T.C. ERCİYES ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

PEM ELEKTROLİZÖRLERDEKİ OKSİJEN OLUŞUM REAKSİYONLARINDA KULLANILMAK ÜZERE ENDÜSTRİYEL KESİCİ TAKIM ATIKLARINDAN KOMPOZİT ANOT KATALİZÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ

Hazırlayan İlayda Nur UZGÖREN

Danışman Doç. Dr. Mehmet Fatih KAYA

Yüksek Lisans Tezi

Ekim 2023 KAYSERİ

T.C. ERCİYES ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

PEM ELEKTROLİZÖRLERDEKİ OKSİJEN OLUŞUM REAKSİYONLARINDA KULLANILMAK ÜZERE ENDÜSTRİYEL KESİCİ TAKIM ATIKLARINDAN KOMPOZİT ANOT KATALİZÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ (Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan İlayda Nur UZGÖREN

Danışman Doç. Dr. Mehmet Fatih KAYA

Bu çalışma, 120M234 kodlu Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı, FKA-2023-12165 kodlu Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) projeleri ve Hasçelik Kablo San. Tic. A.Ş. tarafından desteklenmiştir.

> Ekim 2023 KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı: İlayda Nur UZGÖREN

Imza

"PEM Elektrolizörlerdeki Oksijen Oluşum Reaksiyonlarında Kullanılmak Üzere Endüstriyel Kesici Takım Atıklarından Kompozit Anot Katalizörü Geliştirilmesi" adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi' ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan İlayda Nur UZGÖREN Danışman

Doç. Dr. Mehmet Fatih KAYA

İmza

Enerji Sistemleri Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Nesrin KAYATAŞ DEMİR

TEŞEKKÜR

Bana çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, danışmanım Doç. Dr. Mehmet Fatih KAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı aynı laboratuvarı paylaştığımız çalışma arkadaşlarıma ve özellikle üyesi olduğum Erciyes Üniversitesi H2FC Hidrojen Enerjisi Araştırma Grubu'na teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına katkı sağlayan 120M234 kodlu Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı'na, FKA-2023-12165 kodlu proje ile maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve Hasçelik Kablo San. Tic. A.Ş. ve AR-GE Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme, Serpil UZGÖREN'e, Süleyman UZGÖREN'e ve değerli dostlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

İlayda Nur UZGÖREN

Ekim 2023, KAYSERİ

PEM ELEKTROLİZÖRLERDEKİ OKSİJEN OLUŞUM REAKSİYONLARINDA KULLANILMAK ÜZERE ENDÜSTRİYEL KESİCİ TAKIM ATIKLARINDAN KOMPOZİT ANOT KATALİZÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ

İlayda Nur UZGÖREN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ekim 2023 Danışman: Doç. Dr. Mehmet Fatih KAYA

ÖZET

Polimer Elektrolit Membran (PEM) su elektrolizör teknolojisinde malzeme seçiminin oksijen oluşum reaksiyonlarına (OER) üzerindeki etkisi büyük bir öneme sahiptir. Atık malzemelerin OER için katalizör olarak geri dönüştürülmesi katalizör maliyetlerinin düşürülmesine yönelik yenilikçi bir yaklaşım sunmuştur. Yüksek maliyetli saf IrO2'nin yerine daha ekonomik destek malzemeleri eklenerek katalizör maliyetleri azaltılmıştır. Bu çalışma, atık tungsten karbür-kobalt (WC-Co) tel çekme haddelerinin geri dönüştürülerek PEM su elektrolizörlerinde kullanılabilen bir OER katalizörü olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla WC-Co tel çekme haddeleri elektroliz yöntemiyle geri kazanılarak tungsten trioksit (WO₃) elde edilmiştir. IW-x ($0 \le x \le 100$) ağırlık yüzdelerine sahip kompozit katalizörler hazırlanarak, (I, W ve x sırasıyla IrO₂, WO₃ ve Ir ağırlık yüzdesidir) IW-75, IW-50 ve IrO₂ katalizörleri OER performansları için araştırılmıştır. Yapılan elektrokimyasal çalışmalarda doğrusal taramalı voltametri (LSV) sonuçlarına göre, IW-75 katalizörünün, saf IrO2 katalizörüne göre %15,03 daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Tafel polarizasyon eğrisinde, IW-75'in korozyon potansiyeli artarken aşırı potansiyel değeri 1,2 kat azalmıştır. Bu çalışma ile atık WC-Co tel çekme haddeleri kullanılarak elde edilen bileşik oksitlerin saf IrO2 ile kompozit haline getirilmesi neticesinde PEM su elektrolizörlerindeki anot katalizörü maliyetinin %25'ten fazla azaltılabileceği görülmüştür. Bu sayede literatüre atık malzemelerin geri dönüşümü ile katalizör maliyetlerinin düşürülmesi konusunda yenilikçi bir yaklaşım sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: WC–Co Atık Hadde, Sürdürülebilir Elektrokimyasal Katalizör, Kompozit Metal Oksitler, PEM Su Elektrolizörleri, Oksijen Oluşum Reaksiyonları.

THE DEVELOPMENT OF COMPOSITE ANODE CATALYST FROM INDUSTRIAL CUTTING TOOL WASTE FOR PEM ELECTROLYZERS' OXYGEN EVOLUTION REACTIONS

İlayda Nur UZGÖREN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences Master Thesis, October 2023 Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Fatih KAYA

ABSTRACT

Polymer Electrolyte Membrane (PEM) water electrolyzers technology, the impact of material selection on oxygen evolution reactions (OER) has great importance. Recycling waste materials as catalysts for OER offers an innovative approach to reducing catalyst costs. Costs can be reduced by using affordable support materials instead of expensive pure IrO₂. In this study, scrap tungsten carbide-cobalt (WC–Co) wire drawing dies have been recycled and evaluated as an OER catalyst that can be used in PEM water electrolyzers. WC-Co wire drawing dies has been recovered using the electrolysis method to obtain tungsten trioxide (WO₃). Composite catalysts with weight percentages of IW-x ($0 \le x \le 100$) has been prepared, where I, W, and x represent the weight percentages of IrO₂, WO₃, and Ir in the mixed composite oxide, respectively. IW-75, IW-50, and IrO₂ catalysts are investigated for their OER performance. According to the results of linear sweep voltammetry, the IW-75 catalyst exhibited a 15.03% higher current density than the pure IrO₂ catalyst In the Tafel polarization curve, it has been determined that the corrosion potential of IW-75 increased, while the overpotential value decreased by 1.2 times. This study demonstrates that compound oxides obtained from scrap WC-Co and pure IrO₂ can reduce the cost of anode catalysts in PEM water electrolyzers by more than 25%. An innovative approach is presented for reducing catalyst costs through the recycling of waste materials.

Keywords: WC–Co Die Scrap, Sustainable Electrochemical Catalyst, Mixed Oxides, PEM Water Electrolyzers, Oxygen Evolution Reactions.

İÇİNDEKİLER

PEM ELEKTROLİZÖRLERDEKİ OKSİJEN OLUŞUM REAKSİYONLARINDA KULLANILMAK ÜZERE ENDÜSTRİYEL KESİCİ TAKIM ATIKLARINDAN KOMPOZİT ANOT KATALİZÖRÜ GELİŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK	iii
KABUL VE ONAY	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	X
TABLOLAR LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Enerji	2
1.1.1. Hidrojen Enerjisi	3
1.1.2. Suyun Elektrolizi	4
1.1.2.1. Katı Oksit Elektroliz Hücresi	5
1.1.2.2. Alkali Su Elektrolizi	6
1.1.2.3. PEM Su Elektrolizörleri	7
1.1.2.3.1. PEM Su Elektrolizi Anot Katalizörler	9
1.1.2.3.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	12
1.1.2.3.2.1. Pechini–Adam's Yöntemi	12
1.1.2.3.2.2. Etilen Glikol Kolloidal Yöntemi	12
1.1.2.3.2.3. Adam's Fusion Yöntemi	13
1.2. Kesici Uç Takımları	14
1.3. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri	16
1.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	17

1.3.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)	19
1.3.3. Tafel Analizi	20
1.3.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)	20
1.4. Literatür Çalışması	21
1.5. Araştırmanın Amacı ve Önemi	23

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Atık Kesici Uç Takımlarından WO3 Sentezi	.25
2.2. Modifiye Adam's Fusion Yöntemi ile IrO2 ve WO3 Tozlarının Birlikte	
Sentezi	.28
2.3. Katalizörlerin Yüzey Karakterizasyonlarının Yapılması	.29
2.4. Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonlarının Yapılması	.29

3. BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Deneysel Se	onuçlar ve Tartışm	a32
------------------	--------------------	-----

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma	51
4.2. Sonuç ve Öneriler	

KAYNAKÇA	54
ÖZGEÇMİŞ	

Sembol Anlamı **Birimi** Gümüş/gümüş klorür Ag/AgCl ___ Au Altın Eğim kesişimi b BET Brunauer-Emmett-Teller teorisi __ BJH Barrett-Joyner-Halenda BP Bipolar plaka Karşıt elektrot CE Co Kobalt __ CP Kronopotansiyometri Cr_3C_2 Krom karbür CV Dönüşümlü voltametri ___ DC Doğru akım __ Ecorr Korozyon potansiyeli mV EDAX Enerji dağınık spektroskopisi --EIS Elektrokimyasal empedans spektroskopisi __ FE-SEM Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu __ GC Camsı karbon ___ **GDE** Gaz difüzyon elektrotu Hidrojen oluşum reaksiyonları HER HfC Hafniyum karbür --HNO₃ Nitrik asit Ir İridyum IrO₂ İridyum dioksit __ i Eğim kesişimi mA cm⁻² Korozyon akım yoğunluğu J corr Akım yoğunluğu j --KCl Potasyum klorür KOH Potasyum hidroksit LSV Doğrusal taramalı voltametri Kütle yüklemesi т __

KISALTMALAR

MEG	Membran elektrot grubu	
MO_2C	Molibden karbür	
NaNO ₃	Sodyum nitrat	
NaOH	Sodyum hidroksit	
NbC	Niyobyum karbür	
Ni	Nikel	
Ni-Cr	Nikel- krom	
Ni-Cr-Co	Nikel- krom- kobalt	
NO_2	Azot dioksit	
O_2	Oksijen gazı	
OER	Oksijen oluşum reaksiyonları	
Os	Osmiyum	
PEM	Polimer elektrolit membran	
Pt	Platin	
R	Omik direnç	
RE	Referans elektrot	
RHE	Tersinir hidrojen elektrot	
Ru	Rutenyum	
RuO ₂	Rutenyum dioksit	
SS316	Paslanmaz çelik	
Т	Ticari	
TaC	Tantal karbür	
TİC	Titanyum karbür	
VC	Vanadyum karbür	
W	Tungsten	
WC	Tungsten karbür	
WC–Co	Tungsten karbür-kobalt	
WE	Çalışma elektrotu	
WO ₃	Tungsten trioksit	
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi	
XRD	X-ışınımı kırınımı	
α	Eğim kesişimi	
β_a	Anodik Tafel eğimi	mV dec ⁻¹

β_c	Katodik Tafel eğimi	mV dec ⁻¹
ΔGO	Standart Gibbs serbest enerji farkı	
η	Aşırı potansiyel	

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Farklı elektrolite sahip elektrolizörlerin çalışma koşulları	7
Tablo 2.1.	Sentezlenen kompozit katalizörlerin bileşimlerindeki metal oksit	
	miktarları	28
Tablo 3.1.	Sentezlenmiş metal oksitler için BET analizi sonuçları	37
Tablo 3.2.	Katalizör numuneleri için Tafel polarizasyon analizinin kinetik	
	parametreleri	48
Tablo 3.3.	Katalizör malzemeleri için maliyet analizi tablosu	49
Tablo 3.4.	Literatürdeki sentezlenmiş IrO2/WO3 karışık katalizör çalışmalarına	
	ait karşılaştırmalı tablo	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	a) Katı oksit elektroliz, b) Alkali su elektroliz ve c) PEM su	
	elektrolizine ait hücrelerin çalışma ilkeleri	5
Şekil 1.2.	PEM elektrolizör hücresine ait bileşenlerin şeması	8
Şekil 1.3.	Oksijen oluşum reaksiyonlarına karşı Volkan eğrisi ($\Delta { m GO}^*$ –	
	ΔGHO*)	11
Şekil 1.4.	Tungsten karbür kesici uç takımları (a-d), a) Tel Çekme Haddesi, b)	
	Özel Kesici Aletler, c) Döner Çapak, d) Lehimli Uçlar	15
Şekil 1.5.	Tipik üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sisteminin devre elemanları	
	şeması. (WE (O), RE (ok) ve CE (\perp))	16
Şekil 1.6.	İleri ve geri yönde taramalı bir sisteme ait E-I grafiğinde CV eğrisi	18
Şekil 1.7.	Doğrusal bir sisteme ait E-I grafiğinde LSV eğrisi	19
Şekil 2.1.	WC-Co hadde çekirdeğinden WO3 sentezleme adımları	26
Şekil 2.2.	WC–Co ayırma işlemi için elektroliz akış şeması	26
Şekil 2.3.	Üç elektrot yöntemine ait şema	29
Şekil 3.1.	a) FE-SEM/EDAX ve b-c) elektrolizden önce katot elektrotu	
	SS316'nın elementel haritalama analiz sonuçları, d) FE-SEM/EDAX	
	ve e-g) elektrolizden sonra SS316'nın yüzeyi üzerinde biriken	
	metallerin elementel haritalama analiz sonuçları	32
Şekil 3.2.	Sentezlenen katalizörlerin FE-SEM/EDAX ve haritalama analiz	
	sonuçları a) IrO ₂ , b) WO ₃ .	34
Şekil 3.3.	Sentezlenen katalizörlerin FE-SEM/EDAX ve haritalama analiz	
	sonuçları a) IW-75, b) IW-50	35
Şekil 3.4.	Sentezlenen metal oksit katalizörlerin XRD sonuçları	37
Şekil 3.5.	Tüm katalizörlerin N2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve (BJH)	
	gözenek boyutu dağılımı analizleri	38
Şekil 3.6.	Sentezlenen katalizörlerin, a) Sentezlenen tüm katalizörlerin XPS	
	yüzey analiz sonuçları, b) IrO2'nin Ir-4f ve O 1s spektrumları, c-d) IW	
	katalizörlerinin W-4f ve Ir-4f, O 1s spektrumları, e) WO3'ün W-4f ve	
	O 1s spektrumları	43

Şekil 3.7.	Sentezlenen katalizörlerin a) 25 mV s ⁻¹ ve b) 100 mV s ⁻¹ tarama	
	hızlarındaki CV ölçüm sonuçları.	44
Şekil 3.8.	Sentezlenen katalizörlerin sonuçları: a) LSV, b) Toplu Kütle	
	Aktivitesi, c) Tafel polarizasyon eğrileri ve d) IW-75 ve IrO_2	
	numuneleri için CP eğrileri	46

GİRİŞ

PEM su elektrolizörlerinde anot tarafında kullanılan OER için uygun katalizörlerin geliştirilmesi, hidrojen enerjisi alanında büyük öneme sahiptir. Bu katalizörler, verimli ve ekonomik hidrojen üretimi için kritik bileşenlerdir. Ancak, geleneksel katalizörlerin yüksek maliyeti ve sürdürülebilirlik sorunları, hidrojen enerjisi teknolojilerinin yaygınlaşmasını engellemektedir. Bu bağlamda, geri dönüşüm yoluyla elde edilen katalizörler; OER katalizörlerinin maliyetini azaltma ve sürdürülebilirlik sorunlarını çözme potansiyeline sahiptir. Bu tez çalışması, geri dönüşümle elde edilen katalizörlerin PEM su elektrolizörlerinde kullanılabilecek özellikte ve performansta olup olmadığını araştırmayı amaçlamaktadır. Geri dönüşümle elde edilen katalizörler, endüstriyel atıklardan veya geri kazanılan malzemelerden elde edilmektedir. Bu çalışmada, özellikle WC-Co tel çekme haddesi gibi bir malzemenin geri dönüşümü yoluyla WO3 sentezi ve IrO2 ile önemli kompozit katalizörler halinde sentezlendiği görülmüştür. Bu geri dönüşümle elde edilen katalizörlerin OER performansı ve stabilitesi, ticari katalizörlerle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Geri dönüşümle elde edilen katalizörlerin hidrojen enerjisi teknolojileri için potansiyelini ortaya koymak amacıyla bir dizi karakterizasyon ve deneysel çalışmalar yapılmıştır. OER performansı, elektrokimyasal ölçümlerle değerlendirilirken, stabilite, kinetik aktivite ve yüzey özellikleri gibi faktörler de dikkate alınmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, geri dönüşümle elde edilen katalizörlerin OER katalizörü olarak kullanılabilirliğine ve performansına ilişkin önemli bilgiler sağlamıştır. Sentezlenen IW-75 karışık metal oksit kompoziti, saf IrO2 katalizöre göre OER'ın asidik ortamında daha dayanıklı katalitik aktivite ve stabilite sunmaktadır. PEM su elektrolizörü için OER katalizörünün maliyeti yaklaşık %25 azaltılmıştır. Ayrıca, geri dönüşümle elde edilen katalizörlerin hidrojen enerjisi sektöründe maliyet azaltma ve sürdürülebilirlik açısından önemli bir rol oynayabileceği görülmüştür. Geri dönüşümle elde edilen katalizörlerin hidrojen enerjisi teknolojilerindeki potansiyelini anlamamıza ve daha sürdürülebilir, ekonomik ve verimli hidrojen üretimine yönelik önemli bir adım olacaktır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Enerji

Enerji, evrende var olan bir kavramdır ve herhangi bir değişikliğin nedeni olarak gösterilmektedir. Enerjinin farklı formlara dönüşebilmesi, termodinamiğin birinci kanunu ile açıklanmaktadır. Bu kanun, var olan enerjinin yok edilemeyeceğini ve yoktan da var edilemeyeceğini göstermektedir [1]. İnsanlık tarihinde enerjinin ilk kullanımı 30.000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır ve ateşin keşfiyle başlamaktadır. Ateş, zaman içinde ısınma ve gıda hazırlama gibi basit eylemlerle başlayan yolculuğunda insanlığa çağ atlatarak sanayi devrimleri yaşanmasına yol açmıştır. İnsanlık geliştikçe, enerji kaynaklarını doğrudan veya dolaylı yollardan kullanmayı öğrenmiştir [2].

