



**HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KOMPOZİT ELEKTRO-KATALİZÖR
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Arda ZARRABI

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2020

Arda ZARRABI tarafından hazırlanan “HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KOMPOZİT ELEKTRO-KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Harun KOKU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Emrah ÖZENSOY

Kimya Ana Bilim Dalı, Bilkent Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 02/01/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

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

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

Arda ZARRABI

02/01/2020

HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KOMPOZİT ELEKTRO-KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Doktora Tezi)

Arda ZARRABI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2020

ÖZET

PEM elektrolizörlerinde hidrojen oluşum reaksiyonu (HOR), hidrokarbonlardan bağımsız enerji üretiminde oldukça önemli olan bir elektrokimyasal tepkimedir. Ancak hidrojen oluşum reaksiyonu için kullanılan platin gibi pahalı soy metaller PEM elektrolizörlerin maliyetini yükseltmektedir. Bunun yanısıra PEM elektrolizörlerde kullanılan elektro-katalizörlerin asidik ortamdaki kararlılığı da önemli bir noktadır. Dolayısıyla bu çalışmada PEM elektrolizörlerde hem Pt oranını düşürebilmek hem de asidik ortamda kararlılığı korumak için alternatif olarak kompozit elektro-katalizörlerin geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu bağlamda, düşük Pt yüklemeli ve yüksek Fe ve Ni içerikli seryum kompozit destekli elektro-katalizörler ($Pt/Fe_xCe_yO_z$, $Pt/Ni_xCe_yO_z$) emdirme-hidrotermal tekniği ile sentezlenerek farklı indirgenme sıcaklıklarında (400 °C, 600 °C ve 800 °C) ısıtılardan geçirilmiştir. Elde edilen elektro-katalizörlerin HOR aktiviteleri, kararlılıkları döngülü voltametri (DV), kronoamperometri (KA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) yöntemleri ile analiz edilip kıyaslanmıştır. Döngülü voltametri çalışmalarında 400 °C’de indirgenmiş katalizörler 600 °C ve 800 °C’deki katalizörlere göre daha yüksek elektrokimyasal aktivite sergilemişlerdir. Elektrokimyasal analizler sonunda hidrojen gaz çıkışı açısından en yüksek aktivite ve en düşük faradaik direnç 400 °C’de indirgenmiş $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ile elde edilmiştir. Yapılan elektrokimyasal analizlere genel olarak bakıldığında indirgenme sıcaklığı ve pH düştüğünde yük aktarım direncinin azaldığı gözlenmiş olup indirgenme sıcaklığının yük aktarım direnci üzerinde daha baskın etkisi görülmektedir. Aynı zamanda yapılan fiziksel ve kimyasal analizler sonucunda $Fe_xCe_yO_z$ destek yapı üzerinde daha yüksek elektrokimyasal aktivite görülmesinin sebebi, $Ni_xCe_yO_z$ ’ye göre daha yüksek seryum içeriği ve daha düşük oksijen içeriğine sahip olmasına ve farklı yüzey morfolojisine bağlanabilir.

Bilim Kodu : 91205
Anahtar Kelimeler : Seryum, Elektrolizör, PEM, Elektro-katalizör, Hidrojen
Sayfa Adedi : 103
Danışman : Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITE ELECTRO-CATALYST FOR HYDROGEN PRODUCTION

(Ph. D. Thesis)

Arda ZARRABI

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2020

ABSTRACT

Hydrogen Evolution Reaction (HER) in PEM electrolyzers is an important electrochemical reaction which is very important in hydrocarbon-independent energy production. However, expensive noble metals such as platinum used for hydrogen evolution reaction increase the production cost of PEM electrolyzers. In addition, it is also important to maintain the stability of the electrocatalysts in an acidic environment used in these electrolyzers. Therefore in this study, it is aimed to develop alternative composite catalysts in PEM electrolyzers to reduce both the Pt ratio and increase the stability of electrocatalyst in an acidic environment. In this study, low Pt loading and high Fe and Ni content ceria composite supported electrocatalysts (Pt/Fe_xCe_yO_z, Pt/Ni_xCe_yO_z) were synthesized by the impregnation-hydrothermal technique and pretreated at different reduction temperatures (400 °C, 600 °C and 800 °C). HER activities of the electrocatalysts were analyzed and compared with cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). During cyclic voltammetry studies, catalysts pretreated at 400 °C showed higher activity than the ones pretreated at 600 °C and 800 °C. Highest HER activity and lowest faradaic resistance were achieved with Pt/Fe_xCe_yO_z reduced at 400 °C. In general, electrochemical analyses indicate that charge transfer resistance decreases when reduction temperature and pH drop. In addition, reduction temperature has a dominant effect on charge transfer resistance compared to pH. Physical and chemical analyzes also demonstrate that higher electrochemical activity on Fe_xCe_yO_z support could be related with low oxygen content, high ceria content and surface morphology.

