüzey alanı 767,7 m²/g'ye düşmüş, bu da NiS ilavesinin gözenekleri kısmen doldurduğunu göstermiştir. Tüm numunelerde ortalama gözenek çapı yaklaşık 1,44–1,45 nm arasında olup mikro gözenekli yapı korunmuştur. Bu sonuçlar, sentezlenen malzemelerin enerji depolama ve elektrokimyasal uygulamalarda yüksek performans potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymuştur.

AK numunesinin XRD analizinde, $2\theta \approx 22,5^\circ$ ve $43,4^\circ$ civarında geniş ve düşük şiddetli pikler gözlemlenmiş, bu da amorf karbon yapısını ve kısmi grafitik bölgeleri işaret etmiştir. %80 AK + %10 Gr + %10 NiS'de ise $20-30^\circ$ arası geniş pik amorf yapıdan kaynaklanırken, $30-60^\circ$ arasında belirlenen keskin pikler NiS kristal fazını doğrulamıştır. Benzer şekilde, %80 AK + %20 NiS'de amorf karbon matrisi ve kristal NiS nanoparçacıkları birlikte tespit edilmiştir. %80 AK + %20 Gr'de ise amorf karbon yapısına ek olarak $2\theta \approx 26^\circ$ civarında Gr'ye özgü keskin bir düzlem piki gözlemlenmiştir.

AK numunesinin XPS analizinde %84,1 oranında C 1s ve %13,1 oranında O 1s sinyalleri tespit edilerek karbon temelli yapı ve oksijenli yüzey fonksiyonel grupları doğrulanmıştır. Ayrıca düşük oranlarda P 2p ve N 1s sinyalleri de gözlemlenmiş, hetero atom katkıları belirlenmiştir. %80 AK-%10 Gr-%10 NiS numunesinde ise %87,7 oranında karbon ve %9,6 oranında oksijen tespit edilmiş, Gr katkısının etkisi açıkça görülmüştür. Numunede sülfür varlığı güçlü S 2p sinyalleri ile doğrulanırken, nikel varlığı ise yüzey hassasiyetinden dolayı zayıf bir şekilde gözlemlenmiştir.

Çalışmada sentezlenen elektrokatalizörlerin aşırı potansiyel ve Tafel eğimi değerleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Aşırı potansiyel sonuçlarına göre, AK elektrodu 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu için 460 mV gibi yüksek bir aşırı potansiyel göstermiştir. Buna karşın, saf NiS katalizörünün aşırı potansiyel değeri 145 mV olarak ölçülmüştür. Sentezlenen tüm katalizörlere ilişkin tüm Sonuçlar incelendiğinde, %80 AK + %20 Gr numunesi 143 mV aşırı potansiyel değeri ile en iyi performansı sergilemiş, %80 AK + %10 Gr + %10 NiS ise 140 mV aşırı potansiyel değeri ile benzer bir başarı göstermiştir. %80 AK + %20 NiS numunesinde ise aşırı potansiyel 270 mV olarak ölçülmüş ve bu değer diğer katalizörlere göre daha yüksek bulunmuştur.

Tafel eğimi değerleri açısından incelendiğinde, AK 194,97 mV/dec ile en yüksek Tafel eğimine sahip olmuş, bu da kinetik açıdan yavaş bir reaksiyon mekanizmasına sahip olduğuna işaret etmiştir. Saf NiS numunesinde Tafel eğimi 162,22 mV/dec olarak belirlenmiş ve daha hızlı kinetik özellikler göstermiştir. Yapılar arasında %80 AK + %10 Gr + %10 NiS numunesi, 97,76 mV/dec değeri ile en düşük Tafel eğimine ulaşarak, hızlı bir reaksiyon kinetiği ve üstün elektrokatalitik performans sergilemiştir. %80 AK + %20 Gr ve %80 AK + %20 NiS katalizörlerinde sırasıyla 141,87 mV/dec ve 148,5 mV/dec değerleri elde edilmiştir. Elde edilen tüm veriler, Gr ve NiS katkısının AK matrisine entegre edilmesinin elektrokimyasal aktiviteyi artırdığını ve özellikle Gr-NiS kombinasyonunun sinerjik bir etki yarattığını ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