Enerjinin insan yaşamı ve toplum refahı üzerindeki etkisi oldukça önemlidir. Günümüzde pek çok ülkenin büyümesinde ve ekonomik olarak kalkınmasında enerjinin payı bulunmaktadır. Enerjinin ve enerji kaynaklarının varlığı kadar, bu kaynakların verimli kullanılması ve çevreye zarar vermemesi de gerekmektedir [3, 4]. Dünyada gittikçe artan endüstriyel büyüme ve sera gazı emisyonları düşünüldüğünde, küresel iklim bu durumdan olumsuz yönde etkilenmektedir. Bu noktada, ülkeler daha temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelerek önemli önlemler almaya başlamıştır [5]. Ülkeler enerjilerini yenilenebilir enerji kaynaklarından elde ettiğinde, bunun daha sürdürülebilir olduğunu görmüşlerdir ve fosil yakıtların verdiği olumsuz sonuçları azaltmışlardır [6, 7]. Bu doğrultuda oluşturulan sürdürülebilir kalkınma hedefleri, küresel emisyonların %94'ünün azaltılmasını hedeflemektedir. Bu hedefler uluslararası olmakla birlikte enerjinin; ekonomik, güvenilir ve verimli olmasını sürdürülebilir bir gelecekte öngörmektedir [8]. Kullanılan enerji kaynaklarının sürdürülebilirliği; minimum atık üretimi, çeşitli enerji üretimleri, araçlarda azaltılmış hava kirliliği, yerel ormanların korunması ve sera gazı

emisyonlarının azaltılması gibi unsurlarla etkili olmalıdır. Bir enerji kaynağının yenilenebilir olması, tekrar tekrar enerji üretiminde kullanılabilecek olmasıyla ilgilidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarına; güneş, rüzgâr, jeotermal, biyokütle ve hidrojen enerjileri örnek verilebilir [9]. Yenilenebilir enerjinin en temel amacı sürdürülebilir bir gelecek yaratma kaygısıdır. 21. yüzyılın ikinci yarısında döngüsel ekonominin oynadığı önemli rol bizleri malzeme tasarrufuna ve israfın azaltılması konusunda daha ciddi önlemler almaya yöneltecektir. Gelecek nesilleri yönetmek ve bunu sürdürülebilir bir çevrede şekillendirmek zorundayız. Geri dönüştürülebilir ve yeniden kullanılabilen malzemeler gün geçtikçe daha fazla değer kazanmaktadır. Geri dönüştürülebilir malzemelerin sosyal, ekonomik ve çevresel ilkeleri iyileştirmesi büyük bir ihtiyaçtır. Atık geri dönüşümünde öncelik sırasıyla; önleme, yeniden kullanıma hazırlanmak, geri dönüşüm, enerjinin geri kazanımı ve bertaraf etme şeklindedir [10].

1.1.1. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen evrende en çok bulunan element olma özelliğini taşımakla birlikte, güneşin yaklaşık %75'ini oluşturur. Güneşte gerçekleşen nükleer reaksiyonlar sonucu hidrojen atomları helyuma dönüşür. Hidrojen enerjisi, enerji depolama, taşıma ve kullanımı konularında güneş ya da rüzgâr enerjileri gibi birincil bir enerji kaynağı olmadığından ikincil bir enerji kaynağıdır. Hidrojen dünya üzerinde serbest halde bulunmaz, ancak hemen hemen her kaynaktan elde edilebilir. Elektriğin aksine hidrojen depolanabilirdir [11]. Ayrıca hidrojen, üretim yöntemleri konusunda da çeşitlilik gösterir. Hidrojen, metan, kömür gibi fosil kaynaklardan elde edilebileceği gibi yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak da üretilebilir. Çevresel etkiler göz önünde bulundurulduğunda, hidrojenin üretiminde karbondioksit ve diğer kirleticilerin minimum düzeye indirilmesi gerekmektedir. Hidrojen üretim yöntemleri; 1s1l (termal), fotolitik, elektrolitik ve biyokimyasal enerji olarak dört ana başlıkta incelenmektedir. Hidrojen elde edildiği kaynağa göre; gri, mavi, turkuaz ve yeşil renkleri ile sınıflandırılmıştır. Yeşil hidrojen olarak tanımlanan yöntemlerde yenilenebilir enerji kullanılır ve neredeyse sıfır karbon emisyonuna sahiptir [12]. Isıl üretim yöntemlerine örnek olarak termoliz, termo-kataliz ve termokimyasal prosesler; fotolitik üretim yöntemlerine PV-elektroliz, foto-kataliz, foto-elektro-kimyasal yöntem ve biyo-fotoliz; biyokimyasal üretim yöntemlerine ise koyu fermantasyon ve enzimatik yöntemler verilebilir. Tüm bu yöntemlerin yanında birden fazla yöntem kullanılarak da hidrojen üretmek mümkündür. Isıl ve elektrolitik

enerjiler güneş, rüzgâr, biyokütle ya da jeotermal gibi yenilenebilir enerjilerden elde edilebilir. Fotonik enerji ise güneşten gelen radyasyon sayesinde oluşur. Biyokimyasal enerji, şeker, glikoz ve karbonhidrat gibi organik maddelerde depolanan enerjinin, kimyasal olarak termal enerjiye dönüştürülmesi substratların kullanılarak hidrojen üretimiyle sağlanan bir enerjidir. Bu yöntemler arasında, çevreye en faydalı olarak kabul edilen ve yüksek saflıkta hidrojen üretimini sağlayan yeşil hidrojen üretim yöntemi olan elektroliz, önemli bir yer tutmaktadır. Dünya genelinde üretilen hidrojenin yaklaşık %50'si doğal gaz buhar reformasyonundan, %18'i kömürün gazlaştırılmasından, %30'u petrol reformasyonundan, %0,1'i diğer kaynaklardan ve %3,9'u ise su elektrolizinden elde edilmektedir [12].

1.1.2. Suyun Elektrolizi

Su elektrolizi, suyu hidrojen ve oksijene ayırmak için en kolay yollardan biridir. Elektroliz esnasında elektrot uçları kullanılarak suya elektrik enerjisi verilir. Elektronların hareket etmesini sağlayan bir elektrolit çözeltisi içinde devre tamamlanır ve suyun ayrıştırma işlemi gerçekleştirilir [13]. Elektrolizörler, elektrik ve termal enerjiyi alarak kimyasal enerjiye dönüştürür ve hidrojeni depolarlar [14]. Hidrojen, buhar reformasyonu yoluyla benzin, dizel, etanol, metanol, doğal gaz veya propan gibi düşük saflıkta hidrojen üretimi sağlayan fosil yakıtların aksine, elektroliz ile yüksek kalitede ve saflıkta üretilebilir [15]. Elektroliz esnasında gerçekleşen reaksiyonlar Eş. 1'de verilmiştir [16].

$$H_2O_{(s)} + 237.2 \text{ kJ mol}^{-1}_{(\text{elektrik})} + 48.6 \text{ kJ mol}^{-1}_{(1s1)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$
 (1)

Suyun, elektrik ve ısı enerjisi girdileri ile hidrojen ve oksijene ayrıştığı görülmektedir. Sürdürülebilir hidrojen üretimi için elektroliz esnasında gerekli olan enerji girdisi, güneş ve rüzgâr enerjilerinden karşılanabilir. Böylece kirlilik içermeyen kaynaklar ile hidrojen üretimi gerçekleştirilir. Su elektrolizi tarihinin yaklaşık 200 yıl önceye dayandığı düşünülmektedir. Başlangıçta hidrojen, zeplinlerde kullanmak üzere elektroliz yoluyla üretilirken, endüstriyel cihaz sayılarının da artırılmasıyla pek çok alanda kullanılmaya başlandı. 1930'lu yıllarda alkali elektrolizörlerin geliştirilmesi ve ardından 1970'lerde PEM elektrolizör teknolojilerinin kullanılmaya başlanması ile elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazları yıllar içerisinde gelişim gösterdi [16]. Genel olarak elektrolizörler; katı oksit elektroliz hücresi, alkali su elektrolizi, PEM su elektrolizi olmak üzere üç çeşide ayrılmıştır. Bunlar elektrolit türüne (iyonik ajan türü (OH⁻, H⁺, O²⁻)) ve çalışma sıcaklığına bağlı olarak sınıflandırılmışlardır. Verimlilik, dinamik tepki, kısmi yük aralığı, maliyet vb. performanslarına bağlı olarak farklı alanlarda uygulamalar içermektedirler. Katı oksit elektroliz, alkali su elektrolizi ve PEM su elektrolizinin çalışma ilkeleri, Şekil 1.1'de gösterilmektedir [14].



Şekil 1.1. a) Katı oksit elektroliz, b) Alkali su elektroliz ve c) PEM su elektrolizine ait hücrelerin çalışma ilkeleri [17].

1.1.2.1. Katı Oksit Elektroliz Hücresi

Yüksek sıcaklıkta yeşil hidrojen üretimi için son 15 yılda katı oksit elektroliz hücreleri yoğun bir şekilde geliştirilmiştir. Bu elektroliz hücreleri genellikle 500-800 °C arasında su buharı kullanılarak çalıştırılırlar ve bir elektroliz hücresinin kalınlığı yaklaşık 200–300 μ m'dir. Katı oksit elektrolizörlerde, genellikle O²⁻ iletkenliği olan katkılı zirkonya (zirkonyum oksit) elektroliti kullanılmaktadır. Şekil 1.1.a'da verilen bir katı oksit elektroliz hücresinde, katot tarafında sağlanan su, H₂ ve O²⁻ iyonlarına indirgenir. Su bir reaktan gibi davranarak hücrenin katodunu besler ve oksijen iyonları katı elektrolit yoluyla anoda taşınır. Böylece Eş. 2-4 ile gösterilen genel su elektrolizi reaksiyonları gerçekleşmektedir.

Genel:
$$H_2 O_{(s)} \to H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$
 (2)

Katot:

$$H_2 O_{(s)} + 2e^- \to H_{2(g)} + O^{-2}$$
 (3)

Anot:
$$O^{-2} \to \frac{1}{2} O_{2(g)} + 2e^{-}$$
 (4)

Katı elektrolitler, yalnızca yüksek sıcaklıkta yeterli iletkenlik gösterdikleri için elektrik talebini azaltmak, termodinamik olarak avantajlı görülmektedir. Ancak yüksek çalışma sıcaklıkları, zayıf uzun vadeli stabiliteye, katmanlarda difüzyona neden olmakta, fabrikasyonu zorlaştırmakta ve malzeme sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle, malzemelerin yapısı ve elektrokimyasının anlaşılması için yeni materyallerin geliştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca, bu teknolojinin kullanım ömrü yaklaşık 2-3 yıl olarak görülmektedir. Bu sürenin aksine, PEM ve alkali elektrolizörler, 10 ila 20 yıl arasındaki uzun ömürleri ile daha avantajlı bir seçenek olarak değerlendirilmektedirler [18-20].

1.1.2.2. Alkali Su Elektrolizi

Alkali su elektrolizi, büyük ölçekli hidrojen üretimine olanak sağlaması ile bilinmektedir. Su elektrolizi genellikle yüksek alkali konsantrasyonlu potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde gerçekleşmektedir. Alkali ortamda genellikle demir, nikel, celik gibi nispeten ucuz kabul edilen malzemeler katot elektrotu olarak tercih edilmektedir. Anot elektrotu olarak ise nikel tercih edilmektedir ve elektrotlar gözenekli bir katı malzeme (diyafram) ile ayrılmıştır. En etkili çalışma aralığı 1,3-2,0 V arasındadır. Şekil 1.1.b'de şematik bir alkali su elektrolizi verilmiştir. Elektrotlar arası potansiyel fark yeterli seviyeye ulaştığında anotta suyun oksidasyonu ve katotta suyun indirgenme reaksiyonları eş zamanlı gerçekleşir. Alkali su elektrolizinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar Eş. 5-7'de verilmiştir.

Genel:
$$H_2 O_{(s)} \to H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$$
 (5)

Katot:
$$2H_2O_{(s)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(suda)}$$
 (6)

Anot:
$$2OH^{-}_{(suda)} \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + H_2O_{(s)} + 2e^{-}$$
 (7)

Katotta OH⁻ ve H₂'ye ayrışan su anotta OH⁻ iyonlarının serbet kalmasıyla oksitlenerek oksijen ve su oluşturur. Alkali su elektrolizinin düşük işletme maliyetleri, yüksek verimlilik ve ölçeklenebilirlik gibi özellikleri bulunmaktadır. Bununla birlikte fosil enerji taşıyıcılarından hidrojen elde etmek daha ucuzdur ve sadece tam anlamıyla yenilenebilir enerji kaynaklarıyla modifiye edilmiş elektrolizör sistemleri ile rekabet etmektedir [21-23].

1.1.2.3. PEM Su Elektrolizörleri

PEM su elektrolizörleri, anaerobik ortamlarda oksijen üretimi için kullanılmaya başlanmıştır ve yıllar içerisinde endüstriyel sektörlerde hidrojen üretimi için öne çıkmıştır. AR-GE faaliyetleri, yeni malzemeler ve tasarımların geliştirilmesiyle PEM elektrolizörler sürekli özelleşerek pazar payını artırmaktadır [24]. PEM (Nafion®, Fumapem®, Flemion®, Aciplex®) yüksek proton geçirgen yapısı sayesinde yüksek saflıkta hidrojen elde etmek mümkündür. Aynı zamanda alkali elektrolizörlerden daha ince bir elektrolit ortamına sahiptir. Böylece yüksek basınçlı sistemlerde çalışmaya uygun kompakt tasarımı ve düşük gaz geçişi sayesinde birçok avantaj sağlamaktadır. PEM su elektrolizörleri diğer elektroliz yöntemlerine göre daha yüksek akım yoğunluklarına (≥ 2 A cm⁻²) ulaşabilirler. Bu işletme maliyetlerini ve dolaylı yoldan elektrolizin toplam maliyetini azaltmaktadır [25]. Katı oksit elektroliz, alkali su elektrolizi ve PEM su elektrolizine ait çalışma koşulları Tablo 1.1'de verilmiştir [15, 26].

	Katı Oksit	Alkali Su	PEM Su
	Elektroliz	Elektroliz	Elektroliz
Çalışma Sıcaklığı (⁰C)	700-1000	60-90	50-80
Çalışma Basıncı (Bar)	1-15	10-30	20-200
Akım Yoğunluğu (A cm ⁻²)	0,3-1,0	0,25-0,45	1,0-2,0
Hücre Voltajı (V)	0,9-1,2	1,8-2,5	1,8-2,2
Alt Kısmi Yük Aralığı (%)	-	20-40	0-10
Güçten Hidrojene Verimlilik (%)	90-95	50-60	65-70
Enerji Dönüştürme Verimliliği (%)	65-70	50-65	65-70

Tablo 1.1. Farklı elektrolite sahip elektrolizörlerin çalışma koşulları [15, 26].

Bu yöntemler arasında PEM su elektrolizörleri yüksek akım yoğunluğu, harika yük takip yetenekleri ve neredeyse sıfır karbon ayak iziyle enerji verimliliğindeki avantajları sayesinde öne çıkmaktadır [14, 17, 27].

PEM su elektrolizörünün bileşenleri membran elektrot grubu (MEG), gaz difüzyon elektrotu (GDE) ve hücrenin içine ve dışına gaz ve sıvı aktaran ve akım toplayıcı görevi gören bipolar plaka (BP) tabakalarından oluşur. Şekil 1.2'de Erciyes Üniversitesi H2FC Hidrojen Enerjisi Araştırma Grubu tarafından tasarlanmış bir adet PEM elektrolizör hücresine ait bileşenler verilmiştir.



Şekil 1.2. PEM elektrolizör hücresine ait bileşenlerin şeması.

BP'ler; bir hücreden diğerine elektrik yük aktarımını sağlayan kısımlardır. Reaktantların hücreye aktarılmasında ve yan ürünlerin hücreden atılmasında görev alırlar. Bu esnada mekanik mukavemet ile yapının formunu korurlar ve hücrenin desteğini sağlarlar. GDE'ler, suyun hücreye dağılmasından, hidrojen ve oksijen gazlarının katalizör tabakalarından difüzyonla uzaklaştırılmasından sorumludur. Hücre içerisinde akışkanların düzenli dağılımını sağlar ve membranın çalışmasını doğrudan etkiler [28]. Bir PEM elektrolizöründe elektrokimyasal tepkimeler, proton geçirgen membran ve anot/katot katalizörlerinden oluşan MEG sayesinde gerçekleşmektedir. Membran, elektrolizöre; mekanik dayanıklılık, proton iletkenliği, yüksek oksidatif ve termal stabilite sağlamaktadır. Katalizör tabakalar ise suyun oksijene ve hidrojene ayrılabilmesi için elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği kısımlardır. PEM elektrolizörler anot kısımlarından aldıkları suyu yakıt olarak kullanırlar ve elektrokimyasal tepkimeler

sonucunda hidrojen ile oksijen gazı açığa çıkarırlar. Şekil 1.1.c'de şematik bir PEM su elektrolizinin çalışma prensibi gösterilmiştir. PEM elektrolizörün anot ve katot kısımlarında gerçekleşen stokiyometrik reaksiyonları Eş. 8-10'da verilmiştir [29].

Genel:
$$2H_2O_{(s)} \to 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$$
 (8)

Anot:
$$2H_2O_{(s)} \to 4H^+ + O_{2(g)} + 4e^ E^0 = -1.23V$$
 (9)

Katot:
$$4H^+ + 4e^- \to 2H_{2(g)}$$
 $E^0 = 0V$ (10)

Anot katalizör tabakada oluşan H⁺ iyonları proton iletken membran vasıtasıyla katoda geçer ve katotta indirgenerek hidrojen gazı açığa çıkarır. Anotta gerçekleşen reaksiyonlar OER, katottakiler ise hidrojen oluşum reaksiyonları (HER) olarak adlandırılır [30]. OER/HER'lerin oluşabilmesi için elektrik DC güç kaynağı ve asidik ortam koşulları gereklidir. Yeterli elektriksel güç girişi (1,23 V) yenilenebilir bir enerji kaynağından kolayca temin edilebilir. Böylece daha sürdürülebilir ve temiz hidrojen üretimi gerçekleştirilebilir [15]. Gerçekleşen tepkimelerde ve göç eden katyonlar üzerinde katalizörlerin etkisi oldukça fazladır. Buradaki katalizörlerin aktivitesi doğrudan ohmik kayıplara neden olur ve hücre voltajını etkiler. Bu nedenle, hücrenin asidik ortam koşullarına dayanıklı, iyi aktivite ve stabiliteye sahip katalizörlere ihtiyacı vardır [31, 32]. Bu yüzden bu tez çalışmasında, katalizörler üzerinde durulmuştur.