Science Code : 91205
Key Words : Ceria, Electrolyzer, PEM, Electrocatalyst, Hydrogen
Page Number : 103
Supervisor : Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

TEŞEKKÜR

Akademik eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesini esirgemeyen ve çalışmalarına yön veren, değerli tez danışmanım Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı BAP 06-2016-03 nolu proje ile destekleyen Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimine teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bilimsel katkılarından dolayı, değerli hocalarım Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN ve Doç. Dr. Emrah ÖZENSOY'a da teşekkürü bir borç bilirim.

Özel hayatımda olduğu gibi çalışma hayatımda da manevi destekleriyle hep yanımda olan kıymetli aileme ve arkadaşlarım Özgür OKUMUŞ ve Baransel YARDIMCIEL'e de ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. ELEKTROLİZ TEKNOLOJİLERİ.....	3
2.1. Elektroliz Sürecinin Termodinamik Açıdan İncelenmesi	3
2.2. Elektroliz Sırasında Polarizasyon.....	4
2.3. Alkali Ortamda Su Elektrolizi (ASE)	5
2.4. Katı Oksit Elektrolizi (KOE).....	6
2.5. Mikrobiyal Elektroliz Hücre (MEH).....	7
2.6. PEM ile Elektroliz	8
2.6.1. PEM ile elektrolizin prensibi	9
2.6.2. PEM ile elektroliz hücre bileşenleri	9
2.6.3. PEM ile elektroliz için kullanılan akım toplayıcılar	10
2.6.4. PEM ile elektroliz için kullanılan ayırıcı plakalar	11
2.7. Hidrojen Oluşum Reaksiyonun (HOR) İncelenmesi.....	11
3. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	13

	Sayfa
3.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonu (HOR) İçin Elektrokatalizörler	13
3.2. Seryum ve Nikel Alaşımının HOR Üzerindeki Etkisi	14
3.3. Seryum ve Demir Alaşımının HOR Üzerindeki Etkisi	17
3.4. Seryumun Hidrojen Oluşum Sürecine Etkisi.....	18
3.5. Hidrotermal Sentezin Önemi	21
3.6. HOR'un Voltametrik Yöntemle İncelenmesi	22
3.7. HOR Üzerinde Önemli Etkisi Olduğu Düşünülen İndirgenme ve Sinterleşme Sıcaklıklarının İncelenmesi	23
3.8. PEM Elektrolizörler İçin Membran Elektrot Yığını Hazırlama Koşulları Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	28
4.2. Katalizörlerin Sentezlenmesi	28
4.2.1. Hidrotermal yöntemi	28
4.2.2. Islak emdirme yöntemi.....	29
4.2.3. Hazırlanan katalizörlerin indirgenmesi	29
4.3. Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyon Çalışmaları	30
4.3.1. Endüktiv eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (EEP-OES).....	30
4.3.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XFS).....	30
4.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	31
4.4.1. Döngülü voltametri (DV).....	31
4.4.2. Kronoamperometri (KA).....	32
4.4.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)	32
4.5. Polarizasyon Çalışmaları	33
4.5.1. Nafion membran ön aktivasyon işlemi	34

	Sayfa
4.5.2. Katalizör mürekkebinin hazırlanması	34
4.5.3. Membran-elektrot yığının hazırlanması (MEY)	34
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
5.1. Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonlar	37
5.2. Çok Kristalli Platin Elektrot ile Döngülü Voltametri (DV) Sonuçları.....	39
5.2.1. Döngü sayısının HOR üzerine etkisi.....	39
5.2.2. İnert ve hidrojen zengin ortamların HOR üzerinde etkisinin incelenmesi	41
5.2.3. Tarama hızının HOR üzerine etkisi.....	43
5.2.4. HOR tepkimesinin tersinir ve tersinmezlik açısından incelenmesi.....	45
5.2.5. Döngülü Voltametri (DV) ile reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi ...	48
5.2.6. Tafel eğrilerinin incelenmesi.....	51
5.2.7. Hidrojen oksidasyonunun incelenmesi	53
5.3. Sentezlenen Katalizörler Üzerinde HOR Tepkimesinin İncelenmesi	54
5.3.1. Pt/Fe _x Ce _y O _z katalizör üzerinde HOR tepkimesinin incelenmesi	54
5.3.2. Pt/Ni _x Ce _y O _z katalizörler üzerinde HOR tepkimesinin incelenmesi.....	56
5.3.3. Helyum ortamında Pt/Fe _x Ce _y O _z ve Pt/ Ni _x CE _y O _z katalizörler üzerinde HOR tepkimesinin incelenmesi	57
5.3.4. Hidrojen ortamında Pt/ Fe _x Ce _y O _z ve Pt/ Ni _x CE _y O _z katalizörler üzerinde HOR tepkimesinin incelenmesi	59
5.3.5. Sentezlenen tüm katalizörlerin aktivitelerinin kıyaslanması.....	61
5.3.6. Sentezlenen katalizörlerin tafel analizi	63
5.3.7. Katalizörlerin hidrojen oksidasyonu açısından incelenmesi	65
5.3.8. Katalizörlerin başlangıç potansiyeli ve değişim akım yoğunlukları	67
5.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Analiz Sonuçları	69
5.4.1. Nyquist eğrileri.....	69

