

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ELEKTROKATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ

Atakan Yunus ULUDAĞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN

Ağustos, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ELEKTROKATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ**

Atakan Yunus ULUDAĞ tarafından hazırlanan tez çalışması 03.08.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Sennur DENİZ, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Meltem KARAİSMAİLOĞLU ELİBOL, Üye

Türk Alman Üniversitesi

Danışmanım Doç. Dr. Halit Eren FİGEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Hidrojen Üretimi İçin Elektrokatalizör Geliştirilmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Atakan Yunus ULUDAĞ

İmza



Aileme
ve
sevdiklerime

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bana her konuda yol gösteren yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Halit Eren FİGEN'e, çalışmalarım boyunca bana destek olan Kimya Mühendisliği Bölümü KMD-309 Enerji ve Malzeme Laboratuvarına, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine ve bana maddi, manevi destek olan aileme sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Atakan Yunus ULUDAĞ



İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
2 HİDROJEN ENERJİSİ	4
2.1 Hidrojen Enerjisi Özellikleri	4
2.2 Hidrojen Üretimi ve Dağıtımı	7
2.3 Hidrojen Ekonomisi	9
2.4 Hidrojen Kullanımı	10
3 DENEYSEL METODLAR	12
3.1 Elektrokatalizör Hazırlama	12
3.2 Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon	17
3.3 Elektrokimyasal Karakterizasyon	19
3.4 Suyun Elektrolizi	22
3.5 Hidrojen Evrim Reaksiyonu	22
4 YAPILAN ÇALIŞMA	26
4.1 Yapılan Çalışma ve Sonuçları	27
4.2 Hidrojen Evrim Reaksiyonu	27
4.3 Hidrotermal Sentez	30
4.4 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması	32
5 SONUÇ VE ÖNERİLER	34
5.1 Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon Sonuçları	34
5.2 Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları	42
5.3 Sonuç ve Tartışma	58
KAYNAKÇA	59
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	64

SİMGE LİSTESİ

ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH	Entalpi
ΔS	Entropi
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad Derece
Cr	Kritik oran
E_a	Anodik enerji
E_c	Katodik enerji
F	Faraday kuvveti
g	Gram
kg	Kilogram
mg	Miligram
ml	Mililitre
pH	$-\log[\text{H}^+]$ ($\text{H}^+=\text{Hidrojen İyonu}$)

KISALTMA LİSTESİ

CV	Dönüşümlü Voltametri
HER	Hidrojen Evrim Reaksiyonu
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
İBB	İstanbul Büyük Şehir Belediyesi
LSV	Lineer Taramalı Voltametri
OER	Oksijen Evrim Reaksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-ışını Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bir yakıt hücresinin şeması	11
Şekil 3.1 IUPAC standartlarına göre dönüşümlü voltametri [68]	21
Şekil 3.2 Hidrojen adsorpsiyon enerjilerinin volkan grafiği [73]	24
Şekil 4.1 Hidrotermal Sentez [IHEC bildirisi]	32
Şekil 5.1 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$	34
Şekil 5.2 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Cr}_{2(1-x)}$	35
Şekil 5.3 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Eu}_{2(1-x)}$	35
Şekil 5.4 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$	36
Şekil 5.5 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{La}_{2(1-x)}$	36
Şekil 5.6 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Li}_{2(1-x)}$	37
Şekil 5.7 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}$	37
Şekil 5.8 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$	38
Şekil 5.9 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Cr}_{2(1-x)}$	39
Şekil 5.10 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Eu}_{2(1-x)}$	39
Şekil 5.11 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$	40
Şekil 5.12 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{La}_{2(1-x)}$	40
Şekil 5.13 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Li}_{2(1-x)}$	41
Şekil 5.14 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}$	41
Şekil 5.15 $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı	43
Şekil 5.16 $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği	44
Şekil 5.17 $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri	44
Şekil 5.18 $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi	45
Şekil 5.19 $\text{MoS}_{2x}\text{Cr}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı	46
Şekil 5.20 $\text{MoS}_{2x}\text{Cr}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği	46
Şekil 5.21 $\text{MoS}_{2x}\text{Cr}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri	46
Şekil 5.22 $\text{MoS}_{2x}\text{Cr}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi	47
Şekil 5.23 $\text{MoS}_{2x}\text{Eu}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı	48
Şekil 5.24 $\text{MoS}_{2x}\text{Eu}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği	48
Şekil 5.25 $\text{MoS}_{2x}\text{Eu}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri	48
Şekil 5.26 $\text{MoS}_{2x}\text{Eu}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi	49
Şekil 5.27 $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı	50
Şekil 5.28 $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği	50

Şekil 5.29 $\text{MoS}_2\text{xFe}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri	50
Şekil 5.30 $\text{MoS}_2\text{xFe}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi.....	51
Şekil 5.31 $\text{MoS}_2\text{xLa}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı	51
Şekil 5.32 $\text{MoS}_2\text{xLa}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği.....	52
Şekil 5.33 $\text{MoS}_2\text{xLa}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri	52
Şekil 5.34 $\text{MoS}_2\text{xLa}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi.....	53
Şekil 5.35 $\text{MoS}_2\text{xLi}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı	54
Şekil 5.36 $\text{MoS}_2\text{xLi}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği.....	54
Şekil 5.37 $\text{MoS}_2\text{xLi}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri	55
Şekil 5.38 $\text{MoS}_2\text{xLi}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi.....	55
Şekil 5.39 $\text{MoS}_2\text{xSr}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı.....	56
Şekil 5.40 $\text{MoS}_2\text{xSr}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği	56
Şekil 5.41 $\text{MoS}_2\text{xSr}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri.....	57
Şekil 5.42 $\text{MoS}_2\text{xSr}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi	57

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Hidrojenin Özellikleri.....	5
Tablo 4.1 Kullanılan Kimyasallar	31



Hidrojen Üretimi İçin Elektrokatalizör Geliştirilmesi

Atakan Yunus ULUDAĞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Halit Eren FİGEN

Bu çalışmada, hidrojen evrim reaksiyonunda (HER) hidrojen üretilmesi amacıyla alkali ve toprak alkali metaller eklenerek MoS_2 elektrokatalizörler hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş, yapısal karakterizasyonları ve bu elektrokatalizörlerin HER etkinlikleri incelenmiştir. Bu amaçla geliştirilen elektrokatalizörlerin verimlilik testleri geleneksel bir 3 elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu üretilen elektrotlar 3 elektrotlu bir sistemin katodu olarak kullanılmıştır. Üretilen elektro katalizör oluşturulan olan bir devre ile potansiyostat/galvanostat cihazına bağlanarak dönüşümlü voltametri (CV) uygulanarak testleri gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışma ile hidrotermal yöntem ile üretilen farklı derişimlerdeki $\text{MoS}_2\text{-Sb}$, $\text{MoS}_2\text{-Li}$, $\text{MoS}_2\text{-Zn}$, $\text{MoS}_2\text{-La}$ elektro katalizörlerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu katalizörlerin sentezi teflon kaplı otoklavda 210 °C' de 30 dakika karıştırma işleminin ardından gerçekleştirilmiştir.

Üretilen elektro katalizörlerin verimliliklerinin belirlenmesi için Tafel eğimleri incelenmiştir. Beklenen düşük Tafel eğimi değerleri ile HER için uygun, yeni ve alternatif ucuz bir elektrokatalizör sentezi gerçekleştirilmiş ve bu elektrokatalizör gelecek çalışmalar için yol gösterici olması amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: HER, hidrojen, MoS₂, elektro katalizör, hidrotermal yöntem, potansiyostat/galvanostat, dönüşümlü voltametri (CV), Tafel eğimi



Development Of Electro Catalyst For Hydrogen Production

Atakan Yunus ULUDAĞ

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc Prof. Dr. Halit Eren FİGEN

In this study, alkaline and added MoS₂ electrocatalysts, which are among the earth metals in evolution (HER), were synthesized by hydrothermal, their theoretical characterization and HER sample method. A possible consequence of electrocatalysts for this purpose was not realized with a 3-electrode system. These electrodes were used as a 3-electrode method cathode. The produced electricity was carried out by applying alternating voltammetry to the production of a potentiostat/galvanostat with a to be produced.

With the configured, different concentrations of MoS₂-Sb, MoS₂-Li, MoS₂-Zn, MoS₂-La electro-electrics in the system were designed and realized, and the synthesis of these models could be stopped after 30 minutes at 210 °C in a Teflon model autoclave.

Tafel slopes for the use of packaging of produced electros. With the expected low Tafel slope values, a suitable, new and inexpensive catalyst has been synthesized for HER and this electrocatalyst will be the way for future studies.

Keywords: Hydrogen evolution reaction (HER), hydrogen, MoS₂, electrocatalyst, hydrothermal synthesis, potentiostat, cyclic voltammetry, tafel slope



1.1 Literatür Özeti

Enerji, günlük varlığımızın değişmez bir parçasıdır ve hemen hemen tüm insani faaliyetlerimizi gerçekleştirmemiz için gereklidir. Ancak, enerji sorunu artarken, bir yandan da enerji kullanmaya devam edilmektedir [1]. Dünyanın genişleyen nüfusu ve sürekli insanların yaşam standartlarını iyileştirme arzusu 1950'den çok daha yüksek enerji talebine yol açmaya devam ediyor [2]. Dünya enerji tüketiminin 2035'te doruğa çıkması ve 2040 sonrası dünya ekonomisindeki depresyonun uzun zaman alması beklenmektedir [3]. Büyük ölçüde, bugün dünyanın büyük ekonomileri fosil yakıtlara dayanmaktadır. Dünya, 2008 yılında petrol fiyatlarının fırladığı dönemde büyük bir sürpriz yaşadı. Mevcut tüketim oranının seviyesiyle birlikte, bu yakıtların yüksek fiyatlı olmaya devam edeceği ve bakım yapılmadığı sürece yakında stoklarımızda kalmayacağı ihtimali var [4]. Sonuç olarak, enerji tüketimindeki artış ve fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi dünya çapında enerji ve ekonomik güvenlik ve çevre dostu olmama tehlikesi yaratmaktadır, çünkü sera gazı ve gezegen ısınmasına önemli katkı sağlayan diğer kirleticiler salgırlar.

Antropojenik olarak, şu andaki enerji sorununu hafifletmek için ciddi bir şey yapılmadığı takdirde insanlık zorlu bir çağa doğru ilerlemektedir ve dünyadaki yaşamın tehlikeli hava kirliliğinden kaynaklanan kronik sağlık sorunları nedeniyle ekonomik olarak ve sağlık açısından dayanılmaz olacağı düşünülmektedir. Bu nedenle, gelecekteki sürdürülebilir enerjinin vizyonu şunları gerektirir:

- enerji arz güvenliğinin belirlenmesi;
- sürdürülebilir yerel enerji kaynaklarının kullanımının tanıtılması;
- küresel karbondioksit emisyonlarının azaltılması;
- kentsel hava kalitesinde önemli gelişme
- Gelecekteki ekonominin refahı için gerekli yeni bir endüstriyel ve teknolojik enerji temeli oluşturulması [5].

Çok sayıda madde dikkate alındıktan sonra, olağanüstü özellikleri nedeniyle hidrojen, umutlu bir ideal sürdürülebilir gelecek enerji taşıyıcısı ortaya çıktı. Hidrojeni bir enerji taşıyıcısı olarak kullanma kavramı iki asırdan fazla zaman alır, ancak 1970'lerin küresel enerji krizini takiben 1980'lerde teknolojik ilerlemelerle vurgulandı [6]. Gelecekteki ekonominin potansiyel enerjisi olarak hidrojen konusu, bir süredir bu alandaki araştırmaların teması olmuştur. Genel olarak hidrojen, basınçlı gaz, kriyojenik sıvı olarak saklanabilir veya uygun katı hal malzemeye fiziksel veya kimyasal olarak bağlanabilir [7]. Bu depolama sistemleri arasında, metal hidrürlere dayanan katı hal depolama sistemleri, oldukça güvenli, verimli, kompakt ve tekrar tekrar geri dönüşümlü bir şekilde hidrojen depolanması için yüksek gravimetrik kapasite için daha büyük potansiyel sergiler ve bu nedenle de hidrojen uygulamaları için giderek daha fazla öne çıkar [8].

1.2 Tezin Amacı

Fosil enerji kaynaklarının tükenmesi ve çevreye olan zararları insanları yeni enerji kaynakları arayışına sürüklemektedir. Bu açıdan hidrojen enerjisi alternatif enerji kaynakları açısından ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada amaç, HER reaksiyonu için kullanışlı ve gelecek vaat eden bir elektrokatalizör üretmektir. Bu kapsamda üretilen yeni alkali ve toprak alkali metal katkılı MoS₂ elektro katalizörlerinin dönüşümlü voltametri yöntemi uygulanarak karakterizasyonu gerçekleştirilerek Tafel eğimleri incelenerek hem daha uygun hem de gelecek çalışmalara ışık tutacak yeni ve kullanılabilir elektro katalizörlerin üretilmesi amaçlanmaktadır.

1.3 Hipotez

Gelecek için umut vaat eden hidrojenin yakıt olarak kullanılabilirliğini kolaylaştırmak amacı ile HER reaksiyonu ile hidrojen depolanması için hidrotermal yöntem ile 3 elektrotlu bir sistem için gerekli MoS₂ katkılı elektrokatalizörlerin geliştirilmesi işlemi gerçekleştirilerek bu elektrokatalizörlerin yapısal ve morfolojik testleri ve elektrokimyasal testleri yapılarak daha ucuz maliyetli hidrojen üretim yolları üzerinde çalışma gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında; farklı MoS₂ katkı MoS_{2x}Ce_{2(1-x)}, MoS_{2x}Cr_{2(1-x)}, MoS_{2x}Eu_{2(1-x)}, MoS_{2x}Fe_{2(1-x)}, MoS_{2x}La_{2(1-x)}, MoS_{2x}Li_{2(1-x)}, MoS_{2x}Sr_{2(1-x)} malzemelerinin üretimi hidrotermal yöntem ile nano partiküllerin üretimi gerçekleştirildi. Daha sonrasında bu malzemeler grafit çubuk üzerine 1 cm x 1cm yüzey alanı oluşturacak şekilde drop-casting yöntemi ile kaplanmıştır. Bu üretilmiş olan elektrokatalizörler 3 elektrotlu bir sistemin katodu olarak kullanılmıştır. Yapılan elektrokimyasal analizler sonucunda üretilmiş olan elektrokatalizörlerin daha ucuz bir HER üreticisi olarak performansları etkili görülmüştür. Özellikle üretilmiş olan Eu ve La katkı elektrokatalizörlerin verimlilik açısından Pt elektrotlar yerine kullanılabilecek performanslar sergilediği fark edilmiştir.



2.1 Hidrojen Enerjisi Özellikleri

Gelecekteki planladığımız devam edilebilir enerji vizyonunun arkasındaki itici kuvvetler;

- küresel karbondioksit emisyonlarını azaltmak ve yerel kentsel hava kalitesini artırmak
- enerji arz güvenliğini sağlamak ve sürdürülebilir yerel enerji kaynaklarının kullanımına doğru ilerlemek
- gelecekteki ekonomik refah için çok önemli olan yeni bir endüstriyel ve teknolojik enerji tabanı oluşturmak [9].

Küresel enerji geleceğinin bu dönemdeki bütün incelemeleri, beklenti artışının yenilenebilir veya sürdürülebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere çeşitli enerji karışımları tarafından giderek daha fazla karşılanması gerektiği düşüncesindedir [10]. Fakat, sürdürülebilir enerji yükselişinin gerekli en büyük itici güçlerden birini gerçekleştiren görünen çevresel endişelerin şimdi her zamankinden daha belirgin olması bu tehdidi daha da büyötmektedir. Bu kaygılar arasında en önemlisi, karbondioksit (CO₂) ve diğer iklim değıştiren gazların atmosferine salınması ve birikmesi meselesidir [11]. Bu emilimler günümüzde tartışma gerektirmeksizin üretim öncesi levellerin çok üzerindedir ve günümüzde ünlü sera etkisi ile dünyanın sıcaklığının yükseltilmesinden sorumlu kabul görölmektedir.

Daha öncelikli, görevi, önce başka bir kaynaktan enerji kullanılması oluşturulması ve daha sonra gizli kimyasal enerjisinin tamamen gerçekleştirilebileceği gelecekte kullanılmak üzere taşınması gereken ikincil bir 'enerji taşıyıcısı' olarak elektriksel görevini daha yakından göstermektedir [12]. Hidrojen hem yenilenebilir (hidro,

rüzgar, dalga, güneş, biyokütle ve jeotermal) hem de yenilenemeyen (kömür, doğal gaz ve nükleer) çeşitli kaynaklardan elde edilebilir. Yakıt olarak depolanabilir ve yakıt hücreleri, içten yanmalı motorlar veya türbinler kullanılarak taşıma ve dağıtılmış ısı ve enerji üretim sistemlerinde kullanılabilir, kullanım noktasında oluşabilecek tek yan ürün sudur [13].

Hidrojen, güneş, rüzgar, dalga ve gelgit gücü gibi aralıklı, yenilenebilir kaynaklardan üretilen elektrik için bir depolama ortamı olarak da kullanılabilir; böylece devam ettirilebilir enerjinin en önemli sorunlarından birine, yani arzın kesintili olmasının can sıkıcı sorununa çözüm sağlayabilir. Ayrıca, yerel olarak üretilen hidrojen, taşımacılık sektörüne devam ettirilebilir enerjinin girmesine izin verir, potansiyel olarak büyük ekonomik ve enerji güvenliği avantajları ve dağıtılmış üretime dayalı yeni bir altyapının faydalarını sağlar. Genellikle 'hidrojen ekonomisi' şemsiyesi altına yerleştirilen, devam ettirilebilir enerji teknolojileri ile sürdürülebilir bir enerji ekonomisi arasında güçlü bir bağlantı sağlayan hidrojenin enerji depolama kapasitesinin bu kilit özelliği olup Çizelge 1.1'de hidrojenin özellikleri verilmektedir [14].

Hidrojen veya hidrojen bakımından zengin yakıtlar kullanarak çalışan yakıt hücreleri, düşük karbondioksit emisyonu ile gelecekteki sürdürülebilir bir enerji sistemine geçişi katalize etmede önemli faktörler arasında olma potansiyeline sahiptir. Bu tür gelişmelerin önemi hızla artmaktadır; birçok ülke şu anda yeni yol haritaları belirleyerek yeni enerji sistemleri üzerinde çalışıyor, çoğu durumda yakıt hücresi ve hidrojen teknolojilerinin ilerlemesi için belirli sayısal hedefleri bulunmaktadır [15].

Sürdürülebilir hidrojen enerjisi için enerji zinciri, enerji taşıyıcı olarak hidrojen üretmek için güneş ışığının veya diğer enerji kaynaklarının tüketilmesini ve bu enerji taşıyıcılarının yakıt hücreleri veya yanma menajizli bir son cihazda depolanması ve dağıtılmasını içerecektir [16].

2004 yılında, Amerika Birleşik Devletleri Ulusal Araştırma Konseyi ve Ulusal Mühendislik Akademisi tarafından 'Hidrojen ekonomisi: fırsatlar, maliyetler, engeller ve Ar-Ge ihtiyaçları' başlıklı bir rapor, hidrojen ekonomisinin vizyonunu gerçekleştirmede dört büyük engelin;

- Uygun maliyetli, dayanıklı, güvenli ve çevreye uygun yakıt hücresi sistemleri ve hidrojen depolama sistemlerini geliştirmek ve tanıtmak.
- Hafif hizmet kullanıcıları için hidrojen sağlayacak altyapıyı geliştirmek.
- On yıllar boyunca yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretim maliyetlerini keskin bir şekilde azaltmak.
- Kömür ve doğal gazdan hidrojen üretiminin CO₂ yan ürününü yakalamak ve depolamak

olarak ifade etmektedir [17].

Gelecek için böyle bir entegre enerji sisteminin vizyonu, evsel ve menajerji olmayan ısı ve elektrik enerjisi geliştirilmesi için büyük ve küçük yakıt hücrelerini, hidrojen yakıt hücresini veya dahili yakıt için de kullanılan yerel (veya daha genişletilmiş) hidrojen tedarik ağlarıyla birleştirecektir.

Tablo 2.1 Hidrojenin Özellikleri [14]

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	2,01594
Gaz halde yoğunluğu (0 °C ve 1 atm)	0,08987 kg/m ³
Katı halde yoğunluğu (-259 °C)	858 kg/m ³
Sıvı halde yoğunluğu (-253 °C)	708 kg/m ³
Kaynama sıcaklığı	-259°C
Erime sıcaklığı (1 atm)	-253°C
Kritik sıcaklık	-240°C
Kritik basınç	12,8 atm
Kritik yoğunluk	31,2 kg/m ³
Erime ısısı (-259 °C)	58 kJ/kg

Buharlařma ısısı (-253 °C)	447 kJ/kg
Isı iletim katsayısı	0,019 kJ/(m.s °C)
Viskozite (25 °C)	0,00892 santipoise
Isı kapasitesi (Cp) -256 °C	14,3 kJ/(kg °C)
Isı kapasitesi (Cp) 25 °C	8,1 kJ/(kg °C)
Isı kapasitesi (Cp) -259,8 °C	2,63 kJ/(kg °C)

2.2 Hidrojen Üretimi ve Dağıtımı

Hidrojen, Dünya'nın kabuğunda en bol bulunan üçüncü kimyasal elementtir, ancak kimyasal elementlere her zaman diğerk elementlerle bağlanır. Bu nedenle, elektrik veya ısı gibi enerji kullanan diğerk hidrojen içeren kaynaklardan üretilmelidir.

Hidrojen yakıt talebini karşılamak ve hidrojen üretimi, depolanması, dağıtımı, güvenliğı ve kullanımı ile ilgili teknolojilerin kanıtlanması ve test edilmesini sağlamak için kısa ve orta vadede kullanılabilirler. Bununla birlikte, uzun vadede, hidrojen ekonomisinin hidrokarbonlardan türetilen hidrojen tarafından yönlendirilmesi açıkça sürdürülemez [18].

Reformasyon ve gazlaştırma işlemleri kullanılarak fosil yakıtlardan hidrojen üretimi her zaman yan ürün olarak karbondioksit verir. Bununla birlikte, sekestrasyon ile ilgili tüm işlemler enerji yoğun, maliyetli ve çevremize potansiyel olarak zararlıdır [19].

Bununla birlikte, gerçekten sürdürülebilir bir hidrojen enerji ekonomisinin faydalarını elde etmek için, hidrojenin fosil olmayan kaynaklardan üretildiğı, bunlardan esas olarak su olan bir duruma açıkça geçmeliyiz. Suyun elektrolizi ile hidrojenin ticari üretimi % 75 verimlilik sağlar; bununla birlikte, hidrojenin maliyeti şu anda fosil yakıtlardan üretilenin birkaç katıdır [20].

Mikroorganizmalar ve fermentasyon kullanılarak biyokütlenin biyolojik reformasyonu yoluyla hidrojenin üretimi, eğer böyle bir yaklaşımın gerekli büyük

hacimlerde hidrojen üretmek için kullanılabileceğini gösterebiliyorsa açıkça caziptir. Bu yöntem karbondioksiti serbest bırakır, ancak bu daha fazla biyokütlenin büyümesi ile geri dönüştürülebilir (böylece bir karbondioksit nötr aktivitesi olarak sayılır). Ancak, uyarıcı bir noktaya dikkat edilmelidir; eğer gübreler ekin / biyokütle yetiştirmek için kullanılıyorsa, bu zorunlu bir 'CO₂ maliyeti' gerektirecektir, çünkü amonyak gübre sentezlemek için kullanılır ve bu amonyak şu anda hidrokarbonlardan üretilen hidrojen ve azottan sentezlenir [21].