1.1.2.3.1. PEM Su Elektrolizi Anot Katalizörler

PEM su elektrolizinde anot katalizörleri; su moleküllerinin oksijen gazı, protonlar ve elektronlar oluşturmak üzere oksitlenmesinden sorumludur. Anot üzerinde OER gerçekleşmesi için gereken aşırı potansiyeli azaltır ve reaksiyonu hızlandırırlar. Bu sayede elektroliz için gereken enerjiyi azaltır, elektrolizörün performansını ve dayanıklılığını artırırlar. OER, HER' e göre daha karmaşık ve her adımda tek elektron transferi ile çok aşamalı reaksiyonlar gerçekleştirdiği için daha yavaş bir kinetiğe sahiptir [33]. Belirli bir katalizör üzerinden OER, dört temel reaksiyon adımıyla Eş. 12-15'te sınırlandırılmıştır. Toplam dört proton eşli elektron transfer adımını içeren eşitliklerde adsorpsiyon aktif bölgesi 'M' ile işaretlenmiştir ve genellikle oksit yüzeyindeki koordineli olarak doymamış metal atomunu temsil etmektedir.

$$M + H_2 O_{(s)} \rightarrow HO - M + H^+ + e^-$$
(12)

$$HO - M \to O - M + H^+ + e^- \tag{13}$$

$$O - M + H_2 O_{(s)} \rightarrow HOO - M + H^+ + e^-$$
(14)

$$HOO - M \to M + O_{2(g)} + H^+ + e^-$$
 (15)

Pek çok katalizör malzemede, OER işlemi HO-M oksidasyonu ile O-M oluşması ya da H2O'nun HOO-M oluşturmak için O-M üzerine hücum etmesi ve oksitlenmesinden ibarettir. Aynı zamanda yapılan araştırmalar, oksitli yüzeylerde HOO-M, HO-M, O-M türlerinin bağlanma enerjileri arasında ölçekleme ilişkilerinin kurulabileceğini göstermektedir [34]. Böylece, oksijenin adsorpsiyon enerjisi ile katalitik aktivite arasında Volkan eğrisi şeklinde bir ilişkiye yol açar. Bu durum, klasik Sabatier prensibinin [35] nicel bir formu ile açıklanabilmektedir. Elektrokatalizör çeşitleri, düşük pH ortamı ve yüksek oksijen konsantrasyonu nedeniyle platin grubu elementler (Pt, Ir, Ru) etrafında sınırlıdır. PEM su elektrolizörlerinin anot tarafında yaygın olarak Ir-IrO₂ ve Ru-RuO₂ katalizörleri kullanılmaktadır. Bu pahalı katalizörler, yüksek korozyon direnci ve yüksek katalitik aktiviteleri nedeniyle tercih edilmektedir [28]. Soy olmayan metaller asidik ortamda elektrokatalizör olarak kullanıldığında, hızlı oksitlenmeleri ve katı elektrolitlerde çözünmeleri nedeniyle tercih edilmemektedirler [36]. Yüksek katalizör yüklemesi PEM su elektrolizörü uygulamalarında yaygın olarak kullanılsa da uygulamalarda yüksek maliyetler önemli bir sorundur. Bunu ortadan kaldırmak için yükleme miktarının azaltılması veya katalizör katmanlarında kullanılan pahalı soy metallerin değiştirilmesi alternatif birer seçenek olarak sunulmaktadır [15, 37]. PEM su elektrolizörlerinin anot tarafındaki IrO₂ yüklemeleri genellikle 0,2 ile 3,0 mg cm⁻² civarındadır [28]. Kararlılığın ve aktivitenin işlevsel bir ifadesi olan Volkan eğrisi grafikleri, OER katalizör kinetiğini en ivi şekilde açıklamak için Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Oksijen oluşum reaksiyonlarına karşı Volkan eğrisi ($\Delta GO^* - \Delta GHO^*$) [38, 39].

OER'ler için verilen Volkan eğrisinde, en aktif oksitler Au « Pt < Ir < Ru « Os monometalik katalizörlerdir, ancak en az kararlı olanlar sırasıyla Au» Pt > Ir > Ru » Os elementleridir [40, 41]. Bu nedenle, en kullanışlı katalizör malzemelerinin Ir ve Ru olduğu görülmektedir. Ir ve oksitlenmiş bileşiklerinin asidik koşullarda Ru'dan daha aktif ve kararlı olduğu uzun süreli testlerle doğrulanmıştır [28, 42, 43]. IrO₂, en yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörlerden biridir ve iyi bir stabiliteye sahiptir. Ir bazlı oksitli bileşikleri yüksek yüzey alanı katalizörlerin katalitik aktivitelerini artırmaktadır [44]. Ancak bazı nano-partiküllü katalizör malzemeler reaksiyon sırasında çözünürler ve katalizörün yüzey alanını azaltırlar. Katalizörlerin başarısı çoğunlukla kristal yapıya, elementlerin morfolojisine, partikül boyutuna ve substrat malzemelerin performansına bağıldır [45, 46]. Katalizör hazırlama teknikleri (Pechini–Adams, etilen glikol kolloidal, Adam's Fusion yöntemleri), katalizörlerinin kinetik aktivitelerini büyük ölçüde geliştirir, fakat yüzey aktivitesini arttırmada etkili değildirler. Bu nedenle daha etkili ve verimli katalizörler için bu sentez yöntemleri kullanılarak metal ya da ametal malzemeler ile desteklenmiş katalizörler hazırlanması gerekmektedir.

1.1.2.3.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

1.1.2.3.2.1. Pechini-Adam's Yöntemi

Pechini yöntemi, 1967 yılında geliştirilen ve özellikle çeşitli oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin sentezi için kullanılan bir yöntemdir. Pechini-Adam's yöntemi ise karmaşık oksit malzemelerinin sentezlenmesi için orijinal Pechini yönteminin bir modifikasyonudur. Bu yöntem temelde; kararlı bir sulu çözeltinin hazırlanmasını, katı bir polimerik reçine oluşturmak için polyesterleştirmeyi içerir. Amorf bir oksit oluşturmak için reçine ayrıştırılır/yakılır. Ardından, oksit malzemeleri için kristalleşmeyi içeren çözelti bazlı bir sentez yöntemidir.

Pechini süreci, belirli alfa-hidroksikarboksilik asitler gibi laktik, glikolik ve sitrik asitler kullanarak polibazik asit şelatları oluşturmak için farklı katyonları içermektedir. Şelatlar, bir polihidroksi alkol solüsyonunda ısıtıldıklarında, solüsyondan katyon dağılımı ile (istenen homojenliği koruyan şeffaf bir katı reçine ile sonuçlanan) polyesterleşmeye uğrarlar. Polimer daha sonra kalsine edilerek organik maddeleri uzaklaştırır ve kalıntı olarak istenilen oksit seramik bileşimini bırakır. Pechini-Adam's yöntemi, elde edilen katalizörün morfolojisini ve parçacık boyutunun kontrolünü sağlamaktadır. Yüksek verim ve gelişmiş homojenlik gibi özellikleri ile diğer geleneksel yöntemlere göre avantaj sunabilmektedir. Aynı zamanda, miktarca fazla katalizör malzemeler sentezlenmesine izin verir ve yüzeysel olarak büyük pürüzlülük faktörleri elde edilmesine neden olur. Bu yöntem; oksit ince filmler, dökme malzemeler ve nano-kristalin tozlar gibi çeşitli oksit malzemeleri sentezlemek için kullanılmaktadır. Geliştirilmiş Pechini yöntemi ile çinko oksit, titanyum oksit ve seramik oksit katalizörleri sentezlenebilmektedir [47-49].

1.1.2.3.2.2. Etilen Glikol Kolloidal Yöntemi

"Etilen glikol kolloidal yöntemi" aynı zamanda solvotermal yöntem olarak da bilinir ve nanokristal, nanoparçacık gibi malzemelerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntemde, metal öncüleri etilen glikol çözücüsü içinde çözülmektedir. Çözeltiye indirgeyici bir madde eklenir ve sonra kontrollü şartlar altında yüksek sıcaklık ve basınç altında ısıtılarak koloidal bir süspansiyon oluşturmaktadır. Tercih edilen koşullar altında sentezlenecek nanoparçacıkların şekli, boyutu ve bileşimi kontrollü olarak değiştirilebilir. Bu sayede yüksek kaliteli nanoparçacıklar üretilebilir. Diğer sentez yöntemlerine kıyasla; hızlı, enerji açısından verimli, çevreye zararsız, ucuz ve çok yönlüdür. Bu yöntemle elektronik, kataliz ve tıp gibi farklı bilimsel alanlarda yeni malzemelerin sentezi, kristal büyümesi, fonksiyonel malzemelerin işlenmesi, nano veya mikro-kristalitlerin hazırlanması, düşük sıcaklıkta sinterleme ve ince film biriktirme gibi çeşitli geliştirmeler yapılmıştır. Aynı zamanda, Li piller, güneş pilleri, yakıt pilleri, termoelektrik modüller ve hidrojen depolama gibi enerji malzemelerinde sıklıkla tercih edilmektedir [50-52].

1.1.2.3.2.3. Adam's Fusion Yöntemi

Adam's Fusion yöntemi, 1923'te geliştirilen ve özellikle Ir ve Ru metallerinin oksidasyonunda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [53]. Bu yöntem yüksek sıcaklıklarda eritici bir madde aracılığıyla gerçekleştirilen ve doğrudan nano boyutlu metal oksitlerin sentezlenebildiği nispeten kolay bir yöntemdir [54]. Katı hal reaksiyonlarını içeren bu yöntem, başlangıç malzemelerinden farklı kristal bir yapıya sahip homojen metal oksit karışımlarının oluşmasını sağlar. Eş. 16-18'de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda (250-500 °C) metal öncüsünün (XCl₃) sodyum nitrat aracılığıyla havada füzyon tepkimeleri gerçekleştirir. Tepkime esnasında sistemden salınan yan ürünler NO₂, O₂ gazları ve suda çözünebilen sodyum klorürdür [55].

$$XCl_3 + 3NaNO_3 \rightarrow 3NaCl + X(NO_3)_3 \tag{16}$$

$$X(NO_3)_3 \to XO_2 + 3NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$
 (17)

$$XO_2 \to XO_2.H_2O$$
 (18)

Tepkime sıcaklığı, sentezlenen katalizör parçacıklarının morfolojisi ve boyutu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [56, 57]. Adam's Fusion yöntemi kullanılarak sentezlenen katalizörler başlangıç malzemesinden farklı kristal yapıda, yüksek saflıkta ve homojenlik özelliği gösterme eğilimi vardır. Bu yöntem ile sentezlenen katalizörlerin mükemmel katalitik aktivite gösterdiği, yüksek yüzey alanına ve parçacık boyutlarının tek tip morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Aynı zamanda büyük ölçekli endüstriyel uygulamalara uyarlanabilir bir tekniktir ve farklı özelliklerde modifiye edilmiş katalizör sentezine elverişlidir. Reaksiyon süresi, sıcaklığı ve kullanılan eritici maddelerin esnekliği sayesinde oldukça avantajlı bir yöntemdir [58]. Bu yöntem özellikle bu araştırmada kullanılan IrO₂ katalizörler üzerinde yüksek OER aktivitesine sahip katalizörler üretme potansiyeli ile diğer yöntemlerden ayrışmaktadır. Modifiye edilmiş Adam's Fusion metodu ile Ir, Ru gibi öncü metal malzemelere Mo, Fe ya da W gibi elementler farklı molar oranlarda eklenerek homojen katalizörler elde edilebilmektedir [57, 59].

1.2. Kesici Uç Takımları

Kesici uç takımları tornalama, delme, frezeleme ve taşlama gibi malzeme işleme alanlarında kullanılırlar. Genellikle karbür, seramik, elmas, yüksek hız çeliği veya kübik bor nitrürler gibi sert malzemelerden imal edilirler. Kesici aletlere örnek olarak; matkap uçları, kılavuzlar, broşlar, testereler, parmak frezeler, raybalar ve kesici uçlar verilebilirdir [60]. Kesici takım teknolojisi günümüzde üreticilere optimum üretim çıktısı, işlenmiş ürün tutarlılığı ve katma değerli faaliyetlerle katkı sunmaktadır. Kesici aletler üretkenliği artırmanın ve fabrikadaki yüksek sermaye yatırımını dengelemenin ileriye dönük en avantajlı yöntemidir. Bu sayede rasyonelleşme, konsolidasyon ve optimizasyon konularında mevcut ihtiyaçların optimum gereksinimleri kesici uç takımlarıyla karşılanmaktadır. Otomotivden gıdaya, pek çok sanayi alanında kesici uç takımları kullanılmaktadır. Talaşlı imalatın vazgeçilmez bir parçası olan kesici uç takımları zamanla yıpranarak ya da kırılarak kullanılamaz hale gelmektedir [61]. Böylece ortaya kesici uç takım atıkları çıkmaktadır. Bu kesici uç takımları kullanılmak istenilen yüzeye özdeş ya da daha dayanıklı yüksek işleme kabiliyetine sahip olan parçalardır. Çoğunlukla sert malzemelerin kompozit formlar halinde bir araya getirilmesinden oluşmaktadırlar [62]. Bu parçaların deforme olması ile oluşan atıkların bazıları tekrar kullanılmak üzere geri dönüştürülebilirdir [63]. Endüstride kesici uçların geri dönüşümü sistemde kullanılan takım sayısını azaltmak ve takım kullanım ömrünü artırmayı amaçlamaktadır. Yıpranan çoğu takım kısmen kullanılır ve ardından araç izleme eksikliği nedeniyle geri dönüştürülmek üzere hurdaya ayrılır [64].

Karbür parçacıkları arasında tungsten karbür (WC), titanyum karbür (TiC), vanadyum karbür (VC), krom karbür (Cr₃C₂), tantal karbür (TaC), molibden karbür (MO₂C), hafniyum karbür (HfC) ve niyobyum karbür (NbC) bulunur. Bu parçacıkların bağlayıcı metalleri şunlardır: nikel (Ni), kobalt (Co), nikel- krom (Ni-Cr) ve nikel- krom- kobalt (Ni-Cr-Co) [65]. Kesici uç takım malzemeleri arasında semente karbür takım ailesi en geniş kullanım alanına sahiptir, tungsten karbürden (WC) türetilen malzemelerden oluşmaktadır ve diğer malzemelere kıyasla en kolay kullanım imkânı sunan malzemedir. Şekil 1.4'te farklı kesici uç takımlarına ait örnekler gösterilmiştir.



Şekil 1.4. Tungsten karbür kesici uç takımları (a-d), a) Tel Çekme Haddesi, b) Özel Kesici Aletler, c) Döner Çapak, d) Lehimli Uçlar [66-69].

Semente karbürler arasında WC; yüksek sertlikte ve ısıl dayanıklılığı yüksek metallerden birisidir. Özellikle W elementi incelendiğinde ise atom numarası 74 olan ve geçiş metaller grubunda bulunan en ağır ve sert metal olduğu görülmektedir. Bu sert metal grubu elementinin daha da iyi bir şekilde değerlendirilmesi WC ile Co'nun matrisli birleşiklerinin sinterlenmiş parçacıklarında çok güçlü bağlayıcı özelliklerinin bulunduğu ve çözünmediği görülmüştür. Böylece zamanla WC-Co'lar, yüksek düzeyde sertlik ve aşınma direnci gibi özellikleri ile pahalı elmas tel çekme haddelerinin yerini almıştır. Semente karbürlerin çekme kalıplarında kullanılmasından sonra, daha gelişmiş kesici takımlara, çeşitli aşınma parçalarına ve makine bileşenlerine de uyarlanmışlardır. WC-Co (WC tane boyutu 1 µm'nin altında) sinterlenmiş karbürlerin kullanılmasına yönelik güçlü bir yönelim gelişmiştir. Madencilik ve imalat endüstrilerinde semente WC'ler, küresel W tüketiminin yaklaşık üçte ikisini oluşturmaktadır. Dünya W rezervleri, üretimin mevcut devamlılığında 40 yıl içerisinde bu madenin tükenebileceğini öngörmektedir. WC ağır metal atıklarının geri dönüştürülmeden yer altına gömülmesinin insan solunum sistemini olumsuz etkilediği ve içeriğinde bulunan Co'ın yer altı sularını kirlettiği görülmüştür. Geri kazanılan WC-Co'lar toplam arzın yaklaşık %20-30'unu oluşturmakta ve hammadde maliyetlerini azaltmaktadır [70, 71].

1.3. Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri

Elektrokimyasal analiz yöntemleri; bir çözeltinin veya bir örneğin yüzeyinin kimyasal reaktivitesini elektriksel bir uyarı ortamı kullanarak sağlayan tekniklerin genel tanımıdır. İndirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarının hızları, elektrolit içerisinde bulunan elektrotlar aracılığıyla bir potansiyostat cihazı kullanılarak ölçülür. Elektrokimyasal analizler, test esnasında kullanılan malzemelerin çevre ile etkileşime girmesi ve yüzeyinin korozyon gibi bir bozunmaya uğramasıyla o ortam hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Elektrokimyasal analizler, çalışmaların tasarımlar aşamalarında malzeme seçimleri ve üretim süreçlerinde oluşabilecek arıza mekanizmalarının ve genel kullanım ömürlerinin tahmininde faydalıdırlar.

Elektrokimyasal analiz çalışmalarında genellikle çalışma elektrotu (WE), karşıt elektrot (CE), referans elektrot (RE) kullanılarak gerçekleştirilir. İlgili elektrokimyasal olaylar WE üzerinde meydana gelirken, yük dengesini sağlayan reaksiyonlar CE'de gerçekleşir. RE ise CE yüzeyine yakın potansiyellerin kontrolü için kullanılır [72]. Elektrokimyasal analizlerde kullanılan tipik üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sisteminin devre elemanlarına ait bir şeması Şekil 1.5'te gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Tipik üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sisteminin devre elemanları şeması. (WE (O), RE (ok) ve CE (\perp)) [73].

Şekilde verilen hücre çözeltisinin içerisinden elektrota doğru ilerleyen moleküller, kütle aktarım hızıyla sınırlı olan bir elektroliz işlemi olarak tanımlanmaktadır. Akım, 1 ila 50 mL hacme sahip üç elektrotlu hücreler sayesinde hücreye uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülür [73].

Korozyon direncini ölçmek amacıyla kullanılan potansiyostatik ölçümlerde CE'nin potansiyeli sabittir ve akım zamanın bir fonksiyonu olarak izlenmektedir. Bu ölçümlerde genellikle potansiyel yavaşça artırılır ve voltajın bir fonksiyonu olarak akım ölçülür. Potansiyodinamik ölçümlerde ise potansiyel artırıldıkça voltajın bir fonksiyonun olarak akım ölçülür. Korozyon potansiyeli düşünüldüğünde, potansiyel etrafındaki akım-voltaj eğrisi uygun biçimde oluşur ve denge konumuna gelerek korozyon hızını vermektedir. Dönüşümlü voltametri (CV) voltajın yükselerek potansiyodinamik analiz biçimidir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sırasında ise genellikle sıfır veya sıfırdan farklı bir ofset esnasında AC voltajı uygulanır ve geniş bir frekans aralığında bilgi edinilir. Elektrokimyasal analiz, ortamın korozyonunu test etmek, hızlı sonuç almak ve nicel bilgi kaynağı sağlamak gibi konularda en sık tercih edilen yöntemlerden biridir. Elektrokimyasal analizlerde güvenilir ve tekrarlanabilir bilgiler edinilir, ancak tam veri yorumlaması için yüzey analizi veya mikroskopiye ihtiyaç duyulmaktadır [74].

1.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

CV, oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarını incelemek için yaygın ve güçlü bir elektrokimyasal tekniktir. Bu teknikle, katalizi içeren elektron transfer reaksiyonlarına dayanan kimyasal tepkimeler kolaylıkla incelenebilmektedir. CV'de çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, voltaja bağlı olarak değişir. Potansiyel Şekil 1.6'da gösterildiği gibi ileri ve geri yönlerde taranır ve ölçülen akım zamanın bir fonksiyonu olarak tersinir redoks tepkimeleri sergiler [75]. Bu sayede elektrot üzerindeki redoks tepkimelerinin hızı ve yönü belirlenebilir.



Şekil 1.6. İleri ve geri yönde taramalı bir sisteme ait E-I grafiğinde CV eğrisi.