	Sayfa
5.4.2. Eşdeğer devrenin modellenmesi	72
5.5. Krontamperometri (KA) Analiz Sonuçları	75
5.6. Polarizasyon Deneyleri	78
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR	87
EKLER.....	95
EK-1. Hesaplamalar	96
EK-2. Katalizörlerin EEP-OES ve XFS tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdeleri	99
EK-3. Çok kristalli platin elektrot ile pH 2,2 elektrolit ortamında elde edilen voltageamlardaki anodik ve katodik piklerin arasındaki potansiyel farkı.....	100
EK-4. Çok kristalli platin elektrot ve sentezlenen katalizörlerin farklı ortamlardaki alınan empedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler	101
ZGEMİş	103

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Farklı sıcaklıklar ve 101.325 kPa basınçta su elektrolizi için termodinamik veriler bileşenleri	4
Çizelge 4.1. Deneysel çalışmanın özeti	27
Çizelge 4.2. Hazırlanan katalizörlerin renk farklılıkları	29
Çizelge 5.1. 400 °C, 600 °C ve 800 °C’de indirgenmiş katalizörlerin EEP-OES tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdeleri	37
Çizelge 5.2. 400 °C, 600 °C ve 800 °C’de indirgenmiş katalizörlerin XFS tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdeleri	38
Çizelge 5.3. 400 °C, 600 °C ve 800 °C’de indirgenmiş katalizörlerin XFS tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdeleri (oksijen dahil edilmediğinde)	38

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta çalışan elektrolizör için akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gerçek hücre geriliminin bileşenleri....	5
Şekil 2.2. Alkali ortamda su elektrolizinin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.3. Katı oksit elektroliz (KOE) çalışma prensibi.....	7
Şekil 2.4. Mikrobiyal elektroliz hücresi (MEH) şematik görünümü	8
Şekil 2.5. PEM ile elektrolizin şematik görünümü	9
Şekil 3.1. (a) Hidrojen adsorpsiyonunun serbest enerjisi (Parsons, 1958) ve (b) Metal –hidrit bağ dayanımına karşı değişim akımının logaritmasının “Volcano” eğrileri.....	14
Şekil 3.2. Platin mikro disk elektrot üzerinde 80 mV/s tarama hızı ve farklı pH’larda tersinir hidrojen elektrot ile döngülü voltamogramlar.....	23
Şekil 4.1. Kullanılan PEM elektrolizörün şematik görünümü	33
Şekil 4.2. Hazırlanan membran elektrot yığının (MEY) şematik görünümü.....	35
Şekil 5.1. Sentezlenen katalizörlerin EEP-OES ve XFS tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdelерinin kıyaslanması.....	39
Şekil 5.2. pH 2,2 tampon çözelti içinde (0,2 M) platin elektrot üzerinde döngü sayısının etkisi, 50mV/s tarama hızı (+0,24V →-0,76V→+0,24V vs. SHE)	40
Şekil 5.3. Su için potansiyel – pH diyagramı (pourbaix diyagramı)	41
Şekil 5.4. pH 2,2 tampon çözelti (0,2 M) içinde platin elektrota ait voltamogram, 50 mV/s tarama hızı, (+0,24V →-0,76V→+0,24V vs. SHE)	42
Şekil 5.5. pH 2,2 tampon çözelti (0,2 M) içinde platin elektrota ait voltamogram, 50 mV/s tarama hızı, (+0,24V →-0,76V→+1,24V→+0,24V vs. SHE)	43
Şekil 5.6. pH 2,2 tampon çözelti (0.2 M) içinde platin elektrot üzerine tarama hızının etkisi (+0,24V →-0,76V→+0,24V vs. SHE)	44
Şekil 5.7. Helyum ortamında pH 2,2 tampon çözelti (0.2 M) içinde platin elektrot üzerine tarama hızının etkisi (+0,24V →-0,76V→+0,24V vs. SHE)	45
Şekil 5.8. Hidrojen ortamında pH 2,2 tampon çözelti (0.2 M) içinde platin elektrot üzerine tarama hızının etkisi (+0,24V →-0,76V→+0,24V vs. SHE)	45