1. Önder, F. ve Yarbay Şahin, R. Z. (2021/9-11). *Türkiye’de hidrojen enerjisi ve geleceği*. 5. Geleceğin Mühendisleri Uluslararası Öğrenci Sempozyumu, Temmuz, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, 3-4.
2. Şen, Z. (2009). *Temiz enerji kaynakları ve modelleme ilkeleri*. (2. Baskı). İstanbul: Su Vakfı Yayınları, 80-110.
3. Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., and David, W. I. (2007). Hydrogen energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1853), 1043-1056.
4. Şenaktaş, B. (2005). *Hidrojen enerjisi, üretimi ve uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
5. Han, W., Li, M., Ma, Y., and Yang, J. (2020). Cobalt-based metal-organic frameworks and their derivatives for hydrogen evolution reaction. *Frontiers in Chemistry*, 8, 592915.
6. Pomerantseva, E., Resini, C., Kovnir, K., and Kolen’ko, Y. V. (2017). Emerging nanostructured electrode materials for water electrolysis and rechargeable beyond Li-ion batteries. *Advances in Physics*, X, 2(2), 211-253.
7. Seh, Z. W., Kibsgaard, J., Dickens, C. F., Chorkendorff, I. B., Nørskov, J. K., and Jaramillo, T. F. (2017). Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. *Science*, 355(6321), eaad4998.
8. Mahale, N. K., and Ingle, S. T. (2017). Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on nano-nickel decorated graphene electrode. *Energy*, 119, 872-878.
9. Navadeepthy, D., Rebekah, A., Viswanthan, C., and Ponpandian, N. (2021). Boosting the kinetics of oxygen and hydrogen evolution in alkaline water splitting using nickel ferrite/N-graphene nanocomposite as a bifunctional electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(41), 21512-21524.
10. Nivetha, R., and Grace, A. N. (2019). Manganese and zinc ferrite based graphene nanocomposites for electrochemical hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 796, 185-195.
11. Jiang, N., Tang, Q., Sheng, M., You, B., Jiang, D. E., and Sun, Y. (2016). Nickel sulfides for electrocatalytic hydrogen evolution under alkaline conditions: a case study of crystalline NiS, NiS₂, and Ni₃S₂ nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*, 6(4), 1077-1084.
12. Lin, T. W., Liu, C. J., and Dai, C. S. (2014). Ni₃S₂/carbon nanotube nanocomposite as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte and enzyme-free glucose detection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 154, 213-220.
13. Yuan, F., Wang, S., Yang, G., Qin, J., Chen, M., Fan, T., and Ma, J. (2023). Construction of nickel sulfide phase-heterostructure for alkaline hydrogen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 633, 640-648.