Kullanılan çözeltideki türler ileri yönlü taramada adsorpsiyona oluşurken ve ters yönlü taramada ise elektrokimyasal olarak desorpsiyon reaksiyonları oluşur. Bu duruma, metallerin çökelmesinde sıklıkla karşılaşılmaktadır. İleri yönlü taramalarda, ortak difüzyona sahip kontrol edilen voltametrik dalgalar görülürken, ters taramalarda biriken metalin sabit miktarı keskin tepe dönüş noktasına neden olur. Ters taramada metalde bulunan elektrotlar difüzyon göstermez ve elektrot yüzeyindeki sabit ve sınırlı miktarlı metalin varlığı akımı tepe noktasından sıfıra düşürür. CV'de uygulanan tarama hızı, potansiyelin ne kadar hızlı taranacağını belirler. Testlerin yüksek tarama hızları, difüzyon tabakasının boyutunda azalmalara neden olur ve daha yüksek akımlar sergiler [74, 76]. CV elektron transfer reaksiyonlarının hızlarını bildirerek reaksiyon mekanizmalarını kavramamıza yardımcı olan bir tekniktir. Kantitatif bir veri kaynağı olarak ise difüzyon katsayılarını, heterojen hız sabitlerini ve formal potansiyelleri gibi elektrokimyasal değişkenlerin belirlenmesinde etkilidir. Niteliksel olarak, redoks işlemlerinin tersinir olabileceğini, elektro aktif türlerin stabilitesini ve kimyasal reaksiyonların varlığını ortaya çıkarmaktadır. CV tekniği; elektrokimya başta olmak üzere analitik kimya, süper kapasitörler, malzeme bilimi ve piller gibi enerji depolama cihazlarının geliştirilmesinde sıkça kullanılmaktadır [77].

1.3.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)

LSV, elektrokimyasal reaksiyonların incelenmesinde kullanılan tekniklerden birisidir. LSV'de, CV gibi ölçümler alınır, ancak çalışma elektrodunun potansiyeli Şekil 1.7'de görüldüğü üzere, elektrot reaksiyonunun meydana gelmediği bir potansiyelden başlayarak, indirgenme veya oksidasyonun olduğu potansiyele doğru zamanla doğrusal (lineer) bir şekilde değişir [78].



Şekil 1.7. Doğrusal bir sisteme ait E-I grafiğinde LSV eğrisi.

LSV'de yapılacak analize uygun potansiyel tarama aralığı seçilir, bu başlangıç ve bitiş potansiyellerini içerir. Potansiyel elektrot üzerinde arttıkça veya azaldıkça, burada meydana gelen reaksiyonların akım değişimleri kaydedilir. Temelde LSV tekniği, elektrokimyasal reaksiyonların potansiyel bağımlılığını belirlemek için kullanılır ve buna bağlı olarak reaksiyon hızı ve mekanizması değişebilir. Bu sayede reaksiyonun kinetiği hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Sonuç olarak; elektrokimyasal sistemlerin kolayca anlaşılmasında, elektrot yüzeylerinin karakterizasyonunda ve analitik uygulamalarda sıklıkla tercih edilen etkili bir tekniktir [75, 77].

1.3.3. Tafel Analizi

Tafel analizi; korozyon başta olmak üzere, elektrokimyasal enerji dönüşümü gibi pek çok konuda etkili ve önemli analizlerden biridir. Tafel eğrisi için genel bir tanım olarak elektrokimyasal reaksiyon hızını elektrot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak ifade edebiliriz. Malzeme çözünmesi veya bozunması, bu malzemelerin korunması gibi konularda bilgi vererek reaksiyonların mekanizmaları ile ilgili önemli bir yöntemdir. Bu analizler reaksiyonların hız belirleyici adımlarının tanımlanmasında oldukça yardımcıdır.

Elektrokimyasal bir reaksiyon, bir arayüz üzerinde yük aktarımı gerektiren kimyasal reaksiyonlara neden olmaktadır. İndirgeme reaksiyonları, oksitlenmiş reaktana elektron eklenince gerçekleşirken, oksidasyon ise elektronların çıkarılmasını içeren bir reaksiyondur. Oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları yük aktarımı içeren işlemlerdir. Bu işlemler sırasında ölçülen akımlar; polarizasyon sırasında elektrot/elektrolit arasındaki elektron transferi, kısa mesafedeki reaktanların hareketi veya her ikisinin bileşimi gibi karışık kontrollü akım şeklinde sınırlanmaktadır. Bu durum, Tafel analizinin uygulanabilirliğini belirlemektedir. Bu tür analiz yöntemleri, Tafel eksrapolarizasyonunu içeren; eğim değerlerinin ölçümünü, korozyon hızlarının ve mekanik ayrıntıların türetilmesinde etkili olmaktadır. Tafel analizinde katodik ve anodik olmak üzere iki temel denklem vardır. Katodik Tafel denklemi elektrot yüzeyindeki redüksiyon reaksiyon hızını tanımlamaktadır. Bu denklemi iş benzer şekilde oksidasyon reaksiyonunu hızını tanımlamaktadır. Bu denklemi elektrot potansiyeli arasındaki değişimi gösterir ve elektrokimyasal reaksiyonun potansiyel enerji bariyerini geçerken ne kadar hızlı aştığını açıklamak için kullanılır [79, 80].

1.3.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS, elektrokimya ve elektrokimyasal sistemlerin farklı alanlarında kullanılan güçlü bir tekniktir ve bu sistemlerin performansının anlaşılması için önemlidir. Elektrokimyasal sistemlerin elektriksel davranışlarını EIS karakterizasyon tekniğini kullanarak geniş bir frekans aralığında küçük genlikli AC sinyali ile incelemek mümkündür. Burada test edilen malzemenin bozulması ile elde edilen spektrumun analizi, yük aktarımı, göç ve difüzyon gibi toplu ve arayüzey süreçlerini ortaya çıkarma yeteneğine sahiptir. Karmaşık sistemlerin özellikle pil teknolojisi başta olmak üzere malzeme bilimi, kaplama endüstrisi ve biyosensör geliştirmesi gibi birçok alanda kullanışlıdır. Genel olarak empedans
elemanı içeren sistemlerde hassas analiz imkânı tanır. EIS, elektriksel sinyalleri dönüştürerek çalışır ve genellikle üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücre kullanılarak uygulanır. RE, WE ve CE içeren bu hücrelerde, WE reaksiyonun gerçekleştiği elektrot iken, RE elektrot potansiyelini kararlı bir halde tutar ve CE devreyi tamamlar. EIS yöntemi ile elektrolit ve elektrot arasındaki çift katman yapısı incelenebilirdir. En başarılı sonuçlar, diğer analiz teknikleri ile desteklenen çalışmalarda yapılan detaylı tasarım ve veri analizleri sonucunda elde edilmektedir. Aynı zamanda, EIS, korozyon incelemelerinde metallerin ve malzemelerin davranışını değerlendirmek için de kullanılmaktadır [75, 81].

1.4. Literatür Çalışması

Günümüzde, elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazı teknolojisinin daha da yaygınlaşması için geri dönüşüm etkili bir yöntemdir [82-84]. PEM elektrolizörlerinde, katalizör maliyetleri kadar aşılması gereken konulardan bir tanesi de OER'da karşılaşılan zorluklardır. Özellikle OER'daki korozif ortam; artan kontak direncine, ohmik ve aktivasyon kayıplarına neden olmaktadır. Bu sorunlar hücre verimini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, OER daha yüksek elektron transferi gerçekleştirmesi nedeniyle HER'den kinetik olarak daha yavaş oluşmaktadır [85]. Bu nedenle, HER'e göre OER katalizörlerini iyileştirmenin nispeten daha önemli olduğu sonucuna varılabilir. Bu nedenle, birçok çalışma, yüksek derecede aşındırıcı anot ortamında OER kinetiklerini artırmak için daha ucuz ve yüksek performanslı katalizör hazırlama tekniklerine odaklanmaktadır. Örneğin Fabbri ve ark. [86], yaptıkları inceleme çalışmasında, OER oranını artırmak amacıyla asil metal oksit katalizör malzemesi miktarının azaltılması gerektiğini belirtmişlerdir. Böylece daha az miktardaki katalizör malzeme ile daha yüksek performanslı ve uygun maliyetli PEM elektrolizörlerinin geliştirilebileceğini ön görmüşlerdir. OER katalizörleri incelendiğinde IrO2 veya kompozit formlarının daha fazla tercih edildiği görülmektedir [87, 88]. IrO2'nin karışık oksit kompozitlerinin hem asidik hem de alkali ortamlarda katalitik aktiviteyi ve kararlılığı arttırdığı gözlemlenmiştir [89].

Baumann ve ark. [90, 91] PEM elektrolizör hücre testlerinde mükemmel kinetik aktivite gösteren yeni bir destekli anot katalizörü sunmuştur. Bu katalizör, IrO₂-RuO₂'nin WO₃-WC desteğiyle birleştirilmesinden oluşmaktadır ve saf tuzlar içermektedir. Lv ve ark. [92] asidik ve alkali çözeltilerde ticari Pt/C'den iki kat daha yüksek HER sunan Ir-W'nin dendritik olmayan bir yapıya sahip bir elektrokatalizörü geliştirmişlerdir. Ayrıca 3000 döngü boyunca herhangi bir bozulma olmaksızın mükemmel stabilite göstermişlerdir.

Jiang ve ark. [93] OER'a WO₃ dahil ederek PEM elektrolizörde ucuz ve stabil elektrotlar kullanmaya odaklanmışlardır. W tabakasına, sıralı bir dizi IrO₂ nano-çubuk kaplaması yaparak maliyet ve kararlılık sorunlarını çözmeye çalışmışlardır. Geleneksel katalizör kaplı membranlara kıyasla üstün bir performans olan 2 V'de 2,2 A cm⁻² akım yoğunluğu elde etmişlerdir.

Tariq ve ark. [94] OER'daki kinetik aktiviteyi gözlemlemek için IrO₂-WO₃ karışık oksit metal kompozitlerini sentezledi. Sentezledikleri Ir_xW_{1-x} O₈ ($0 \le x \le 1$) katalizörü ile soy metal miktarını yarı yarıya azaltmışlardır. Saf IrO₂ ile karşılaştırıldığında, sentezlenen IW-50 karışık oksit kompozit katalizörün iki kat daha iyi aktiviteye sahip olduğunu göstermişlerdir. Sentezlenen katalizörün kütle aktivitesinin ise IrO₂'den dört kat daha iyi olduğunu elektrokimyasal ölçümlerle doğrulamışlardır. IrO₂-WO₃'ün kompozit yapısının, anot tarafının maliyetini düşürerek OER'ın kinetik performansını önemli ölçüde iyileştirdiği sonucuna varmışlardır. WO₃'ün OER'daki katalizör malzemelere destek olarak kullanılabildiği ve kompozit olarak avantaj sağladığı görülmüştür.

WO₃'ün özellikle talaşlı imalatta kullanılan tungsten karbür (WC–Co) kesici uç takımlarından veya aşınmaya karşı yüksek dirençli parçalardan geri dönüştürülerek kullanılabildiği bilinmektedir. Endüstride WC'nin tüketim oranı çok yüksektir (% 80-90) [95, 96]. Bu malzeme yüksek sertlik ve korozyon direnci özelliklerine sahiptir ve saf W olarak veya WO₃ oksit formuna geri dönüştürülebilirdir. WC–Co ürünlerinin geri dönüşümü ile ilgili literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Örneğin; Latha ve ark. [63] elektrolit olarak nitrik asit kullanarak tungsten karbürü W ve Co'ya elektrokimyasal olarak geri kazanmışlardır. Yaptıkları çalışmada elektroliz esnasında farklı bileşenlerin farklı miktarlarda anodik çözünmesinin ve bu esnada tungsten karbür alaşımlarının oksidasyonunu incelemişlerdir.

Kurkchi ve ark. [97] atık W-Co alaşımlarındaki elektrokimyasal davranışları inceleyerek elektrolitteki çözünmeyen oksitleri ve safsızlıkları göstermişlerdir. Aynı zamanda sert alaşımların W bulunan atıklarının elektrokimyasal işlemlere maruz kalmasının yüksek

kaliteli tungsten ve kobalt çıkarmakta en etkili yollardan birisi olduğunu vurgulamışlardır.

Mironovs ve ark. [98] yaptıkları inceleme çalışmasında; karbon, bor, SiC, tungsten vb. malzemelerden toz bileşimler elde etmek amacıyla kırılmış lifli atıkları geri dönüştüren çalışmaları derlemişlerdir. Belirledikleri yöntemler ile toz bileşimler elde etmek amacıyla alüminyum matrisli ve B-W fiberlere dayalı kompozit malzemelerin işlenmesindeki aşamalarını sunmuşlardır. Aynı zamanda bu atıklardan beton ürünlerin imalatında veya kesici/öğütücü takımların üretiminde kullanılan çalışmaları özetlemişlerdir. Asil metal kaynaklarının tükenmesi ve çevresel etkenler düşünüldüğünde bu yöntemler kullanılarak geri dönüştürülen materyallerin elektrokimyasal enerji dönüşüm cihazlarına dahil edilmesi yenilikçi bir yaklaşımdır.

Literatür özetinde de görüldüğü gibi çalışmalar genel olarak IrO₂'nin farklı metal oksitlerle kompozit hale getirilmesi üzerinedir. Hatta bazı çalışmaları IrO₂-WO₃ kompozit yapısı üzerine olsa da atık haddeleri geri dönüştürerek WO₃ elde edip bununla da IrO₂-WO₃ katalizörü meydana getirip, PEM elektrolizörler için OER katalizörü geliştiren bir çalışmanın bulunmadığı görülmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada kesici uç takımları, maliyetli IrO₂'ye uygun bir alternatif olarak kompozit katalizörler elde etmek için elektrokimyasal olarak geri dönüştürülmüş, yüzey morfolojileri ve fiziksel özellikleri araştırılarak OER için uygunluğu test edilmiştir.

1.5. Araştırmanın Amacı ve Önemi

PEM elektrolizörlerde anot ve katot katalizörlerinde yaygın olarak sırasıyla, IrO₂ ve Pt tercih edilmektedir. Kullanılan bu katalizör malzemeler, nadir bulunan elementlerdir ve yüksek maliyete sahip olmaları nedeniyle kullanıldıkları enerji dönüşüm cihazının yaygınlaşması konusunda dezavantaj oluşturmaktadırlar. Günümüzde pek çok araştırmacı katalizör malzemelerin maliyetlerini azaltmak için çalışmaktadır. Bu maliyetleri azaltmak için; yavaş hücre kinetiği, yüksek çalışma voltajı ve anot kısmında gerçekleşen OER'daki enerji kayıpları daha düşük maliyetli katalizör malzemeler ile ortadan kaldırılmalıdır. Daha ucuz katalizör malzemeler elde etmenin yollarından biri de enerji dönüşüm cihazlarını oluşturan bileşenleri geri dönüştürmektir. Bu nadir bulunan pahalı elementlerin mevcut durumu göz önüne alındığında oldukça ilgi çekici ve avantajlı bir seçenektir.

Bu tez çalışmasında, endüstride talaşlı imalatta kullanılan WC-Co kesici uç geri dönüştürülerek WO₃ tozu elde edilmiştir. Elde edilen toz örnekleri, IrO₂ ile kompozit oluşturularak sentezlenmiş ve PEM elektrolizörlerin OER'larında kullanılabilecek düzeyde katalizör malzeme haline getirilmiştir. Sentezlenen kompozit katalizör karışımın elektrokimyasal özellikleri ve yüzey morfolojileri karşılaştırılarak incelenmiştir. İlgili çalışma 120M234 kodlu TÜBİTAK 1001, "PEM Elektrolizörler için Yenilikçi Anot Gaz Difüzyon Tabakaları Geliştirilmesi" başlıklı projenin 3 ve 4 numaralı iş paketine dahildir. Tez çalışmasının önemi ve literatüre yapacağı katkılar ise şu şekilde sıralanabilir: Günümüzde endüstriyel atık miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Yenilenebilir ve temiz enerjili sistemler ise bu artışa oranla daha yavaş ilerlemektedir. Önerilen bu proje çalışmasında ise endüstride sıklıkla kullanılan kesici uç takım atıkları geri dönüştürülerek katalizör haline getirilmiştir. İncelenen katalizörlerde elektrokimyasal aktivite, katalizörün korozif etkileri ve verimliliği araştırılmıştır. Günümüzde kullanılan katalizör hazırlama teknikleri genellikle Pechini–Adam's, etilen glikol kolloidal, Adam's Fusion metotları şeklindedir. Yapılan çalışmada optimum katalizörler belirlenerek literatüre ve sanayi uygulamalarına katkı sağlanması planlanmaktadır.

- Endüstriyel kesici uç takımı atıklarının çevreyi kirletmesi engellenerek su kaynaklarının daha temiz tutulabilmesi için hidrojen enerjisi kullanılmıştır.
- Geri dönüştürülen atıklar sayesinde sürdürülebilir hidrojen üretimine destek sağlanmıştır.
- Hidrojenin temiz enerjisi yaygınlaştırılması teşvik edilmiştir ve PEM elektrolizör katalizörlerinin yerli/milli üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Atık tel çekme haddeleri elektrokimyasal olarak geri dönüştürülmüştür.
- Tez çalışması ile yenilikçi ve derinlikli katalizör üretiminin temelleri atılmıştır.
- Geliştirilen katalizörler ile OER'da katalitik aktivite ve korozyon direnci artırılmıştır.
- Ticari IrO₂'den daha yüksek yüzey alanına sahip alternatif katalizörler geliştirilmiştir.
- Geri dönüşüm ile elde edilen katalizörler sayesinde PEM elektrolizörler için önemli bir ekonomik kazanç sağlamıştır.

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Atık Kesici Uç Takımlarından WO3 Sentezi

WC haddeler çelik tel çekme işlemlerinden sonra çapları büyüyerek ya da hadde çekirdeğinin çatlaması ile kullanılamaz hale gelmektedirler. Hurdaya ayrılan bir malzemenin katalizör olarak tekrar kazandırılması hem çevresel olarak hem de ekonomik açıdan önemlidir. Bu nedenle WC haddenin geri kazanımı yapılarak tekrar kullanılması oldukça önemlidir [99]. Elektroliz yöntemi ile W'yi, Co 'dan ayırarak geri kazanmak ve tekrar W veya WO₃ olarak elde etmek mümkündür. Bu sayede sürdürülebilir üretim prosesleri de elde edilmektedir [71, 100]. Bu yüzden atık olarak HAS Çelik Kablo San. Tic. AŞ'de tel çekme hatlarında kullanılarak atık hale gelmiş haddeler toplanarak bir dizi işleme tabii tutulmuştur.

Kompozit IrO₂–WO₃ yapılarını elde etmek için, WC–Co yapıları elektroliz yöntemi kullanılarak W–Co ve C'ye ayrıldı ve birkaç deneysel adımda tekrar WO₃ olarak geri kazanıldı. Şekil 2.1'de atık WC kalıbının yüzey görüntüleri ve WO₃ formuna gelme aşamaları şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1. WC-Co hadde çekirdeğinden WO3 sentezleme adımları.

FE-SEM görüntülerinde (sağ üst kısım) WC'nin keskin ve dikdörtgen mikroyapılara sahip olduğu görülmektedir (Şekil 2.1). Öncelikle WC–Co'nun yüzeyi metanol ile temizlenerek elektroliz işlemine hazırlanır. Daha sonra bu haddeler, bir elektroliz yöntemi ile WO₃ bileşiğini elde etmek amacıyla W ve Co'yu WC–Co yapısından ayırmak için bir elektrot olarak hazırlanmıştır. Şekil 2.2'de WC–Co'yu ayırmak için elektroliz işleminin şematik görüntüsü görülmektedir.