Hidrojen üretimi için vazgeçilmez olan, güneş ışığını, elektriği kullanmadan suyu doğrudan bileşenlerine, hidrojen ve oksijene ayırmak için güneş enerjisini kullanan bir fotokatalitik süreç boyunca verimli ve doğrudan dönüştürmek olacaktır. Bu ideal üretim rotası, suyu okyanuslarımızdan ayırmak için Güneş'in gücü olan 'güneş hidrojeni'ni toplar. Yeni bir ABD Enerji Bakanlığı (DoE) raporu, suyun güneş foto-birikiminin muhtemelen hidrojen ekonomisi için gerekli olan büyük hacimlerdeki H₂'nin seri üretimi için karbon ayak izi (prosesin herhangi bir adımında CO₂) içermeyen bir amacın tek büyük fakat uzun vadeli çözümü olduğunu göstermektedir [22].

Ayrıca, yüksek sıcaklıkta su elektrolizini (daha az elektrik enerjisine ihtiyaç duyulduğunda) veya ısıyı kullanacak termokimyasal çevrimleri ve suyu ayırmak için kimyasal bir işlemi sağlayacak gelişmiş nükleer reaktörler de geliştirilmektedir [23].

Geleneksel yakıtların tüketicilere ulaştırılması için mevcut taşıma sistemi hidrojen ile kullanım için kolayca dönüştürülemez. Hidrojeni taşımak için mevcut seçenekler arasında çelik boru silindirlerinde sıkıştırılmış gaz (200 bar), sıvı hidrojen tankları ve yerel hidrojen boru hatlarının birkaç ağ örneği bulunmaktadır. Tüm bu seçenekler pahalıdır ve son kullanıcılar için hidrojen maliyetine önemli ölçüde katkıda bulunur. Üretim noktasından yakıt ikmaline kadar son kullanıcılara kadar yüksek güvenlik standartlarını korurken teslimat maliyetlerini düşürmek için yeni konseptlere ihtiyaç duyulacaktır [24].

Bu nedenle, başlangıçta hidrojen ekonomisine ilk büyük iç hat olarak kabul edilen ulaşım kullanımı için yerel hidrojen dolum istasyonlarını tedarik etmek üzere bir hidrojen dağıtım altyapısının temel bileşenlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ardından, güvenilir bir düşük maliyetli hidrojen tedariki sağlayan bir ulusal hidrojen dağıtım ve dağıtım ağının bileşenleri oluşturulmalıdır. Yeni bir hidrojen

ağının inşası, yeni malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi, düşük maliyetli kompresör teknolojisi, contalar, sensörler ve kontroller ve ayrıca herhangi bir hidrojen dağıtım sisteminin güvenliğini sağlamak için gerekli olan dolum istasyonlarının altyapısı ile birlikte önemli yatırımlar gerektirecektir [25].

Yerel enerji üretimi ve hidrojen yakıt istasyonları için merkezi olmayan (yani lokalize) hidrojen üretimi modeli, boyut, üretim maliyeti vb. için tamamen yeni gereksinimlere sahip küçük ölçekli tesisler üzerinde odaklanacaktır [26].

2.3 Hidrojen Ekonomisi

Hidrojenin temel enerji taşıyıcısı olduğu varsayımsal bir sistem fikrine Hidrojen Ekonomisi veya Hidrojen Enerji Sistemi denir. John Bockris, 1970 yılında General Motors (GM) Teknik Merkezi'ndeki sunumunda “hidrojen ekonomisi” terimini kullanan ilk kişiydi. Hidrojen ekonomisinin temel amacı, hidrojenin büyük ölçüde ulaşım, sanayi, konut ve ticaret sektörlerinde kullanılan mevcut fosil yakıtların yerine kullanılabilmesi amacıyla mevcut olan enerji kaynaklarından üretilmesidir. Hidrojen ekonomisinin, bugün dünyanın da dahil olduğu birbirine bağlı sorunlara çok rafine ve kalıcı bir cevap olduğu ileri sürülmüştür ;

- küresel çevre sorunları
- Doğal kaynakların tüketilmesi
- üçüncü dünya ülkelerinde gıda kıtlığı ve yetersiz beslenme
- dünya nüfusunun büyümesi [27].

Fosil yakıt ekonomisi ile ilgili sorunlar gerçekten ağır ve ezici olsa da, hidrojen ekonomisinin başarılı bir şekilde geliştirilmesi çevre, enerji güvenliği, ekonomi ve nihai tüketiciler için büyük avantajlar anlamına gelir [28].

İnkar edilemez avantajlara rağmen, fosil yakıt enerji sisteminden hidrojen enerji sistemine hızlı dönüşüm önemli bilimsel, teknolojik ve sosyoekonomik barikatlarla karşı karşıya kalmıştır. Hidrojenin aşırı düşük yoğunluğu, depolanmasını geçište kritik bir konu haline getirir [29].

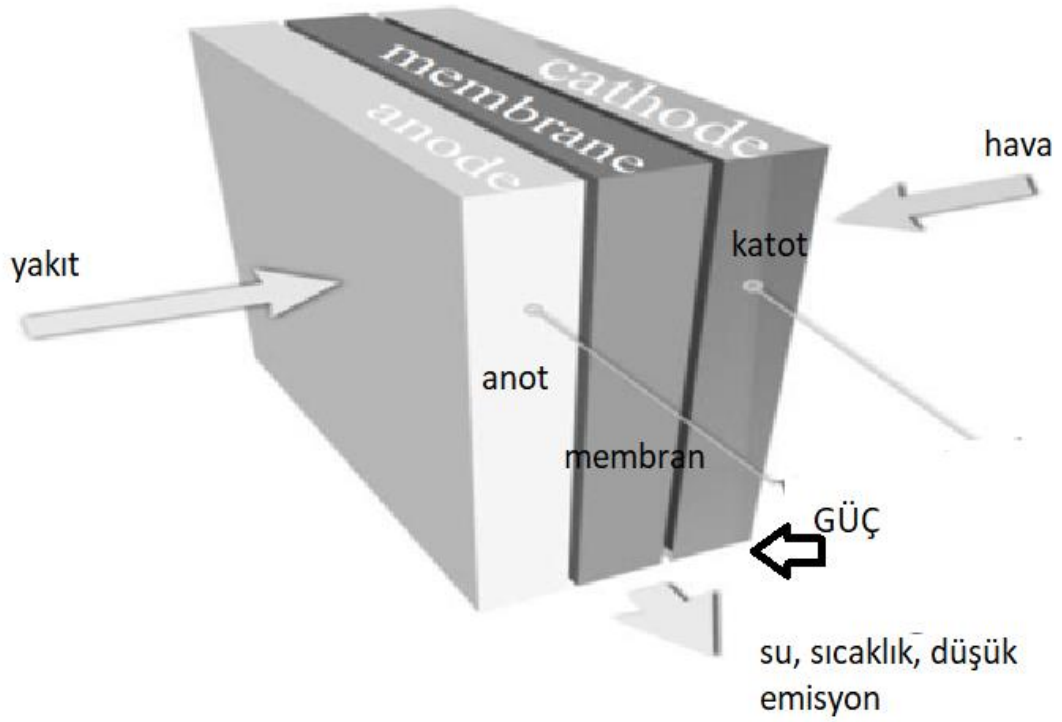
Hidrojen genellikle rafineriler ve kimya endüstrileri tarafından kullanılmasına rağmen, üretim, depolama ve teslimat maliyetleri çoğu enerji uygulaması için çok yüksektir ve kabul edilemez. Bununla birlikte, hidrojen ekonomisinin büyük

faidaları o kadar büyüleyici ki, dünyadaki farklı ulusların hükümetleri enerji sisteminin beklentilerini arttırmak için son derece yatırım yapıyorlar [30]. 2003 yılında, Avrupa Hidrojen ve Yakıt Hücreleri Teknolojileri Yüksek Düzeyli Komisyonlar Grubu, 2050 yılında Avrupa Birliği'nin hidrojen temelli bir ekonomiye sahip olması gerektiğini önerdi ve yeni üretilen araçların% 35'inin 2040 yılında sıfır karbon hidrojenle yakıtlandırılacağını tahmin ediyor. Öte yandan, ABD Enerji Bakanlığı Enerji Verimliliği ve Yenilenebilir Enerji, Fosil Enerji, Nükleer Enerji ve Bilim Ofisleri, hidrojenle çalışan yakıt hücreli araçlara dönüşümün 2020 civarında gerçekleşmesini önerdi [31].

2.4 Hidrojen Kullanımı

Hidrojenin bir enerji taşıyıcısı olarak yaygın kullanımı, kullanımı ve elektrik / ısıya dönüştürülmesi için verimli, temiz ve ekonomik tekniklerin bulunmasına önemli ölçüde bağlı olacaktır [32]. Hidrojen ve elektriğin sinerjik tamamlayıcısı, sürdürülebilir bir enerji geleceğine giden en çekici yollardan birini temsil eder ve yakıt hücreleri, hidrojen ve diğer hidrojen taşıyan yakıtları elektriğe dönüştürmek için tartışmasız en verimli dönüştürme cihazını sağlar [33,34].

Bir yakıt pili, sürekli şarj edilen bir aküye benzer bir cihazdır; bir yakıt hücresi havadan hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu ile elektrik üretir. Önemli bir fark, akülerin enerji depolamasıdır; yakıt hücreleri ise yakıt ve hava sağlandığı sürece sürekli elektrik üretebilirler [35]. Çeşitli yakıtlar üzerinde çalışan ve farklı enerji uygulamaları için uygun olan çeşitli yakıt hücresi tipleri geliştirilmiştir, ancak hepsi bir katı veya sıvı elektrolit veya membran ile ayrılmış iki elektrotun (anot ve katot) temel tasarımını paylaşır. (Şekil-1) Hidrojen (veya hidrojen içeren bir yakıt) ve oksijen, yakıt hücresinin anoduna ve katoduna beslenir ve elektrotlarda katalizörlerin desteklediği elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir [36]. Elektrolit veya membran, fazla elektronlar elektrik akımı sağlamak için harici bir devreden akarken iyonların elektrotlar arasında taşınmasını sağlar [37].



Şekil 2.1 Bir yakıt hücresinin şeması

Yakıt hücreleri Carnot döngüsünün yapısal sınırlamalarına tabi olmadığından yakıtı içten yanmalı motorların veriminin iki katından daha fazla bir oranda elektriğe dönüştürürler. Ulaşımda, hidrojen yakıt hücresel motorlar, günümüzün petrol-driven otomobil motorları için% 25'e kıyasla% 65'e kadar bir verimlilikle çalışır [38].

Yakıt hücreleri artık araç ve sabit dağıtılmış enerji uygulamalarında daha fazla kirlen içten yanmalı motorların yerini almak için önde gelen bir teknoloji olarak ortaya çıkmaktadır [39,40].

Hidrojen yakıt hücreleri, elektrikli akülerden daha uzun çalışma ömrü sunabilir ve aynı zamanda geleneksel yanmalı motorlarla aynı yüksek özgül enerjiyi sağlayabilir [41,42].

Hidrojen bakımından zengin herhangi bir yakıt, farklı tipteki yakıt hücrelerinde kullanılabilir (harici veya dahili yakıt yenileme işlemi kullanılarak), ancak hidrokarbon bazlı bir yakıt kullanılması kaçınılmaz olarak bir karbondioksit emisyonuna yol açar [43,44]. Bununla birlikte, yakıt hücrelerinin yüksek verimliliğinden dolayı, yakıt hücrelerinde, yakıtın doğrudan yanması kullanılmasına

kıyasla belirli bir miktarda hidrokarbon yakıt için en az iki kat daha fazla yararlı enerji üretilebilir [45].

Günümüzün ticari olarak temin edilebilen hidrokarbon yakıtlarında önemli verimlilik kazanımları sağlarken, aynı zamanda hidrojen alternatif bir enerji taşıyıcısı olduğunda gelecekte yüksek verimlilik sunan çok çekici bir teknoloji evrim yolu sunuyorlar [46]. Bununla birlikte, yakıt hücrelerinin konvansiyonel enerji dönüşüm teknolojileriyle etkili bir şekilde rekabet edebilmesi için çeşitli büyük teknolojik engellerin üstesinden gelinmesi gerekir. Şu anda dünya çapında yoğun gelişim faaliyetlerinin odak noktası olan yakıt hücresel araçların, 2015 yılına kadar veya gerçekten ötesinde kitle pazarına ulaşması beklenmiyor [47].



3 DENEYSEL METODLAR

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında kullanılan tüm deneysel teknikler; elektrokatalizör hazırlama, yapısal ve morfolojik karakterizasyon, elektrokimyasal karakterizasyon ile suyun hidrolizi ve hidrojen evrim reaksiyonu hakkında detaylı bilgiler verilmektedir.

3.1 Elektrokatalizör Hazırlama

Elektrokimyada katalizör hazırlama yöntemleri çeşitlidir. Katı hal reaksiyonu gibi seramik yöntemi, termodinamik olarak kararlı bir ürün oluşturmak için yüksek sıcaklıkların kullanılmasını içerir. Aksine, malzeme bilimi alanında yaygın olarak kullanılan düşük sıcaklık (Soft Chemical Methods-Yumuşak Kimya Yöntemleri) ve sol-jel işlemi gibi çok yönlü teknikler de vardır [48]. Yeni katalizörleri sentezlemek ve ayrıca mevcut katalizörlerdeki tutarsızlıkların üstesinden gelmek için her gün çeşitli teknikler geliştirilmektedir [49]. Bu nedenle elektrokatalizörlerin istenen yapı, faz kompozisyonu ve özellikleri ile hazırlanması kimyacılar için hala büyük bir zorluktur [50]. Bu çalışmada üç üretim tekniği arasından hidrotermal sentez yöntemi seçilerek çalışılmıştır. Bunun nedenini açıklamak için

- 1) Katı hal reaksiyonu,
- 2) Sol-jel tekniği
- 3) Hidrotermal sentez

sentez yöntemleri incelenmiştir.

3.1.1 Katı Hal Reaksiyonu

Katı hal reaksiyonlarında, farklı öncülerden gelen atomlar katı fazdan ayrılmadan dağılır. Dolayısıyla bu teknik difüzyonla sınırlıdır ve bu nedenle nihai ürünü elde etmek için difüzyonu arttırmak için daha yüksek sıcaklıklar gereklidir [51]. Tamman kuralı kalsinasyon sıcaklığını tahmin etmek için temel olarak kullanılır. Bu prensibe göre, kalsinasyon sıcaklığı, en düşük erime reaktanının erime noktasından en az 2/3 faktör kadar yüksek olacak şekilde seçilir. Yüksek sıcaklıklar katı hal sentezinde yer aldığından, bu yoldan elde edilen ürünler termodinamik olarak kararlıdır [52].

Bu reaksiyonların oranları üç faktöre bağlıdır: birincisi, reaksiyona giren katılar arasındaki temas alanı. Daha yüksek temas alanları, daha iyi reaksiyon oranları için hayati önem taşır. Reaktanlar arasında daha yüksek temas alanına sahip olmak için, daha büyük yüzey alanına sahip öncü malzemeler kullanmayı tercih edebilirsiniz. Alternatif olarak öncü malzemeler, kristalit öncüleri arasındaki yakın teması

arttırmak için toprak haline getirilebilir. İkinci etki faktörü difüzyon hızıdır. Difüzyon oranı sıcaklıkla arttığından, difüzyon oranlarını arttırmanın iki yolundan biri sıcaklığı arttırmaktır. Diğer yol, reaksiyon sırasında veya en fazla ayrışabilen karbonatlar veya nitrat (oksitler yerine) gibi öncüler seçerek kusurları sokmaktır. Son olarak, ürünün çekirdeklenme hızı da bu katı hal reaksiyonlarının genel oranını etkiler. Çekirdeklenme, çekirdeğin oluşumu ve büyümesi sürecini ifade eder. Ürünün daha yüksek çekirdeklenme oranlarına sahip olmak için, genellikle nihai ürünle aynı kristal yapıya sahip reaktanlara sahip olmak tercih edilir. Bu önemli faktörlerin yanı sıra, ön işlemcilerin depolanmaları sırasında mekanik olarak ön işlemden geçirilmesi ve yaşlanması gibi diğer konular da ayrışmanın seyrini etkileyebilir. Kalsinasyon, hava veya oksijen açısından zengin bir atmosferde veya son ürünün termodinamik ve kinetik stabilitesine bağlı olarak argon, azot gibi âtıl bir atmosferde gerçekleştirilebilir [53].

Özetlemek gerekirse, katı hal reaksiyonları, atomların reaktanlar ve ürünler boyunca difüzyonu ile kontrol edilir. Bu nedenle, daha iyi difüzyon hızlarına sahip olabilmek için öncüllerin tekrarlanan öğütme, peletleme ve kalsinasyonu gereklidir [54].

3.1.2 Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yönteminin kökeni 1880'lerin sonlarına kadar uzanabilir. Bu teknik için önemli bir atılım, geleneksel yüksek sıcaklıkta eritme prosesi kullanılmadan cam üretildiği kanıtlandığı 1970'lerin başında meydana geldi. Bu teknik, katalizörleri doğrudan substrat üzerinde sentezlemenin benzersiz avantajını sunarken, katı hal reaksiyonu ve hidrotermal yollar, sentezlenmiş tozların substrat üzerine monte edilmesi için ayrı bir prosedür gerektirir.

Katı hal reaksiyonlarının aksine, bu teknik çok daha düşük işlem sıcaklıkları gerektirir. Adından anlaşılacağı gibi, sol jel tekniğinin iki ana bileşeni vardır:

- (i) kolloidal partiküllerin veya polimerlerin bir çözücü içinde stabil bir dağılımı olan sol
- (ii) (ii) aşağıdakilerin sonucu olarak oluşan jel solun jelleşmesi. Başka bir deyişle, jelleşme soldan jele (sıvı bir faz içeren inorganik üç boyutlu bir ağ) faz geçişi süreci olarak açıklanabilir. Bu aşamada, jelin viskozitesi sonsuza yaklaşır ve bu nedenle neredeyse hareketsiz hale gelir.

Solda dağılmış katı nanoparçacıklar sürekli olarak van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan Brown hareketi altındadır ve yerçekimi parçacıkların çok küçük boyutu nedeniyle burada bir rol oynamaz. Hareket halinde olan bu parçacıkların birbirine çarpması daha olasıdır ve bunu yaptıklarında birbirine yapışırlar. Bununla birlikte, bazı durumlar, çarpıştıkça parçacıkların yapışmasını arttırmak için bir katkı maddesinin eklenmesini gerektirebilir. Kolloidi hazırlamak için seçilen öncü malzemeler hidroliz ve polikondansasyona maruz kalabilmelidir ve bu nedenle tipik olarak ya inorganik metal tuzları ya da tetrametoksisilan gibi metal alkoksitlerdir. Bu sol-jel öncüsü daha sonra sprey-piroliz, daldırma-kaplama veya spin-kaplama ile arzu edilen substrat üzerine bırakılır.

pH, çözücü, jelleşme süresi, sıcaklık ve çalkalama gibi bazı parametrelerin sol-jel kimyası üzerinde bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Çözücü, jel ağının oluşumunda önemli bir rol oynar. Çözücü ayrıca partiküllerin ne çökmemesini hem de içinde çözünmemesini sağlamalıdır. Çökme olmamasını sağlamak için pH üzerinde hassas bir kontrol eşit derecede gereklidir. Jelin yapısındaki homojenlik, zamanın bir fonksiyonudur, yani jelin oluşması için ne kadar uzun zaman alırsa, jel daha homojen ve güçlüdür. Daha önce de belirtildiği gibi, jel oluşumu çözeltiye bağlı olduğundan, çözeltideki kimyasal reaksiyonların eşit bir şekilde gerçekleştiğinden emin olmak için solun iyi bir şekilde karıştırılması gereklidir. Son olarak, termal bileşenin sıcaklığı, son bileşenin mekanik özelliklerine ve yapısal stabilitesine karar verdiği için hayati önem taşır. Bu sıcaklık, jelasyon işleminin çok yavaş olmayacağı ve sıvıdan hiçbir katı çökelmeyecek şekilde optimize edilmelidir.

Bu ince film teknolojisi, biyomalzemelerin sentezinden sensör cihazlarının geliştirilmesine kadar çok çeşitli alanlarda uygulanmıştır. Bu tekniğin ucuz olması, katı hal reaksiyonlarına kıyasla nispeten daha düşük sinterleme sıcaklıkları gerektirmesi ve nihai ürünün boyutu ve kimyasal bileşimi gibi özellikleri üzerinde daha iyi bir kontrole sahip olması nedeniyle, genellikle sentez için tercih edilir oksit malzemelerin karışımı. Bu değerlere rağmen, bu tekniğin bazı olumsuz yönleri de vardır. Örneğin, metal alkoksit öncüleri genellikle pahalıdır ve bu yöntem dayanıklı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için muazzam miktarda çaba ve zaman gerektirir.

Genel olarak, sol-jel ve hidrotermal sentez gibi düşük sıcaklık teknikleri, termodinamik olarak kararlı olanlardan ziyade kinetik olarak kararlı ürünler verir. Bununla birlikte, ürünün nihai bileşimi üzerinde ince kontrolleri nedeniyle, bu teknik çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin hazırlanması için kullanılmıştır [55].

3.1.3 Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal reaksiyonlar, tek aşamalı bir işlem olmanın benzersiz avantajını sunar ve katı hal ve sol-jel sentez yollarından daha düşük sentez sıcaklıkları kullanma pratikliği sağlar. Dar partikül boyutu dağılımı ve önemli ürün verimleri ile birleştğinde, bu yolun yüksek saflıkta kristal tozları ürettiği bilinmektedir [50].

Bu teknik için sentez sıcaklığı aralığı tipik olarak 80-250 ° C'dir ve çözeltilerinden kristalleşmeyi başlatmak için 100 kPa'nın üzerindeki basınçlar tercih edilir. Çözelti fazını yüksek sıcaklıklarda tutmak için yüksek basınç kullanımı da hesaba katılır. Bu sentez tipik olarak otoklav adı verilen kapalı bir teflon astarlı çelik silindirde gerçekleştirilir. Bu otoklavlar genellikle sulu çözeltinin kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta çalıştırılır, böylece buhar doygunluğu basıncına ulaşılır. Zeolit nanoparçacıkların çoğunlukla bu yolla sentezlendiğinden bahsetmek gerekir.

Bu yöntemi kullanmanın başlıca avantajlarından biri, yüksek erime noktasına sahip bileşenlerin kristallerinin çok düşük sıcaklıklarda yetiştirilebilmesidir. Ayrıca, bu işlem için enerji tüketimi katı hal reaksiyonu ve sol-jel gibi yüksek sıcaklıklı işlemle karşılaştırıldığında oldukça azdır [51].

3.1.4 Hidrotermal Yöntemin Gelişimi

Literatürde, hidrotermal yöntem için önerilen farklı tanımlar bulunmaktadır. 1913 yılında Morey ve Niggli hidrotermal sentezini *"hidrotermal yöntemde bileşenler, suyun kapalı eylemlerde kritik su sıcaklığının (~ 370 ° C) oldukça yakın olmasına rağmen suyun etkisine maruz kalmaktadır ve bu nedenle, bu tür çözümler tarafından geliştirilen yüksek basınçlar altında olmaktadır."* [56], Laudise *"hidrotermal büyüme, ortam veya nearambient koşullarda sulu çözeltiden büyüme anlamına gelir."*[57], Rabenau ise, 1985 yılında *"hidrotermal sentezi, sulu ortamlarda 100 ° C ve 1 bar'ın üzerindeki heterojen reaksiyonlar"* olarak tanımlamışlardır.[58] Lobachev, kristalleşmenin yüksek basınçlı sulu çözeltilerden yüksek basınçlarda

gerçekleştirildiği bir grup yöntem olarak tanımladı [59]. Yakın zamanlarda ise; Roy *"hidrotermal sentezine göre bir katalizör olarak su ve bazen yüksek sıcaklıkta ($> 100^{\circ}C$) ve basınçta (birkaç atmosferden daha büyük) sentezde katı fazların bir bileşeni olarak su içerir."* [60], 1992 yılında Byrappa, *"hidrotermal sentezi, oda sıcaklığının üzerinde ve 1 atm'den daha yüksek basınçta gerçekleştirilen sulu bir ortamda herhangi bir heterojen reaksiyon"* [61], Yoshimura referans olarak *"kapalı bir sistemde sulu çözeltilerde yüksek sıcaklık-yüksek basınç ($> 100^{\circ}C, > 1 atm$) koşulları altında meydana gelen reaksiyonlar"* [62] olarak tanımlamışlardır, son yıllarda yumuşak hidrotermal koşullar altında çok sayıda yayınla, 2001 yılında K. Byrappa, hidrotermal reaksiyonu, *"sulu veya susuz olsun) bir çözücü varlığında (sulu veya susuz olsun) oda sıcaklığından daha yüksek bir basınçta herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyon"* olarak tanımlamayı önermektedir. [63]

Bölgede faaliyette bulunan girişimcilerin kazançlarının kurum ve gelir vergisinden istisna bulunduğu süre içinde münhasıran bu bölgelerde ürettikleri ve sistem yönetimi, veri yönetimi, iş uygulamaları, sektörel, internet, mobil ve askeri komuta kontrol uygulama yazılımı şeklindeki teslim ve hizmetleri katma değer vergisinden müstesnadır.