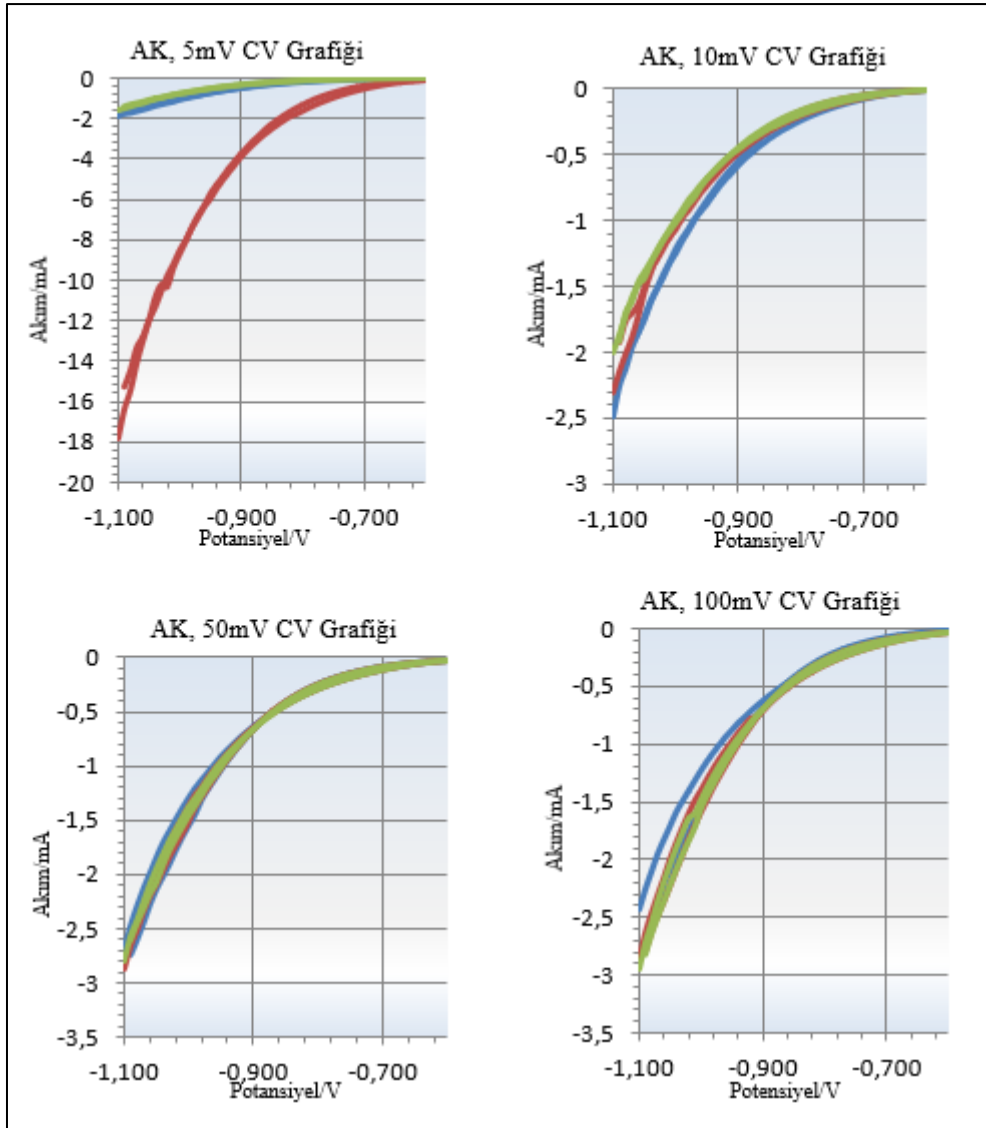
14. Gao, T., Nie, M., Luo, J., Huang, Z., Sun, H., Guo, P., and Teng, L. (2021). Nickel sulfides supported by carbon spheres as efficient catalysts for hydrogen evolution reaction. *Electrochemistry Communications*, 129, 107076.
15. Ding, J., Ji, S., Wang, H., Gai, H., Liu, F., Linkov, V., and Wang, R. (2019). Mesoporous nickel-sulfide/nickel/N-doped carbon as HER and OER bifunctional electrocatalyst for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2832-2840.
16. Zhang, J., Wang, Y., Cui, J., Wu, J., Shu, X., Yu, C., and Wu, Y. (2018). In-situ synthesis of carbon-coated β -NiS nanocrystals for hydrogen evolution reaction in both acidic and alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(33), 16061-16067.
17. Akin, I., Aslan, E., and Hatay Patir, I. (2017). Enhanced hydrogen evolution catalysis at the liquid/liquid interface by Ni₂S₃ and Ni₂S₃/carbon nanotube catalysts. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(33), 3961-3966.
18. Tian, B., Lei, J., and Wang, J. (2017). Polyoxometalate-surfactant hybrids directed assembly of Ni₃S₂ into hollow microsphere as Pt-comparable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(46), 40162-40170.
19. Long, X., Li, G., Wang, Z., Zhu, H., Zhang, T., Xiao, S., and Yang, S. (2015). Metallic iron-nickel sulfide ultrathin nanosheets as a highly active electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in acidic media. *Journal of the American Chemical Society*, 137(37), 11900-11903.
20. Zhou, G., Shan, Y., Wang, L., Hu, Y., Guo, J., Hu, F., and Wu, X. (2019). Photoinduced semiconductor-metal transition in ultrathin troilite FeS nanosheets to trigger efficient hydrogen evolution. *Nature Communications*, 10(1), 399.
21. Ma, Q., Hu, C., Liu, K., Hung, S. F., Ou, D., Chen, H. M., and Zheng, N. (2017). Identifying the electrocatalytic sites of nickel disulfide in alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 41, 148-153.
22. Kou, T., Yao, B., Liu, T., and Li, Y. (2017). Recent advances in chemical methods for activating carbon and metal oxide based electrodes for supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(33), 17151-17173.
23. Jin, E. M., Lim, J. G., and Jeong, S. M. (2017). Facile synthesis of graphene-wrapped CNT-MnO₂ nanocomposites for asymmetric electrochemical capacitors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 54, 421-427.
24. Ouyang, Y., Chen, Y., Peng, J., Yang, J., Wu, C., Chang, B., and Wang, X. (2021). Nickel sulfide/activated carbon nanotubes nanocomposites as advanced electrode of high-performance aqueous asymmetric supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 885, 160979.
25. Cheng, L., Hu, Y., Ling, L., Qiao, D., Cui, S., and Jiao, Z. (2018). One-step controlled synthesis of hierarchical hollow Ni₃S₂/NiS@Ni₃S₄ core/shell submicrospheres for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 283(1), 664-675.