Şekil 2.2. WC-Co ayırma işlemi için elektroliz akış şeması.

Elektroliz işleminde anot ve katot elektrot olarak WC–Co ve paslanmaz çelik (SS316) elektrotlar kullanılmıştır. Elektroliz işleminde, elektrolit banyosu (HNO₃ (%10)) ve DC güç kaynağı (AA TECH APS-3303DD) kullanılmıştır. Elektrotlar, 20 saat boyunca sabit 5 V'ta elektrolit içine daldırılmıştır. Elektroliz işlemi sırasında SS316'nın yüzeyine Co kaplanmış ve W, %10 HNO₃'te oksitlenerek WO₃ çamuru halinde çözelti banyosunda çökeltilmiştir. Daha sonra bu anot çamuru dikkatlice uzaklaştırılmış ve yüksek saflıkta su ile yıkanmıştır. Elde edilen çamur, 1. derece (S&H Laboratuvar ekipmanı 125 mm çap), 2. derece (Macherey-Nagel 125 mm çap) ve 3. derece (Macherey-Nagel 110 mm çap) filtre kağıtları kullanılarak huni yardımıyla filtre edilmiştir. Filtrelenen malzemeler 80°C'de kurutulmuştur ve daha sonra öğütülerek ince WO₃ tozu elde edilmiştir [101]. WC–Co haddenin hurda ağırlığı elektroliz öncesi 57,931 g olarak hesaplanmıştır ve elektroliz sonrası WO₃ miktarı 55,252 g olarak ölçülmüştür. Verimlilik hesaplamalarında aşağıda verilen kimyasal denklemler (Eş. 19 ve Eş. 20) kullanılmıştır [102].

$$WC + 5H_2O \rightarrow WO_3 + CO_2 + 10e^- + 10H^+$$
 (19)

$$WC + 10HNO_3 \rightarrow WO_3 + 10NO_2 + CO_2 + H_2O \tag{20}$$

Aynı zamanda, atık WC–Co haddelerinin geri kazanım verimliliği hesaplamaları Eş. 21 ve Eş. 22 kullanılarak belirlenmiştir.

$$f = \left(1 - \left(\frac{A_i}{A_0}\right)\right) \tag{21}$$

$$\% f = 100 \times \left(\frac{Gerçek_{Verim}}{Teorik_{Verim}}\right)$$
(22)

Burada verilen A_t, A₀ ve f ifadeleri sırasıyla reaksiyon başladıktan sonra t zamanında reaktanın molar konsantrasyonunu, reaktan konsantrasyonunu ve fraksiyonel verimini (%) temsil etmektedir [103, 104]. Hesaplamalara göre, WO₃ oluşum reaksiyonunun verimliliği, WC–Co tel çekme hadde hurdasında %86,96 olarak bulunmuştur. Elektroliz sisteminde verimi artırmak için daha önceki çalışmalarımızdan farklı olarak elektrotlar arasındaki mesafenin azaltılması veya elektrolit konsantrasyonunun değiştirilmesi etkili olmuştur [105].

2.2. Modifiye Adam's Fusion Yöntemi ile IrO2 ve WO3 Tozlarının Birlikte Sentezi

Ir ve WO₃ karışık kompozitleri Adam's Fusion [57, 106] yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. IrO2 sentezi için IrCl3.H2O (%99,9, Aldrich) öncü malzemesi kullanılmıştır. Ardından, $Ir_x W_{1-x} O_{\beta}$ ($0 \le x \le 1, \beta > 1$) karışık kompozitini hazırlamak için tel çekme haddesinden yukarıda açıklanan yöntemlerle elde edilen WO3 ve IrCl3.H2O (%99,9, Aldrich) karıştırılmıştır. Karışım, 50 ml saf su eklenerek 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla çözdürülmüştür. Öncü malzemeler çözdürüldükten sonra 10 gram NaNO₃ (%99,995, Aldrich) ile 4 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile tekrar karıştırılmıştır. Ardından hazırlanan çözelti içerisindeki suyun buharlaşması için 80 °C'de etüv fırında (Nüve FN 500) bekletilmiştir. Kurutulan katalizör öncüsü ve tuz karışımı seramik potaya yerleştirilerek sinterleme fırınında (Tegra MP1500) 500°C'de 1 saat boyunca reaksiyona tabi tutulmuştur. Elde edilen metal oksit oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulduktan sonra içerisindeki reaksiyona girmeyen fazla tuzlardan arındırmak amacıyla pH değeri nötr oluncaya kadar, saf su ile yıkanarak, vakum altında filtre edilmiştir. Son olarak elde edilen kompozit malzemeler tekrar 80°C'de kurutulmuş ve katalizör tozları elde edilmiştir. Tüm katalizörler bu yöntem ile Tablo 2.1'de gösterildiği gibi 6 mg olarak hazırlanmıştır ve üç karışık oksit katalizör numune kombinasyonu ağırlık yüzdesi IW-x ($0 \le x \le 100$) olarak belirlenmiştir. Böylece, IW-75'te 75%IrO₂-25%WO₃, IW-50'de 50%IrO₂-50%WO₃ oranlarını ve IrO₂ ifadesi de saf oksit formunu temsil etmektedir. Burada 'I', IrO2 ve 'W' ise WO3'ü belirtmektedir. 'X' ise karışık oksit kompozitin içindeki Ir'nin ağırlık yüzdesini vermektedir. Ardından, elektrokimyasal ölçümler için aynı yüklemede katalizör mürekkepleri hazırlanmıştır ve '2.4 Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonlarının Yapılması' bölümünde anlatılmıştır.

Katalizör Adı	IrO ₂ (% w/w)	WO ₃ (% w/w)
IrO ₂	100	0
IW-75	75	25
IW-50	50	50

Tablo 2.1. Sentezlenen kompozit katalizörlerin bileşimlerindeki metal oksit miktarları.

2.3. Katalizörlerin Yüzey Karakterizasyonlarının Yapılması

Hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojileri ve kimyasal bileşimleri FE-SEM ve FE-SEM/EDAX (Zeiss Gemini SEM 500-71-08) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin yapısal ve faz özellikleri XRD analizi kullanılarak incelenmiştir. XRD ölçümleri, Bruker AXS-D8 difraktometre kullanılarak, Cu Ka radyasyon anotu ile 0,02° dak⁻¹ tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanının belirlenmesi için BET yüzey analizi (Micromeritics 3Flex) yapılmıştır. BET yüzey analizi ölçümünde kompozitler, 200°C'de 2 saat gazdan arındırıldıktan sonra 25°C'ye soğutularak yapılmıştır [54]. Katalizörlerin yüzey özellikleri ve kimyasal bileşimleri Thermo Scientific K-Alpha cihazı kullanılarak yüksek çözünürlüklü XPS ile belirlenmiştir.

2.4. Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonlarının Yapılması

Sentezlenen IrO₂–WO₃ numunelerinin elektrokimyasal özellikleri ve kinetik aktiviteleri CV ve LSV teknikleri ile incelenmiştir. Stabilite ve polarizasyon analizleri sırasıyla kronopotansiyometri (CP) ve Tafel analizleri kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen tozların tüm elektrokimyasal ölçümleri, 0,5 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde geleneksel üç elektrot konfigürasyonlu bir potansiyostat galvanostat cihazı (Autolab PGSTAT 204, Metrohm/Türkiye) ile yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı üç elektrot yöntemi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Üç elektrot yöntemine ait şema.

Camsı karbon (GC) elektrodu, Ag/AgCl (3 M doymuş KCl) ve Pt teli sırasıyla çalışma elektrotları, referans elektrotu ve karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

Homojen bir mürekkep oluşturmak için, sentezlenen kompozitlerden 6 mg ince öğütülmüş toz, 1 mL saf su ile karıştırılmıştır. Ardından, 15 μ L Nafion reçine çözeltisi başına 1,5 mL'lik bir şişede 0,5 mL izopropil alkol (2:1 v/v) eklenmiştir (düşük alifatik alkollerde ağırlıkça %5). Şişe, homojen mürekkep oluşumunu sağlamak amacıyla ultrasonik banyoda 60 dakika bekletilmiştir. Daha sonra hazırlanan 8 μ L mürekkep mikropipet yardımıyla GC'ye kaplanmıştır. Ardından 60 °C'de 10–15 dakika kurutulmuştur. Çalışma elektrodu olarak 0,0623 cm² aktif yüzey alanına sahip silindirik bir GC elektrodu kullanılmıştır. CV ölçümleri, 25 ve 100 mV s⁻¹'taki farklı tarama hızlarında, -0,2 ile 1,2 V aralığındaki şartlarda ve Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrodu kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca, LSV ölçümleri 0 ile 1,6 V'ta, Ag/AgCl (3 M KCl) referans elektrotunun elektrot potansiyelleri Eş. 23 yardımıyla tersinir hidrojen elektrot (RHE) ölçeğine dönüştürülmüştür.

$$E(RHE) = E(Ag / AgCl) + 0.205V + 0.059 pH$$
(23)

Tafel polarizasyon analizleri 25 °C'de 0,5 M H₂SO₄ içinde 10 mV s⁻¹ tarama hızında yapılmıştır. Ayrıca, sentezlenen katalizörlerin CP ölçümleri 10 mA cm⁻² 1200 sn uygulanarak kaydedilmiştir. Tafel eğim değerleri Eş. 24 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\eta = \alpha + b \log j \tag{24}$$

" η " aşırı potansiyellerinin değerleri Eş. 25 kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir katalizör numunesinin akım yoğunluğu performansını belirlemek için mg IrO₂ başına toplu kütle aktivitesi aşağıda verildiği gibi Eş. 26 ile hesaplanmıştır.

$$\eta = E(RHE) - 1.229 - iR \tag{25}$$

Toplu kütle aktivitesi =
$$j / m$$
 (26)

Burada α , b ve i eğim kesişimini temsil ederken, "R" elektrolitin dengelenmemiş omik direncini temsil etmektedir. Bu değerler, sentezlenen tüm kompozitlerin reaksiyon kinetiklerini incelemek için Tafel eğiminden elde edilmiştir. Elde edilen değerler,

Sonuçlar ve Tartışma bölümünde ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Ayrıca j, akım yoğunluğunu ve m ise Ir'nin farklı bileşimlerdeki kütle yüklemesini temsil etmektedir (mg cm⁻²).

3. BÖLÜM

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 2.2'de görülen deney düzeneğinde, WC–Co tel çekme haddesinden elektroliz reaksiyonu kullanılarak W ve Co ayrıştırılmıştır. Bu reaksiyon sırasında katotta bulunan SS316 elektrotta Co birikmektedir. Elektroliz ile ayırma işleminden önce ve sonra malzemelerin yüzey morfolojisi değişimleri araştırılmıştır. Şekil 3.1'de SS316 katot elektrotunun elektroliz işlemi öncesi ve sonrası FE-SEM/EDAX ve FE-SEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 3.1. a) FE-SEM/EDAX ve b-c) elektrolizden önce katot elektrotu SS316'nın elementel haritalama analiz sonuçları, d) FE-SEM/EDAX ve e-g) elektrolizden sonra SS316'nın yüzeyi üzerinde biriken metallerin elementel haritalama analiz sonuçları.



Şekil 3.1. a) FE-SEM/EDAX ve b-c) elektrolizden önce katot elektrotu SS316'nın elementel haritalama analiz sonuçları, d) FE-SEM/EDAX ve e-g) elektrolizden sonra SS316'nın yüzeyi üzerinde biriken metallerin elementel haritalama analiz sonuçları. (devamı).

Şekil 3.1.a ve 3.1.d'de görüldüğü üzere, elektroliz işleminden sonra Co'un varlığı netleşmiştir. Bu durumda WC–Co ayrımı için elektroliz işleminden sonra SS316 elektrot yüzeyinde Co birikimini doğrulamaktadır. FE-SEM/EDAX ve haritalama analizi sonuçlarının detayları Şekil 3.1'de bulunmaktadır. Şekil 3.2'de sentezlenen saf oksit bileşiklerinin (IrO₂ ve WO₃) yüzey morfolojisi ve elementel bileşenleri görülmektedir. Kompozitin karışık oksitli yapısı araştırılmak üzere bir başka FE-SEM/EDAX analizi yapılmıştır. FE-SEM/EDAX sonuçlarına göre katalizörlerin yüzey dağılımlarında saf oksit bileşikleri olduğu ve Ir, W ve O elementlerinin üniform elementel dağılımını gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Sentezlenen katalizörlerin FE-SEM/EDAX ve haritalama analiz sonuçları **a**) IrO₂, **b**) WO₃.

a)

Şekil 3.2.a ve 3.2.b, IrO₂ ve WO₃'ün yüzeyde homojen bir dağılıma sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Böylece, Şekil 3.2.b'deki verilen yüzey morfolojisi sonuçlarına göre, WC–Co ayırma işleminden sonra WO₃'ün başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. Ayrıca, IrO₂ ve WO₃ örneklerinin FE-SEM ve FE-SEM/EDAX analiz sonuçları da verilmiştir. Şekil 3.3. karışık metal oksit kompozitlerin (IW-75 ve IW-50) yüzey morfolojisi ve elementel bileşenlerini içermektedir. Aynı zamanda, IW-75 ve IW-50 örneklerinin FE-SEM ve FE-SEM/EDAX analiz sonuçları da bulunmaktadır. Analiz sonuçlarına göre, oksit formunda IrO₂ ve WO₃ bileşikleri görülmektedir. Şekil 3.3.a'da görüldüğü gibi, IW-75 katalizörünün ağırlıkça %21,98'i O, %5,74'ü W ve %72,28'i Ir elementi içerdiği belirlenmiştir. Öte yandan, IW-50 katalizör numunesi ağırlıkça %15,34'ü O, %9,78'i W ve %74,88'i Ir içeriğine sahiptir.



Şekil 3.3. Sentezlenen katalizörlerin FE-SEM/EDAX ve haritalama analiz sonuçları a) IW-75, b) IW-50.

Şekil 3.3.a ve 3.3.b'de görüldüğü üzere, IW-50 katalizöründeki soy metal oksit (IrO₂) miktarının IW-75'e göre daha düşük olduğu ve renk eşleme sonuçlarının katalizör içindeki W konsantrasyonu ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır. FE-SEM görüntülerinde küçük ve büyük partiküller sırasıyla IrO₂ ve WO₃ olarak atanmaktadır. Ayrıca, Ir, W ve O, katalizörün yüzeyinde düzgün bir şekilde dağılmıştır. Öte yandan, IW-50'nin karışık renkli haritalamasında da görüldüğü gibi (Şekil 3.3.b), elementlerin dağılımları IW-75 katalizör numunelerine göre daha homojendir (Şekil 3.3.a). Homojen dağılım, karışık oksit katalizörlerin katalitik aktivitesi ve stabilitesi gibi OER elektro katalizinde önemli değişiklikler sağlamaktadır. Şekil 3.4'te XRD analizi sonuçları homojen dağılımı doğrulamaktadır. Aynı zamanda Ir ve W oksit parçacıklarının konsantrasyonuyla benzer sonuçlar elde edilmiştir [107]. Tüm saf ve karışık oksit metal katalizörlerin XRD desenleri Sekil 3.4'te görülmektedir. Sentezlenen katalizörlerin kırınım pikleri literatür çalışmaları ile benzerlik göstermektedir [93, 108]. XRD modellerine göre WO₃ katalizörünün (yeşil çizgi) kübik, monoklinik ve ortorombik mikroyapılara sahip olduğu belirlenmiştir. WO₃ oksit katalizörü seçme noktaları, (102), (112), (110), (002), (200) ve (111)'deki, [47, 96, 103, 109] ve 39°'deki değirmen indeksleriyle eslesir (JCPDS kart numaraları: sırasıyla 01-087-2378, 01-077-0810 ve 01-086-0134) [110]. Sentezlenen katalizörlerden IrO2'nin (kırmızı çizgi) dörtgen kristal yapıya sahip olduğu ve 01-086-0330 JCPDS kart numarası ile eşleştiği bulunmuştur. Öte yandan, IrO₂ katalizörü sırasıyla 28, 34 ve 54°'lerde (110), (101), (200), (211), (220), (112) ve (301) miller indekslerine karşılık gelmektedir [89, 111]. Karışık oksit kompozitler incelendiğinde 53 ve 65°'de siyah çizgi ile verilen IW-75'in ve mavi çizgi ile verilen IW-50'nin (211) ve (112) miller indekslerinde keskin pikler sergiledikleri ve bu pikler benzer şekilde IrO₂ pikleriyle örtüşmektedir [93, 94, 111].



Şekil 3.4. Sentezlenen metal oksit katalizörlerin XRD sonuçları.

Pikler, öncü malzeme olarak Ir kullanılması nedeniyle karakteristik IrO₂ piklerine doğru eğilim göstermektedir. Kompozit malzemelerde, tepe noktaları 28° ve 34°'de büyüyor gibi görünmektedir ve daha belirgin olan tepe noktaları W'ye kayma eğilimindedir. Aynı şekilde IW-75 ve IW-50 kompozit malzemelerde W piklerinin 54°'den 60°'ye doğru yükselmektedir._Ayrıca, Ir ve W karışık oksit metallerinin (IW-75 ve IW-50) piklerinin 65°'de büyüdüğü de açıkça görülmektedir. Katalizörlerin yüzey analizi sonuçlarına göre, Ir ve W karışık oksit kompozitleri başarıyla sentezlenmiştir [111]. Katalizör numunelerinin yüzey alanını belirlemek için BET yüzey analizi yapılmıştır ve BET ölçüm sonuçları Tablo 3.1.'de listelenmektedir.

Tablo 3.1. Sentezlenmiş metal oksitler için BET analizi sonuçları.

Kompozitler	WO ₃	IW-50	IW-75	IrO ₂	T-IrO ₂ (Ticari)
BET Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	3,44	52,76	63,47	76,86	20

Tablo 3.1.'de görüldüğü gibi, soy metal bazlı kompozit miktarına bağlı olarak, katalizörlerin yüzey alanı sırayla şu şekilde özetlenmektedir: $IrO_2 > IW-75 > IW-50 > T IrO_2 > WO_3$. Kompozit oksit katalizörler arasında IW-75 katalizörü 63,47 m² g⁻¹ ile en iyi yüzey alanını göstermiştir. Saf IrO₂ katalizörünün yüzey alanı, IW-75 katalizörüne oldukça yakındır. BET yüzey alanı analizine göre, IrO₂'nin yüzey alanı IW-75'ten %317 ve ticari IrO₂ katalizöründen (yaklaşık 20 m² g⁻¹) %384 daha yüksektir [112]. BET analizi, inert N₂ gazı altında katalizörlerin yüzey alanlarının ve gözenek boyutu dağılımlarının görülmesi için detaylandırılmıştır. Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve adsorpsiyon dV/dw gözenek hacimleri Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Tüm katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ve (BJH) gözenek boyutu dağılımı analizleri.