Bu bölgelerde yer alan firmalar KOSGEB desteklerinden yararlanabilir. Bunların bir kısmı hibe şeklinde bir kısmı taksitli geri ödeme şeklindedir.

3.2 Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon

Bu çalışmada sırasıyla elektro-katalizörlerin yapısı ve kimyasal bilgileri hakkında fikir edinmek için X-Işını Kırınımı (XRD) ve X ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) gibi karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Yüzey topografisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) kullanıldı.

3.2.1 X-ışını Difraksiyonu

X-ışını Kırınımı veya PXRD (Toz X-ışını Kırınımı), polikristalin katıların faz tanımlaması için en yaygın kullanılan analitik araçtır. Kristallerdeki tipik atomlar arası boşluk 2-3Å aralığında olduğundan, X-ışınları kristallerdeki kırınımı incelemek için en uygun radyasyondur. XRD'nin genel prensibi, gelen X-ışını demetinin numunenin kristalimsi atom dizisi tarafından saçılması olarak

açıklanabilir. Bu nedenle, XRD'nin çalışması için, karakterize edilecek olan kristalin malzemenin atomlarının periyodik bir şekilde düzenlenmesi önemli bir kriterdir.

XRD'nin çalışması şu şekilde açıklanmaktadır: X-ışınları ilk önce yüksek hızlandırılmış elektronları metal bir hedefe (büyük olasılıkla Bakır) yönlendirerek üretilir. Genel olarak, Ka X ışınları, eşdeğerlerinden daha yoğun olmaları nedeniyle radyasyon kaynağı olarak seçilir. Bu nedenle Ka'yı K β gibi diğer radyasyonlardan filtrelemek için Nikel filtreler kullanılır. Bu monokromatik X-ışını huzmesi kristalin numunede meydana geldiğinde, kristal içindeki atomun elektronları ile etkileşir. Bu elektronlar, olaydaki x-ışını radyasyonu nedeniyle salınım eğilimi gösterir ve her yönde Elektromanyetik (EM) radyasyon yayar. Bu EM dalgaları, genliklerine ve yönlerine bağlı olarak ya yapıcı ya da yıkıcı etkileşime girer. Yapıcı girişim koşulu, Bragg yasası tarafından verilir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

burada n, kırınım sırasıdır, θ kristalografik düzlem ve olay X-ışını huzmesi arasında oluşan açıdır ve d, iki kafes düzlemi arasındaki düzlemler arası aralıktır. Yapıcı girişimin meydana gelmesi için, olayın ve kırınım demetinin yol uzunluklarındaki fark, olayın demetinin dalga boyunun ayrılmaz bir katı olmalıdır.

XRD ölçümlerinin sonucuna, sırasıyla y'de 2θ ve x eksenlerinde X-ışını yoğunluğunun bir grafiği olan bir difraktogram denir. Numune tarafından farklı açılarda dağılmış X-ışınlarının yoğunluğunu temsil eder. Scherrer denklemi, aşağıdaki denklemle verilen kırınım grafiğinden görüldüğü gibi kristallerin büyüklüğü ve pik genişliği ile ilgilidir:

$$B(2\theta) = K\lambda / L(\cos\theta) \quad (3.2)$$

burada B pik genişliği, L kristal boyutudur, λ olay X-ışını demetinin dalga boyu, θ Bragg açısıdır ve K şekil faktörü olarak adlandırılan boyutsuz bir sayıdır. Her fazın kimyasına ve atomik düzenlemesine bağlı olarak kendi karakteristik kırınım diyagramı olduğundan, bu teknik malzemenin fazını tanımlayarak nitel bilgi verir. Ek olarak, difraktogramdan görülen tepe konumları birim hücre kafes parametreleri hakkında bilgi verir. Ek olarak, difraktogramdan görülen tepe konumları birim

hücre kafes parametreleri hakkında bilgi verir. Tane boyutu ve mikro şekil değiştirme değerleri gibi diğer kristal parametreleri de XRD kullanılarak elde edilebilir [64].

3.2.2 Taramalı Elektron Mikroskopisi

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), bileşiklerin mikroskopik yapısını incelemek için malzeme biliminde kullanılan çok yönlü bir tekniktir, böylece fazları belirgin bir şekilde tanımlanabilir. Primer elektron demeti adı verilen yüksek enerjili olay elektronları, bazı sinyaller üreten numune yüzeyi üzerinde odaklanır. İdeal olarak ikincil elektron sinyalleri (birincil elektronlar tarafından yer değiştiren numunenin kendisinden elektronlar), geri saçılmış elektronlar (numunenin atomunun çekirdeği tarafından saptırılan elektronlar), x-ışını sinyalleri ve bazı miktarlardan oluşur. ısı ve ışık. Bu elektron mikroskopi tekniği, bir nesneyi 10 ila 300.000 kez büyütebilir.

Daha önce belirtildiği gibi, bu sinyallerin her biri numune hakkında bazı bilgiler ortaya koymaktadır. İkincil ve geri saçılmış elektronların sinyalleri, numuneyi görüntülemek için en önemli sinyallerdir. İkincil elektronlar numunenin morfolojisi ve topolojisi hakkında bilgi verirken, geri dağılmış elektronlar çok fazlı bir bileşiğin fazlarını ayırt etmek için kullanılır. Birincil elektronlar ile numunenin atomlarının elektronları arasındaki esnek olmayan çarpışma, numunenin elementel analizi için kullanılan röntgenlerin oluşumundan sorumludur. SEM tarafından x-ışınlarının üretilmesine rağmen, x-ışınlarının numuneye zarar vermediği için tahribatsız bir teknik olduğu söylenir.

SEM'den elde edilen bilgi / görüntü ayrıca EDS (Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi) adı verilen bir teknik kullanılarak numunenin kimyasal bileşiminin yarı kantitatif analizi için genişletilebilir. Bileşiğin farklı elemanlarının karakteristik röntgenleri, bir EDS detektörü tarafından bir enerji spektrumuna dönüştürülür, bu da bileşiği oluşturan elemanların her birinin yüzde bileşimini verir. SEM, katı malzemeleri karakterize etmek için en yaygın kabul gören yöntemdir ve 100 nm'ye kadar uzamsal bir çözünürlük verir [66].

3.3 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elektrokimyasal testler, bir elektrolite daldırılan elektrotların, uygulanan bir potansiyelin veya uyarılmış akımların etkisi altında tepkisini incelemek için

kullanılır. Dönüşümlü Voltametri ve Lineer Taramalı Voltametrisi, bu çalışmada elektrokatalizörlerin performansını değerlendirmek için kullanılan iki ana tekniktir.

3.3.1 Lineer Taramalı Voltametri

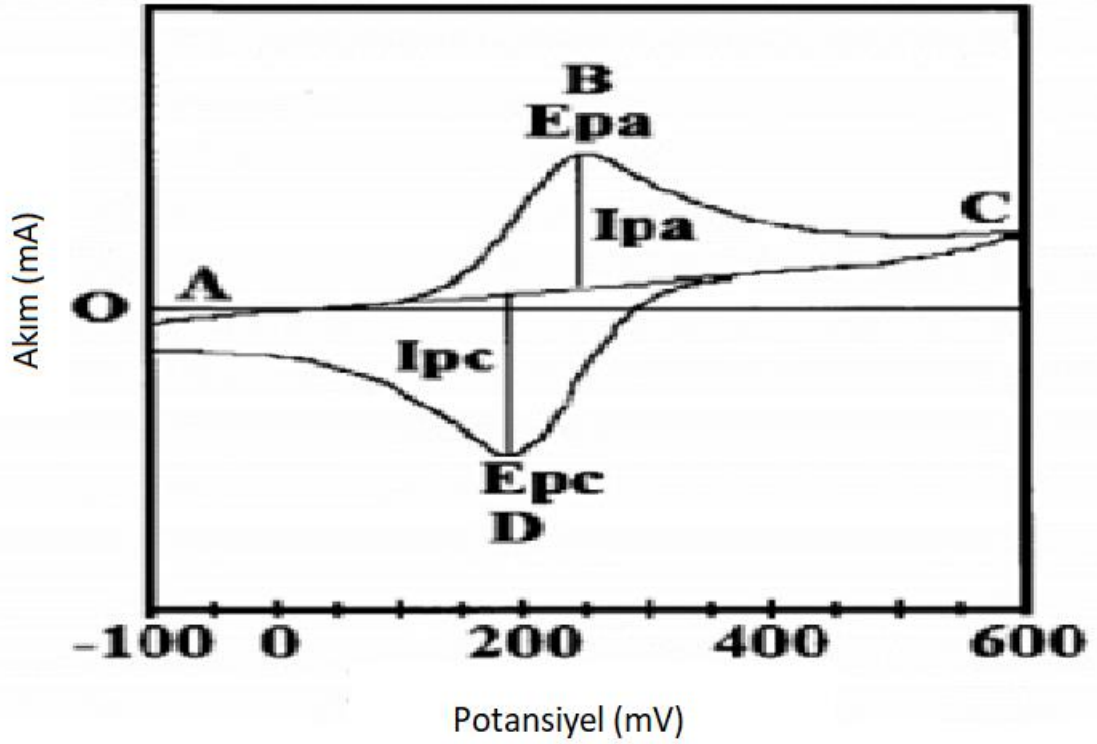
Voltametri, genel olarak, çalışan elektrotun potansiyelinin kontrol edildiği ve ortaya çıkan akımın ölçüldüğü tekniktir. Doğrusal Süpürme Voltametrisinde (LSV), devreden akan akım, referans elektroda göre ölçülürken, çalışma elektroduna doğrusal bir potansiyel süpürme uygulanır. Tarama yönü, dikkate alınan reaksiyonun doğasına bağlı olarak pozitif veya negatif olabilir ve tarama hızı, ilişki tarafından tanımlanan bir sabittir: [67]

$$\text{Tarama hızı} = dE/dT \quad (3.3)$$

3.3.2 Dönüşümlü Voltametri

Döngüsel Voltametri (CV), yeni malzemelerin başlangıçtaki elektrokimyasal davranışını incelemek ve böylece “parmak izini” elde etmek için kullanılan yaygın bir tekniktir. Redoks işlemi gibi elektrot yüzeyi üzerinde gerçekleşen mekanizma hakkında bir kavrayış elde etmek ve ayrıca reaksiyon ara maddelerini tespit etmek için yararlıdır.

Döngüsel voltametri, bir CV'nin bir döngüsünü tamamlamak için taramanın bir LSV taramasının sonunda ters yönde tekrarlanması açısından LSV'nin bir uzantısıdır. Başka bir deyişle, sistemin potansiyeli, sabit bir tarama hızında, örneğin V1 ve V2 gibi belirli bir voltaj limiti arasında tekrar tekrar ileri ve geri süpürülür ve ortaya çıkan akım voltaja karşı ölçülür. Döngü gerektiği kadar tekrar edilebilir. Redoks reaksiyonlarının meydana gelme potansiyelini belirlemek için bir Döngüsel Voltammogram kullanılabilir. Döngüsel bir voltammogramda gözlenen bir pik, meydana gelen elektrot reaksiyonunun karakteristik bir fonksiyonu olan belirli bir potansiyelde ölçülen akıma karşılık gelir.



Şekil 3.1 IUPAC standartlarına göre dönüşümlü voltametri [68]

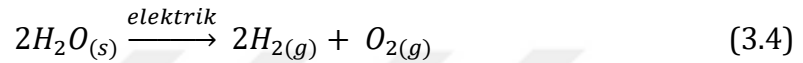
Bir CV eğrisinin şekli, Şekil 3.1'de, A ve C tarafından belirtilen potansiyel limitler arasında gösterilmektedir. CV, kararsız bir durum tekniğidir ve bu nedenle deney sırasında hiçbir mekanik karıştırma yapılmaz. Bu nedenle, başlangıçta, elektrot yüzeyinde ve elektrolit kütlesindeki elektroaktif türün konsantrasyonu eşittir. Bu, şu anda net oksidasyon veya indirgeme yapılmayacağı anlamına gelir. Bununla birlikte, redoks potansiyeline ulaşıldığında, elektron üretimi gerçekleşir ve daha sonra elektrot yüzeyindeki elektroaktif türün konsantrasyonu azalır. Bu da bir konsantrasyon gradyanını indükler ve elektrot yüzeyi üzerinde bir difüzyon katmanı oluşturur. Bu difüzyon tabakası zaman ilerledikçe gelişmeye devam eder ve anodik potansiyelin anodik polarizasyon potansiyeli E_{pa} adı verilen çok yüksek bir pozitif değere ulaştığı yerde B noktasına ulaşılır. Bu potansiyelde ölçülen akım, anodik polarizasyon akımı I_{pa} 'ya karşılık gelir.

Bu noktadan sonra, akım sadece elektrot yüzeyi üzerindeki kütle transferine bağlıdır ve bu nedenle difüzyon akımı olarak adlandırılır. Taramanın C noktasından geri çevrilmesi sırasında, akım redoks potansiyeline ulaşana kadar zamanla yavaş yavaş bozulmaya devam eder. Redoks potansiyeline ulaşıldığında, katodik bir akımın akmasına neden olan ve katodik polarizasyon potansiyeli E_{pc} olarak

adlandırılan bir tepe D üretir, indirgeme reaksiyonu gerçekleşir. Sonuç olarak, CV'ler karmaşık elektrot reaksiyonlarının mekanizmasını incelemek için hassas bir araç olarak görülür [68].

3.4 Suyun Elektrolizi

Elektroliz, elektrik yüklerinin elektrolit adı verilen bir iletken çözeltiden geçirilmesiyle gerçekleştirilen bir ayrışma işlemidir. Bu işlem sırasında, elektrolit ve elektrot arasında elektron transferi gerçekleşerek redoks reaksiyonlarına neden olur. Toplam su-ayırma reaksiyonu, aşağıda anot ve katotta üretilen moleküler Oksijen ve Hidrojenin bir kombinasyonu olan aşağıda gösterilmiştir [69].



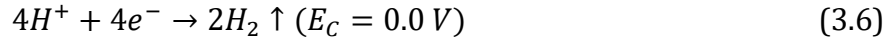
Bu işlemi yürütmek için gereken elektrik enerjisi, yenilenebilir veya yenilenemeyen çeşitli kaynaklardan seçilebilir. Seçeneklerden biri olarak, elektrokimyasal su ayırma cihazları, rüzgar türbinleri veya fotovoltaiikler gibi şebeke ölçeğinde yenilenebilir enerji hasat teknolojileri ile birleştirilebilir. Böyle yaparak, su elektrolizi ile üretilen hidrojen daha fazla kullanım için enerji formunda depolanabilir. Başka bir uygun yol, güneş enerjisini doğrudan toplamak için elektrotta yarı iletken bir malzeme kullanan foto-elektrolizdir. Önerilen bu sürdürülebilir hidrojen üretim yollarından bağımsız olarak, anottaki, su-ayrılmasında şişe boynu veya hız belirleme adımı olarak kabul edilen Oksijen Evrim Reaksiyonudur (OER). Başka bir deyişle, OER'in yüksek anodik aşırı potansiyeli HER'yi engeller, böylece toplam su bölünmesini hızlandırır [70,71].

3.5 Hidrojen Evrim Reaksiyonu

Buhar Metan Reformu Hidrojen üretimi için önemli bir yoldur ve aşağıdaki kimyasal reaksiyona göre ilerler:



Benzer şekilde, suyun elektrolizi de hidrojen üretimini sağlar. Asidik durumda HER aşağıdaki gibi gösterilerek temsil edilmektedir:



burada E_C , 25 °C ve 1 atm'de denge katot potansiyelini belirtir [72].

Genel HER, iki adımın bir kombinasyonu olarak görselleştirilebilir: adsorpsiyon ve desorpsiyon [73]. Alkaline ortamdaki HER, hidrojen ara maddeleri üretmek için suyun boşaltılmasıyla ilerlerken, asidik koşullarda hidrojen ara maddeleri, hidronyum iyonlarından $(H_3O)^+$ oluşturulur. Metal bir yüzey üzerindeki ilgili reaksiyonları, aşağıda verildiği gibi Volmer reaksiyonu ile tarif edilir:



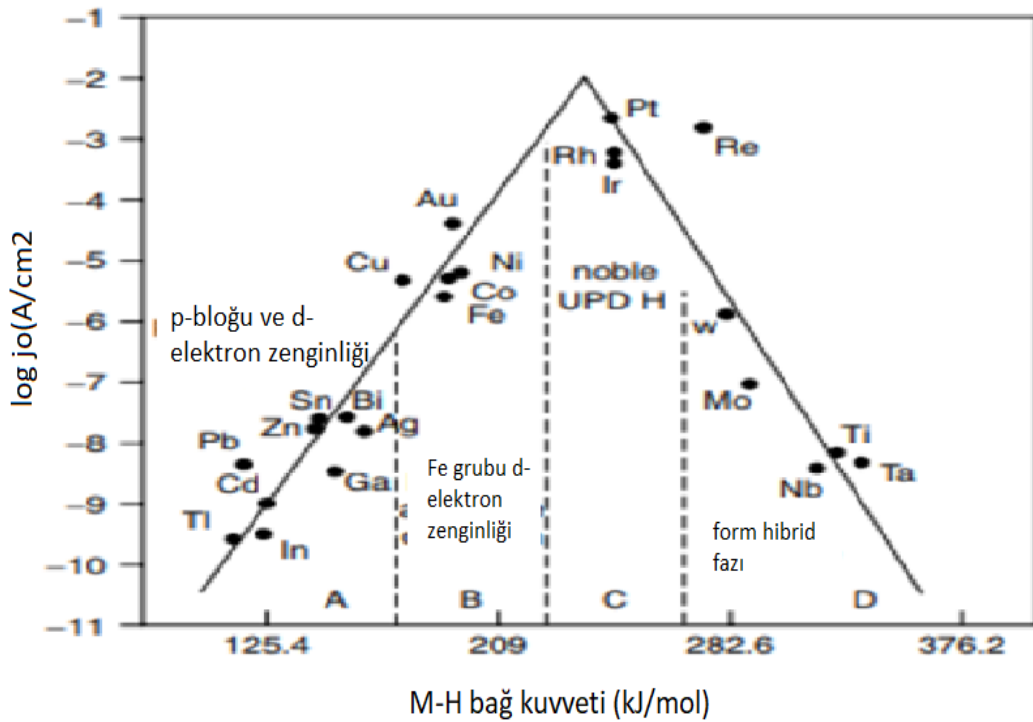
Alternatif olarak, adsorbe edilen türler, aşağıda gösterildiği gibi Tafel reaksiyonu (hem asidik hem de alkali koşullarda) tarafından tarif edilen kimyasal desorpsiyona maruz kalabilir:



HER için belirli bir metalin performansı, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi HER oranını (standart değişim akımı yoğunluğu açısından, $\log j_0$) metal-hidrojen bağı mukavemeti ile ilişkilendiren bir grafik olan volkano eğilimleri ile doğrulanır.[73] Hidrojeni ne çok güçlü ne de çok zayıf bir şekilde emen platin, volkano ilişki eğrisinde en üst sırada yer almaktadır. Bu nedenle, platin en aktif HER katalizörüdür. Birkaç deneysel ve teorik çalışma, bu volkano eğrisinde (Pt, Rh, Re) en üst pozisyonu işgal eden metallerin daha yüksek aktiviteler sergilediğini göstermektedir [73].

Bu volkano eğrileri alkaline ortamdaki HER katalizini açıklamak için kullanılmış olsa da, metal katalizörlerin aktivitesinin, asidik şartlardaki davranışlarına kıyasla alkaline koşullarda 3'e kadar azaldığı gözlenmiştir. Bu fenomen, asitli ve alkali koşullarda HER için kinetikteki farkın ayrıntılandırıldığı Strmcnik ve arkadaşları tarafından açıklanmıştır [74]. Alkaline ortamda metal katalizörün nispeten daha düşük aktivite sırası, suyun ayrılma işleminden kaynaklanmıştır. Suyun ayrılma oranı çok yavaştır, bu da alkaline ortamdaki HER kinetiğini olumsuz etkiler.

Platin şu ana kadar bildirilen en iyi HER katalizörüdür ve Tafel eğimi asidik koşullarda 30 mV / dec kadar küçüktür [75,76]. Bununla birlikte, gerçek zamanlı endüstriyel hidrojen üretimi için uygulanması, olumsuz maliyetleri ile sınırlıdır. AWE'de büyük ölçekli hidrojen üretimi için yumuşak çelik ve Nikel katodik malzemeler olarak kullanılmıştır. Bunların dışında Stanford Üniversitesi'nde profesör Jens Norskov tarafından yapılan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplaması, nanoyapılı Molibden Sülfür'ün Platin için potansiyel bir alternatif olabileceğini öne sürdü [77].



Şekil 3.2 Hidrojen adsorpsiyon enerjilerinin volkan grafiği [73]

3.5.1 HER Performansı İçin Önemli Parametreler

Elektrokatalist seçimi, reaksiyonun kinetiğine karar veren en etkili faktördür.

3.5.1.1 Başlangıç Potansiyeli ve Aşırı Potansiyel

Bir elektrokatalizörün aktivitesini analiz etmenin en yaygın yöntemlerinden biri, mümkün olan en düşük aşırı potansiyelde akım yoğunluklarının daha yüksek değerlerine ulaşma yeteneğine dayanmaktadır. Bu nedenle aşırı potansiyel, prosesi

belirli bir hızda sürmek için elektroda beslenmesi gereken ek voltaj olarak tanımlanır [69].

$$\eta = E_e - E_t$$

Burada, η aşırı potansiyel, E_e uygulanan potansiyel ve E_t termodinamik potansiyeldir. Aşırı potansiyelin değeri elektrot ve elektrolite bağlıdır. Bunlar üzerinde uygun seçimler yapılmasına rağmen, aşırı potansiyel sadece en aza indirgenebilir, tamamen ortadan kaldırılamaz. HER ile ilgili olarak, 300-400 mV aralığında aşırı potansiyele sahip bir elektrokatalizörün iyi performans gösterdiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, pek çok katalizörün 300 mV'nin altında aşırı potansiyel sergilediği bildirilmemiştir [70].

3.5.1.2 Elektrolit

Elektrolitin doğası, bir HER katalizörünün performansını büyük ölçüde etkiler. Alkalın koşullar altında HER daha olasıdır, çünkü katalizörün stabilitesini sağlar. Katalizörün stabilitesinin nötr pH'da azalma eğiliminde olduğu ve pH'ın asidik koşullara düşürülmesinde daha da azaldığı gözlenmiştir. Bu, elektrotun paslanma eğiliminde olması nedeniyle pH = 0'da HER için kimyasal denklemde gösterildiği gibi yüksek oksidatif potansiyelden kaynaklanmaktadır. Tüm pH rejimleri altında kararlı bir şekilde performans gösterebilen bir HER katalizörü tasarlamak hala elektrokimyacılar için bir gündem olmaya devam etmektedir [70].