26. Hung, T. F., Yin, Z. W., Betzler, S. B., Zheng, W., Yang, J., and Zheng, H. (2019). Nickel sulfide nanostructures prepared by laser irradiation for efficient electrocatalytic hydrogen evolution reaction and supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 367, 115-122.
27. Mahanthappa, M., Bhat, M. P., and Alshoaibi, A. (2024). Exploring the role of redox-active species on NiS-NiS₂ incorporated sulfur-doped graphitic carbon nitride nanohybrid as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 84, 641-649.
28. Singh, A., Singh, A., Kociok-Köhn, G., Chauhan, R., Gosavi, S. W., Singh, A., and Muddassir, M. (2022). Phase-controlled solvothermal syntheses and oxygen evolution reaction (OER) activity of nickel sulfide nanoparticles obtained from 1, 2-bis (diphenylphosphino) ethane nickel (ii) acetylacetonatedithiolate. *New Journal of Chemistry*, 46(21), 10246-10255.
29. Zhang, L. L., and Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.
30. Ferrari, A. C., and Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095.
31. Sekar, S., Sim, D. H., and Lee, S. (2022). Excellent electrocatalytic hydrogen evolution reaction performances of partially graphitized activated-carbon nanobundles derived from biomass human hair wastes. *Nanomaterials*, 12(3), 531.
32. Prabu, N., Kesavan, T., Maduraiveeran, G., and Sasidharan, M. (2019). Bio-derived nanoporous activated carbon sheets as electrocatalyst for enhanced electrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 19995-20006.
33. Wu, Y., Lian, J., Wang, Y., Sun, J., He, Z., and Gu, Z. (2021). Potentiostatic electrodeposition of self-supported NiS electrocatalyst supported on Ni foam for efficient hydrogen evolution. *Materials & Design*, 198, 109316.
34. Luo, P., Zhang, H., Liu, L., Zhang, Y., Deng, J., Xu, C., and Wang, Y. (2017). Targeted synthesis of unique nickel sulfide (NiS, NiS₂) microarchitectures and the applications for the enhanced water splitting system. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(3), 2500-2508.
35. Zhang, X., Guo, Y., and Wang, C. (2024). Multi-interface engineering of nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Energy Materials*, 4(4), 1-28.
36. Feng, Y., Guan, Y., Zhou, E., Zhang, X., and Wang, Y. (2022). Nanoscale double-heterojunctional electrocatalyst for hydrogen evolution. *Advanced Science*, 9(18), 2201339.
37. Zhang, F., Wang, L., Park, M., Song, K. Y., Choi, H., Shi, H., and Pang, H. (2022). Nickel sulfide nanorods decorated on graphene as advanced hydrogen evolution electrocatalysts in acidic and alkaline media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 608, 2633-2640.
38. Dhandapani, B., Jagannathan, M., AlSalhi, M. S., Aljaafreh, M. J., and Prasad, S. (2020). N-doped carbon embedded Ni₃S₂ electrocatalyst material towards efficient hydrogen evolution reaction in broad pH range. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603, 125194.