Şekil	Sayfa
Şekil 5.9. Katodik ve anodik pik potansiyel farkı (ΔE_p) tarama hızı ile ilişkisi.....	47
Şekil 5.10. Katodik ve anodik piklerin akım değerlerinin oranı (I_p^k/I_p^a) tarama hızı ile ilişkisi.....	48
Şekil 5.11. Platin elektrot üzerinde $I_p^k/v^{1/2}$ 'nın tarama hızı ile değişimi	51
Şekil 5.12. 0,2 M asidik tampon çözelti içinde (pH 2,2) platin elektrotta üzerinde (a) potansiyele karşı log (i) değerleri, (b) Tafel eğim değerleri (50 mV/s tarama hızı)	53
Şekil 5.13. Platin elektrot üzerinde hidrojen oksidasyonunun incelenmesi. 50 mV/s tarama hızı, (a) pH 1,1, +0,29 V ile +1,24 V arası, (b) pH 1,1, - 0,26 V ile +1,24 V arası (c) pH 2,2, +0,29 V ile +1,24 V arası ve (d) pH 2,2, -0,26 V ile +1,24 V arası.....	54
Şekil 5.14. 0,2 M asidik tampon çözelti içinde Pt/Fe _x Ce _y O _z katalizörünün farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı)	56
Şekil 5.15. 0,2 M asidik tampon çözelti içinde Pt/Ni _x Ce _y O _z katalizörünün farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı)	57
Şekil 5.16. Helyum ortamında asidik tampon çözelti içinde (0,2 M) Pt/Fe _x Ce _y O _z katalizörünün farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı)	58
Şekil 5.17. Helyum ortamında asidik tampon çözelti içinde (0,2 M) Pt/Ni _x Ce _y O _z katalizörünün farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı)	58
Şekil 5.18. Hidrojen ortamında asidik tampon çözelti içinde (0,2 M) Pt/Fe _x Ce _y O _z katalizörlerinin farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı)	60
Şekil 5.19. Hidrojen ortamında asidik tampon çözelti içinde (0,2 M) Pt/Ni _x Ce _y O _z katalizörlerinin farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı)	60
Şekil 5.20. Farklı indirgenme sıcaklıkları ile hazırlanan katalizörlerin platin ve cam karbon elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı). (a) pH 2,2 gaz beslenmeden (b) pH 1,1 gaz beslenmeden (c) pH 2,2 helyum ortamı (d) pH 1,1 helyum ortamı (e) pH 2,2 hidrojen ortamı (f) pH 1,1 hidrojen ortamı. ..	62
Şekil 5.21. pH 2,2 asidik tampon çözelti içinde (0,2 M) Pt/Fe _x Ce _y O _z katalizörüne ait tafel eğrileri.....	63

Şekil	Sayfa
Şekil 5.22. pH 2,2 asidik tampon çözelti içinde (0,2 M) Pt/Ni _x Ce _y O _z katalizörüne ait tafel eğrileri.....	64
Şekil 5.23. Pt/Fe _x Ce _y O _z ve Pt/Ni _x Ce _y O _z katalizörlerin tafel eğimleri.....	65
Şekil 5.24. Pt/Fe _x Ce _y O _z katalizörü ile pH 2,2 ortamında hidrojen oksidasyon analizleri (50 mV/s tarama hızı). (a) 400°C, (c) 600°C (e) 800°C indirgenme sıcaklığında (-0,26V → +0,6 V vs. SHE), (b) 400°C, (d) 600°C (f) 800°C indirgenme sıcaklığında (+0,29V → +0,6 V vs. SHE).....	66
Şekil 5.25. Pt/Ni _x Ce _y O _z katalizörü ile pH 2,2 ortamında hidrojen oksidasyon analizleri 50 mV/s tarama hızı). (a) 400°C, (c) 600°C (e) 800°C indirgenme sıcaklığında (-0,26V → +0,6 V vs. SHE) , (b) 400°C, (d) 600°C (f) 800°C indirgenme sıcaklığında (+0,29V → +0,6 V vs. SHE).	67
Şekil 5.26. Katalizörlerin farklı ortam ve pH’da başlangıç potansiyel değerleri.....	68
Şekil 5.27. Katalizörlerin farklı ortam ve pH’da değişim akım yoğunlukları	69
Şekil 5.28. Nyquist eğrisi şeklinde gösterilen empedans spektrumu.....	70
Şekil 5.29. -0,2 V (vs. SHE) potansiyelinde elde edilen Nyquist diyagramları (a) pH 2,2’de gaz beslenmeden, (b) pH 1,1’de gaz beslenmeden, (c) pH 2,2’de helyum ortamı, (d) pH 1,1’de helyum ortamı, (e) pH 2,2’de hidrojen ortamı, (f) pH 1,1’de hidrojen ortamı.....	71
Şekil 5.30. -0,76 V (vs. SHE) potansiyelinde elde edilen Nyquist diyagramları (a) pH 2,2’de gaz beslenmeden, (b) pH 1,1’de gaz beslenmeden, (c) pH 2,2’de helyum ortamı, (d) pH 1,1’de helyum ortamı , (e) pH 2,2’de hidrojen ortamı, (f) pH 1,1’de hidrojen ortamı.....	72
Şekil 5.31. Nyquist eğrilerinin simülasyonu ile oluşturulan eşdeğer devre modeli	73
Şekil 5.32. pH 2,2 ‘de platin elektrota ait model uyumluluk grafiği	73
Şekil 5.33. -0,2 V ‘da (vs. SHE) kinetik verilerden elde edilen yük aktarım direnç değerleri.....	74
Şekil 5.34. -0,76 V ‘da (vs. SHE) kinetik verilerden elde edilen yük aktarım direnç değerleri.....	75
Şekil 5.35. Helyum besledikten sonra kronoamperometri diyagramları (a) -0,76 V (vs. SHE) ve pH 2,2’de (b) -0,76 V (vs. SHE) ve pH 1,1’de (c). -0,2 V (vs. SHE) ve pH 1,1’de (d) -0,2 V (vs. SHE) ve pH 1,1’de.....	76
Şekil 5.36. -0,2 V (vs. SHE) potansiyelde yatışkın durum akım değerleri.....	77
Şekil 5.37. -0,76 V (vs. SHE) potansiyelde yatışkın durum akım değerleri.....	77