Barrett-Joyner-Halenda (BJH) adsorpsiyon ve desorpsiyon dallarındaki gözenek boyutu dağılım analizlerine göre, IrO₂, IW-75 ve IW-50'nin ortalama gözenek çaplarının sırasıyla 6, 5 ve 5 nm'lik nispeten tekdüze mezogözenekler sergilediği görülmektedir. Burada WO₃, 9 ile 12 nm arasında değişen çapta çoklu şekilli gözenekler içermektedir. Bu nedenle, N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin sonuçları, IrO₂ ve IW-75 numunelerinde daha fazla mezogözenek olduğunu ve bu katalizör numunelerinin yüzey alanının diğer numunelere göre daha büyük olduğunu kanıtlamaktadır [113]. Bu katalizörlerin yüzeysel özellikleri hakkında daha detaylı kimyasal bilgi elde etmek amacıyla XPS analizleri yapılmıştır. Sentezlenen kompozit katalizörlerin XPS analizi, Şekil 3.6'da verilmiştir.









Şekil 3.6. Sentezlenen katalizörlerin, a) Sentezlenen tüm katalizörlerin XPS yüzey analiz sonuçları, b) IrO₂'nin Ir-4f ve O 1s spektrumları, c-d) IW katalizörlerinin W-4f ve Ir-4f, O 1s spektrumları, e) WO₃'ün W-4f ve O 1s spektrumları.

Sentezlenen katalizörlerin XPS analizine göre, Ir-4d/3d, W-4f, C 1s ve O 1s spektrumları Şekil 3.6 (a-e)'da gösterilmektedir. Saf WO₃ kompozit malzemesinin 42,36 eV ve 36,37 eV'lik bağlanma enerjisi değerlerinde meydana gelen çift pikleri, sırasıyla W-4f₅ ve W-4f₇ bağlanma enerjileriyle eşleşmektedir. Ayrıca, saf WO₃ kompozitine göre IW-75 ve IW-50 katalizörlerinin W-4f spektrumları için bağlanma enerjisinde düşük bir değişiklik vardır. Çünkü karışık sentezlenmiş kompozit katalizörler olarak saf IW-50 ve IW-75 için W-4f spektrumlarında belirlenmiş bir bozunma yoktur. Öte yandan, Şekil 3.6.b'de görüldüğü üzere IW-75'in Ir-4f spektrumları IrO₂ kompozitinin spektrumları ile karşılaştırıldığında önemli bir bağlanma enerjisi değişikliği gözlenmemektedir. IrO₂ katalizörü için Ir-4f spektrumunun yaklaşık 61,84 eV ve 63,39 eV'lik bağlanma enerjisi değerlerinde saptanan iki pik, sırasıyla Ir-4f₅ ve Ir-4f₇'ye atanmaktadır. IW-75 katalizörünün Ir-4f spektrumunda iki pikin varlığı Ir-4f₅ ve Ir-4f₇'ye aittir ve bunlar sırasıyla 61,93 eV ve 62,85 eV civarındaki bağlanma enerji değerlerinde gözlenmektedir. IrO₂, WO₃, IW-50, ve IW-75 kompozit katalizörlerin O 1s spektrumları Şekil 3.6 (b-e)'da görülmektedir. 529,97 eV bağlanma enerjisi değerinde gözlenen O 1s pikinin, iki farklı alt pik (532,27 eV ve 530,9 eV bağlanma enerjisi değerlerinde) ile sentezlenen saf IrO₂ katalizörü için ana pik olduğu bulunmuştur. Öte yandan, IW-50 ve IW-75 için ana O 1s piki, sırasıyla 530,92 eV ve 531,11 eV civarındaki bağlanma enerjisi değerinde görülmektedir [93, 94, 114]. Sonuç olarak sentezlenen IrO₂ katalizörünün O 1s spektrumundaki pikin kaybolması ile IW-75 katalizörünün bağlanma enerjisinde değişiklik olmaktadır. Bu durumun metallerin sinerjik etkileşiminden ve oksit türlerinin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir [115].

Şekil 3.7'de, 25 mV s⁻¹ ve 100 mV s⁻¹ tarama hızlarında karışık oksit kompozit katalizör numunelerinin CV sonuçlarını gösterilmektedir; burada sentezlenen katalizörlerin akım yoğunluk değerleri daha yüksek tarama hızlarında iyileşmektedir.



Şekil 3.7. Sentezlenen katalizörlerin **a**) 25 mV s⁻¹ ve **b**) 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV ölçüm sonuçları.

Şekil 3.7.a'da görüldüğü üzere 25 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilen CV ölçüm sonuçlarının 100 mV s⁻¹ (Şekil 3.7.b) tarama hızında elde edilen sonuçlara göre daha yüksek akım yoğunluğu aralığına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, tüm katalizör numuneleri, tarama hızına bağlı olarak anodik ve katodik bölgelerde daha iyi bir kinetik aktivite sergilemektedir. Ayrıca oksijen oluşumunu başlatan pikler 1,2 V potansiyel değerinin üzerinde oldukça belirgindir. Saf IrO₂, IW-75 ve IW-50 katalizör numuneleri,

45

0,8 V ile 1,4 V arasında karakteristik IrO₂ pikleri sergilemektedir. Şekil 3.7.a ve 3.7.b'de görüldüğü üzere, IW-75 ve IW-50 karışık oksit kompozitleri, 0 V ile 0,4 V arasındaki potansiyel aralığında adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgelerinde benzer eğilimler sergilemektedir. Tüm tarama hızlarında IrO₂, 0,4 V ile 1,4 V arasında sentezlenen karışık oksit katalizörlere göre daha düşük akım yoğunluğu belirlenmiştir. Bu aralıkta, IW-75 katalizörünün adsorpsiyon piki, IW-50 katalizörününkinden daha yüksektir. Bunun nedeni olarak, IW-75 örneğinde daha yüksek Ir içeriği bulunmaktadır. Şekil 3.7.a'da verildiği gibi 0,2 V ile 0,6 V arasındaki potansiyel aralığında OER için adsorpsiyon bölgesi incelendiğinde akım yoğunluğu değerleri IW-75>IW-50>IrO₂>WO₃ şeklinde sıralanmaktadır. Şekil 3.7.b, IW-75 ve IW-50'nin diğer katalizörlerden daha önemli adsorpsiyon pik bölgelerine sahip olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda IrO2 ve WO₃'e göre daha yoğun elektriksel çift tabakaya (electrical-double layer) sahip olmaları gerektiği açıkça görülmektedir. Şekil 3.7.b'de, kırmızı çizgilerle gösterilen IrO₂, 1,4 V'ta 4,45 mA cm⁻² akım yoğunluğu değerlerine sahiptir. IrO₂ 'nin IW-75 karışık oksit kompozitinden 2,9 mA cm⁻² daha az akım yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. Buradan, IW-75'in OER reaksiyonlarının daha yüksek performansı sayesinde yaygın olarak tercih edilen IrO₂ 'nin yerini kolayca alabileceği sonucuna varılmaktadır. Şekil 3.7.a ve 3.7.b'deki desorpsiyon bölgesi, 0 V ile 1,4 V arasındaki potansiyel aralıklarda daha yüksek akım yoğunlukları sergilemektedir. Şekil 3.7.b'de görüldüğü gibi 0 V ile 0,4 V potansiyel aralıklarında desorpsiyon bölgesindeki akım yoğunlukları sırasıyla IW-75>IW-50>IrO₂>WO₃ şeklindedir. Karışık kompozit oksitler arasındaki oksidasyon reaksiyonunun yavaşlaması nedeniyle, desorpsiyon bölgesinde bu akım yoğunluğunda daralmalar gözlemlenmektedir. IW-50'de, IW-75'ten daha fazla WO3 miktarı bulunmaktadır; bu nedenle, yavaş oksidasyon reaksiyonunun karışık kompozit oksitler arasındaki bu farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Düşük voltaj değerlerinde, W geri tarama hızında oksidasyona karşı daha dirençli olma özelliği göstermektedir. WO₃ katalizörü, 100 mV s⁻¹ tarama hızında bant aralığı ile daha yüksek akım yoğunluklarına sahiptir. Bununla birlikte, her iki tarama hızı desorpsiyon bölgesinde dar bir bant aralığı göstermektedir. Her iki ölçüm için desorpsiyon bölgesindeki tüm katalizörler için benzer pikler gözlense de tarama hızı arttığında IrO2 ve IW-50'nin kesişme noktaları negatife kaymaktadır. IrO₂, WO₃ ve diğer sentezlenmiş kompozitler için benzer CV eğrileri literatürde bildirilmiştir [93, 94]. Literatürden farklı olarak, IW-75 karışık oksit metal kompoziti saf IrO2'den daha yüksek redoks piklerine ve voltametrik yüke sahiptir.

Böylece, bu sonuçlar kompozit katalizör metal oksitlerin başarıyla hazırlandıklarını kanıtlamaktadır [94, 111, 116, 117]. Şekil 3.8'de sentezlenen katalizörlerin LSV, toplu kütle aktivitesi, Tafel polarizasyonu ve CP sonuçları görülmektedir. Şekil 3.8.a, karışık oksit kompozit katalizör numunelerinin LSV sonuçları bulunmaktadır. Ek olarak, katalizörlerin toplu kütle aktivitesi, Tafel polarizasyonu ve CP sonuçları sırasıyla Şekil 3.8.(b-d)'de görülmektedir. Şekil 3.8.a'da görüldüğü üzere katalizörlerin LSV ölçüm sonuçlarına göre IW-75, 1,8 V'ta 30,6 mA cm⁻² ile en yüksek akım yoğunluğuna sahip bileşik olarak belirlenmiştir. IrO₂ katalizör numunesiyle karşılaştırıldığında, IW-75 daha düşük bir potansiyel değerde daha yüksek akım yoğunluğuyla başlamaktadır. Bu sonuçlar sayesinde daha düşük voltaj değerinde oksijen oluşumu başlatılarak daha az enerji tüketimi sağlanmıştır. Öte yandan IrO₂, IW-50 ve WO₃ katalizörlerinin akım yoğunluk değerlerinin 1,8 V'ta sırasıyla 26,6 mA cm⁻², 24,9 mA cm⁻² ve 0,610 mA cm⁻² civarında oldukları görülmektedir. Elde edilen sonuçlarda IW-75 katalizörü daha yüksek bir akım yoğunluğu ve OER için daha iyi bir katalitik aktivite sergilemektedir.



Şekil 3.8. Sentezlenen katalizörlerin sonuçları: **a**) LSV, **b**) Toplu Kütle Aktivitesi, **c**) Tafel polarizasyon eğrileri ve **d**) IW-75 ve IrO₂ numuneleri için CP eğrileri.

Farklı W bileşimlerine sahip katalizörlerin OER kinetik performansları aşağıdaki sırayla belirlenmiştir: IW-75>IW-50>IrO₂>WO₃, bu da W bakımından zengin bazlı katalizörler için OER performansında önemli bir gelişme olduğuna işaret etmektedir. Katalizörlerin BET yüzey analizi sonuçlarına göre (Tablo 3.1.), bu gelişme katalizörlerin daha yüksek yüzey alanlarına bağlı olarak elektrokimyasal performansın artmasından kaynaklanabilmektedir [118]. LSV eğrilerinde 1,2 V ile 1,6 V arasında görüldüğü gibi en yüksek akım yoğunluğu sırasıyla IW-75>IW-50>IrO₂>WO₃ şeklinde elde edilmektedir. IW-50'nin 1,2 V 'taki akım yoğunluğu, 3,7 mA cm⁻² olan IrO₂ 'ninkinden daha yüksek iken, potansiyel 1,6 V'ta geçtikten sonra IrO2 (2,53 mA cm⁻²) tepe değerinin altında kalmıştır. Katalizörlerin toplu kütle aktivitesi, Eş. 26 kullanılarak hesaplanmaktadır. Sonuçların, IW-50 ve IW-75 katalizörlerinin kütle aktivitelerinin sırasıyla 489,66 A g⁻¹ ve 601,76 A g⁻¹ olarak hesaplandığı Şekil 3.8.b'de görülmektedir. Ayrıca IW-75 katalizörünün toplu kütle aktivitesinin saf IrO2 katalizörüne göre yaklaşık 1,15 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. IW-50 katalizörünün kütle etkinliğindeki azalma (yaklaşık %6,3), OER katalizöründeki daha yüksek W içeriğinin olumsuz etkisinden kaynaklanıyor olabilirdir. Bu değerler, IW-75 katalizörünün asidik ortamda OER için diğer katalizörlerden daha düşük aşırı potansiyele, daha yüksek akım yoğunluğuna ve daha yüksek kinetik aktiviteye sahip olduğunu doğrulamaktadır. Sentezlenen katalizörlerin Tafel polarizasyon eğrileri Şekil 3.8.c'de görülmektedir. Katalizörlerin Tafel polarizasyon sonuçları, LSV eğrisi sonuçlarına benzemektedir. Tafel polarizasyon eğrilerinin uygun şekilde eşleştirilmesiyle elde edilen elektrokimyasal parametrelerin değerleri Tablo 3.2.'de listelenmiştir. Tablo 3.2.'de görüldüğü gibi IrO₂ ve WO₃ katalizörlerinin korozyon potansiyeli (Ecorr) değerleri sırasıyla 464,7 mV ve 148,4 mV olarak hesaplanmıştır.

Katalizör	Ecorr (mV)	βa (mV dec ⁻¹)	βc (mV dec ⁻¹)	J _{corr} (mA cm ⁻²)	Aşırı Potansiyel (η)
WO ₃	148,4	440	34	0,801	440,0
IrO ₂	464,7	131	32	0,224	131,0
IW-50	539,6	186	96	0,327	187,1
IW-75	529,1	104	62	0,310	105,3

Tablo 3.2. Katalizör numuneleri için Tafel polarizasyon analizinin kinetik parametreleri.

Ancak, katalizörler karışık metal oksit kompozitler olarak hazırlandığında E_{corr} değerleri artmaktadır. IW-50 katalizörünün Ecorr değeri 539,6 mV olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, IW-75 örneğinde de görülebileceği gibi Ecorr değeri 529,1 mV değerine ulaşmış ve saf katalizör WO₃'e göre 3,6 kat artmıştır. Ayrıca elde edilen korozyon potansiyellerinin karışık metal oksit kompozit numunelerde pozitif yönde kaydığı belirlenmiştir. IrO₂ katalizörünün Tafel eğimi (β_a) 131 mV dec⁻¹ olarak ölçülmüştür ve literatürde 60-120 mV dec⁻¹ aralığında değiştiği görülmüştür [119-121]. Böylece bu çalışmada, yaygın kullanılan IrO2 katalizörleri için daha yüksek Tafel eğim değerleri elde edilmiştir. Bir diğer yandan, IW-75, IW-50 ve WO₃ katalizörlerinin β_a değerleri sırasıyla 104, 186 ve 440 mV dec⁻¹ olarak ölçülmüştür. Tablo 3.2.'de görülebileceği gibi, IrO₂ ve WO₃ katalizörlerinin aşırı potansiyelleri sırasıyla 131 mV ve 440 mV'dir. Ek olarak, IW-75 katalizörü, WO₃ katalizöründen (440 mV dec⁻¹) daha düşük olan 105,3 mV dec⁻¹'lik bir aşırı potansiyele sahiptir. Ayrıca, IW-50 katalizörünün, IW-75 katalizöründen biraz daha yüksek, 187,1 mV'luk bir aşırı potansiyele sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Stabilite testleri, asidik bir ortamda OER için katalitik aktivitenin bir başka önemli parametresidir. Bu nedenle, en başarılı katalizör numunelerinin stabilite değişimini gözlemlemek için IW-75 ve IrO₂ katalizör numuneleri için CP testleri yapılmıştır. Şekil 3.8.d'de görülebileceği gibi, IW-75 katalizörü, IrO₂ katalizörüne (10 mA cm⁻²) nispeten yakın bir voltaj değerine sahiptir. IW-75 katalizörü, saf IrO2 katalizörünün aksine 1200 s için iyi stabilite performansına sahiptir. IW-75 katalizörü, CP testinde yalnızca 0,01V voltaj artışıyla daha yüksek kinetik aktivite sağladığından, CP testlerindeki bu küçük değişiklikler muhtemelen ölçüm sırasındaki kabarcık oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu sonuçları bir araya getirerek, sentezlenen IW-75 katalizörünün üstün elektrokimyasal performansının, morfolojik sonuçlar tarafından doğrulanan yüksek yüzey alanının etkilediği düşünülmektedir. Böylece başarıyla sentezlenen bu yenilikçi IW-75 katalizörünün OER performansını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır. PEM su elektrolizörlerinin yüksek katalizör maliyetleri araştırmanın temel unsurlarından birisidir bu nedenle, sentezlenen katalizörler için maliyet analizi, toplam sermaye maliyetine dayalı olarak yapılmıştır ve bu sonuçlar Tablo 3.3'te sunulmuştur.

Katalizör Malzemesi	Malzeme Birim Fiyatı (\$ g ⁻¹)	Katalizör Miktarı (g)	Toplam Katalizör Maliveti (\$)	Kaynak
IrO ₂	565,94	0,006	3,40	[100]
IW-75	429,46	0,006	2,58	[122]

Tablo 3.3. Katalizör malzemeleri için maliyet analizi tablosu.

Elektrokimyasal ve fiziksel yüzey analizi sonuçlarına göre, IrO₂ ve WO₃ karışık metal oksitlerin IW-75 katalizörü haline getirilerek kullanıldıklarında, IW-75'in düşük maliyetiyle OER için uygun katalizör adayı olduğu sonucuna varılmıştır. Tablo 3.3.'te görüldüğü gibi soy metal oksit miktarı azaltılarak %24,12'lik bir maliyet düşüşü sağlanmaktadır. Ayrıca, %25 daha düşük soy metal oksit içeriği, kinetik aktivitede %15 artış sağlamıştır. IW-75 katalizör numunesi IrO₂'den daha iyi stabilite göstermiştir. Katalizörlerin yüzey alanı, elektrokimyasal aktiviteyi ve kararlılığı doğrudan etkileyen önemli parametrelerden biridir [123]. Katalizörlerin yüzey analiz sonuçları, sentezlenen karışık oksit katalizörler için yüzey alanının arttığını ve bu artışın elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyonları olumlu yönde etkilendiğini göstermektedir. Bu durumun OER'daki partikül sayısını arttırdığı ve dolaylı olarak reaktan sayısını arttırdığı düşünülmektedir. Böylece geliştirilen IW-75 karışık oksit kompozit katalizör konsantrasyonunun akım yoğunluğunu ve reaksiyon kinetiğini doğrudan etkilediği sonucuna varılmıştır. Katalizörün aktivitesindeki bu artış aşağıdaki nedenlere bağılıdır:

- (i) Karışık oksit bileşimi sayesinde elektrokimyasal yüzey alanı artmıştır. Bu durum Tablo 3.1.'de verilen BET yüzey alanları karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.
- (ii) Karışık oksit kompozitler hazırlanırken Ir ve WO₃ partikülleri arasındaki iyi bir iletken yapı geliştirilmiştir.

Aynı zamanda OER'daki katalizörlerin LSV ölçümleri sonucunda daha yüksek akım yoğunluğu değerleri beklenmektedir [124]. Böylece Tablo 3.4.'de verildiği gibi bu

çalışmanın yüzey alanı ve LSV akım yoğunluğu değerleri literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar için aynı elektrolit çözeltisinde (0,5 M H₂SO₄) elde edilen elektrokimyasal test sonuçları dikkate alınmıştır.