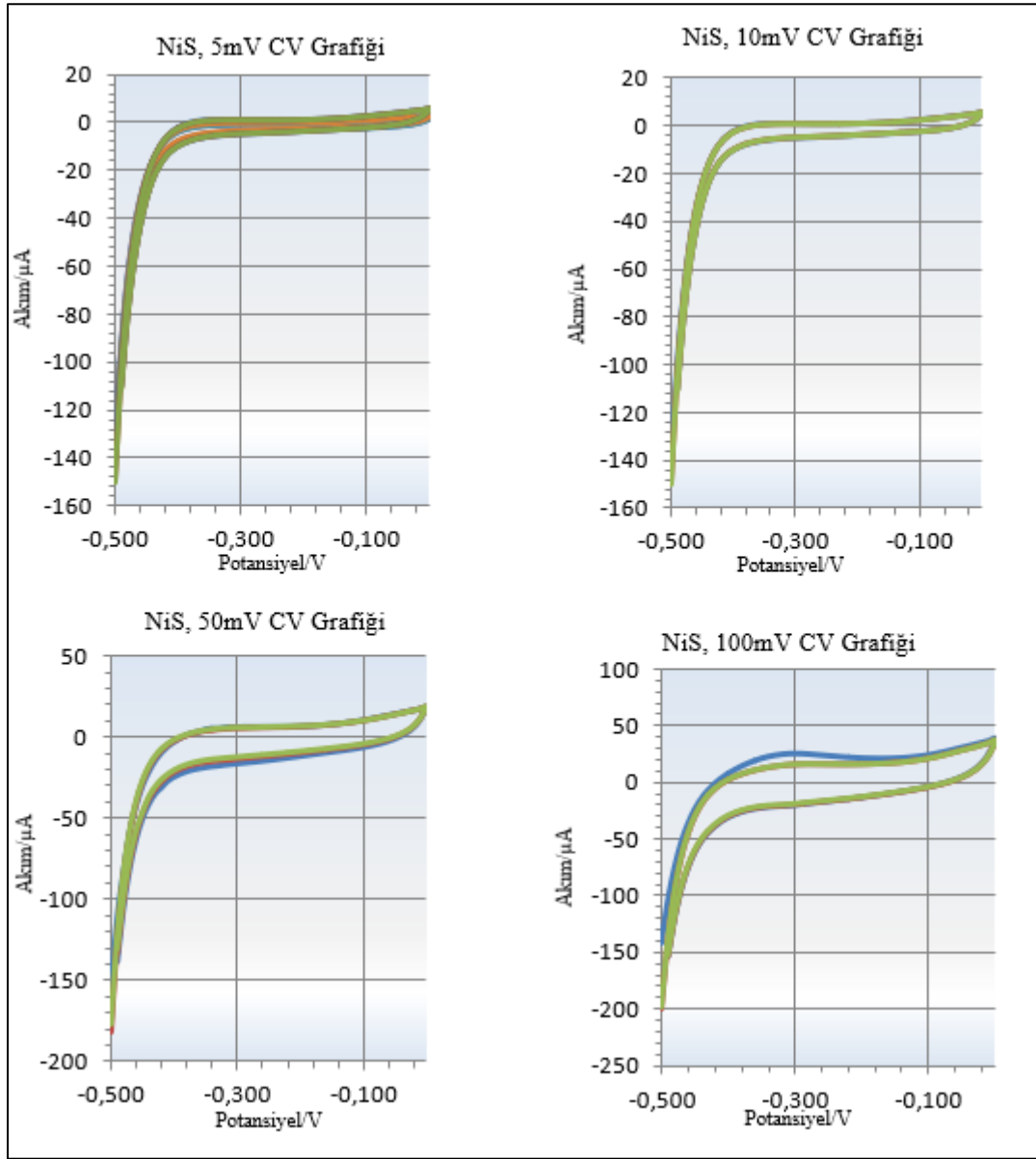


EK-1. Farklı Tarama Hızlarında CV Sonuçları



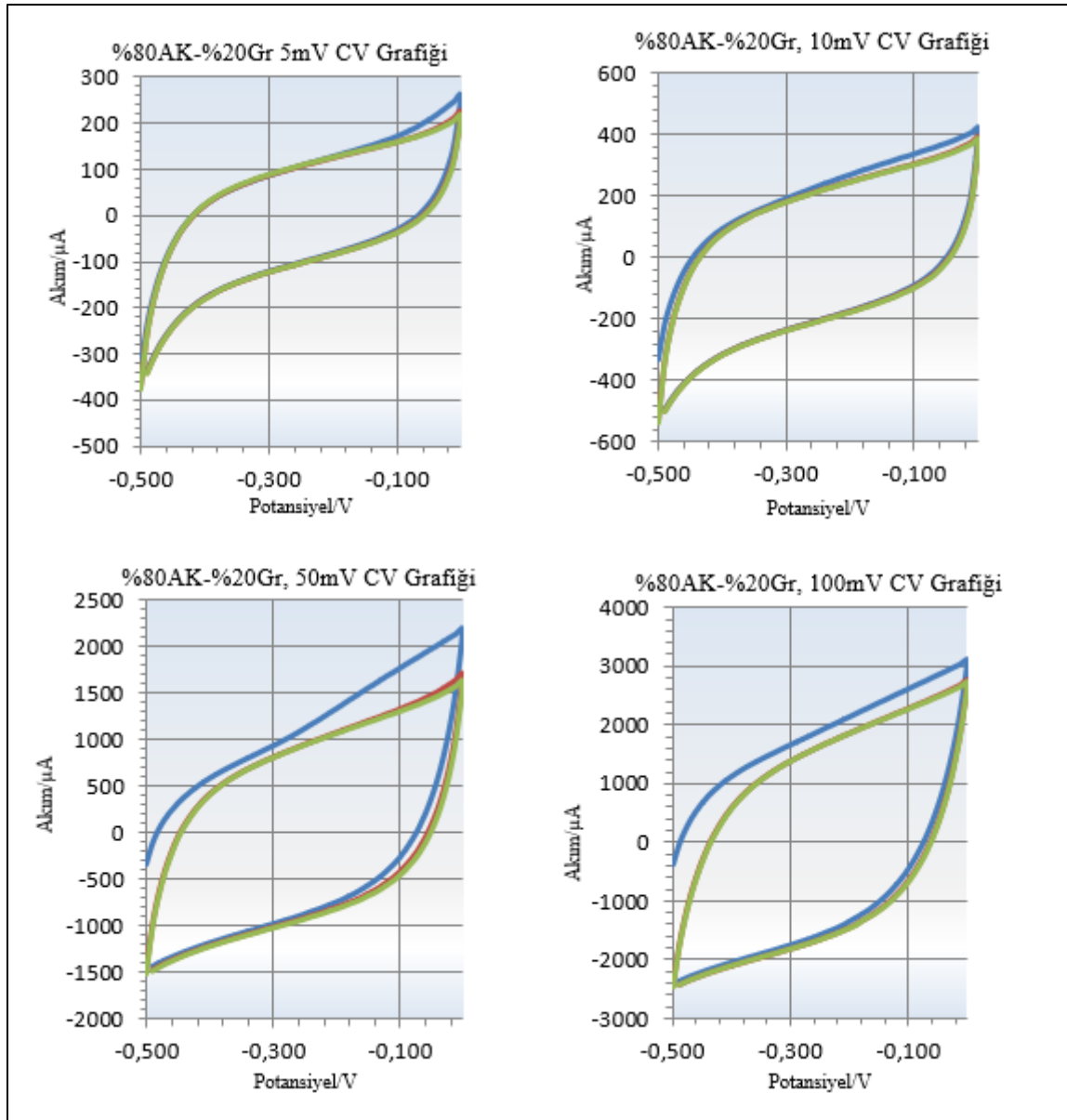
Şekil 1. Sentezlenen AK için 5mV, 10mV, 50mV ve 100mV tarama hızlarında 3 döngülü CV grafikleri