Şekil	Sayfa
Şekil 5.38. Pt/Fe _x Ce _y O _z (400°C'de indirgenmiş) katot ve Pt/C anot ile elde edilen polarizasyon eğrileri	79
Şekil 5.39. Pt/Fe _x Ce _y O _z (400°C'de indirgenmiş) anot ve Pt/C katot ile elde edilen polarizasyon eğrileri	80
Şekil 5.40. Pt/Fe _x Ce _y O _z (400oC'de indirgenmiş) katot ve Pt/C anot ile 70 oC'de 8 saat şartlandırmadan sonra elde edilen polarizasyon eğrileri	81

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. (a) Hücre bileşenleri; 1-Bipolar plaka, 2-Anot akım toplayıcı, 3-MEY, 4-Katot akım toplayıcı, (B) PEM hücre yığını.....	10
Resim 4.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal karakterizasyon deney sistemi.....	31

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
°C	Derece, selsiyus
A	Amper
Ads	Yüzeye tutunmuş madde
Akb	Atomik kütle birimi
Ar	Argon
ASE	Alkali ortamda su elektrolizi
ATM	Atmosfer
M	Azot
B	Boron
C _{dl}	Çift tabaka kapasitans
Ce	Seryum
CeO ₂	Seryum oksit
CO	Karbon mono oksit
Co	Kobalt
CO ₂	Karbon dioksit
Cu	Bakır
DC	Doğru akım
DV	Döngülü voltametri
e ⁻	Elektron
EEP-OES	Endüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometre
EES	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
E _p ^a	Anodik pik potansiyeli
E _p ^k	Katodik pik potansiyeli
F	Faraday sabiti
Fe	Demir
H ⁺	Proton

Simgeler	Açıklamalar
H₂	Hidrojen
H₂O	Su
H₂O₂	Hidrojen peroksit
H₂SO₄	Sülfürik asit
H₃O⁺	Hidronyum iyonu
HCl	Hidroklorik asit
He	Helyum
HOR	Hidrojen oluşum reaksiyonu
I_p^a	Anodik pik akımı
I_p^k	Katodik pik akımı
Ir	İridyum
IrO₂	İridyum oksit
j₀	Değişim akım yoğunluğu
KA	Kronoamprometri
KeV	Kilo electron volt
KOE	Katı oksit elektrolizi
KOH	Potasyum hidroksit
S	Kükürt
M	Metal
MEH	Mikrobiyal elektroliz hücreleri
N	Metal
MEY	Membran elektrot yığını
Mo	Molibden
Na₂SO₄	Sodyum sülfat
NaOH	Sodyum hidroksit
Ng/L	Litre başına nano gram (yoğunluk)
Ni	Nikel
NiO	Nikel oksit
O⁻²	Anyon
O₂	Oksijen
OH⁻	Hidroksit

Simgeler	Açıklamalar
OOR	Oksijen oluşum reaksiyonu
Os	Osmiyum
P	Fosfor
Pd	Paladyum
PEM	Polimer elektrolit membran
pH	Hidrojenin gücü
Psi	İnç kareye pound cinsinden uygulanan kuvvet
Pt	Platin
PtCl₄	Platin klorür
PtO₂	Platin oksit
R_{ct}	Yük transfer direnci
R_{ct}	Yük transfer direnci
Rh	Rodyum
RHE	Tersinir hidrojen elektrotu
Rs	Çözelti direnci
Ru	Rutenyum
RuO₂	Rutenyum oksit
SHE	Standart hidrojen elektrot
T	Sıcaklık
TEM	Taramalı elektron mikroskobu
V	Potansiyel
V_{rev}	Tersinir potansiyel
V_{th}	Termokimyasal potansiyel
W_d	Warburg direnci
XFS	X-Işını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-Işını kırınım yöntemi
Zn	Çinko
ΔG_0	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH_0	Entalpi değişim

1. GİRİŞ

Günümüzde hızla ilerleyen teknolojik gelişme enerji kullanımını körüklemiş ve enerji olmaksızın yaşamak olanaksız bir hal almıştır. Özellikle ulaşım ve taşımacılıkta kullanılan benzin ve mazotun hammaddesi olan ham petrol 'un tükenmeye başladığı yaygın olarak kabul görmüştür. Dünyamızın her yıl artan %4-5 oranındaki enerji ihtiyacına karşılık, bu ihtiyacı karşılayan fosil-yakıt rezervleri çok daha hızlı bir şekilde azalmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı dünya ortalama sıcaklığını son bin yılın en yüksek değerlerine ulaştırmıştır. Bu durum ise, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra sel, fırtına gibi doğal felaketlerin gözle görülür şekilde artmasına neden olmaktadır (Züttel, Borgschulte ve Schlapbach, 2008).