3.5.1.3 Süreklilik

Bir elektrokatalizörün sürekliliği, uzun süreli çalışma koşullarında sert elektrolitik koşullarda korozyona dayanma kabiliyeti ile ifade edilir. Şimdiye kadar, asil olmayan metal esaslı OER elektrokatalizörlerinin alkalın koşullar altında oldukça stabil olduğu, ancak asidik koşullar altında korozyona karşı dayanılmaz oldukları rapor edilmiştir. Ayrıca, seçilen çalışan elektrot tipi de katalizörün stabilitesini etkiler. Örneğin, aktif materyallerin doğrudan destek üzerine sentezlendiği çalışma elektrotlarının, sentezlenen aktif materyalin substrat üzerine kaplandığında elektrotlardan daha kararlı olduğu söylenir. Genel olarak, çalışan elektroda sabit bir akım darbesinin uygulandığı katalizörün stabilitesini değerlendirmek için kronopotentiometrik testler yapılır ve ortaya çıkan potansiyel, zamanın bir fonksiyonu olarak bir referans elektroda göre izlenir [70].

Herhangi bir sulu elektrokimyasal sistemdeki bir elektrot malzemesinin stabilitesi, Pourbaix Diyagramları şeklinde tarif edilebilir. Pourbaix diyagramları (E' 'ye karşı pH), belirli bir türün belirli bir pH'da ve uygulanan bir voltajda bulunduğu fazı gösterir. PH aralığı ve korozyonu indükleyebilecek veya azaltabilecek potansiyeller bu Pourbaix diyagramlarından okunur [71].



4 **YAPILAN ÇALIŞMA**

4.1 Yapılan Çalışma ve Sonuçları

Bu çalışmada, HER reaksiyonu gerçekleştirilerek hidrojen üretilmesi amacıyla geliştirilen MoS₂ elektro katalizörlere farklı destek malzemesi olarak alkali ve toprak alkali metaller eklenerek oluşturulan elektro katalizörlerin etkinliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu elektro katalizörlerin üretimi hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen elektrokatalizörlerin verimlilik testleri normal bir 3 elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu üretilen elektro katalizörler 3 elektrotlu bir sistemin katodu olarak kullanılmıştır. Üretilen elektro katalizörler oluşturulacak olan bir devre ile potansiyostat/galvanostat cihazına bağlanarak dönüşümlü voltametri (CV, *cyclic voltammetry*) uygulanarak testleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma ile hidrotermal yöntem ile üretilen farklı derişimlerdeki 2H-MoS₂xM_{2(1-x)} elektro katalizörlerinin sentezi gerçekleştirilmiş ve bu katalizörlerin sentezi teflon kaplı otoklavda 210 °C' de 30 dakika karıştırma işleminin ardından gerçekleştirilmiştir.

Yapılan bu çalışmayı incelemek için öncelikle HER mekanizması incelenmeli ve bu reaksiyonun amacı ifade edilmelidir. Ayrıca reaksiyonun Gibbs enerjisi, entalpisi ve entropisi incelenmelidir.

4.2 Hidrojen Evrim Reaksiyonu

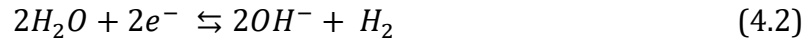
18. yüzyıldan beri kullanılan HER (Hidrojen evrim reaksiyonu) reaksiyonu son yıllarda elektrokimyasal üretimlerde en çok kullanılan yöntemlerden biri olmaktadır. Özellikle hidrojen üretimi için ucuz bir yöntem olması bu prosesi avantajlı ve kullanışlı bir yöntem haline getirmektedir. Ayrıca son derece saf bir şekilde hidrojen elde edilmesine olanak sağlaması ve açığa çıkacak olan yan ürünlerin zararlı olmaması son yıllarda HER reaksiyonlarının kullanımını arttırmakta ve yapılan çalışmaları geliştirme konusunda araştırmacıların daha yoğun çalışmasına bu durum da yeni metotların geliştirilmesine ve ortaya çıkarılmasına olanak sağlamaktadır.

Genel HER reaksiyonunu değerlendirmemiz gerekirse ;



Eğer bu reaksiyonu ayırmak istersek ;

Katodik yönde gerçekleşen hidrojen evrim reaksiyonu;



Ya da daha basit bir gösterim kullanmamız gerekecek ise ;



Ve bu reaksiyonun eş zamanlı olarak gerçekleşen anodik reaksiyonu oksijen evrim reaksiyonu(OER);



ya da bu reaksiyonu daha basit bir şekilde tanımlamak istersek;



Ayrıca alkaline çözeltiler için HER mekanizması bu iki reaksiyonun dengesinden ibarettir.

Bu durumda reaksiyonlar toplanırsa;

$$E_c = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{OH} - a_{H_2}^{1/2}} \quad (4.6)$$

Denklemini elde edilmiş olacaktır.

Ya da bu reaksiyonu daha basit bir şekilde yazarsak ;

$$E_c = E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}} \quad (4.7)$$

Bu reaksiyonun karşı reaksiyonunu da yazmamız gerekirse ;

$$E_a = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{O_2}^{1/4} a_{H_2O}^{1/2}}{a_{OH^-}} \quad (4.8)$$

Denklemini elde etmiş oluruz.

Ya da bu denklem;

$$E_a = E_{O_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{O_2}^{1/4} a_{H^+}^{1/2}}{a_{H_2O}} \quad (4.9)$$

Şeklinde de ifade edilebilir.

Şimdi anodik ve katodik reaksiyonları toplarsak karşımıza toplam reaksiyon mekanizması çıkacaktır. Bu denklemi de şu şekilde ifade edebiliriz;

$$E = E_{O_2}^0 - E_{H_2}^0 + \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{p_{O_2}^{1/4} p_{H_2}^{1/2}}{a_{H_2O}^{1/2}} \right) \quad (4.10)$$

Denklemini düzenlersek ;

$$E_{H_2O}^0 + \frac{RT}{2F} \left(\ln \frac{p_{O_2}^{1/2} p_{H_2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (4.11)$$

Denklemini elde edebiliriz.

Şimdi yapmış olduğumuz reaksiyonlar için toplam potansiyeli hesaplamak istersek,

$E_{H_2} = -0.8$ V ve $E_{O_2} = 0.4$ V normal oda sıcaklığında yani 25 °C de gerçekleşen reaksiyonda tersinir reaksiyonun voltajı $E_{H_2O} = 1.2$ V olacaktır.

Şimdi buradan ;

$$\Delta G^0 = -2F(-E_{H_2O}^0) \quad (4.12)$$

Reaksiyonu ile G hesaplanır ise $\Delta G = 231,602$ kJ/mol olarak hesaplanır.

Buradan $\Delta H = 279,375$ kJ/mol ve $\Delta S = 157,718$ kJ / mol olarak hesaplanır.

Şimdi yapılan çalışmanın adımlarına geçmemiz gerekirse. Öncelikle hidrotermal sentez gerçekleştirilerek nano materyal sentezi gerçekleştirildi. O zaman

hidrotermal sentez yöntemine ve yapılan üretimin nasıl gerçekleştirildiğine bakmamız gerekecektir [78].

4.3 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal reaksiyonlar, tek aşamalı bir işlem olmanın benzersiz avantajını sunar ve katı hal ve sol-jel sentez yollarından daha düşük sentez sıcaklıkları kullanma pratikliği sağlar. Dar partikül boyutu dağılımı ve önemli ürün verimleri ile birleştğinde, bu yolun yüksek saflıkta kristal tozları ürettiği bilinmektedir.

Bu teknik için sentez sıcaklığı aralığı tipik olarak 80-250 ° C'dir ve çözeltilerinden kristalleşmeyi başlatmak için 100 kPa'nın üzerindeki basınçlar tercih edilir. Çözelti fazını yüksek sıcaklıklarda tutmak için yüksek basınç kullanımı da hesaba katılır. Bu sentez tipik olarak otoklav adı verilen kapalı bir teflon astarlı çelik silindirde gerçekleştirilir. Bu otoklavlar genellikle sulu çözeltinin kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta çalıştırılır, böylece buhar doygunluğu basıncına ulaşılır.

Bu yöntemi kullanmanın başlıca avantajlarından biri, yüksek erime noktasına sahip bileşenlerin kristallerinin çok düşük sıcaklıklarda yetiştirilebilmesidir. Ayrıca, bu işlem için enerji tüketimi katı hal reaksiyonu ve sol-jel gibi yüksek sıcaklıklı işlemle karşılaştırıldığında oldukça azdır.

Kristal sentezi ve hidrotermal koşullar altında büyüme, yüksek sıcaklık ve basınçta yüksek derecede aşındırıcı çözücü içerebilen bir basınç kabı gerektirir. Bu uygun veya ideal hidrotermal aygıt 'otoklav' olarak adlandırılır.

İlk otoklav 19. yüzyılda sadece Avrupa'da yapıldı ve 20. yüzyılda dünya çapında kullanıldı. Hidrotermal sentez için ideal bir otoklav aşağıdaki özellikleri içermelidir;

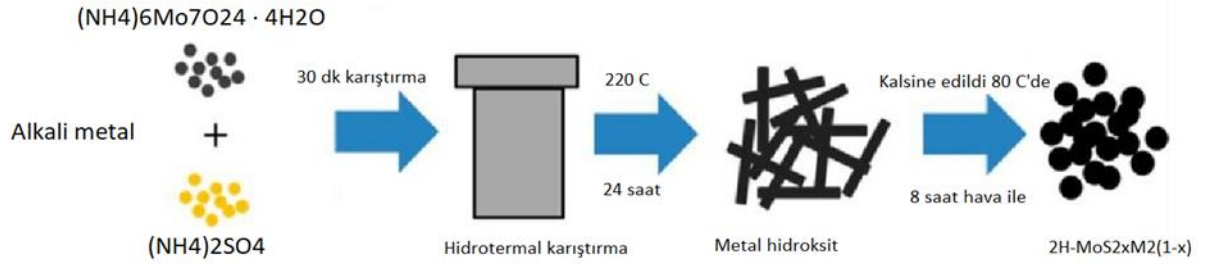
- Oksitleyici ajanlara, asitlere ve bazlara karşı eylemsizlik
- Kullanımı ve bakımı kolay olmalı
- Gerekli basınç ve sıcaklığa sınırsız kapasiteye sahip sızdırmaz olmalı
- Uzun süre yüksek basınç ve sıcaklık deneyleri için yüksek mekanik dayanım

Hidrotermal Yöntem ile Elektrokatalizörlerin Sentezlenmesinde kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Tablo 4.1' de verilmektedir;

Tablo 4.1 Kullanılan Kimyasallar

Adı	Formülü	Safılık (%)	Markası
Amonyum molibdat tetrahidrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	Alfa Aesar
Seryum (III) nitrat heksahidrat	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	≥ 99	ABCR
Chromium (III) nitrat	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	Merck
Europium (III) nitrat	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	Alfa Aesar
Lanthanum(III) nitrat heksahidrat	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	ABCR
Stronsiyum nitrat	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	≥ 99	ABCR
Demir (III) nitrat nanohidrat	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	≥ 99	Merck
Lityum nitrat	LiNO_3	≥ 99	Merck

- 35 mL deiyonize suya 10 mM hekzaamonyum molibdat tetrahidrat, 10 mM amonyum sülfat ve 10 mM destek metali karıştırılır.
- Bu karışım 30 dk boyunca karıştırılır.
- Daha sonrasında oluşturulan karışım teflon kaplı otoklava aktarılır.
- 210 °C de 24 saat boyunca bekletilir.
- Daha sonrasında elde edilen çökelek birkaç defa saf su ve etanol ile yıkanır.
- Ürün 80 °C de vakum kurutucuda kurutulur [IHEC bildiri]



Şekil 4.1 Hidrotermal Sentez [IHEC bildirir]

4.4 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Hidrotermal sentez yöntemi bize toz formunda verdiği için ayrı bir üretim tekniği kullanılarak elektrodun hazırlanması gerekmektedir. Hidrotermal sentez ile üretilen ürünün 60 mg'ı 2 ml deiyonize suda çözündürülerek başlanmıştır. Ardında bu karışıma 2 ml etil alkol ve ağırlıkça %5'lik PTFE(politetrafloroetilen) eklenerek bir karışım elde edilmiştir. Daha sonra bu karışım Ultrasonik su banyosu ile 30 °C'de 1 saat boyunca sonikasyon işlemine tabii tutularak stabil bir hale getirilmiştir.

Çalışma elektrodunun hazırlanması prosedürü drop-casting yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [78]. Bu yöntemin uygulanması 1 cm x 0.5 cm lik saf grafit yüzey üzerine hazırlanmış olan stabil hale gelen karışıma drop işlemi uygulanarak, 100 °C'de 30 dakika kurutulmuştur. Aynı prosedür saf grafit çubuğun her iki yüzüne de uygulanarak çalışma elektrodunun hazırlanması işlemi sonlandırılmıştır. Bu prosedür her malzeme için tekrar gerçekleştirilmiştir.

MoS_2 katalizörleri hidrotermal yöntemle sentezlendi. İlk olarak 10 mM amonyum molibdat tetrahidrat, 10 mM Alfa Aesar % 40-44 w/w sulu çözelti amonyum sülfat ve 10 mM destek metali (ABCR Seryum (III) nitrat heksahidrat %99,9, Merck Chromium (III) nitrat %99,9, Alfa Aesar Europium (III) nitrat %99,9, ABCR Lanthanum (III) nitrat heksahidrat %99, ABCR Stronsiyum nitrat %98) 35 mL deiyonize suda karıştırılır. Daha sonra ayrı ayrı oluşturulan bu karışımlar manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra oluşan karışım teflon karıştırırmalı otoklava aktarılır. Hidrotermal sentez, 210 °C'de 24 saat reaksiyona tabi tutularak elde edilir. Nihai ürün birkaç kez deiyonize su ve etil alkol ile yıkanır ve vakumlu kurutucu kullanılarak 80°C'de 30 dakika kurutulur ve nihai ürün elde edilir.



Bu bölümde hazırlanmış olan elektrokatalizörlerin elektrokimyasal testleri gerçekleştirilerek hidrojen depolama potansiyelleri test edilmektedir.

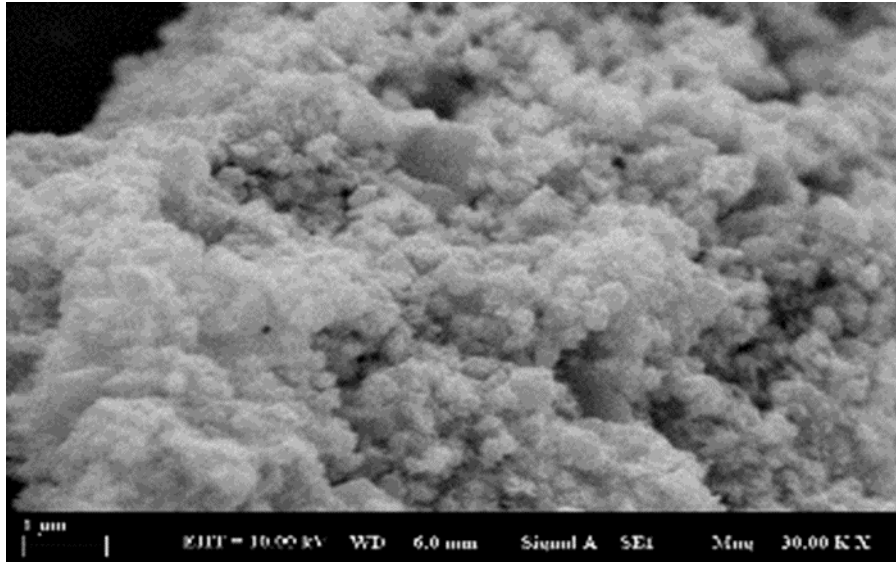
5.1 Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde hazırlanmış olan elektrokatalizörlerin yapısal ve morfolojik testleri gerçekleştirilerek üretilmiş olan elektrokatalizörlerin dış yüzeyleri hakkında gerekli bilgiler elde edilmiş ve yüzey kristal yapılarının incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

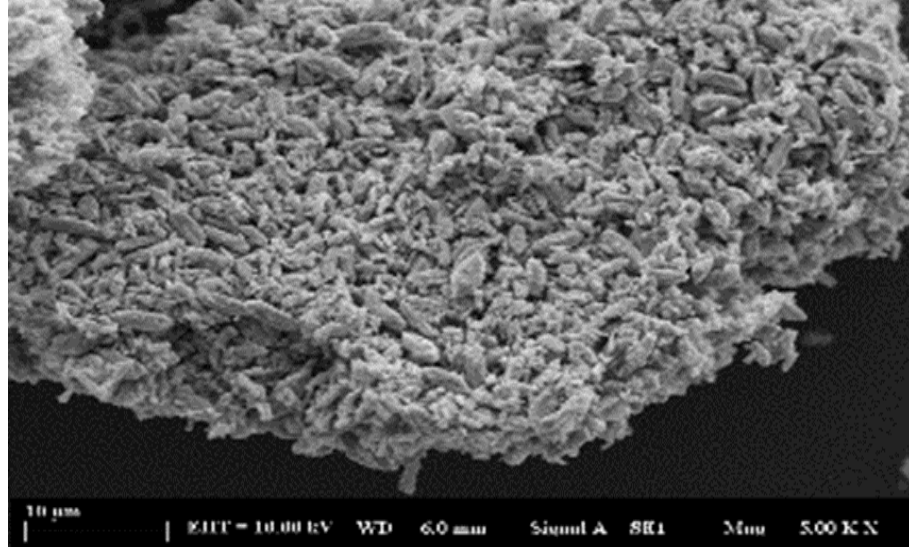
5.1.1 Mikro Yapı Analiz Sonuçları

Sentezlenen $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{Cr}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{Eu}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{La}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{Li}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}$ elektrokatalizörlerin mikro yapı analizleri Şekil 5.1-7’de gösterilmektedir.

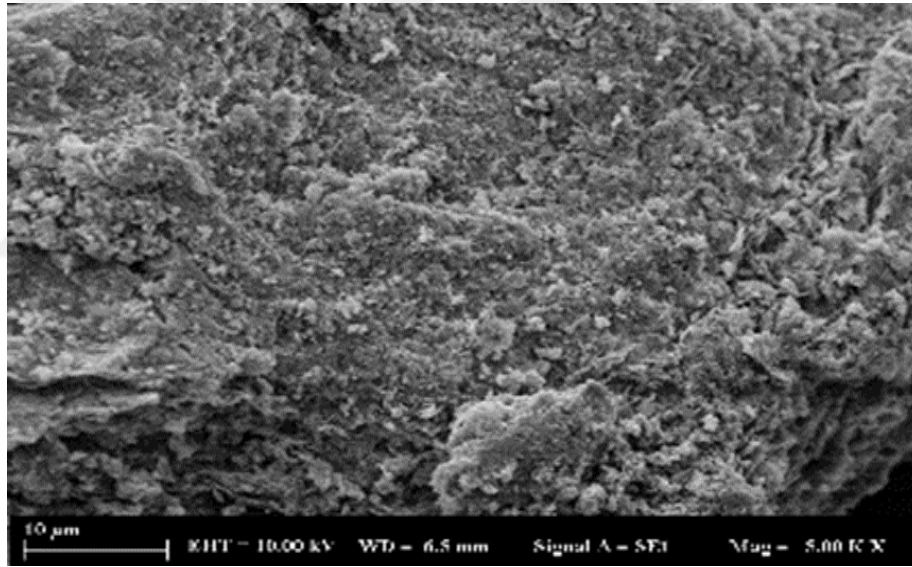
Aşağıda ölçülen mikro yapı analizleri gösterilmektedir.;



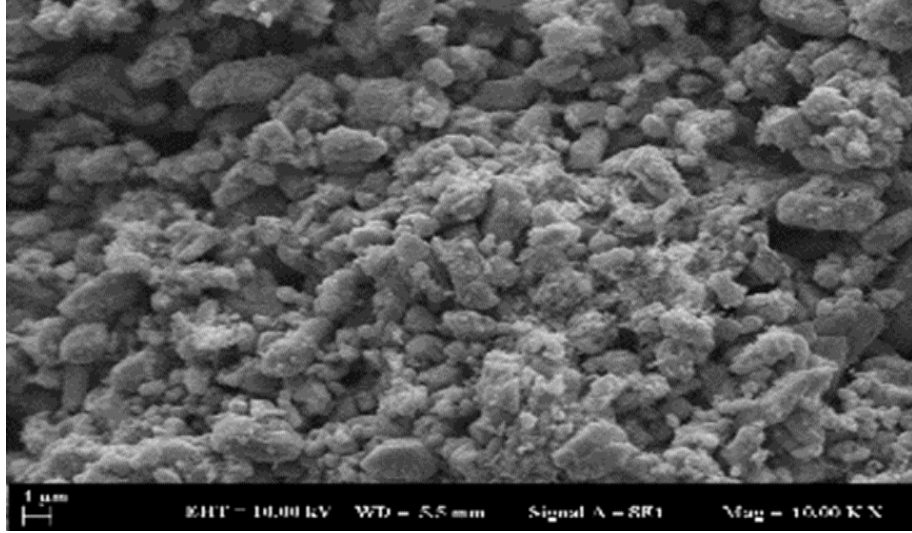
Şekil 5.1 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$



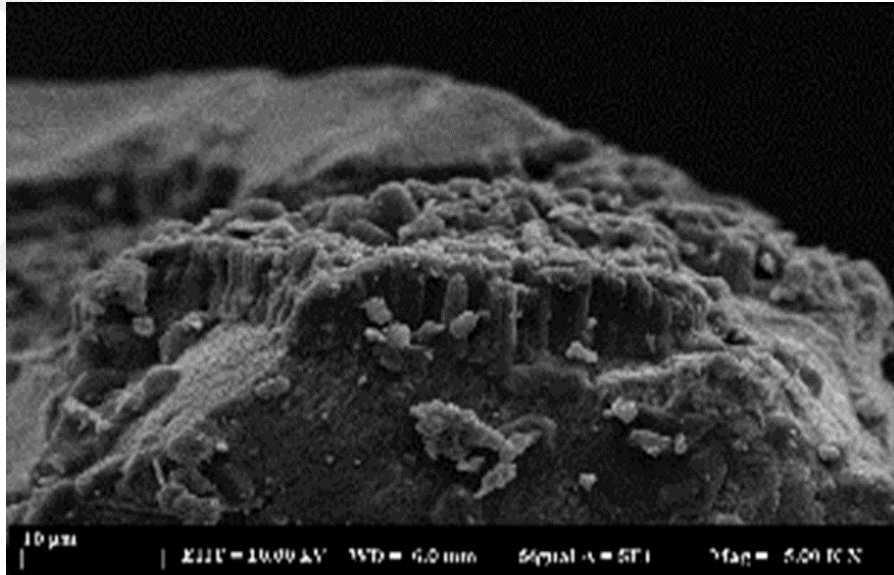
Şekil 5.2 Mikro Yapı Analizi MoS₂xCr₂(1-x)



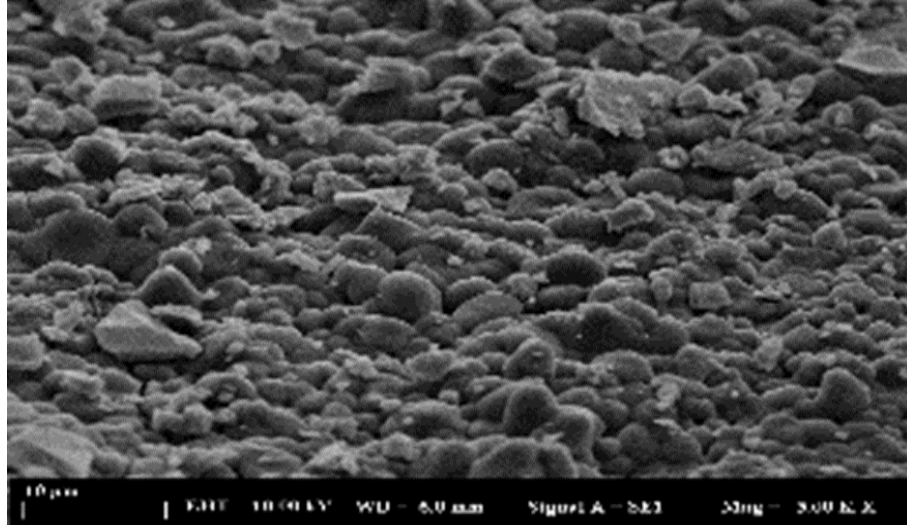
Şekil 5.3 Mikro Yapı Analizi MoS₂xEu₂(1-x)