EK-1. (devam) Farklı Tarama Hızlarında CV Sonuçları



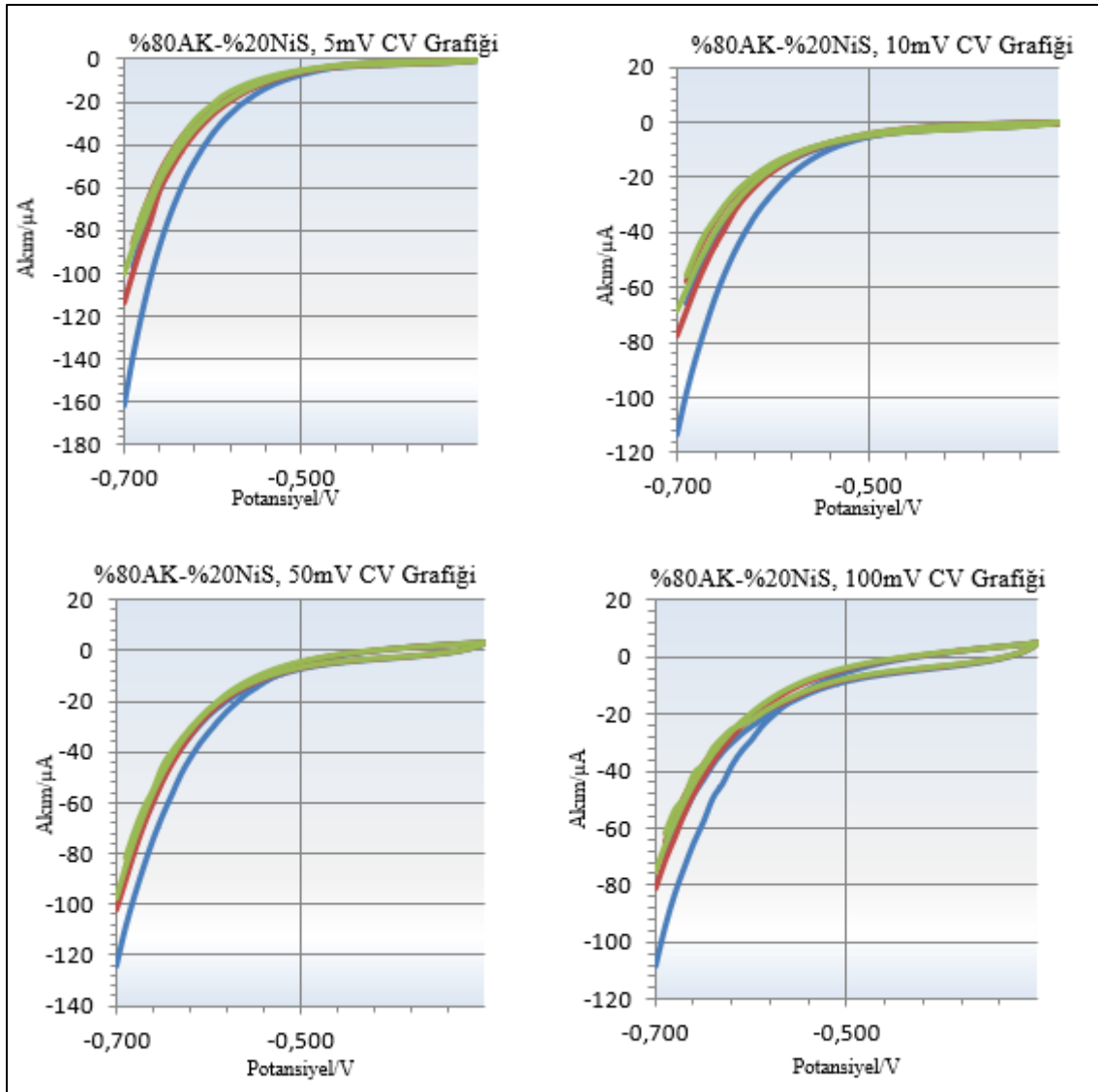
Şekil 2. Sentezlenen NiS için 5mV, 10mV, 50mV ve 100mV tarama hızlarında 3 döngülü CV grafikleri