Ülkelerin enerji bağımlılığı endişesi ve gittikçe daha tehlikeli hale gelen küresel iklim değişikliği, toplumları alternatif temiz enerji kaynakları arayışına yöneltmektedir. Güneş, rüzgar, biyokütle ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının bol bulunmalarına ve temiz bir enerji kaynağı olmalarına rağmen, bu enerji kaynakları bir ara taşıyıcıya gerek duymaktadır. Bu nedenle özellikle taşıma gerektiren uygulamalarda kullanılabilirliğe sahip değildir. Fosil yakıtlardan, sudan ve biyokütleden üretilen hidrojen, bu tür enerji kaynakları için iyi bir enerji taşıyıcısıdır. Ayrıca hidrojen; düşük hacim, yüksek depolanma kapasitesi, verimliliği ve çevre dostu niteliğiyle öne çıkmaktadır (Aslan, 2007).

Son yıllarda su elektrolizine, yakıt hücrelerindeki farklı uygulamalar ve dolayısıyla temiz hidrojen için yüksek talep nedeniyle çok büyük bir ilgi bulunmaktadır (Levie, 1999). Su elektrolizi oldukça eski bir teknolojidir ve prensibi 200 yıldan beri bilinmektedir. Alessandro Volta 'nin 1800 yıllarda elektrik üreten çubuk keşfinden kısa süre sonra Londra, İngiltere'de Anthony Carlisle ve William Nicholson, suyu hidrojen ve oksijene ayırmak için benzer bir cihaz kullanmıştır. Aynı yıl, Johann Wilhelm Ritter Jena, Almanya'da benzer deneyler gerçekleştirmiştir. Ancak yine de sürecin ilk uygulamasını ortaya çıkarmak onlarca yıl sürmüştür. 1890 yılında, Charles Renard Fransız askeri gemilerine hidrojen üretmek için bir su elektroliz ünitesi inşa etmiştir (Carmo, Fritz, Mergel ve Stolten, 2013). Polimer elektrolit membran (PEM) elektroliz yöntemi ise ilk kez 1960 'lı yıllarda General Electric firması tarafından geliştirilmiştir. Uzun yıllar PEM elektrolizörler, yüksek maliyetli malzemeler ve sınırlı bir kullanım süresi nedeniyle sadece niş uygulamalarda ve küçük hidrojen ve oksijen

Üretim kapasitesine sahip laboratuvar ekipmanlarında kullanılmıştır. Ancak 1980’li yılların başından itibaren suyun elektrolizi için en önemli yöntemlerden biri haline gelmiştir (Coutanceau, Baranton ve Audichon, 2017).

Hidrojen oluşum tepkimesi (HOR), karbondan bağımsız enerji dönüşümünde oldukça etkili olan PEM elektrolizrlerinde, hidrojen üretimi için oldukça önemlidir. Diğerk taraftan, PEM elektrolizörlerde kullanılan katot elektrotlar, pahalı ve az bulunan Pt (Platin) soy metali içerdiğinden hidrojen üretiminin ticarileştirilmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle Pt oranını düşürebilmek, Pt içermeyen alternatif katalizörler geliştirmek aynı zamanda elektrotun aktivitesini ve asidik ortamda kararlılığını korumak için birçok araştırma yapılmaktadır. Bu amaçla bu çalışmada hidrotermal-empirme yöntemi ile düşük Pt ve yüksek Fe (Demir) ve Ni (Nikel) içerikli seryum destekli elektro-katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen elektro-katalizörlerin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve PEM elektrolizör de uygulanabilirliği test edilmiştir. HOR aktiviteleri ve kararlılıkları, döngülü voltametri (DV), kronoamperometri (KA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) yöntemleri ile analiz edilip kıyaslanmıştır. Bu sayede alternatif elektro-katalizör araştırmalarına katkıda bulunmak hedeflenmiştir.

2. ELEKTROLİZ TEKNOLOJİLERİ

Suyun elektroliz yöntemi; yüksek saflıkta hidrojen üretimi yapabilme ve yüksek hidrojen üretim hızı gibi avantajlara sahiptir. Suyun elektrolizi, hidrojen üretimi için en önemli yöntemlerden biridir. Bunun başlıca nedenleri yenilenebilir bir kaynak olarak suyun kullanılması ve yan ürün olarak sadece saf oksijenin ortaya çıkmasıdır (Smolinka, 2009). Elektroliz işlemi için gerekli olan DC (Doğru Akım) enerjisi güneş, rüzgar ve biyokütle gibi sürdürülebilir enerji kaynaklarından elde edilebilir. Ancak, şu anda maliyetinin yüksek olması nedeniyle hidrojen üretiminin sadece %4'ü elektroliz yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Yenilenebilir enerji (güneş, rüzgar, nükleer) kullanımının her geçen gün artması sebebiyle bu değerin de yakın zamanda artması beklenmektedir. Avrupa Birliği'nin Yenilenebilir Enerji Direktifinde (Directive 2009/28/EC), 2020 yılına kadar enerji ihtiyacının %14'ünü yenilenebilir enerji kaynaklarından kullanılmasını kararlaştırması bu konunun önemini göstermektedir (Carmo vd., 2013).