Katalizör	Elektrolit	BET Yüzey Alanı (m ² g ⁻¹)	LSV Akım Yoğunluğu 1.8 V'ta (mA cm ⁻²)	Kaynak
IW-75	0,5 M H ₂ SO ₄	63,47	30,6	Bu çalışma
IrO ₂ /WO ₃	0,5 M H ₂ SO ₄	11,62	13,91	[94]
Ir@WO _x NRs	0,5 M H ₂ SO ₄	-	28-30	[93]
Ir–W@Ir–WO _{3-x}	0,5 M H ₂ SO ₄	208,8	~120	[115]
Ir _{0.5} W _{0.5} @NC	0,5 M H ₂ SO ₄	-	21	[114]
IrW/WO3-NS-A	0,5 M H ₂ SO ₄	-	44,8	[125]
IrO ₂	0,5 M H ₂ SO ₄	-	30	[108]

Tablo 3.4. Literatürdeki sentezlenmiş IrO₂/WO₃ karışık katalizör çalışmalarına ait karşılaştırmalı tablo.

Tablo 3.4.'de verildiği gibi, IW-75 numunesi, literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında, karışık oksit kompozit katalizörler arasında en büyük yüzey alanlı katalizörlerden biridir. Lu ve ark. [115] Ir–W@Ir–WO_{3-x} çalışmasında çekirdek-kabuk nanoparçacıkları ile katalizörler sentezlemişler ve böylece daha yüksek yüzey alanı ve akım yoğunluğu değerleri elde etmişlerdir. Akım yoğunlukları incelendiğinde IW-75 katalizörünün 30 mA cm⁻² ile literatürdeki katalizörler arasında nispeten daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. Diğer yandan, Zhou ve ark. [125] yaptığı IrW/WO₃-NS-A katalizör çalışması, üç boyutlu nano yapılarıyla daha fazla aktif bölge sağlamış ve 44,830 mA cm⁻² akım yoğunluğu değerleri elde etmişlerdir. Yaptıkları değerlendirmelerde, geliştirdikleri katalizörlerin, elde edilen üç boyutlu sentezlenmiş bir katalizörle oldukça benzer sonuçlara sahip olduğu görülmüştür.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma

Yapılan deneyler sonucunda, PEM su elektrolizörlerinin anotunda katalizör olarak kullanılmak üzere geri dönüştürülerek elde edilen ve kompozit haline getirilen oksitler incelenmiştir. Öncelikle, geri dönüştürülen WC–Co'dan elektrolizle WO₃ elde edilmiştir. Ardından, IrO₂-WO₃ kompozitleri oluşturması için Adam's Fusion yöntemi kullanılarak tekrar sentezlenmiştir. Böylece IrO₂, WO₃, IW-75 ve IW-50 olmak üzere farklı oranlarda saf ve kompozit formlarda katalizörler hazırlanmıştır. Tüm katalizörlerin fiziksel yüzey analizleri ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılarak, OER'da kullanımı araştırılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin, CV, LSV, Tafel polarizasyon analizleri ve CP tekniği kullanılarak elektrokimyasal özellikleri anlaşılmak üzere incelenmiştir ve belirleyici sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar şunlardır:

- i. CV sonuçlarında aynı potansiyel aralığındaki tüm katalizörlerin akım yoğunluğu değerleri karşılaştırılmıştır. Tarama hızına bağlı olarak 100 mV s⁻¹'de alınan sonuçlar anodik ve katodik bölgelerde daha iyi birer kinetik aktivite sergilemiştir. Burada IrO₂, 1,4 V'ta 4,45 mA cm⁻² akım yoğunluğu değeriyle IW-75 karışık oksit kompozitinden 2,9 mA cm⁻² daha az akım yoğunluğuna sahiptir. En düşük akım yoğunluğu ise 0,0934 mA cm⁻² ile WO₃ katalizörüne aittir. WO₃, düşük kinetik aktivitesine rağmen IrO₂ ile kompozit haline getirildiğinde, OER'da elektrokatalizör performansını arttırmaktadır.
- ii. LSV sonuçlarında ise 1,8 V'ta IW-75, 30,6 mA cm⁻² ile en yüksek akım yoğunluğuna sahipken sırasıyla IrO₂, IW-50 ve WO₃ katalizörlerinin akım

yoğunluk değerlerinin 26,6 mA cm⁻², 24,9 mA cm⁻² ve 0,610 mA cm⁻² olduğu görülmektedir. IW-75, IrO₂ katalizör numunesiyle karşılaştırıldığında daha düşük bir potansiyel değerde daha yüksek akım yoğunluğuyla reaksiyona başlamaktadır. Bu sonuçlar sayesinde daha düşük voltaj değerinde oksijen oluşumu başlatılarak daha az enerji tüketimi sağlanmıştır. Öte yandan IW-75 katalizörü daha yüksek bir akım yoğunluğu ve OER için daha iyi bir katalitik aktivite sergilemektedir.

- iii. Tafel polarizasyon eğrilerinde WO₃, IrO₂, IW-50 ve IW-75 katalizörlerinin korozyon potansiyeli (E_{corr}) değerleri sırasıyla 148,4 mV, 464,7 mV, 539,6 mV ve 529,1 mV olarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin kompozit oksitli formlarının E_{corr} değerleri saf oksitlerden yüksektir. Bu durumu kompozit halindeki bileşiklerin güçlü oksitli ve bileşiklerdeki kristal yapılar gibi farklı nedenlerle açıklamak mümkündür.
- iv. CP tekniği kullanılarak stabilite değişimleri incelendiğinde ise IW-75 katalizörünün IrO₂ katalizörüne (10 mA cm⁻²) kıyaslandığında birbirine yakın voltaj değerleri göstermektedirler. Fakat saf IrO₂ katalizörüne kıyasla IW-75, daha iyi stabilite performansına sahiptir. Ölçüm sırasında kabarcık oluşumları gözlemlenmiştir, bu durum ufak sapmalara neden olmuştur.

Sentezlenen IW-75 karışık metal oksit kompoziti, saf IrO₂ katalizörüne kıyasla önemli gelişmeler sunmuştur. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda elde edilen verilere dayanarak, IW-75 karışık oksit kompozitin asidik ortamda OER için üstün katalitik aktivite ve stabilite gösterdiği tespit edilmiştir. CV sonuçlarına göre IW-75 kompozitinin akım yoğunluğu %15,3 oranında artış göstermiştir. Ayrıca, LSV sonuçlarına göre, IW-75 kompozitinin akım yoğunluğu IrO₂ katalizörüne kıyasla %15,03 artmıştır. BET yüzey alanı ölçümleri ise IW-75 karışık oksit kompozitin ticari IrO₂'ye göre %384 daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum, IW-75'in OER performansını artıran en önemli faktörlerinden biridir. Tafel polarizasyon analizi sonuçlarına göre, IW-75 karışık metal oksit kompozitin korozyon potansiyeli 3,6 kat artarken, aşırı potansiyel değeri ise %1,3 oranında azalmıştır. Bu durum, IW-75 kompozitinin daha iyi katalitik aktivite ve stabilite sağladığını göstermektedir. Ayrıca, tez çalışmasının maliyet analizi de önemli sonuçlar ortaya koymuştur. Geri dönüştürülen WC–Co haddesinden elde edilen WO₃'ün kullanılmasıyla IW-75 kompozitinin asil metal içeriğinde %25 oranında azalma sağlanmıştır. Böylece, PEM su elektrolizörlerinde OER katalizörünün maliyetini

azaltmak konusunda büyük bir avantaj sağlanmaktadır. Sonuç olarak, WC–Co tel çekme haddesinin geri dönüşümüyle elde edilen IW-75 karışık metal oksit kompozitin, OER performansını önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür. Bu çalışma, geri dönüşüm yoluyla elde edilen malzemelerin hidrojen enerjisi sektöründe kullanılabilirliğini ve katalizörlerin maliyet engelinin aşılabilir olduğunu vurgulamaktadır. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında, EIS ölçümleri ve hücre testleri gibi daha kapsamlı analizler yapılabilir. Ayrıca, farklı geri dönüşüm yöntemleri ve malzemelerin kullanımının OER performansı üzerindeki etkilerinin araştırılması önerilmektedir. Bu çalışmaların, hidrojen enerjisi teknolojilerinin ticari boyutta yaygınlaşmasına katkı sağlaması beklenmektedir.

4.2. Sonuç ve Öneriler

Yapılan tez çalışması sonucunda, WC-Co tel çekme haddelerinin geri dönüştürülmesiyle IrO₂-WO₃ karışık metal oksit katalizörü elde edildiği gösterilmiştir. IW-75 karışık metal oksit kompoziti, saf IrO₂ katalizöre kıyasla asidik ortamda OER için katalitik aktiviteyi ve stabiliteyi arttırmıştır. Bu çalışma, hurda tel çekme haddesinden geri dönüşüm yöntemiyle elde edilen WO₃'ün, PEM su elektrolizörü için OER katalizör maliyetinin yaklaşık %25 azaltılabileceğini göstermiştir. OER'daki elektrokimyasal aktivite ve stabilite değerlerindeki artış, IW-75 kompozitinin yaygın olarak kullanılan IrO2 katalizörüne kıyasla daha iyi performans sergilediğini göstermektedir. Tafel polarizasyonu analizi de korozyon potansiyelindeki artış ve aşırı potansiyeldeki düşüş ile geri dönüştürülmüş malzemelerin maliyet engelini aşma potansiyelini ortaya koymaktadır. EIS ölçümleri ve hücre testi gibi ileri analiz yöntemleri dahil edilerek, atıkların geri kazanımı çalışmasından daha fazla veri elde etmek amacıyla daha kapsamlı çalışmalar yapılması önerilmektedir. Talaşlı imalat ve seramik üretimi gibi alanlarda kullanılan malzemelerin geri dönüştürülerek, OER için uygun kalitede malzemeler elde edilebildiği gösterilmiştir. Böylece çalışmanın hidrojen enerjisi sektöründeki diğer çalışmalara ışık tutması beklenmektedir. Özellikle PEM yakıt pili ve PEM su elektrolizörleri alanlarında geri dönüşümle elde edilen malzemelerin kullanımı, bu teknolojilerin ticari boyutlarda büyümesinde önemli etkiler yaratacaktır.

KAYNAKÇA

- Çengel, Y.A., Boles, M.A., 2011. Thermodynamics: An Engineering Approach.: McGraw-Hill.
- Abbasi, T., Abbasi, S., 2011. Renewable energy sources: their impact on global warming and pollution. PHI Learning Pvt. Ltd.
- Liu, J., Jain, V., Sharma, P., Ali, S. A., Shabbir, M. S., Ramos-Meza, C. S., 2022. The role of Sustainable Development Goals to eradicate the multidimensional energy poverty and improve social Wellbeing's. Energy Strategy Reviews, 42, 100885.
- Ristinen, R. A., Kraushaar, J. J., Brack, J. T., 2022. Energy and the Environment. John Wiley & Sons.
- Olabi, A., Abdelkareem, M. A., 2022. Renewable energy and climate change.
 Renewable and Sustainable Energy Reviews, 158, 112111.
- Abbasi, K. R., Shahbaz, M., Zhang, J., Irfan, M., Alvarado, R., 2022. Analyze the environmental sustainability factors of China: The role of fossil fuel energy and renewable energy. **Renewable Energy**, 187, 390-402.
- Luderer, G., Madeddu, S., Merfort, L., Ueckerdt, F., Pehl, M., Pietzcker, R., Baumstark, L., 2022. Impact of declining renewable energy costs on electrification in low-emission scenarios. Nature Energy, 7, (1): 32-42.
- Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M. D., Wagner, N., Gorini, R., 2019. The role of renewable energy in the global energy transformation. Energy Strategy Reviews, 24, 38-50.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., Kothari, S., 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(3), 1513-1524.
- Thomas, J.-S., Birat, J.-P., 2013. Methodologies to measure the sustainability of materials–focus on recycling aspects. Revue de Métallurgie, 110 (1), 3-16.
- Williams, L. O., 2013. Hydrogen power: an introduction to hydrogen energy and its applications. Elsevier.

- Dincer, I., Acar, C., 2015. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. International Journal of Hydrogen Energy, 40 (34), 11094-11111.
- Zoulias, E., Varkaraki, E., Lymberopoulos, N., Christodoulou, C. N., Karagiorgis, G. N., 2004. A review on water electrolysis. Tcjst, 4 (2), 41-71.
- Hu, K., Fang, J., Ai, X., Huang, D., Zhong, Z., Yang, X., Wang, L., 2022. Comparative study of alkaline water electrolysis, proton exchange membrane water electrolysis and solid oxide electrolysis through multiphysics modeling. Applied Energy, 312, 118788.
- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., Stolten, D., 2013. A comprehensive review on PEM water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 38 (12), 4901-4934.
- Rashid, M., Al Mesfer, M. K., Naseem, H., Danish, M., 2015. Hydrogen production by water electrolysis: a review of alkaline water electrolysis, PEM water electrolysis and high temperature water electrolysis. International Journal of Engineering and Advanced Technology, 4(3), 80-93.
- Sapountzi, F. M., Gracia, J. M., Fredriksson, H. O., Niemantsverdriet, J. H., 2017. Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas.
 Progress in Energy and Combustion Science, 58, 1-35.
- Nechache, A., Hody, S., 2021. Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 149, 111322.
- Laguna-Bercero, M. A., 2012. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. Journal of Power Sources, 203, 4-16.
- Bi, L., Boulfrad, S., Traversa, E., 2014. Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides. Chemical Society Reviews, 43 (24), 8255-8270.
- Brauns, J., Turek, T., 2020. Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review. Processes, 8 (2), 248-261.

- Zeng, K., Zhang, D., 2010. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress in Energy and Combustion Science, 36 (3), 307-326.
- Zhou, D., Li, P., Xu, W., Jawaid, S., Mohammed-Ibrahim, J., Liu, W., Sun, X. 2020. Recent advances in non-precious metal-based electrodes for alkaline water electrolysis. Chem Nano Mat, 6 (3), 336-355.
- Bessarabov, D., Millet, P., Pollet, B. G., 2018. PEM Water Electrolysis. Elsevier Science.
- Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., Kiros, Y., 2012.
 Advanced alkaline water electrolysis. Electrochimica Acta, 82, 384-391.
- Kumar, S. S., Himabindu, V., 2019. Hydrogen production by PEM water electrolysis–A review. Materials Science for Energy Technologies, 2 (3), 442-454.
- Zhang, J., Ling, B., He, Y., Zhu, Y., Wang, Z., 2022. Life cycle assessment of three types of hydrogen production methods using solar energy. International Journal of Hydrogen Energy, 47 (30), 14158-14168.
- Khatib, F., Wilberforce, T., Ijaodola, O., Ogungbemi, E., El-Hassan, Z., Durrant, A., Olabi, A., 2019. Material degradation of components in polymer electrolyte membrane (PEM) electrolytic cell and mitigation mechanisms: A review.
 Renewable and Sustainable Energy Reviews, 111, 1-14.
- Doan, T. L., Lee, H. E., Kim, M., Cho, W. C., Cho, H. S., Kim, T., 2022. Influence of IrO2/TiO2 coated titanium porous transport layer on the performance of PEM water electrolysis. Journal of Power Sources, 533, 231370.
- Mo, J., Kang, Z., Retterer, S. T., Cullen, D. A., Toops, T. J., Green Jr, J. B., Zhang, F.-Y., 2016. Discovery of true electrochemical reactions for ultrahigh catalyst mass activity in water splitting. Science advances, 2 (11), e1600690.
- Zhang, L., Jie, X., Shao, Z.-G., Zhou, Z.-M., Xiao, G., Yi, B., 2012. The influence of sodium ion on the solid polymer electrolyte water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2), 1321-1325.
- Ahmed, K. W., Jang, M. J., Park, M. G., Chen, Z., Fowler, M., 2022. Effect of Components and Operating Conditions on the Performance of PEM Electrolyzers: A Review. Electrochem, 3 (4), 581-612.
- Veeramani, K., Janani, G., Kim, J., Surendran, S., Lim, J., Jesudass, S. C., Sim, U., 2023. Hydrogen and value-added products yield from hybrid water electrolysis: A critical review on recent developments. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 177, 113227.
- Gao, J., Tao, H., Liu, B., 2021. Progress of nonprecious-metal-based electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media. Advanced materials, 33 (31), 2003786.
- Laursen, A. B., Varela, A. S., Dionigi, F., Fanchiu, H., Miller, C., Trinhammer, O. L., Dahl, S., 2012. Electrochemical hydrogen evolution: Sabatier's principle and the volcano plot. Journal of Chemical Education, 89 (12), 1595-1599.
- Millet, P., Ngameni, R., Grigoriev, S., Mbemba, N., Brisset, F., Ranjbari, A., Etiévant, C., 2010. PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development. International Journal of Hydrogen Energy, 35 (10), 5043-5052.
- Bernt, M., Hartig-Weiß, A., Tovini, M. F., El-Sayed, H. A., Schramm, C., Schröter, J., Gasteiger, H. A., 2020. Current challenges in catalyst development for PEM water electrolyzers. Chemie Ingenieur Technik, 92 (1-2), 31-39.
- Zhang, K., Guo, W., Liang, Z., Zou, R., 2019. Metal-organic framework based nanomaterials for electrocatalytic oxygen redox reaction. Science China Chemistry, 62, 417-429.
- Man, I. C., Su, H. Y., Calle-Vallejo, F., Hansen, H. A., Martínez, J. I., Inoglu, N. G., Rossmeisl, J., 2011. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. Chem Cat Chem, 3 (7), 1159-1165.
- Danilovic, N., Subbaraman, R., Chang, K.-C., Chang, S. H., Kang, Y. J., Snyder, J., Myers, D., 2014. Activity–stability trends for the oxygen evolution reaction on monometallic oxides in acidic environments. The journal of physical chemistry letters, 5 (14), 2474-2478.

- Kuhnert, E., Hacker, V., Bodner, M., 2023. A Review of Accelerated Stress Tests for Enhancing MEA Durability in PEM Water Electrolysis Cells. International Journal of Energy Research, 2023, 1-23.
- Obodo, K. O., Ouma, C. N. M., Bessarabov, D., 2021. Low-temperature water electrolysis. Power to Fuel, 17-50.
- Ma, Z., Zhang, Y., Liu, S., Xu, W., Wu, L., Hsieh, Y.-C., Renner, J. N., 2018. Reaction mechanism for oxygen evolution on RuO2, IrO2, and RuO2@ IrO2 core-shell nanocatalysts. Journal of Electroanalytical Chemistry, 819, 296-305.
- Clapp, M., Zalitis, C., Ryan, M., 2023. Perspectives on Current and Future Iridium Demand and Iridium Oxide Catalysts for PEM Water Electrolysis. Catalysis Today, 114140.
- Ayers, K., 2021. High efficiency PEM water electrolysis: Enabled by advanced catalysts, membranes, and processes. Current Opinion in Chemical Engineering, 33, 100719.
- Becker, H., Murawski, J., Shinde, D. V., Stephens, I. E., Hinds, G., Smith, G., 2023. Impact of impurities on water electrolysis: a review. Sustainable Energy & Fuels, 7, 1565-1603.
- Mamaca, N., Mayousse, E., Arrii-Clacens, S., Napporn, T., Servat, K., Guillet, N., Kokoh, K., 2012. Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction. Applied Catalysis B: Environmental, 111, 376-380.
- Sunde, T. O. L., Grande, T., Einarsrud, M.-A., 2016. Modified pechini synthesis of oxide powders and thin films. Handbook of sol-gel science and technology, 1-21.
- Purgato, F., Olivi, P., Léger, J.-M., De Andrade, A., Tremiliosi-Filho, G., Gonzalez, E., Kokoh, K., 2009. Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol. Journal of Electroanalytical Chemistry, 628 (1-2), 81-89.