EK-1. (devam) Farklı Tarama Hızlarında CV Sonuçları



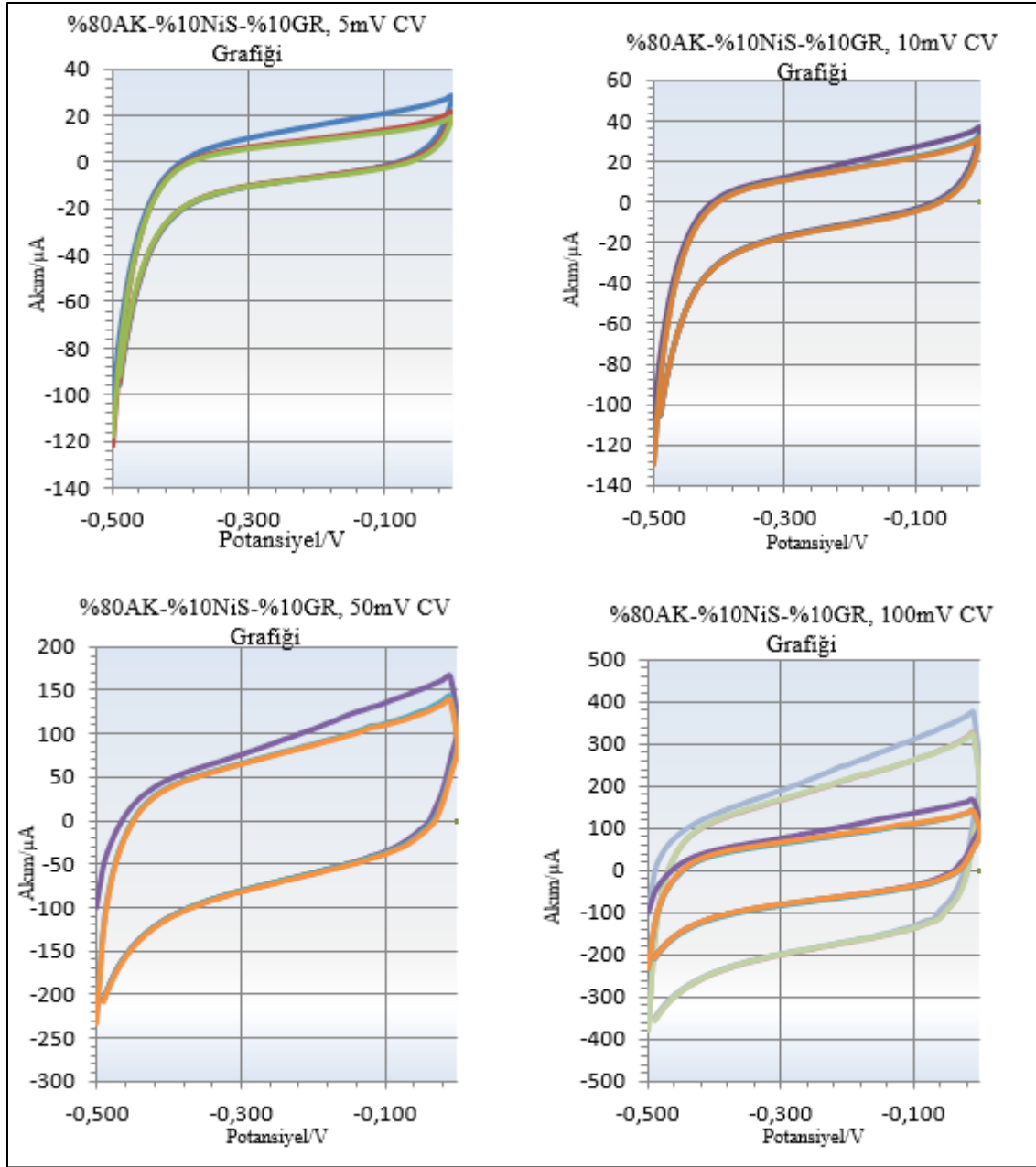
Şekil 3. Sentezlenen %80AK-%20Gr için 5mV, 10mV, 50mV ve 100mV tarama hızlarında 3 döngülü CV grafikleri

EK-1. (devam) Farklı Tarama Hızlarında CV Sonuçları



Şekil 4. Sentezlenen %80AK-%20NiS için 5mV, 10mV, 50mV ve 100mV tarama hızlarında 3 döngülü CV grafikleri

EK-1. (devam) Farklı Tarama Hızlarında CV Sonuçları



Şekil 5. Sentezlenen %80AK %10NiS %10Gr için 5mV, 10mV, 50mV ve 100mV tarama hızlarında 3 döngülü CV grafikleri



Gazili olmak ayrıcalıktır