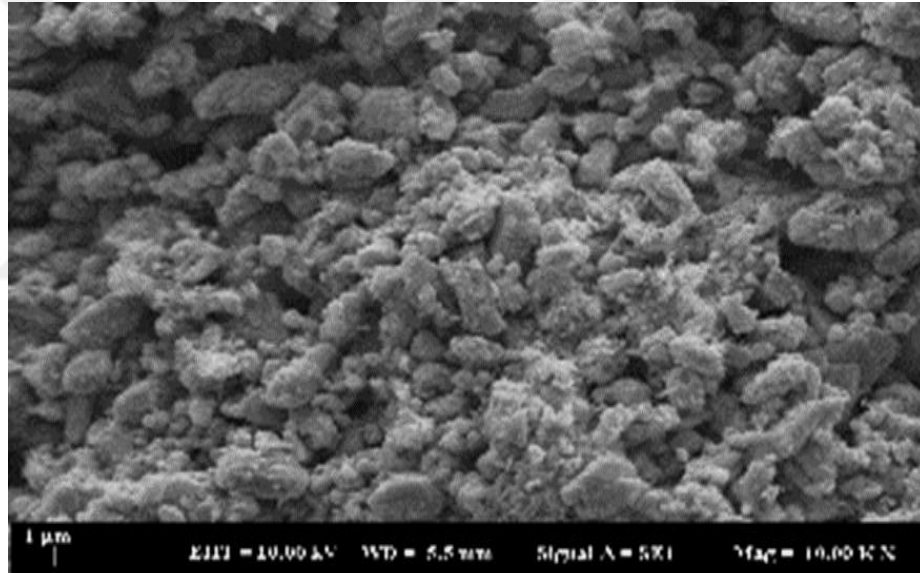
Şekil 5.4 Mikro Yapı Analizi MoS₂xFe_{2(1-x)}



Şekil 5.5 Mikro Yapı Analizi MoS₂xLa_{2(1-x)}



Şekil 5.6 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_2\text{xLi}_{2(1-x)}$



Şekil 5.7 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_2\text{xSr}_{2(1-x)}$

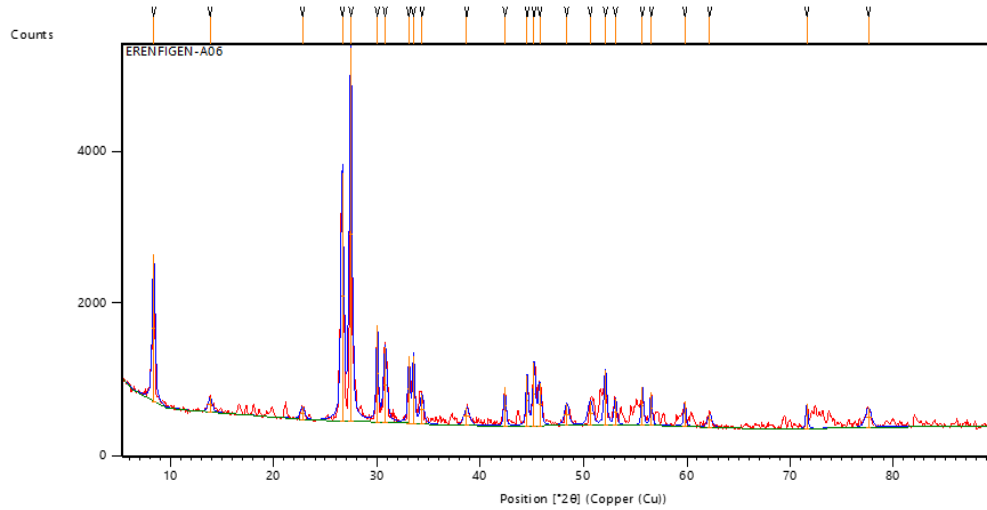
Şekil 5.1-7, üretilen MoS_2 elektro-katalizörlerinin mikro yapı analizlerini göstermektedir. Her birinde ultra ince nano tabakalı morfolojik yapıya sahip yapılar görüyoruz. Özellikle resimlerden de anlaşılacağı gibi Eu ve La katkılı elektro katalizörlerin morfolojik yapısının oldukça ince ve küçük olduğu açıkça görülmektedir. Bu bize özellikle daha iyi EV performansı hakkında bir fikir veriyor ve küçük tafel eğimi potansiyellerini açıklıyor. Morfolojik olarak bu elektro-

katalizörler, düzenli ve ince kristal yapıları nedeniyle yüksek HER verimi sergilemekte ve bu konuda rekabetçi olabileceklerini bize göstermektedir.

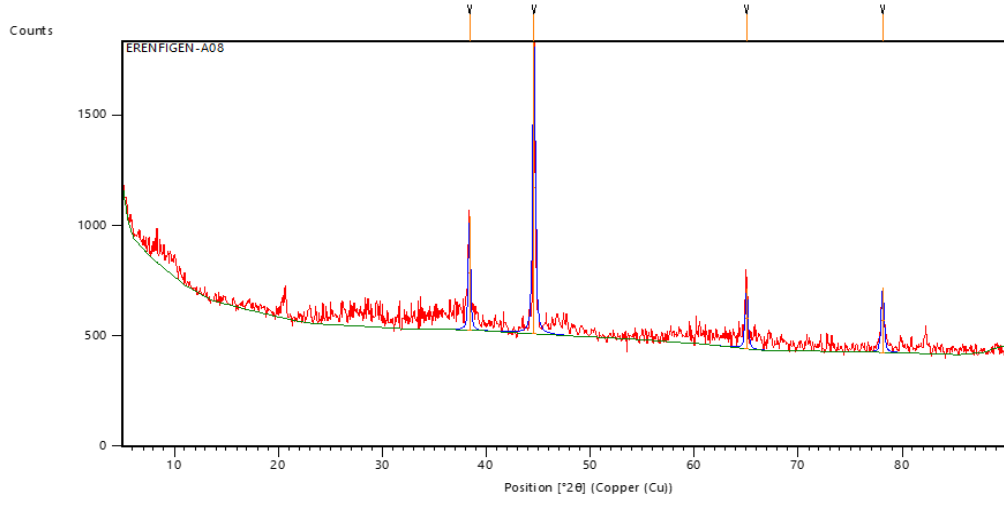
5.1.2 Kristal Faz Analiz Sonuçları

Kristal faz analizleri sırasıyla $\text{MoS}_2\text{xCe}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_2\text{xCr}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_2\text{xEu}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_2\text{xFe}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_2\text{xLa}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_2\text{xLi}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_2\text{xSr}_{2(1-x)}$ için Şekil 5.8-14'te X-ışını kırınım desenleri ile gösterilmektedir.

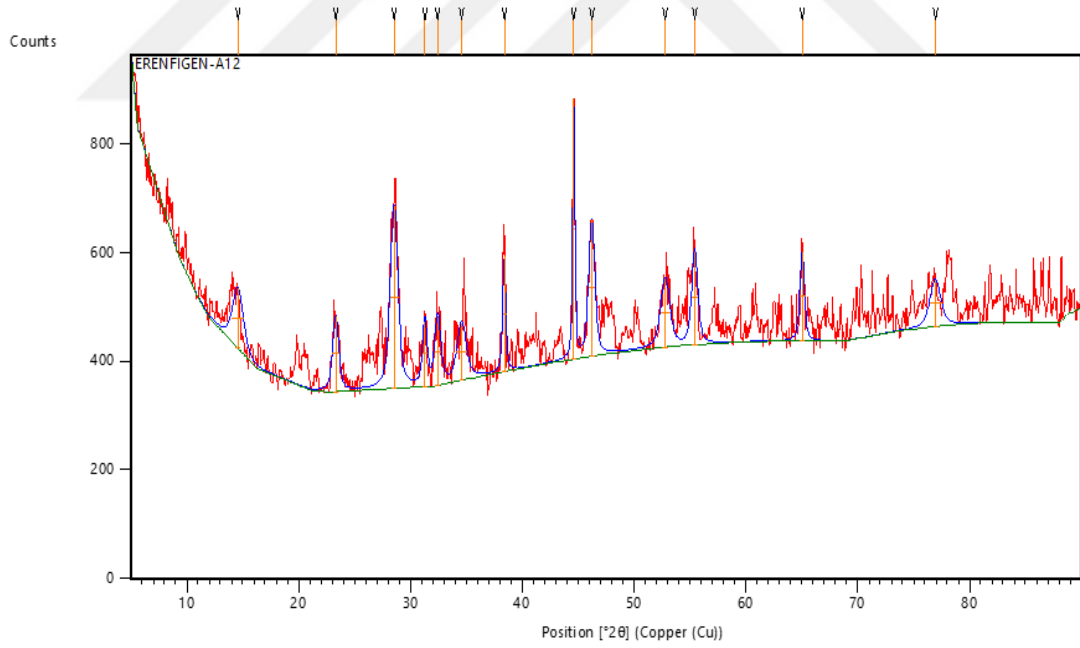
Aşağıda X-ışını kırınım desenleri gösteren grafikler gösterilmektedir;



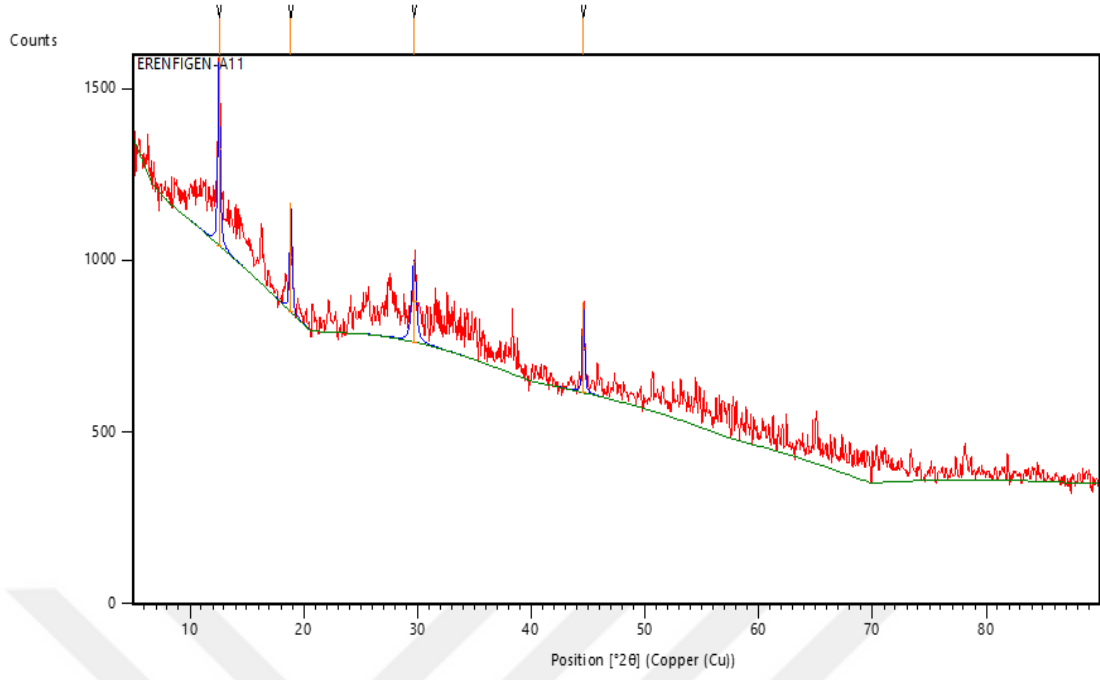
Şekil 5.8 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_2\text{xCe}_{2(1-x)}$



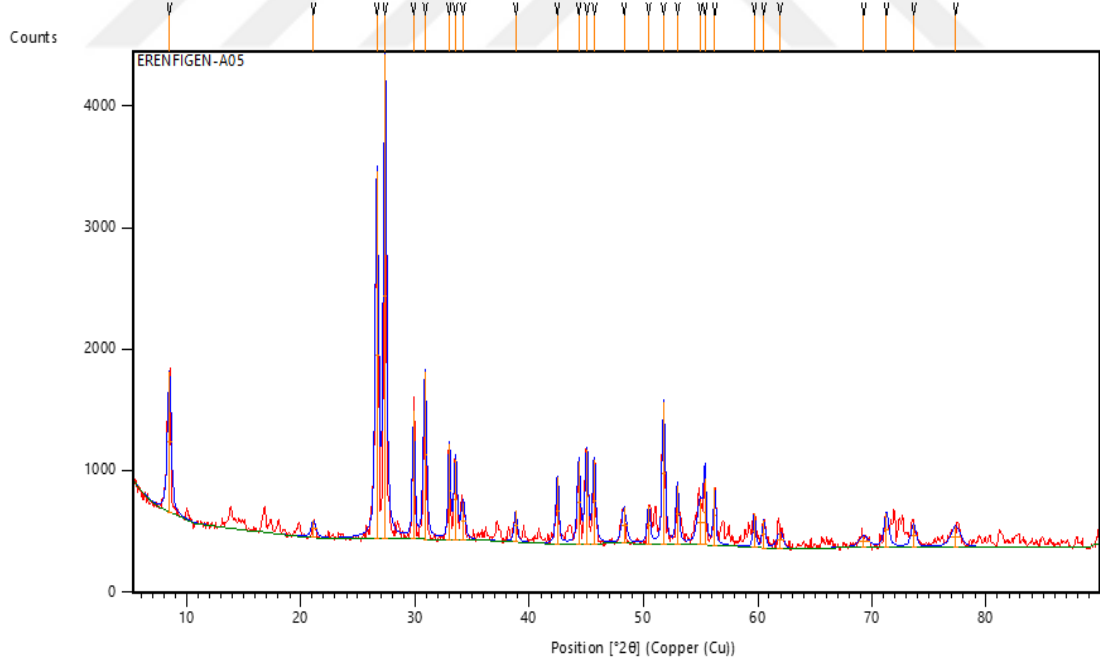
Şekil 5.9 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_2\text{xCr}_{2(1-x)}$



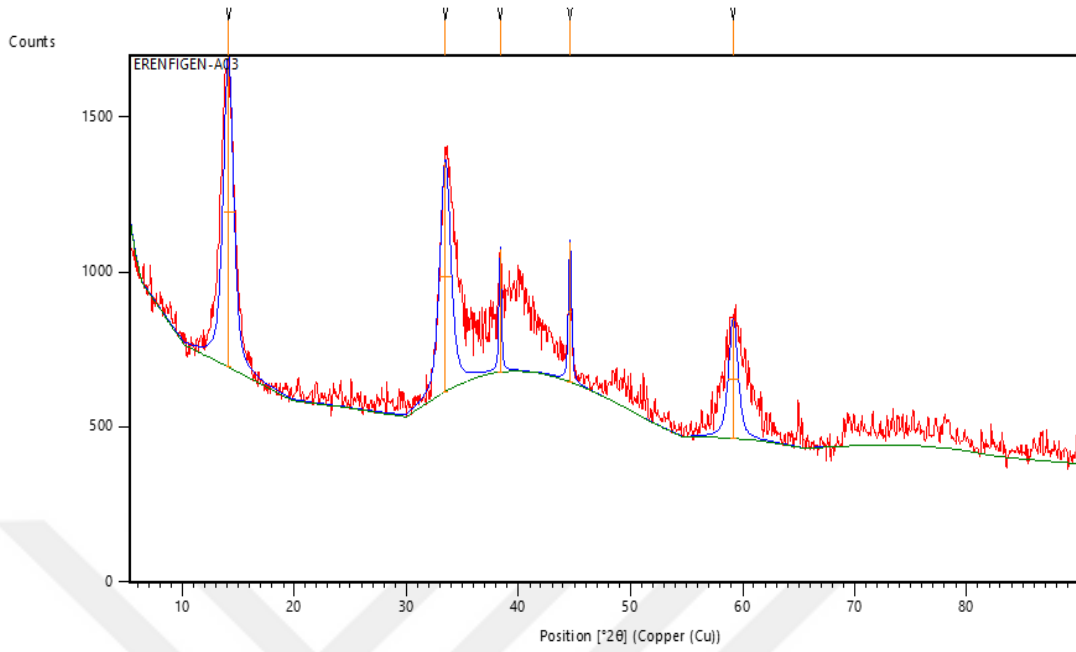
Şekil 5.10 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_2\text{xEu}_{2(1-x)}$



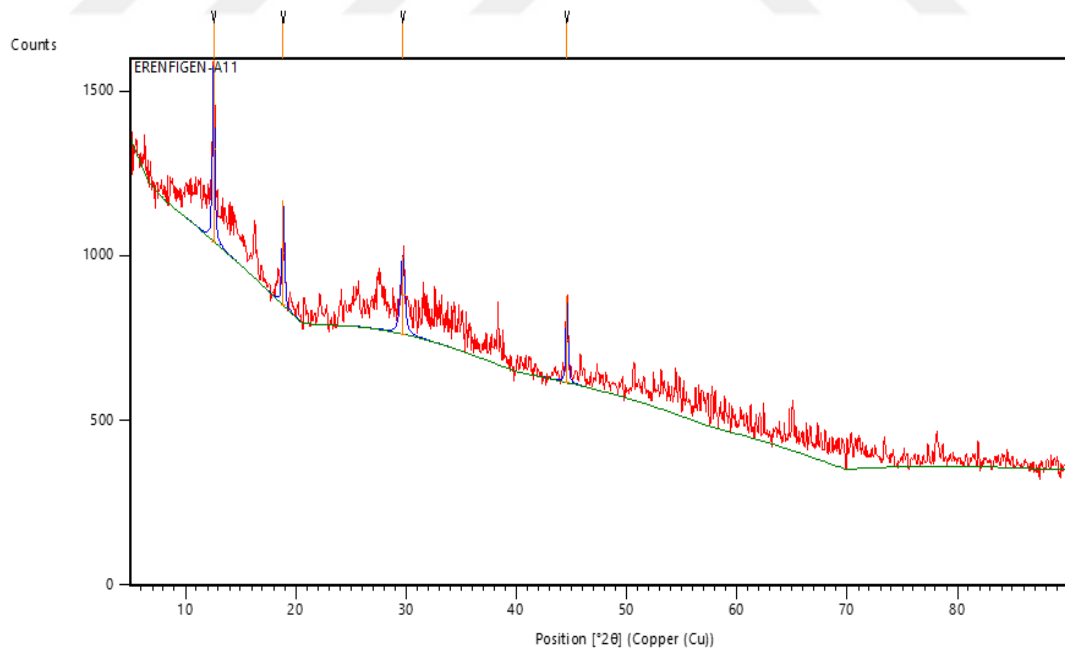
Şekil 5.11 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$



Şekil 5.12 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{La}_{2(1-x)}$



Şekil 5.13 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Li}_{2(1-x)}$



Şekil 5.14 Mikro Yapı Analizi $\text{MoS}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}$

XRD genellikle sentezden sonra yapılan ilk karakterizasyon tekniğidir ve elde edilen katalizörün saf olup olmadığı konusunda fikir verir. Di raktogramlar, adım boyutu 0.0204 derece ve adım başına süre 1 saniye olan 20 ila 70 derecelik bir 2-teta bölgesinde elde edildi. Yapısal karakterizasyon her zaman sentezden sonraki ilk ve bazen en zor ve zaman alıcı adımlardan biridir.

Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış bulunan farklı metal içeren katalizörlerin XRD ölçümleri Şekil 5.8-14'te verilmektedir.

Polikristal katıların ve bu durumda $\text{MoS}_{2x}\text{M}_{2(1-x)}$ numunelerinin tanımlanması için en yaygın araç XRD ölçümleridir. Bu çalışmada sunulan x-ışını kırınım desenleri, hazırlandıkları farklı tavlama koşullarından sonra polikristal $\text{MoS}_{2x}\text{M}_{2(1-x)}$ numunelerini karakterize etmek için kullanıldı. Modeller, farklı sonuçların iyi bir şekilde görselleştirilmesi amacıyla gruplandırılmıştır.

Bu çalışmada sunulan x-ışını kırınım desenleri, hazırlanan farklı MoS_2 katalizörler numunelerini karakterize etmek için kullanılmıştır. Modeller, farklı sonuçların iyi bir şekilde görselleştirilmesi amacıyla gruplandırılmıştır. Toz numuneler kullanılarak numuneleri karakterize etmek için testler gerçekleştirilmiştir. Çok kristalli numunenin tercihli büyümesi nedeniyle tepe yoğunlukları değiştirildiğinde, model arka planında diğer tepe noktalarının varlığını ayırt etmek çok zordur. Şekil 5.8-14'te üretilmiş olan her bir numune için elde edilmiş olan XRD modelleri gösterilmektedir. Görüleceği gibi herhangi bir öncü oksit veya ara spinel varlığı görülmemektedir. Şekil 5.8-14'ten görülebileceği gibi, MoS_2 'nin pek çok belirgin piki tanımlanamaz ancak dellafositlerde görülen pikler incelendiğinde numunelerin hidrotermal sentez yöntemi ile gerçekleştirildiği anlaşılmaktadır. Ayrıca grafit üzerine kaplanan numunelerin XRD desenleri Şekil 5.8-14'te görülmektedir bazı piklerin grafitte ait olduğu görülmesine rağmen numunelerin elde edilen pikleri literatürde belirtilenlerle uyumlu olduğu görülmektedir.

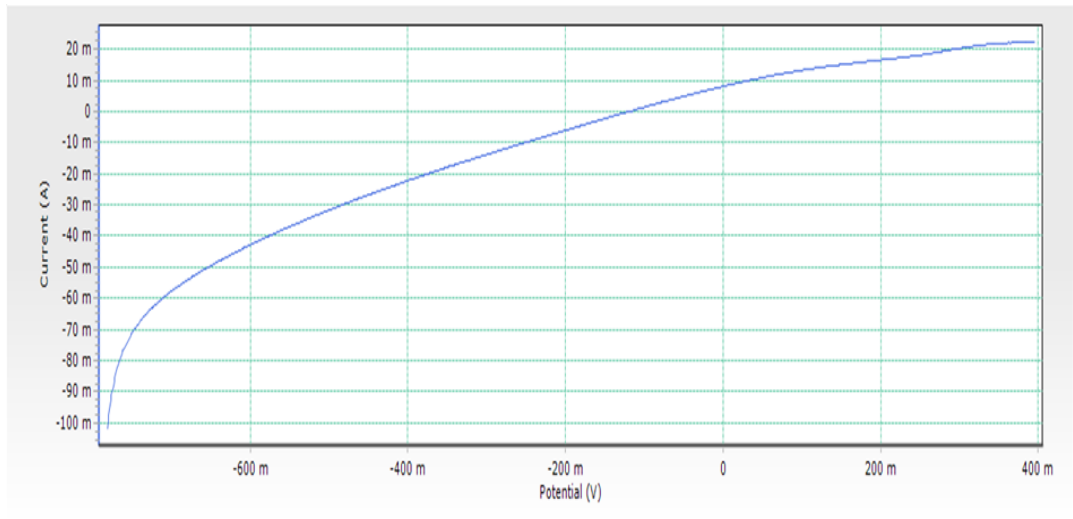
5.2 Elektrokimyasal Ölçüm Sonuçları

Elektrokimyasal ölçümlerin hepsi Ametek VERSASTAT 4 potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler için geleneksel bir üç elektrotlu sistem hazırlanmış

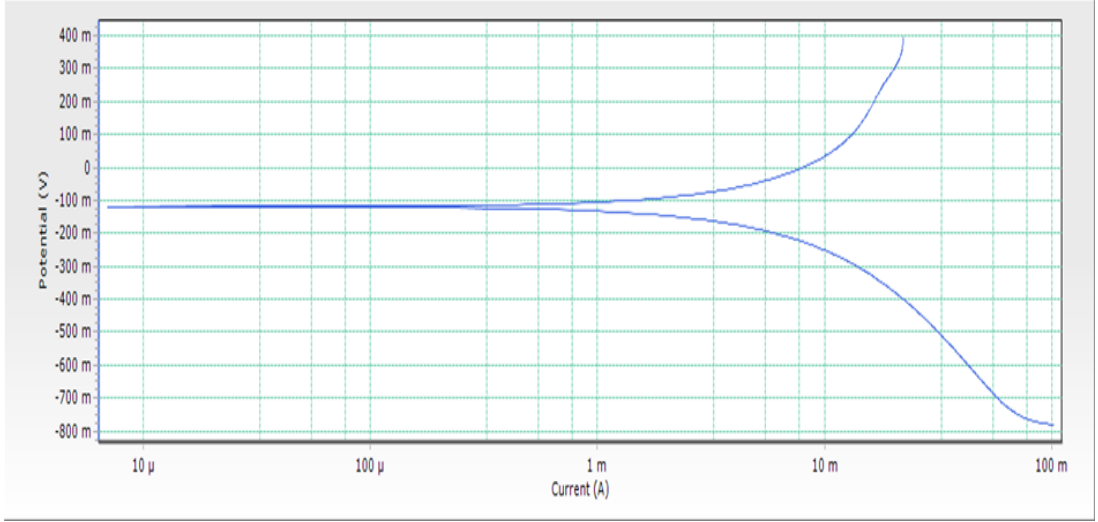
ve bütün ölçümler her bir malzeme için sistem yeniden hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu üç elektrotlu sistemin referans elektrodu olarak Ag/AgCl (3.5 M KCl çözeltisinde), karşı elektrot olarak %99 saflıkta platin kullanıldı ve çalışma elektrodu olarak sentezlenmiş olan elektrokatalizörlerin kullanımı gerçekleştirilmiştir.