- Marshall, A., Børresen, B., Hagen, G., Tsypkin, M., Tunold, R., 2005. Preparation and characterisation of nanocrystalline IrxSn1- xO2 electrocatalytic powders. Materials Chemistry and Physics, 94, (2-3), 226-232.
- Demazeau, G., 2008. Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. Journal of Materials Science, 43, 2104-2114.
- Jensen, K. M., Tyrsted, C., Bremholm, M., Iversen, B. B., 2014. In situ studies of solvothermal synthesis of energy materials. ChemSusChem, 7 (6), 1594-1611.
- 53. Puthiyapura, V. K., Pasupathi, S., Basu, S., Wu, X., Su, H., Varagunapandiyan, N., Scott, K., 2013. RuxNb1- xO2 catalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolysers. International Journal of Hydrogen Energy, 38 (21), 8605-8616.
- Felix, C., Maiyalagan, T., Pasupathi, S., Bladergroen, B., Linkov, V., 2012. Synthesis and optimisation of IrO2 electrocatalysts by Adams fusion method for solid polymer electrolyte electrolysers. Micro and nanosystems, 4 (3), 186-191.
- Zhang, L., Zhao, H., Wilkinson, D. P., Sun, X., Zhang, J., 2020. Electrochemical Water Electrolysis: Fundamentals and Technologies: CRC Press.
- 56. Baik, C., Lee, S. W., Pak, C., 2020. High Surface Area IrOx Synthesis By Glycine-Assisted Adams Fusion Method for Improved Electrocatalysis of Oxygen Evolution Reaction. Paper presented at the ECS Meeting Abstracts.
- Kaya, M. F., Demir, N., Rees, N. V., El-Kharouf, A., 2021. Magnetically modified electrocatalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers. International Journal of Hydrogen Energy, 46 (40), 20825-20834.
- Soudens, F. A., 2020. A modified Adams fusion method for the synthesis of binary metal oxide catalysts for the oxygen evolution reaction.
- Cheng, J., Zhang, H., Ma, H., Zhong, H., Zou, Y., 2009. Preparation of Ir0. 4Ru0.
 6MoxOy for oxygen evolution by modified Adams' fusion method.
 International Journal of Hydrogen Energy, 34 (16), 6609-6613.

- Stephenson, D. A., Agapiou, J. S., 2018. Metal cutting theory and practice. CRC press.
- Hosseini, A., Kishawy, H. A., 2014. Cutting tool materials and tool wear Machining of titanium alloys. Springer, 31, 31-56.
- 62. Smith, G. T., 2008. Cutting tool technology: industrial handbook: Springer Science & Business Media.
- Latha, T. M., Venkatachalam, S., 1989. Electrolytic recovery of tungsten and cobalt from tungsten carbide scrap. Hydrometallurgy, 22 (3), 353-361.
- Özbayrak, M., Turker, A., Bell, R., 2003. Recycling of cutting tools in flexible manufacturing systems. International Journal of Computer Integrated Manufacturing, 16: (6): 409-427.
- 65. Mari, D., Miguel, L., Nebel, C., 2014. Comprehensive hard materials: Newnes.
- xymjcarbide. Tungsten Carbide Rotary Burr. Retrieved from https://www.xymj carbide.com/item/tungsten-carbide-rotary-burr, (Erişim tarihi: Haziran 2023).
- xymjcarbide. Tungsten Carbide Brazed Tips. Retrieved from https://www.xymj carbide.com/item/tungsten-carbide-brazed-tips, (Erişim tarihi: Haziran 2023).
- xymjcarbide. Customized Tunsgten Carbide Cutting Tools. Retrieved from https://www.xymjcarbide.com/item/customized-tunsgten-carbide-cutting -tools, (Erişim tarihi: Haziran 2023).
- 69. UKO, Z. tungsten carbide wire drawing dies. Retrieved from https://www.uko carbide.com/blog/why-do-tungsten-carbide-wire-drawing-dies-fail/, (Erişim tarihi: Haziran 2023).
- Upadhyaya, G. S., 1998. Cemented tungsten carbides: production, properties and testing. William Andrew.
- Muneer, L., Al-Ethari, H., 2021. Tungsten Carbide Recovery from Hard Material Scrape. Design Engineering, 14787-14797.

- Colburn, A. W., Levey, K. J., O'Hare, D., Macpherson, J. V., 2021. Lifting the lid on the potentiostat: a beginner's guide to understanding electrochemical circuitry and practical operation. Physical Chemistry Chemical Physics, 23 (14), 8100-8117.
- Kissinger, P., Heineman, W. R., 2018. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded: CRC press.
- 74. Westbroek, P., Priniotakis, G., Kiekens, P., 2005. Electrochemical methods. Analytical electrochemistry in textiles, 356.
- Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., Orazem, M. E., 2021. Electrochemical impedance spectroscopy. Nature Reviews Methods Primers, 1 (1), 41-57.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L., 2018. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. Journal of Chemical Education, 95 (2), 197-206.
- Monk, P. M., 2008. Fundamentals of electroanalytical chemistry: John Wiley & Sons.
- Bontempelli, G., Magno, F., Mazzocchin, G., Seeber, R., 1989. Linear sweep and cyclic voltammetry. Annali di Chimica, 79, 103-216.
- Kear, G., Walsh, F. C., 2005. The characteristics of a true Tafel slope. Corrosion and materials, 30, (6): 51-55.
- Simoska, O., Minteer, S. D., 2022. Techniques in Electroanalytical Chemistry (Vol. 28). American Chemical Society.
- Zhang, J., Wang, S., Ono, K., 2023. 11 Electrochemical Impedance Spectroscopy. Microscopy and Microanalysis for Lithium-Ion Batteries, 301.
- Papasavva, S., Coyle, A., Goldman, S., Privette, R., Legati, R., Huff, C., Paul, R., 2003. Development of Recycling Guidelines for PEM Fuel Cell Systems, 0148-7191.
- Carmo, M., Keeley, G. P., Holtz, D., Grube, T., Robinius, M., Müller, M., Stolten,
 D., 2019. PEM water electrolysis: Innovative approaches towards catalyst

separation, recovery and recycling. International Journal of Hydrogen Energy, 44, (7), 3450-3455.

- Ayers, K. E., Motz, A. R., Carter, B. D., 2021. Recycling Considerations for PEM Electrolysis Materials. Paper presented at the ECS Meeting Abstracts.
- Song, J., Wei, C., Huang, Z.-F., Liu, C., Zeng, L., Wang, X., Xu, Z. J., 2020. A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. Chemical Society Reviews, 49 (7), 2196-2214.
- Fabbri, E., Habereder, A., Waltar, K., Kötz, R., Schmidt, T. J., 2014. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. Catalysis Science & Technology, 4 (11), 3800-3821.
- Xu, F., Mu, S., Pan, M., 2010. Recycling of membrane electrode assembly of PEMFC by acid processing. International Journal of Hydrogen Energy, 35 (7), 2976-2979.
- Hunter, B. M., Gray, H. B., Muller, A. M., 2016. Earth-abundant heterogeneous water oxidation catalysts. Chemical reviews, 116 (22), 14120-14136.
- Tariq, M., Zaman, W. Q., Sun, W., Zhou, Z., Wu, Y., Cao, L.-m., Yang, J., 2018. Unraveling the beneficial electrochemistry of IrO2/MoO3 hybrid as a highly stable and efficient oxygen evolution reaction catalyst. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 6 (4), 4854-4862.
- Baumann, N., Cremers, C., Pinkwart, K., Tübke, J., 2017. Supported IrxRu1–xO2 Anode Catalysts for PEM-Water Electrolysis. Fuel Cells, 17 (2), 259-267.
- Baumann, N., Cremers, C., Pinkwart, K., Tübke, J., 2016. Membrane Electrode Assemblies for Water Electrolysis using WO3-Supported IrxRu1-xO2 Catalysts. Energy Technology, 4 (1), 212-220.
- Lv, F., Feng, J., Wang, K., Dou, Z., Zhang, W., Zhou, J., Li, Y., 2018. Iridium– tungsten alloy nanodendrites as pH-universal water-splitting electrocatalysts.
 ACS central science, 4 (9), 1244-1252. doi:10.1021/acscentsci.8b00426
- 93. Jiang, G., Yu, H., Li, Y., Yao, D., Chi, J., Sun, S., Shao, Z., 2021. Low-Loading and Highly Stable Membrane Electrode Based on an Ir@ WO x NR Ordered

Array for PEM Water Electrolysis. **ACS Applied Materials & Interfaces, 13** (13): 15073-15082.

- 94. Tariq, M., Zaman, W. Q., Wu, Y., Nabi, A., Abbas, Z., Iqbal, W., Cao, L., 2019. Facile synthesis of IrO2 nanoparticles decorated@ WO3 as mixed oxide composite for outperformed oxygen evolution reaction. International Journal of Hydrogen Energy, 44 (59), 31082-31093.
- Liu, Y., Wang, H., Yang, J., Huang, B., Long, Z., 2004. Formation mechanism of cobalt-gradient structure in WC-Co hard alloy. Journal of Materials Science, 39 (13), 4397-4399.
- Takada, M., Matsubara, H., Kawagishi, Y., 2013. Wear of cemented carbide dies for steel cord wire drawing. Materials Transactions, 54 (10), 2011-2017.
- 97. Kurkchi, E., Abkhairova, S., Yagyaev, E., 2019. Processing of Tungsten-Containing Tool Using Electrolytic Method. Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.
- Mironovs, V., Usherenko, Y., Boiko, I., Kuzmina, J., 2022. Recycling of Aluminum-Based Composites Reinforced with Boron-Tungsten Fibres. Materials, 15 (9), 3207-3219.
- Katiyar, P. K., Randhawa, N. S., 2020. A comprehensive review on recycling methods for cemented tungsten carbide scraps highlighting the electrochemical techniques. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 90, 105251-105267.
- 100. Li, M., Xi, X., Nie, Z., Ma, L., Liu, Q., 2019. Recovery of tungsten from WC–Co hard metal scraps using molten salts electrolysis. Journal of Materials Research and Technology, 8 (1), 1440-1450.
- 101. Sampath, A., Sudarshan, T., 2002. Recycling of WC–Co from scrap materials.Powder metallurgy, 45 (1), 21-24.
- 102. Göhl, D., Mingers, A. M., Geiger, S., Schalenbach, M., Cherevko, S., Knossalla, J., Ledendecker, M., 2018. Electrochemical stability of hexagonal tungsten carbide in the potential window of fuel cells and water electrolyzers investigated in a half-cell configuration. Electrochimica Acta, 270, 70-76.

- 103. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R., 2013. Fundamentals of analytical chemistry: Cengage learning.
- 104. Novak, I., 2019. Reversible reactions: Extent of reaction and theoretical yield. Journal of Chemical Education, 97 (2), 443-447.
- 105. Kaya, M. F., Demir, N., Albawabiji, M. S., Taş, M., 2017. Investigation of alkaline water electrolysis performance for different cost effective electrodes under magnetic field. International Journal of Hydrogen Energy, 42 (28), 17583-17592.
- 106. Liu, Y., Wang, C., Lei, Y., Liu, F., Tian, B., Wang, J., 2018. Investigation of highperformance IrO2 electrocatalysts prepared by Adams method. International Journal of Hydrogen Energy, 43 (42), 19460-19467.
- 107. Li, R., Wang, H., Hu, F., Chan, K., Liu, X., Lu, Z., Li, Y., 2021. IrW nanochannel support enabling ultrastable electrocatalytic oxygen evolution at 2 A cm- 2 in acidic media. Nature communications, 12 (1), 1-10.
- 108. Felix, C., Bladergroen, B. J., Linkov, V., Pollet, B. G., Pasupathi, S., 2019. Ex-situ electrochemical characterization of IrO2 synthesized by a modified Adams fusion method for the oxygen evolution reaction. Catalysts, 9 (4), 318-334.
- 109. Arumugavelu, J., 2010. Process for recycling of tungsten carbide alloy.
 Depositante: Jayakannan Arumugavelu. US20120251416A1. Depósito, 7, 123-136.
- Dirany, N., Arab, M., Madigou, V., Leroux, C., Gavarri, J., 2016. A facile one step route to synthesize WO 3 nanoplatelets for CO oxidation and photodegradation of RhB: microstructural, optical and electrical studies. **RSC advances, 6** (73), 69615-69626.
- 111. Patel, P. P., Jampani, P. H., Datta, M. K., Velikokhatnyi, O. I., Hong, D., Poston, J. A., Kumta, P. N., 2015. WO 3 based solid solution oxide–promising proton exchange membrane fuel cell anode electro-catalyst. Journal of Materials Chemistry A, 3 (35), 18296-18309.

- 112. Jiang, B., Kim, J., Guo, Y., Wu, K. C., Alshehri, S. M., Ahamad, T., Yamachi, Y., 2019. Efficient oxygen evolution on mesoporous IrO x nanosheets. Catalysis Science & Technology, 9 (14), 3697-3702.
- 113. Hu, W., Wang, Y., Hu, X., Zhou, Y., Chen, S., 2012. Three-dimensional ordered macroporous IrO 2 as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium. Journal of Materials Chemistry, 22 (13), 6010-6016.
- 114. Fan, K., He, M., Dharanipragada, N. A., Kuang, P., Jia, Y., Fan, L., Yu, J., 2020. Amorphous WO 3 induced lattice distortion for a low-cost and high-efficient electrocatalyst for overall water splitting in acid. Sustainable Energy & Fuels, 4 (4), 1712-1722.
- 115. Lu, Z., Wei, C., Liu, X., Fang, Y., Hao, X., Zang, Y., Niu, D., 2021. Regulating the adsorption behavior of intermediates on Ir–W@ Ir–WO 3– x boosts acidic water oxidation electrocatalysis. Materials Chemistry Frontiers, 5: (16): 6092-6100.
- 116. Song, S., Zhang, H., Ma, X., Shao, Z., Baker, R. T., Yi, B., 2008. Electrochemical investigation of electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in PEM water electrolyzers. International Journal of Hydrogen Energy, 33 (19): 4955-4961.
- 117. Puthiyapura, V. K., 2014. Development of anode catalysts for proton exchange membrane water electrolyser. Newcastle University.
- 118. Huang, B., Ma, Y., Xiong, Z., Xiao, Z., Wu, P., Jiang, P., Liang, M., 2021. Polyoxometalate-Derived Ir/WOx/rGO Nanocomposites for Enhanced Electrocatalytic Water Splitting. Energy & Environmental Materials, 4 (4), 681-686.
- 119. Hu, J.-M., Zhang, J.-Q., Cao, C.-N., 2004. Oxygen evolution reaction on IrO2based DSA® type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS. International Journal of Hydrogen Energy, 29 (8), 791-797.
- 120. Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J., Chen, H. M., 2017. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. Chemical Society Reviews, 46 (2), 337-365.

- 121. Li, J.-J., Zhang, M., Weng, B., Chen, X., Chen, J., Jia, H.-P., 2020. Oxygen vacancies mediated charge separation and collection in Pt/WO3 nanosheets for enhanced photocatalytic performance. Applied Surface Science, 507, 145133.
- 122. Sigma-Aldrich. Merck Research. Development. Production. Retrieved from https://www.sigmaaldrich.com/TR/en, (Erişim tarihi: Haziran 2022).
- Vidaković, T., Christov, M., Sundmacher, K., 2007. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization. Electrochimica Acta, 52 (18), 5606-5613.
- 124. Zhang, X.-Y., Yu, W.-L., Zhao, J., Dong, B., Liu, C.-G., Chai, Y.-M., 2021. Recent development on self-supported transition metal-based catalysts for water electrolysis at large current density. Applied Materials Today, 22, 100913.
- 125. Zhou, D., He, M., Ding, Y., Yu, J., Fan, K., Sun, L., 2022. WO3 Nanosheet-Supported IrW Alloy for High-Performance Acidic Overall Water Splitting with Low Ir Loading. ACS Applied Energy Materials, 5 (1), 970-980.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı:	İlayda Nur UZGÖREN
Uyruğu:	Türkiye (T.C.)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Enerji Sistemleri Müh.	
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Enerji Sistemleri Müh.	2021
Lise	Nevşehir Anadolu Lisesi, Nevşehir	2016

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2023-Halen	Simfer, Sersim Dtm Sanayi ve Ticaret İbrahim	ARGE Mühendisi
	Ustaoğlu Mehmet Ustaoğlu Kollektif Şirketi	
2020-Halen	Erciyes Üniversitesi H2FC Hidrojen Enerjisi Araştırma Grubu	120M234 kodlu
		TÜBİTAK
		BİDEB-1001
		Projesi,
		Araştırmacı
		Bursiyer

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

- Özdoğan E., Hüner, B., Süzen, O., Y., Eşiyok, T., Uzgören, İ. N., Kıstı, M., Uysal, S., Selçuklu, S., B., Demir, N., Kaya, M. F., 2023. Effects of tank heating on hydrogen release from metal hydride system in VoltaFCEV Fuel Cell Electric Vehicle. International Journal of Hydrogen Energy, 48 (18), 6811-6823.
- Uzgören, İ. N., Hüner, B., Yıldırım, S., Eren, O., Özdoğan E., Süzen, O., Y., Demir, N., Kaya, M. F., 2022. Development of IrO2–WO3 Composite Catalysts from

Waste WC–Co Wire Drawing Die for PEM Water Electrolyzers' Oxygen Evolution Reactions. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 10 (39), 13100-13111.

- Hüner, B., Kıstı, M., Uysal, S., Uzgören, İ. N., Özdoğan, E., Süzen, Y. O., Demir, N., Kaya, M. F., 2022. An Overview of Various Additive Manufacturing Technologies and Materials for Electrochemical Energy Conversion Applications. ACS Omega, 7 (45), 40638–40658
- Uzgören, İ. N., Kaya M. F., 2021. Preparation of Ni/C Catalyst for Hydrogen Evolution Reactions (HER) in Alkaline Water Electrolyzers. *The 5th International Conference on Alternative Fuels, Energy and Environment* (ICAFEE 2021): 665-667. 15–18 October 2021, Kayseri, Turkey.
- Özdoğan E., Hüner, B., Süzen, O., Y., Eşiyok, T., Uzgören, İ. N., Kıstı, M., Uysal, S., Selçuklu, S., B., Demir, N., Kaya, M. F., 2021. A Unique Heat Exchanger Design for Most Efficient Hydrogen Release from Metal Hydride Hydrogen Storage Tank for VoltaCARH2 Hydrogen Electric Vehicle. 5 th International Conference on 97 alternative Fuels, Energy and Environment (ICAFEE-2021), 15–18 October 2021, Kayseri, Turkey.
- Özdoğan E., Tuncay E., Uzgören, İ. N., Kıstı M., Uysal S. Hüner B., Kayataş Demir N., Kaya M. F., 2021. Automatic PEM Water Electrolyzer Control Systems (PEMECS) Design for Cell Testing. 5 th International Hydrogen Technologies Congress, 26–28 May 2021, Niğde, Turkey.