2.1. Elektroliz Sürecinin Termodinamik Açıdan İncelenmesi

Elektroliz yönteminde suyun ayrıştırılması için enerji gereklidir. Gibbs serbest (ΔG) enerjisi kullanılarak suyun ayrışması için gereken tersinir enerji hesaplanabilir. Termodinamik açıdan bakıldığında, su ayrışması için gerekli olan minimum bir hücre voltajı tersinir hücre voltajı (V_{rev}) olarak ifade edilebilir. Standart koşullarda, suyun ayrışması için gereken tersinir hücre voltajı denklem 1.1 ile hesaplanabilir (Selamet, Fatih, Mahmut ve Kaplan, 2011).

$$V_{rev}^0 = \frac{\Delta G^0}{n \cdot F} = \frac{237 \text{ kJ/mol}}{2 \times 96,485 \text{ C/mol}} = 1.23V \quad (1.1)$$

Burada, n ; ürün mol başına elektron mol sayısı ve F ; Faraday sabitidir. Suyun bölünmesi sırasında bir miktar entropi üretilir. Standart koşullarda, entalpi değişimi $\Delta H^0 = 285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ dir. Buradan su elektrolizi için gerekli termokimyasal voltaj denklem 1.2 izlenerek hesaplanabilir:

$$V_{th}^0 = \frac{\Delta H^0}{n \cdot F} = \frac{285.9 \text{ kJ/mol}}{2 \times 96,485 \text{ C/mol}} = 1.48V \quad (1.2)$$

Tersinir su elektroliz gerilimi (V_{rev}) doğrudan Gibbs serbest enerjisi (ΔG_R) ile bağlantılıdır ve sıcaklık arttıkça ΔG_R azaldığı için gerekli olan minimum hücre voltajında düşüş gözlenir. ΔH_R , ΔG_R , V_{th} ve V_{rev} için farklı sıcaklıklardaki değerleri Çizelge 1 'de verilmiştir (Smolinka, 2009).

Çizelge 2.1. Farklı sıcaklıklar ve 101.325 kPa basınçta su elektrolizi için termodinamik veriler

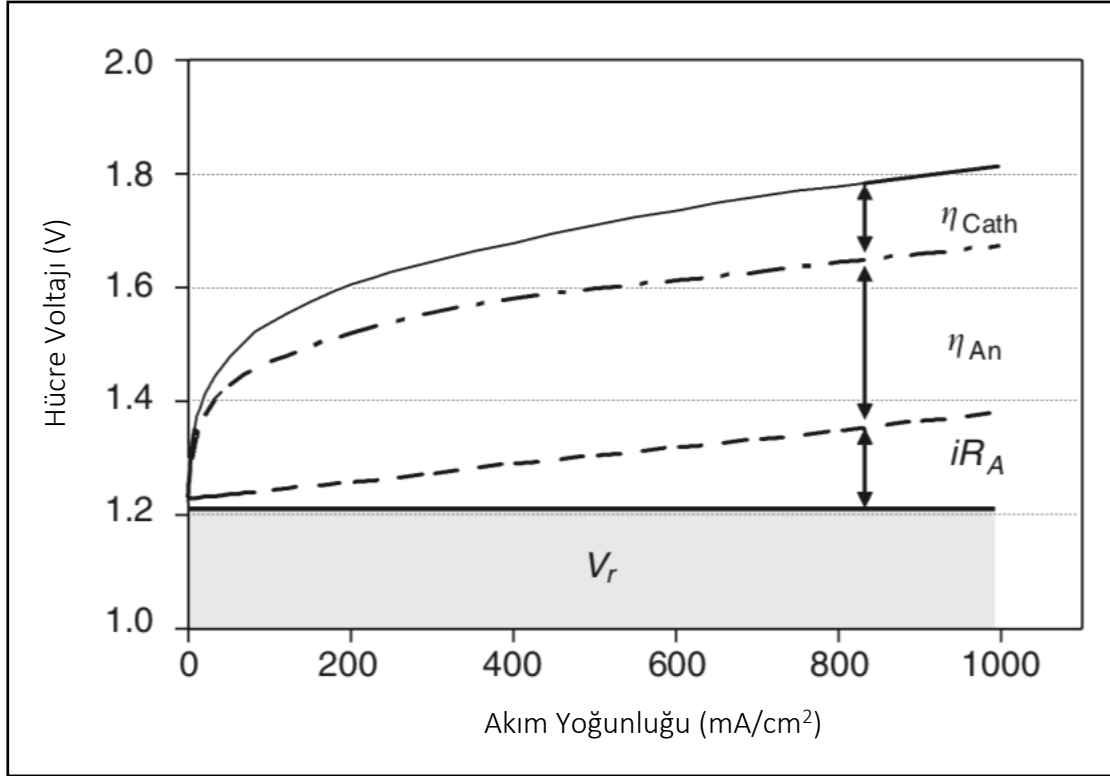
	$\Delta H_R (kJ mol^{-1})$	$V_{th} (V)$	$\Delta G_R (kJ mol^{-1})$	$V_r (V)$
H ₂ O(l) at 298.15 K	285.9	1.48	237.2	1.23
H ₂ O(g) at 373.15 K	242.6	1.26	225.1	1.17
H ₂ O(g) at 1273.15 K	249.4	1.29	177.1	0.92