Yapılan elektrokimyasal ölçümler neticesinde sırasıyla; $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{Cr}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{Eu}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{La}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{Li}_{2(1-x)}$, $\text{MoS}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}$ 7 tane malzeme için elde edilen lineer voltametri sonuçları Şekil 5.15,19,23,27,31,35,39'te; tafel grafikleri sonuçları Şekil 5.16,20,24,28,32,36,40'ta, dönüşümlü voltametri sonuçları Şekil 5.17,21,25,29,33,37,41'de ve tafel eğimleri ise Şekil 5.18,22,26,30,34,38,48'de verilmektedir.

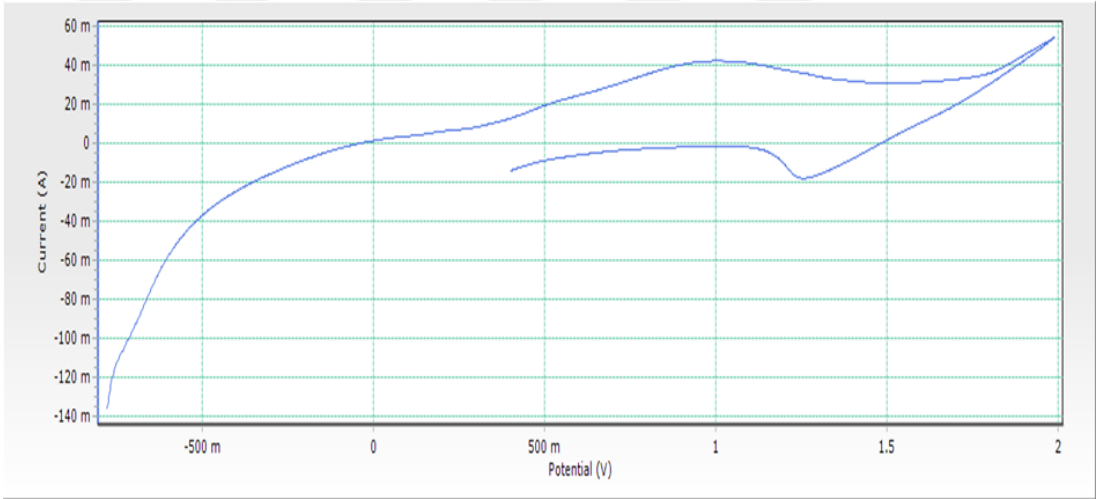
Aşağıda $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$ için elektrokimyasal ölçümler gösterilmektedir;



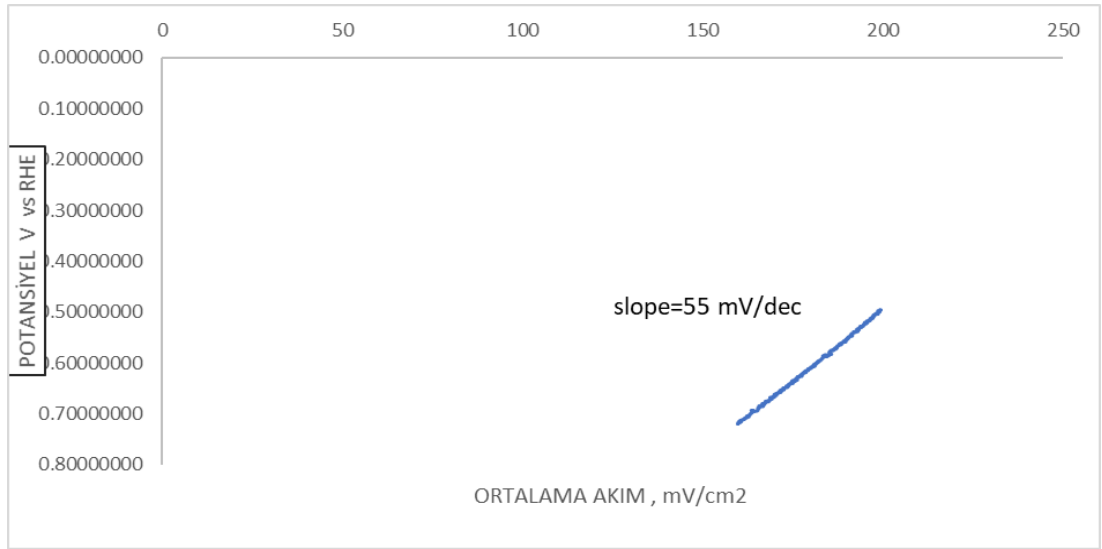
Şekil 5.15 $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı



Şekil 5.16 $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği

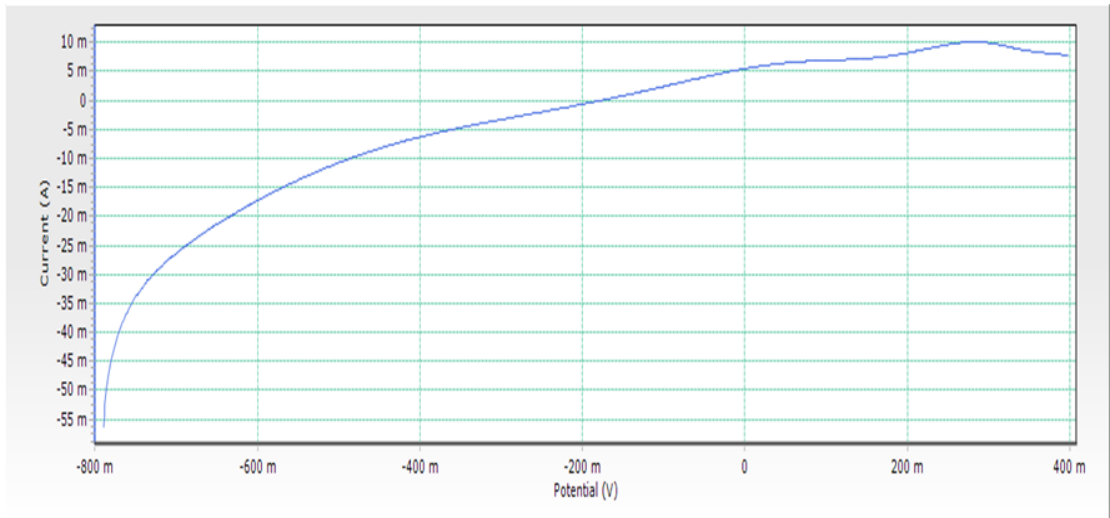


Şekil 5.17 $\text{MoS}_{2x}\text{Ce}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri

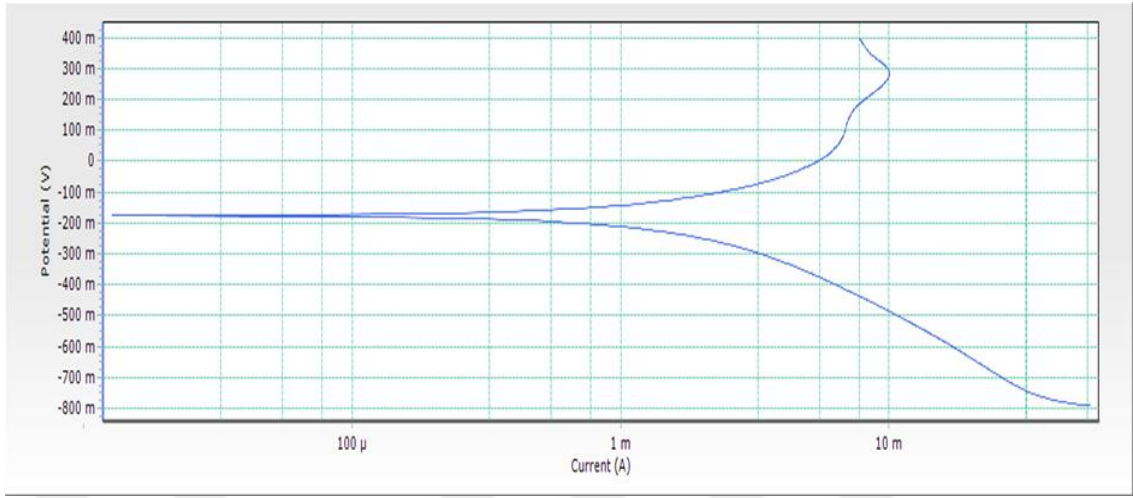


Şekil 5.18 $\text{MoS}_2\text{xCe}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi

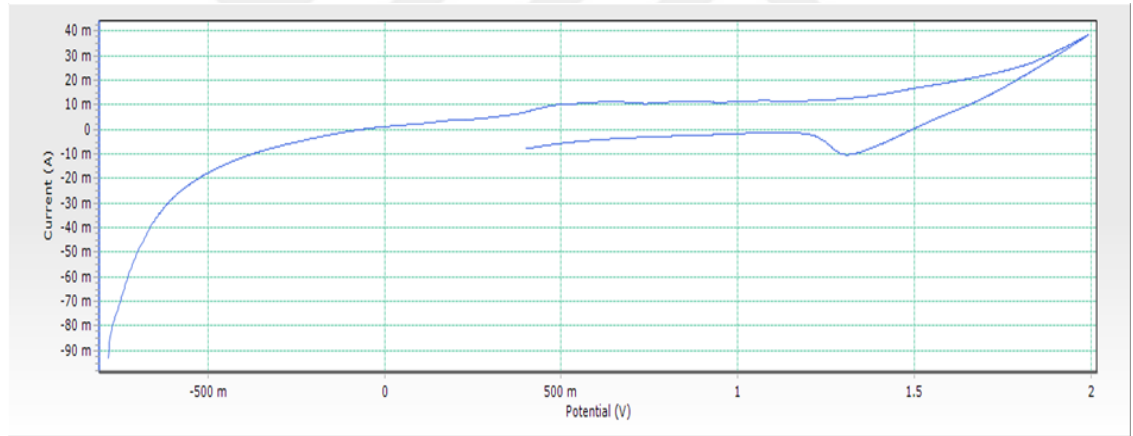
Aşağıda $\text{MoS}_2\text{xCr}_{2(1-x)}$ elektrokimyasal ölçümleri gösterilmektedir;



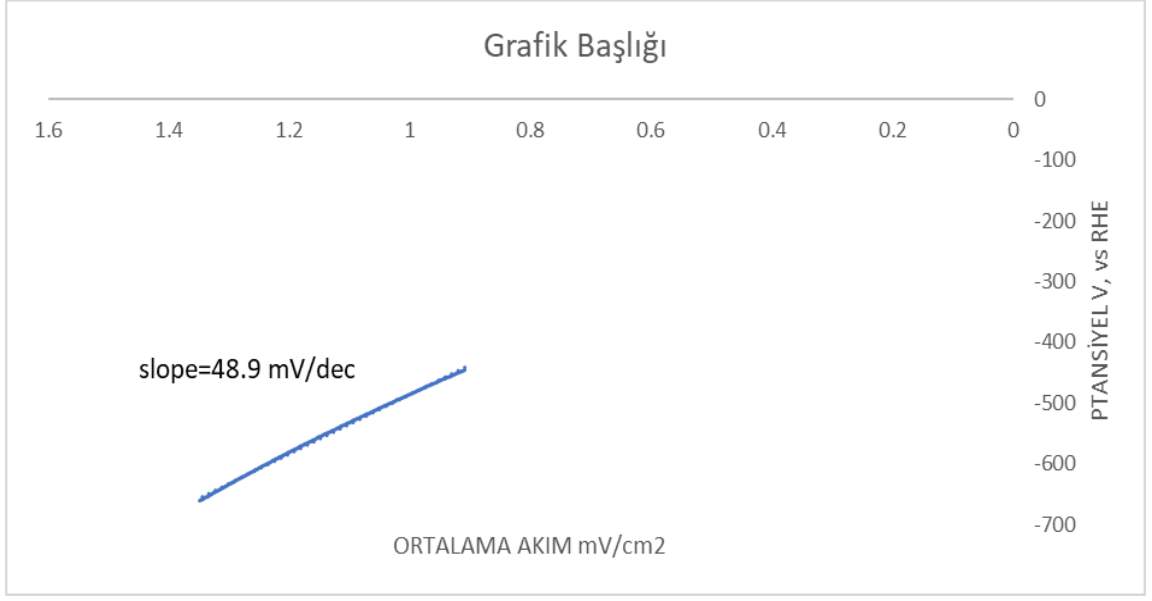
Şekil 5.19 $\text{MoS}_2\text{Cr}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı



Şekil 5.20 $\text{MoS}_2\text{Cr}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği

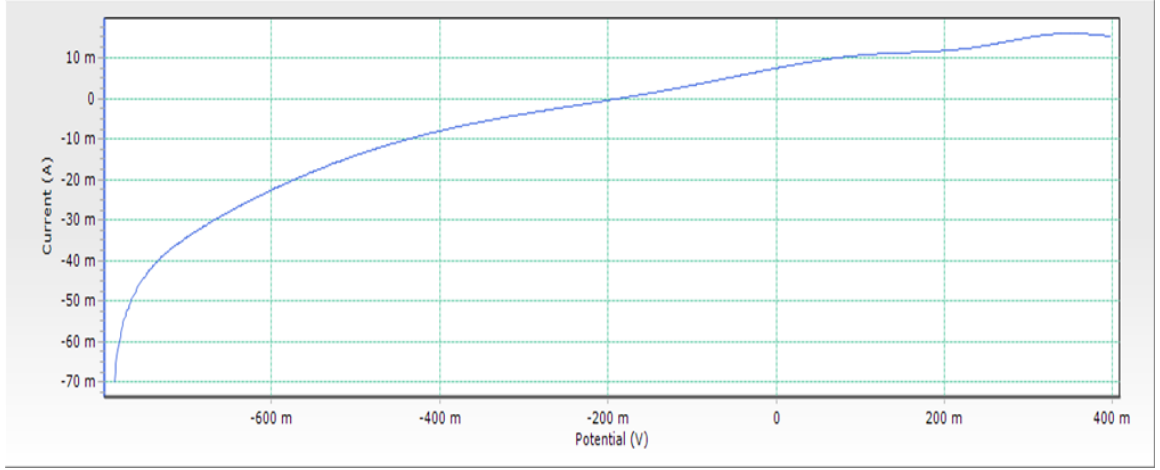


Şekil 5.21 $\text{MoS}_2\text{Cr}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri

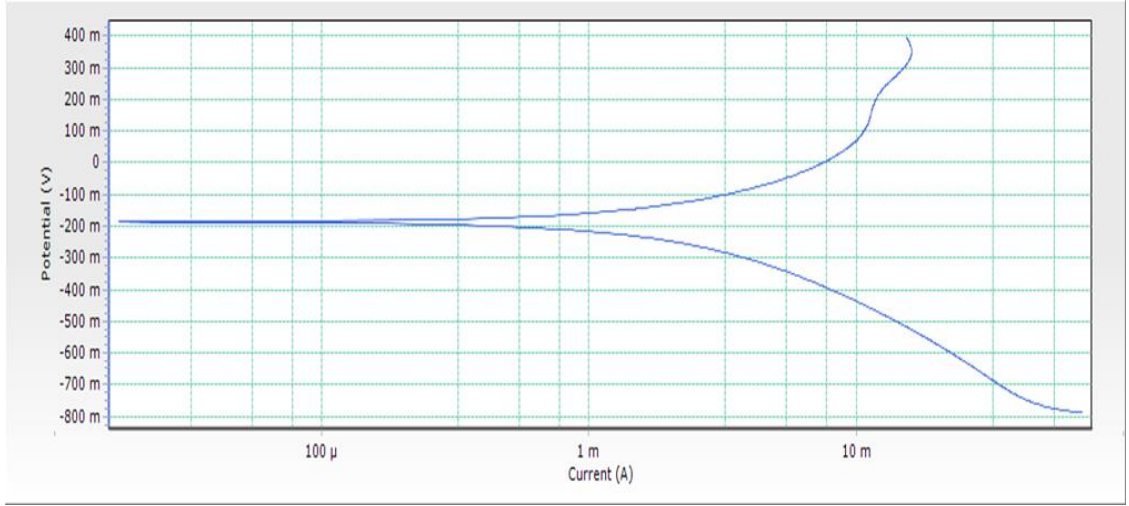


Şekil 5.22 $\text{MoS}_{2x}\text{Cr}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi

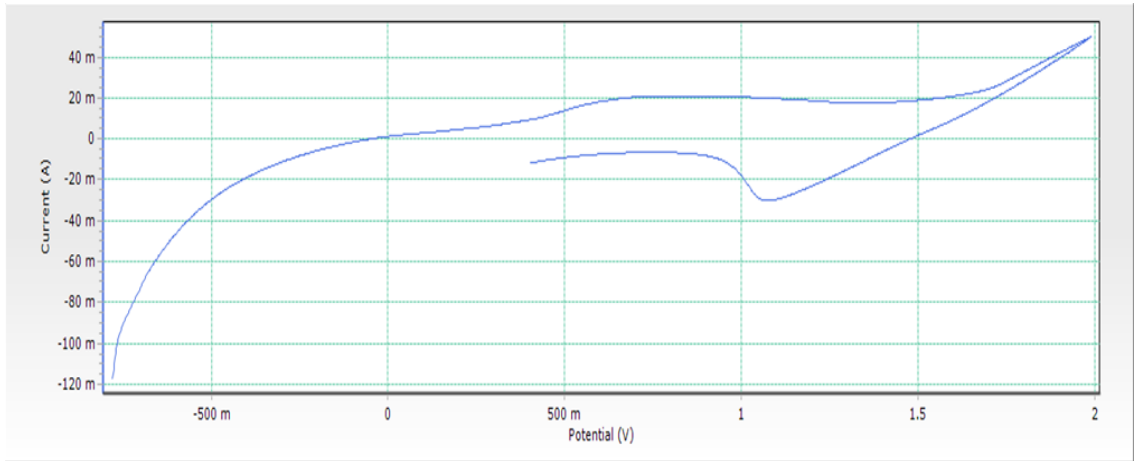
Aşağıda $\text{MoS}_{2x}\text{Eu}_{2(1-x)}$ elektrokimyasal ölçümleri gösterilmektedir;



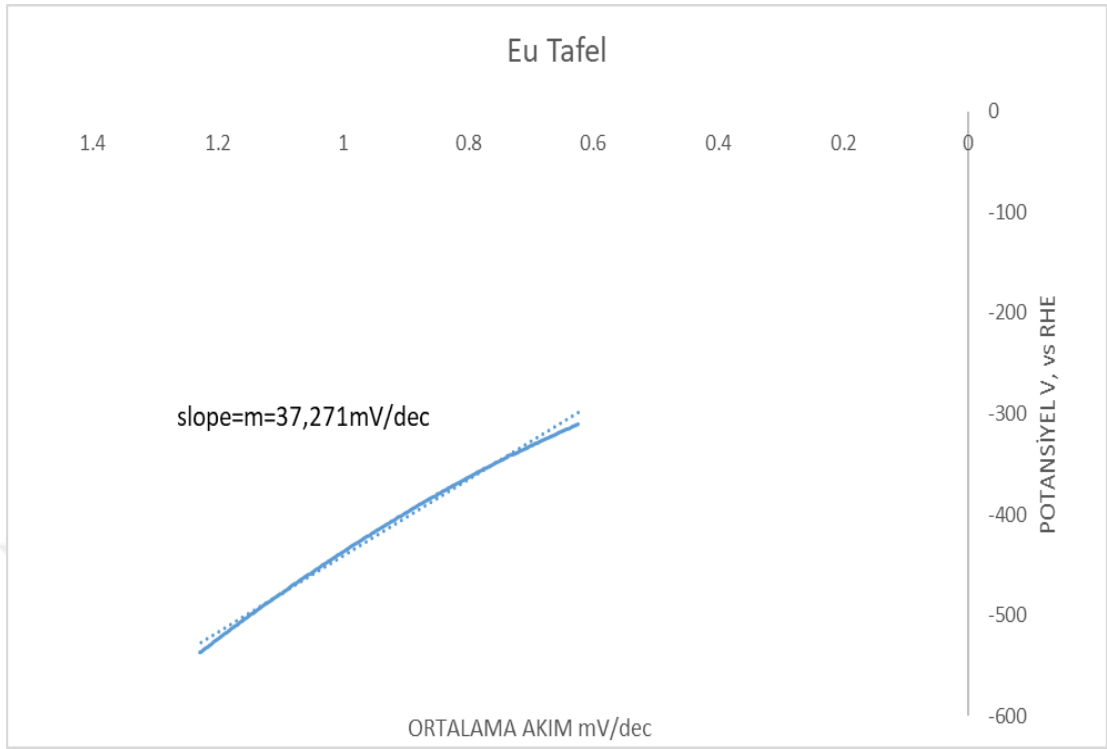
Şekil 5.23 $\text{MoS}_2\text{xEu}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı



Şekil 5.24 $\text{MoS}_2\text{xEu}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği

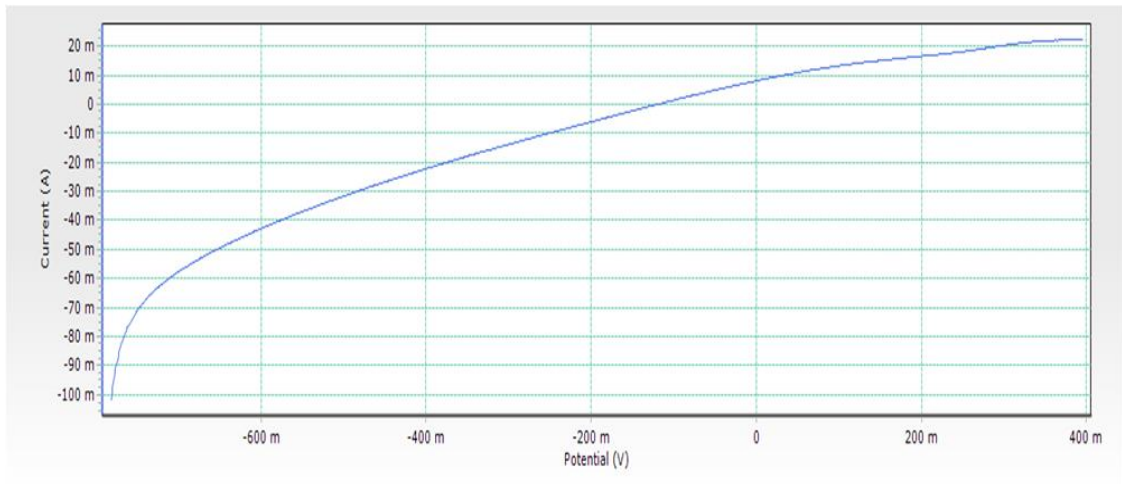


Şekil 5.25 $\text{MoS}_2\text{xEu}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri

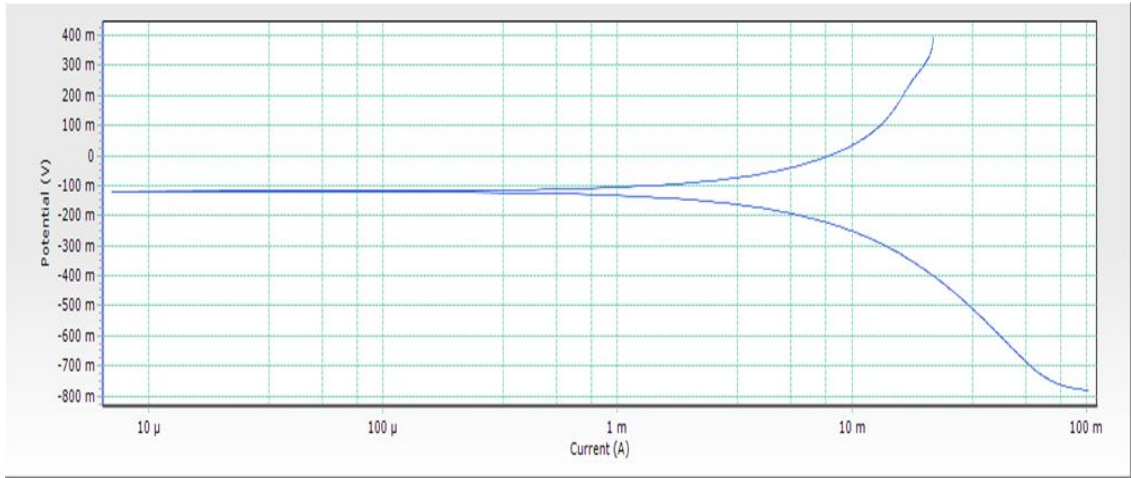


Şekil 5.26 $\text{MoS}_2\text{xEu}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi

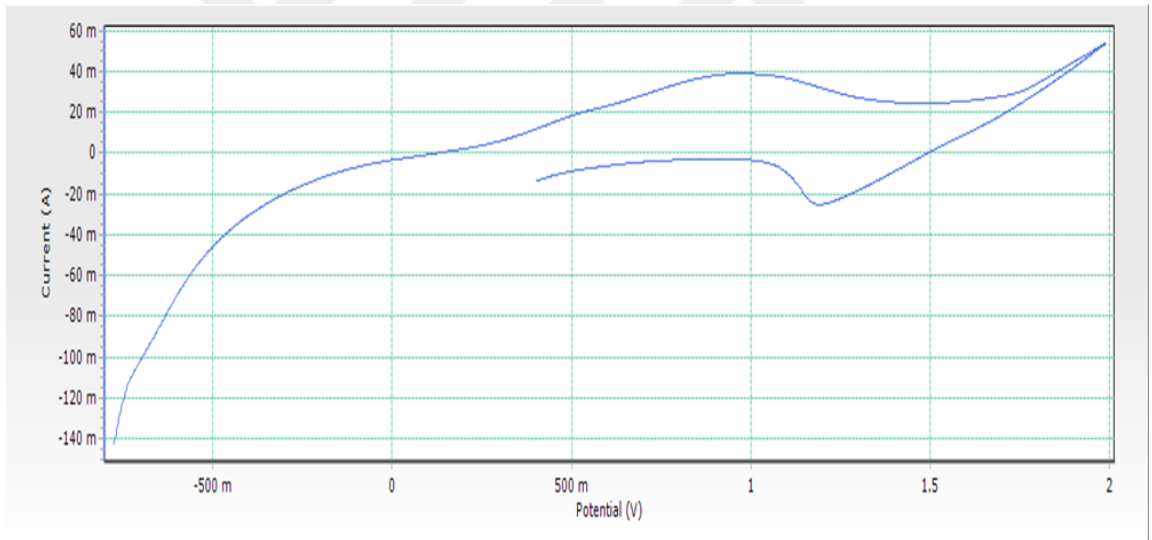
Aşağıda $\text{MoS}_2\text{xFe}_{2(1-x)}$ elektrokimyasal ölçümleri gösterilmektedir;



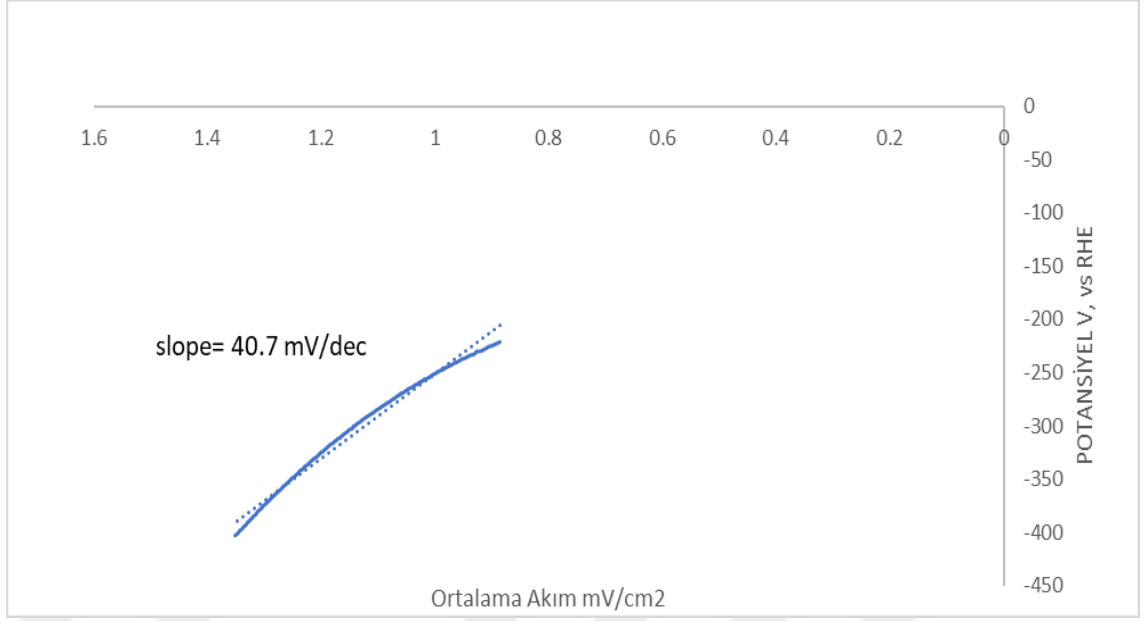
Şekil 5.27 $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı



Şekil 5.28 $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği

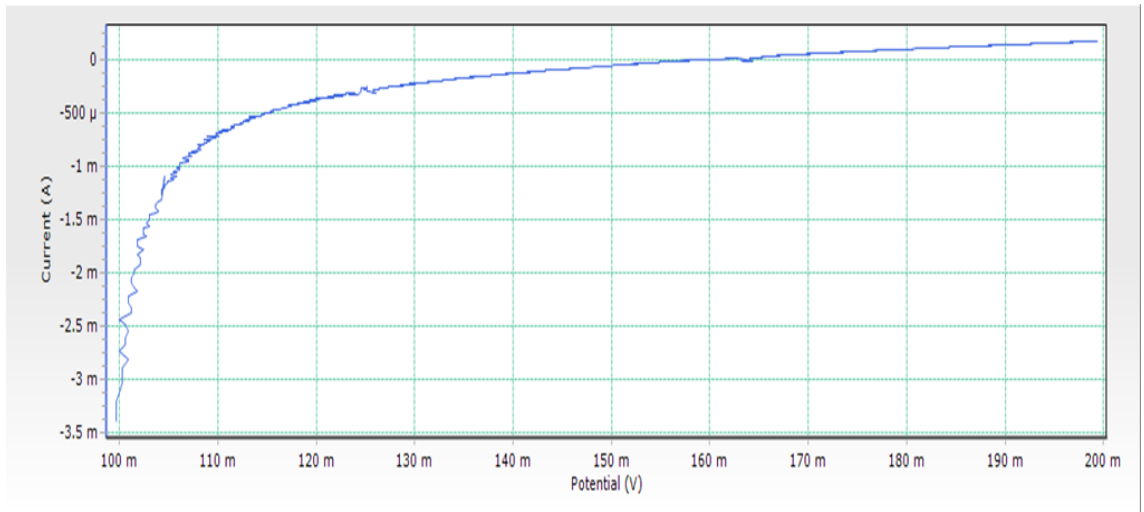


Şekil 5.29 $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri

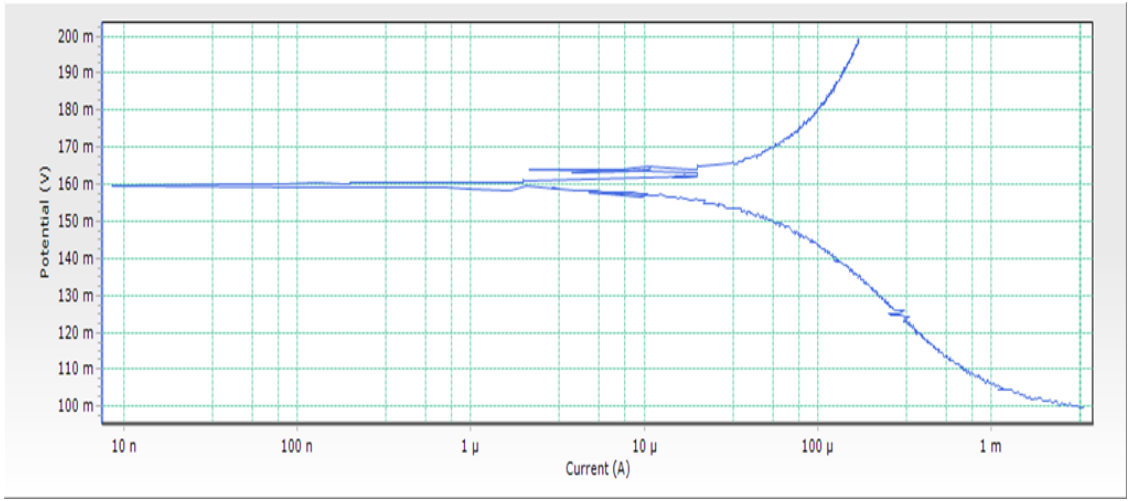


Şekil 5.30 $\text{MoS}_{2x}\text{Fe}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi

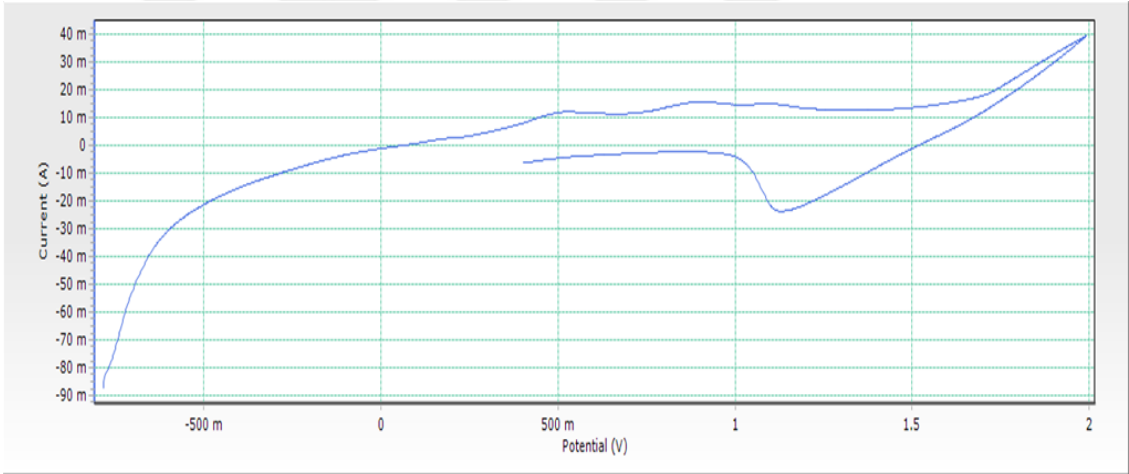
Aşağıda $\text{MoS}_{2x}\text{La}_{2(1-x)}$ elektrokimyasal ölçümleri gösterilmektedir;



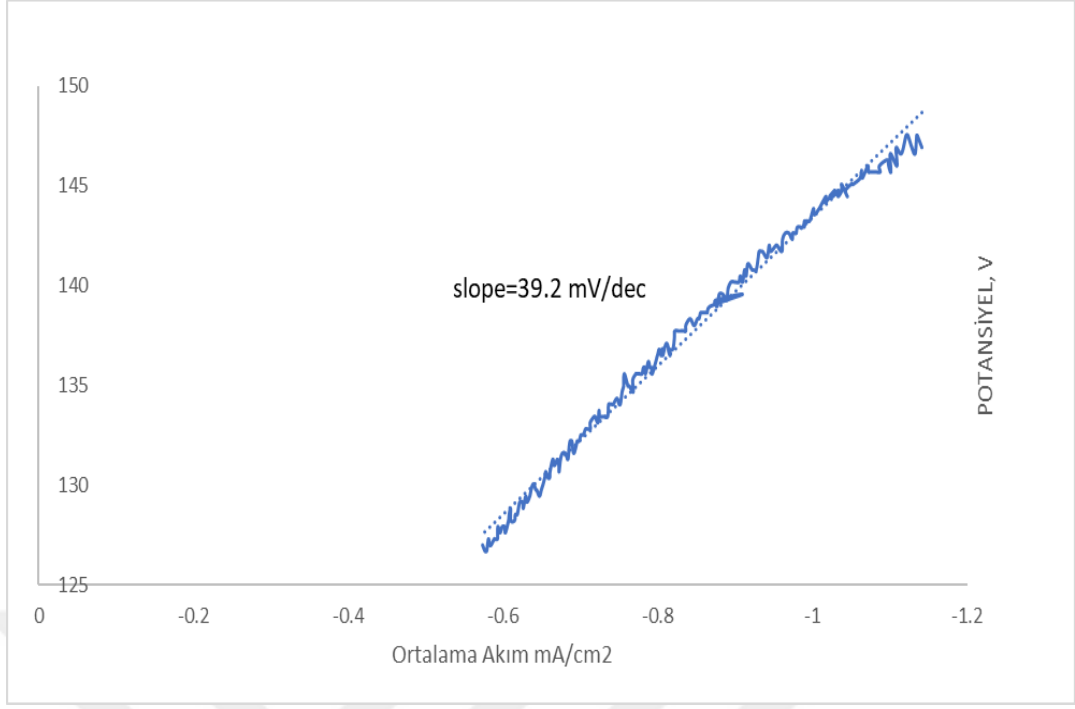
Şekil 5.31 $\text{MoS}_{2x}\text{La}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı



Şekil 5.32 $\text{MoS}_{2x}\text{La}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği

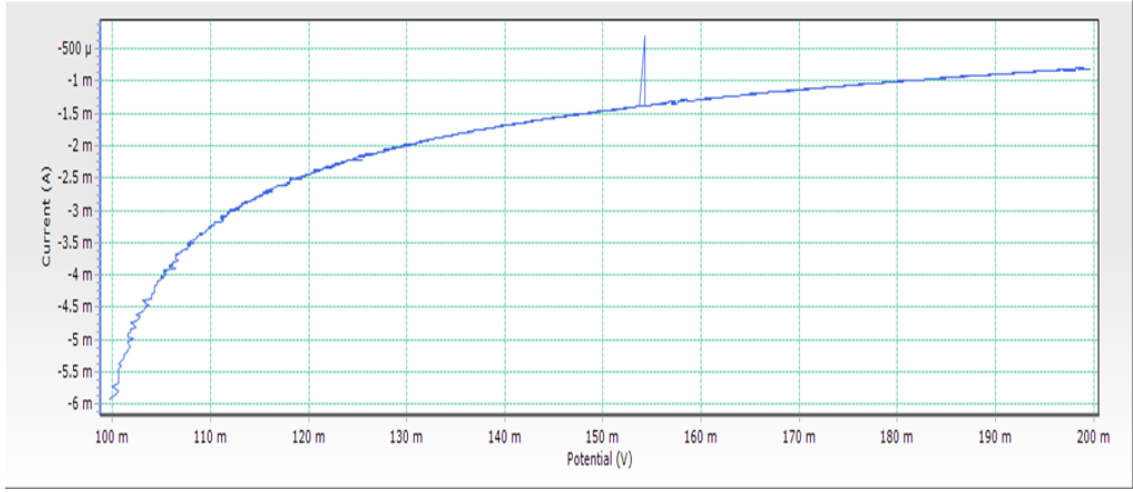


Şekil 5.33 $\text{MoS}_{2x}\text{La}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri

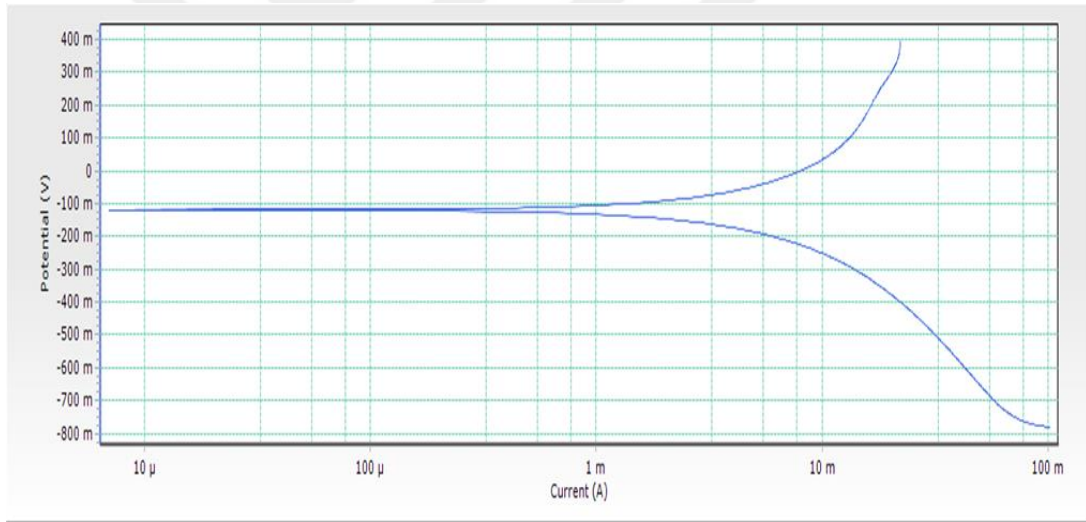


Şekil 5.34 $\text{MoS}_{2x}\text{La}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi

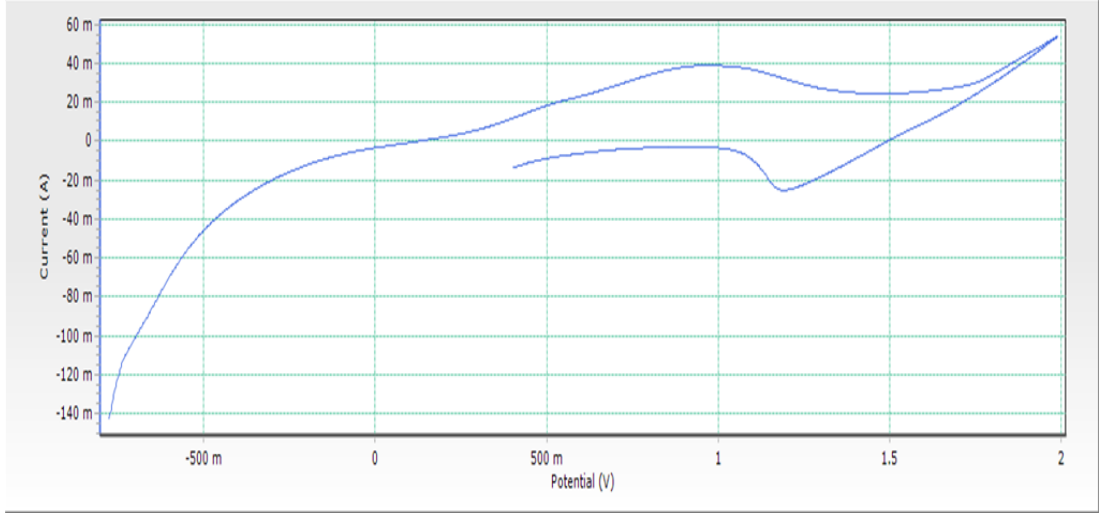
Aşağıda $\text{MoS}_{2x}\text{Li}_{2(1-x)}$ elektrokimyasal ölçümleri gösterilmektedir;



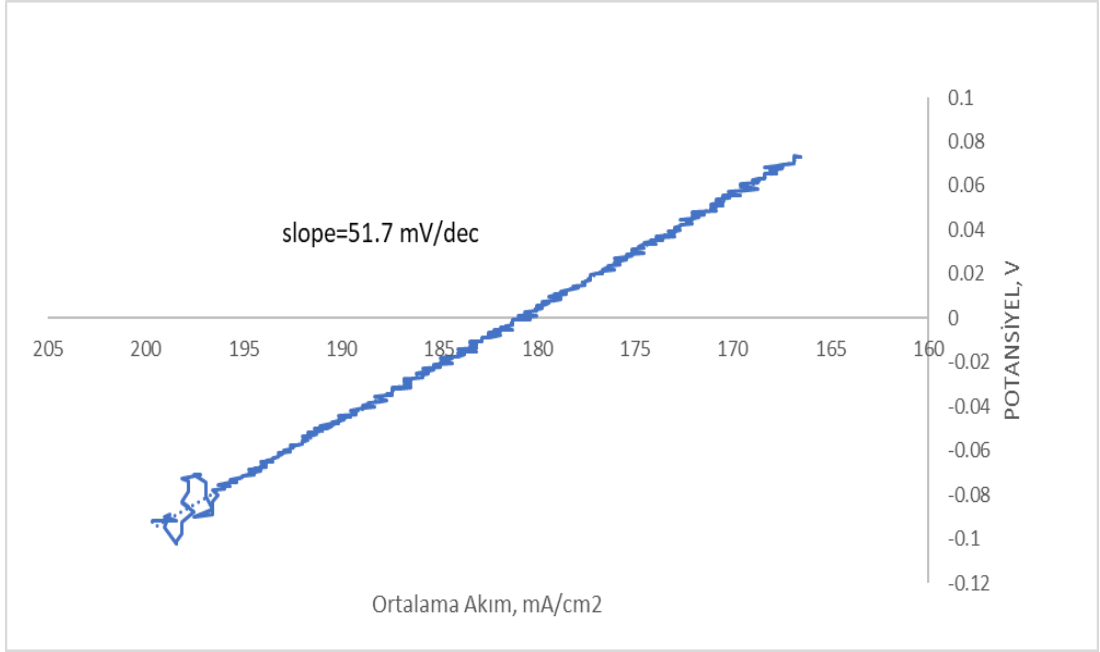
Şekil 5.35 $\text{MoS}_{2x}\text{Li}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı



Şekil 5.36 $\text{MoS}_{2x}\text{Li}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği

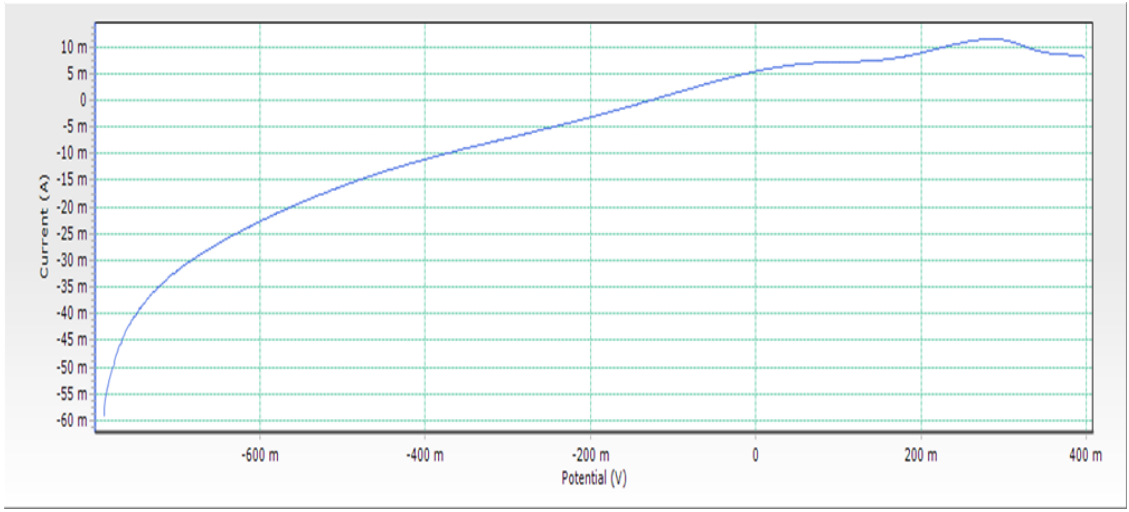


Şekil 5.37 $\text{MoS}_{2x}\text{Li}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri

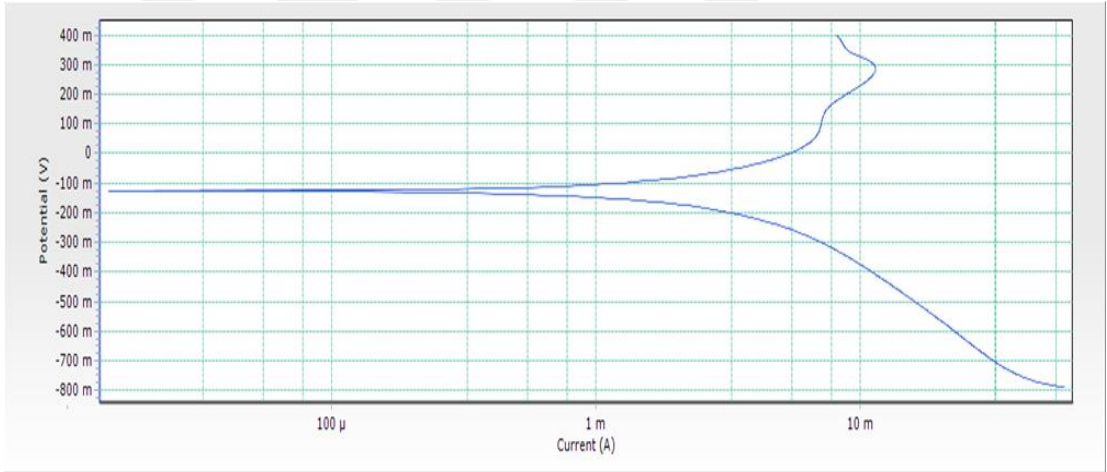


Şekil 5.38 $\text{MoS}_{2x}\text{Li}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi

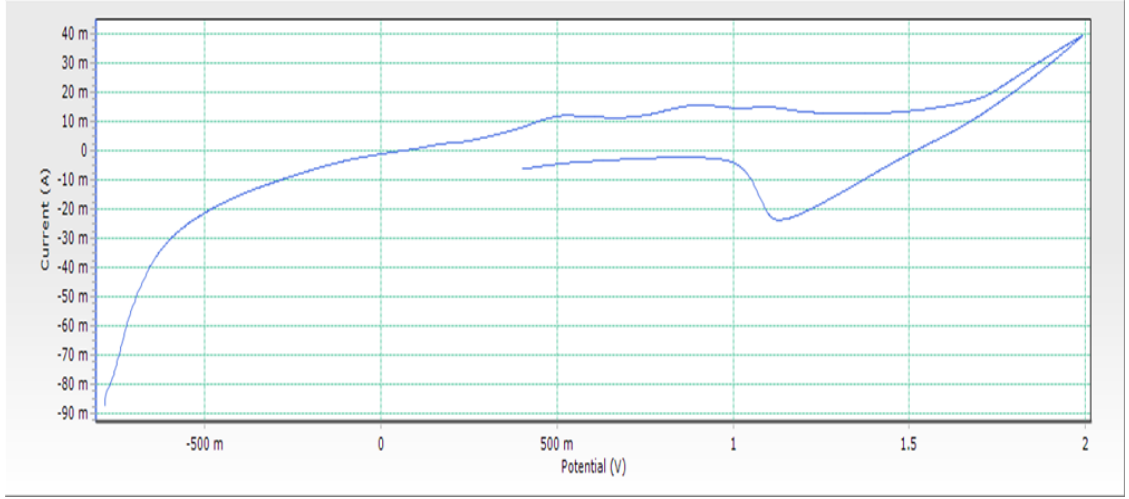
Aşağıda $\text{MoS}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}$ elektrokimyasal ölçümleri gösterilmektedir;



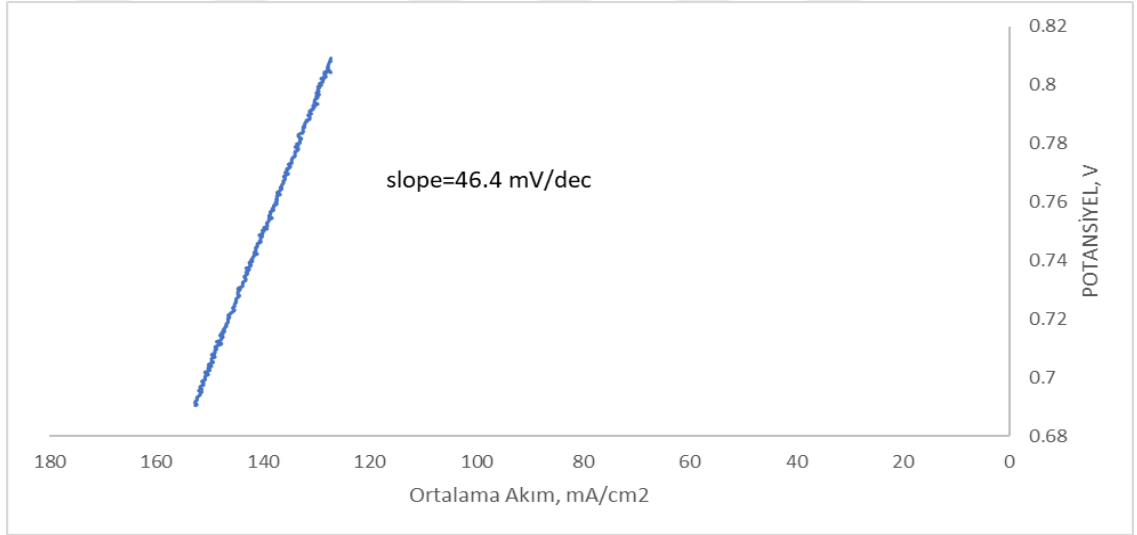
Şekil 5.39 $\text{MoS}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}$ Lineer Voltamogramı



Şekil 5.40 $\text{MoS}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}$ Tafel Grafiği



Şekil 5.41 $\text{MoS}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}$ Dönüşümlü Voltametri



Şekil 5.42 $\text{MoS}_{2x}\text{Sr}_{2(1-x)}$ Tafel Eğimi

Ölçülmüş olan Şekil 5.15,19,23,27,31,35,39'da gösterilen klasik lineer taramalı voltametri (LSV) sonuçlarıdır. Lineer tarama voltametrisi (LSV) 1 mV/s ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem, üretilen tüm elektrokatalizörler için ayrı kurulumlar hazırlanarak gerçekleştirilmiş ve her bir elektrokatalizör için ayrı grafikler elde edilerek katalizörlerin HER aktiviteleri ölçülmüştür. Katalizörler arasında, özellikle $\text{MoS}_{2x}\text{Eu}_{2(1-x)}$, düşük aşırı potansiyel ve yüksek stabilite ile çok iyi bir HER performansı gösterdi. Yapılan çalışmalarda şimdiye kadar ölçülen en yüksek HER verimi Pt çalışma elektrodunda gözlemlenmiştir [75]. Literatürden elde edilen

sonuçlara göre, en iyi ölçülen Pt 33 mV / dec (78) ise $\text{MoS}_2\text{xEu}_{2(1-x)}$ ise 37.2 mV / dec tafel eğimi ve 178 mV'ye karşı RHE aşırı potansiyeli ile öne çıkıyor. Ayrıca $\text{MoS}_2\text{xLa}_{2(1-x)}$, HER reaksiyonunu umut eden bir elektrokatalizör olarak 39.2 mV/dec tafel eğimi ve 187 mV RHE derecesi ile bir elektrokatalizör olarak öne çıkıyor.

5.3 Sonuç ve Tartışma

Bu tez çalışmasında 3 elektrotlu sistemlerde HER verimini arttırabilecek ve hatta titanyumun (Pt) yerini alabilecek daha ucuz ve kullanılabilir çalışma elektrotları üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu amaçla literatür taramalarına dayanarak MoS_2 elektrokatalizörleri ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmada da MoS_2 'ye farklı katkı malzemesi olarak geçiş metalleri kullanılarak yeni elektrokatalizörler geliştirildi ve bu elektrokatalizörlerin üç elektrotlu geleneksel sistemlerde testleri gerçekleştirilmiştir.

- 1) Bütün üretilen katalizörler asidik koşullarda yüksek aktivite gösterdiler.
- 2) Katalizörler arasından özellikle $\text{MoS}_2\text{xEu}_{2(1-x)}$ düşük bir overpotential ve yüksek kararlılık ile çok iyi bir HER performansı gösterdi. Yapılan çalışmalarda şu ana kadar ölçülen en yüksek HER verimi Pt çalışma elektrodu için gözlenmektedir. Literatürden alınan sonuçlara dayanarak ölçülen en iyi Pt 33 mV/dec [78] buna karşılık $\text{MoS}_2\text{xEu}_{2(1-x)}$ 37.2 mV/dec tafel eğimi ve 178 mV vs RHE'lik overpotential ile ön plana çıkmaktadır.
- 3) Ayrıca $\text{MoS}_2\text{xLa}_{2(1-x)}$ elektrokatalizör olarak 39.2 mV/dec tafel eğimi ve 187 mV vs RHE'lik derecesi ile HER reaksiyonu için umut eden bir elektrokatalizör olarak ön plana çıkmaktadır.

- [1] Meija-Rodriguez, Chong, D.; Reibenspies, J. H.; Soriaga, M. P.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 12004.
- [2] A. B'elanger and A. K. Vijh, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12, 227 (1987).
- [3] L. Birry and A. Lasia, 'Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel molybdenum electrodes', Presented at 4th International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, Montr'eal, July (2001).
- [4] R. D. Shannon, D. B. Rogers, and C. T. Prewitt. Chemistry of Noble Metal Oxides .1. Syntheses and Properties of ABO₂ Delafossite Compounds. *Inorganic Chemistry*, 10(4):713, 1971.
- [5] W. C. Sheets, E. S. Stampler, M. I. Bertoni, M. Sasaki, T. J. Marks, T. O. Mason, and K. R. Poeppelmeier. Silver Delafossite Oxides. *Inorganic Chemistry*, 47(7):2696–2705, 2008.
- [6] Sheriff SA, Yogi GD, Stefanakos E, Steinfield A. Handbook of hydrogen energy. CRC Press; 2014.
- [7] Pudukudy M, Yaakob Z, Mohammad M, Narayanan B, Sopian K. Renewable hydrogen economy in Asiae Opportunities and challenges: an overview. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;30:43e757.
- [8] Bououdina M, Grant D, Walker G. Review on hydrogen absorbing materials-structure, microstructure, and thermodynamic properties. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:177e82.
- [9] Ewan, B. C. R. & Allen, R. W. K. 2005 A figure of merit of the routes to hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 30, 809–819.
- [10] Johnston, B., Mayo, M. C. & Khare, A. 2005 Hydrogen: the energy source for the 21st century. *Technovation* 25, 569–585.
- [11] Dorian, J. P., Franssen, H. T. & Simbeck, D. R. 2006 Global challenges in energy. *Energy Policy* 34, 1984–1991.
- [12] Solomon, B. & Banerjee, A. 2006 A global survey of hydrogen energy research, development and policy. *Energy Policy* 34, 781–792.
- [13] Jacobson, M. Z., Colella, W. G. & Golden, D. M. 2005 Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles. *Science* 308, 1901–1905.
- [14] Veziroglu, T.N., Barbir F. (1998), *Hydrogen Energy Technologies*, UNIDO, Vienna
- [15] Solomon, B. & Banerjee, A. 2006 A global survey of hydrogen energy research, development and policy. *Energy Policy* 34, 781–792. (doi:10.1016/j.enpol.2004.08.007)
- [16] Schulte, I., Hart, D. & van der Vorst, R. 2004 Issues affecting the acceptance of hydrogen fuel. *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 677–685. (doi:10.1016/j.ijhydene.2003.09.006)

- [17] US National Research Council and National Academy of Engineering 2004 The hydrogen economy: opportunities, costs, barriers, and R&D needs, p. 240. Washington, DC: The National Academies Press
- [18] Sigfusson, T. I. 2007 Pathways to hydrogen as an energy carrier. *Phil. Trans. R. Soc. A* 365, 1025–1042. (doi:10.1098/rsta.2006.1960)
- [19] Turner, J. A. 2004 Sustainable hydrogen production. *Science* 305, 972–974. (doi:10.1126/science.1103197)
- [20] Ewan, B. C. R. & Allen, R. W. K. 2005 A figure of merit of the routes to hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 30, 809–819. (doi:10.1016/j.ijhydene.2005.02.003)
- [21] International Energy Agency 2006 Hydrogen production and storage, R&D priorities and gaps, available from: <http://www.iea.org/Textbase/papers/2006/hydrogen.pdf>.
- [22] US Department of Energy, Office of Science 2003 Basic research needs for the hydrogen economy. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, Washington, DC, available from: <http://www.sc.doe.gov/bes/reports/list.html>.
- [23] Dutton A. G. 2002 Hydrogen energy technology. Tyndall Working Paper TWP 17. Tyndall Centre for Climate Change, Available from: http://www.tyndall.ac.uk/publications/working_papers/wp17.pdf
- [24] Penner, S. S. 2006 Steps towards the hydrogen economy. *Energy* 31, 33–43. (doi:10.1016/j.energy.2004.04.060)
- [25] Sherif, S. A., Barbir, F. & Veziroglu, T. N. 2005 Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology. *Solar Energy* 78, 647–660. (doi:10.1016/j.solener.2005.01.002)
- [26] Tromp, T. K., Shia, R.-L., Allen, M., Eiler, J. M. & Yung, Y. L. 2003 Potential environmental impact of a hydrogen economy on the stratosphere. *Science* 30, 1740–1742. (doi:10.1126/science.1085169)
- [27] Iordache I, Gheorghe AV, Iordache M. Towards a hydrogen economy in Romania: statistics, technical and scientific general aspects. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:12231e40.
- [28] Prabhukhot PR, Wagh MM, Gangal AC. A review on solid state hydrogen storage material. *Adv Energy Power* 2016;4(2):11e22.
- [29] Eftekhari A, Fang B. Electrochemical hydrogen storage: opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:25143e65.
- [30] Niaz S, Manzoor T, Pandith AH. Hydrogen storage: materials, methods and perspectives. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;50:457e69.
- [31] European Commission. Hydrogen energy and fuel cells: a vision of our future. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities; 2003.
- [32] Sahaym U, Norton MG. Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy'. *J Mater Sci* 2008;43:5395e429.

- [33] Rusman NAA, Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:12108e26.
- [34] Edwards PP, Kuznetsov VL, David WI. Hydrogen energy. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* 2007, April 15;265(1853):1043e56.
- [35] Zhang Y, et al. Development and application of hydrogen storage. *J Iron Steel Res Int* 2015;22(9):757e70.
- [36] Sheriff SA, Yogi GD, Stefanakos E, Steinfield A. *Handbook of hydrogen energy*. CRC Press; 2014.
- [37] Salameh CM. Synthesis of boron or aluminum based functional nitrides for energy applications (hydrogen production and storage). du Languedoc-Roussillon: material chemistry. Universite Montpellier II Sciences et Techniques; 2014.
- [38] Iordache I, Gheorghe AV, Iordache M. Towards a hydrogen economy in Romania: statistics, technical and scientific general aspects. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:12231e40.
- [39] Iordache I, Schitea D, Gheorghe AV, Iordache M. Hydrogen underground storage in Romania, potential directions of development, stakeholders and general aspects. *Int J Hydrogen Energy* 2014;1e11.
- [40] Jorgensen SW. Hydrogen storage tanks for vehicles: recent progress and current status. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2011;15:39e43.
- [41] Zhang Y, et al. Development and application of hydrogen storage. *J Iron Steel Res Int* 2015;22(9):757e70.
- [42] Zhang B, Wu Y. Recent advances in improving performances of the lightweight complex hydrides Li-Mg- N-H system. *Prog Nat Sci: Mater Int* 2017;27:21e33.
- [43] Sadhasivama T, et al. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;72:523e34.
- [44] Wagemans RW, van Lenthe JH, de Jongh PE, van Dillen AJ, de Jong KP. Hydrogen storage in magnesium clusters: quantum chemical study. *J Am Chem Soc* 2005;127:16675e80.
- [45] Girija, T.C. and Sangaranarayanan, M. V., 2006, Analysis of polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors, *J. Power Sources*, 156, 705-711.
- [46] Winter, M. & Brodd, R. J. 2004 What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.* 104, 4245–4269. (doi:10.1021/cr020730k)
- [47] Crabtree, G. W., Dresselhaus, M. S. & Buchanan, M. V. 2004 The hydrogen economy. *Phys. Today* 57, 39–44.
- [48] Schulte, I., Hart, D. & van der Vorst, R. 2004 Issues affecting the acceptance of hydrogen fuel. *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 677–685. (doi:10.1016/j.ijhydene.2003.09.006)

- [49] Tromp, T. K., Shia, R.-L., Allen, M., Eiler, J. M. & Yung, Y. L. 2003 Potential environmental impact of a hydrogen economy on the stratosphere. *Science* 30, 1740–1742. (doi:10.1126/ science.1085169)
- [50] JH Adair and E Suvaci. Submicron electroceramic powders by hydrothermal synthesis. 2001.
- [51] Masahiro Yoshimura and Wojciech Suchanek. In situ fabrication of morphology-controlled advanced ceramic materials by soft solution processing. *Solid State Ionics*, 98(3-4):197–208, 1997.
- [52] H Schmalzried. Solid-state reactions between oxides. In *Defects and transport in oxides*, pages 83–107. Springer, 1974.
- [53] Amol P Amrute, Zbigniew Lodziana, Cecilia Mondelli, Frank Krumeich, and Javier PerezRamirez. Solid-state chemistry of cuprous delafossites: synthesis and stability aspects. *Chemistry of Materials*, 25(21):4423–4435, 2013.
- [54] Kashinath C Patil, Singanahally T Aruna, and Sambandan Ekambaram. Combustion synthesis. *Current opinion in solid state and materials science*, 2(2):158–165, 1997.
- [55] Gonçalo Oliveira. Synthesis, macroscopic and local probe characterization of AgCrO₂ and CdCr₂S₄. PhD thesis, Porto U., 2009.
- [56] G. W. Morey and P. Niggli, *The Hydrothermal Formation of Silicates, A Review*, *J. Am. Chem. Soc.*, 35, 1086–1130, 1913.
- [57] R. A. Laudise, *The Growth of Single Crystals*, pp. 278–281, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970.
- [58] A. Rabenau, *The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry*, *Angew. Chem.*, (English Ed.), 24:1026–1040 (1985).
- [59] A. N. Lobachev, (ed.), *Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions*, pp. 1–255, Consultants Bureau, New York (1973).
- [60] R. Roy, *Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses*, *J. Solid State Chem.*, 111, s11–17, 1994.
- [61] K. Byrappa, (ed.), *Hydrothermal Growth of Crystals*, pp. 1–365, Pergamon Press, Oxford, UK, 1992.
- [62] M. Yoshimura and H. Suda, *Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future*, in: *Hydroxyapatite and Related Materials* (P. W. Brown and B. Constanz, eds.), pp. 45–72, CRC Press, Inc, 1994.
- [63] K. Byrappa and M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Material Processing*, Noyes, New Jersey, 2001.
- [64] Jill Chastain, Roger C King, and J Moulder. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation Eden Prairie, Minnesota, 1992.

- [65] Severin Amelinckx, Dirk Van Dyck, Joseph van Landuyt, and Gustaaf Van Tendeloo. Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry, Volume 2: Methods II. John Wiley & Sons, 2008.
- [66] Allen J Bard, Larry R Faulkner, Johna Leddy, and Cynthia G Zoski. Electrochemical methods: fundamentals and applications, volume 2. wiley New York, 1980.
- [67] II Chemometrics Tutorials. Publications–db hibbert books and chapters in books. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1:74, 1990.
- [68] Jiahai Wang, Wei Cui, Qian Liu, Zhicai Xing, Abdullah M Asiri, and Xuping Sun. Recent progress in cobalt-based heterogeneous catalysts for electrochemical water splitting. Advanced materials, 28(2):215–230, 2016.
- [69] C Goor. Influence of temperature and ph on the hydrogen evolution reaction (her) on platinum. B.S. thesis, University of Twente, 2015.
- [70] Muhammad Tahir, Lun Pan, Faryal Idrees, Xiangwen Zhang, Li Wang, Ji-Jun Zou, and Zhong Lin Wang. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review. Nano Energy, 37:136–157, 2017.
- [71] Peter James Lingane and Dennis G Peters. Chronopotentiometry.
- [72] Emiliana Fabbri, Anja Haberer, Kay Waltar, Rüdiger Kötz, and Thomas J Schmidt. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. Catalysis Science & Technology, 4(11):3800–3821, 2014.
- [73] A Lasia. Hydrogen evolution reaction. Handbook of fuel cells, 2, 2010.
- [74] Dusan Strmcnik, Pietro Papa Lopes, Bostjan Genorio, Vojislav R Stamenkovic, and Nenad M Markovic. Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials. Nano Energy, 29:29–36, 2016.
- [75] Yanguang Li, Hailiang Wang, Liming Xie, Yongye Liang, Guosong Hong, and Hongjie Dai. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. Journal of the American Chemical Society, 133(19):7296–7299, 2011.
- [76] Eric J Popczun, Carlos G Read, Christopher W Roske, Nathan S Lewis, and Raymond E Schaak. Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles. Angewandte Chemie, 126(21):5531–5534, 2014.
- [77] Berit Hinnemann, Poul Georg Moses, Jacob Bonde, Kristina P Jørgensen, Jane H Nielsen, Sebastian Horch, Ib Chorkendorff, and Jens K Nørskov. Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. Journal of the American Chemical Society, 127(15):5308–5309, 2005.
- [78] International journal of hydrogen energy (2020) 11053-11077.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. A. Y. Uludag ve H.E. Figen, Hidrotermal Yöntem İle Farklı Metal Katkılı Mos₂ Elektro Katalizörlerin Üretiminin Gerçekleştirilmesi Ve Hidrojen Evrim Reaksiyonu (HER) Performanslarının İncelenmesi, 3rd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2020) 19-20 Mart 2020, Ankara, Türkiye, ss. 771.

2. A.Y. Uludag ve H. E. Figen, Preparation And Testing Of Mos₂ Additive Electrocatalysts For Hydrogen Evaluation Reaction (HER), 3rd International Hydrogen Energy Congress & Exhibitions Gazi University, Ankara/TURKEY, 14-16 June 2021, ss. 133.