2.2. Elektroliz Sırasında Polarizasyon

Elektroliz hücresinin çalışırken (pratik olarak) elde edilen hücre gerilimi tersinir hücre geriliminden çok daha yüksektir. Bunun nedeni çalışma sırasında oluşan farklı kayıplardır (Kelly, 2014).

$$V_{cell} = V_r + |\eta_{An}| + |\eta_{Cath}| + iR_A \quad (1.3)$$

Yukarıdaki eşitlikte farklı kayıpları inceleyecek olursak, Ohm kanununa göre gerilim yükselmesi iR_A akım yoğunluğuna doğrusal olarak bağlıdır. Eşitlikte R_A olarak belirtilen hücre direnci, ara yüzeylerdeki bileşenlerin, omik ve temas dirençlerinin (örneğin, zar, elektrot ve akım toplayıcısı) toplamına eşittir. Eşitlikte η_{An} ve η_{Cath} ile belirtilen elektroliz durumundaki aşırı gerilimler, elektroliz işlemi sırasında elektrot, elektrolit ara yüzündeki tersinmez işlemlerden kaynaklanmaktadır. Elektrolizör için gerçek hücre geriliminin bileşenleri, oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta çalışan elektrolizör için akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Farklı tür elektroliz hücrelerine göre bu tersinmez kayıplar farklılık gösterirler. Örneğin bir alkalın elektroliz hücresi Şekil 2.1'de gösterilen ile karşılaştırılabilir davranış gösterir. PEM Elektroliz hücresi için omik gerilim düşüşü iR_A bir alkalın elektroliz hücresine göre daha baskındır. Ayrıca hücre boyutlarına bağlı olarak, örneğin, elektrot-elektrot arasındaki mesafeye bağlı olarak ya da kullanılan membranın kalınlığına bağlı olarak omik direnç farklılık gösterir (Smolinka, 2009).



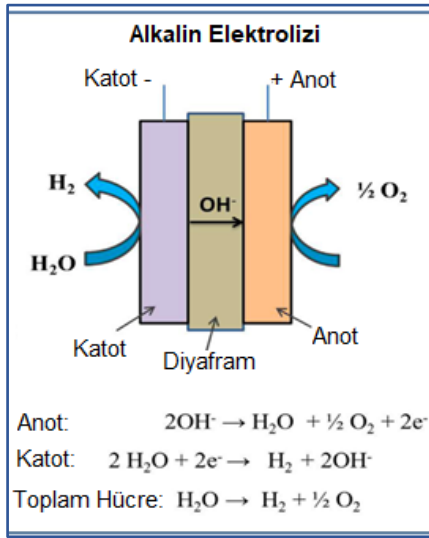
Şekil 2.1. Oda sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta çalışan elektrolizör için akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gerçek hücre geriliminin bileşenleri (Smolinka, 2009).

Elektroliz işleminde su molekülleri dışarıdan sağlanan enerji ile hidrojen (H_2) ve oksijene (O_2) dönüştürülür. Elektroliz işlemi, elektrolit, çalışma koşulları ve iyonik ajanlara (OH^- , H^+ , O^{2-}) bağlı olarak dört tipte sınıflandırılabilir. Bunlar; (i) Alkali ortamda su elektrolizi (ASE), (ii) Katı oksit elektrolizi (KOE) (iii) Mikrobiyal elektroliz hücreleri (MEH) ve (iv) PEM ile elektrolizidir (Kumar ve Himabindu, 2019).

2.3. Alkali Ortamda Su Elektrolizi (ASE)

Alkali ortamda su elektrolizi ilk kez 1789'da Troostwijk ve Diemann tarafından ortaya atılmış ve dünya çapında ticari olarak hidrojen üretimi için kullanılan ilk yöntem olmuştur (Trasatti, 1999). Bu yöntemin çalışma prensibi katot tepkimesinde suyun indirgenmesi ile hidrojen ve hidroksil iyonları oluşmasına dayanır. Hidroksil iyonları gözenekli diyaframdan geçerek anot tepkimesinin oluşmasını sağlar. Katot tarafında hidrojen gaz çıkışı olurken anot tarafında su ve oksijen gaz çıkışı gerçekleşir. Şekil 2.2'de alkali ortamda su elektrolizinin şematik gösterimi verilmiştir. Alkalın elektroliz, 30-80°C gibi düşük sıcaklıklarda ve sıvı elektrolit (KOH/NaOH) içerisinde gerçekleşir. Alkali su elektroliz işlemi elektrot olarak

asbest diyaframı ve nikel malzemeleri kullanılır. Hücresinin ortasında bulunan diyafram, katot ve anodu birbirinden ayırmanın yanı sıra üretilen gazları elektrotlardan uzaklaştırarak elektroliz işlemine karışmalarını engeller. Alkalın ortamda elektrolizin düşük kısıtlayıcı akım yoğunluklarının (400 mA/cm^2 'nin altında), düşük işletme basıncı ve düşük enerji verimliliği gibi olumsuz yönleri bulunur (Marini vd., 2012). Son dönem araştırmalarda yeni bir yaklaşım, asbest diyaframı yerine anyonik iletkenliği olan polimerlerden oluşan anyon değiştirme membranların geliştirilmesidir.

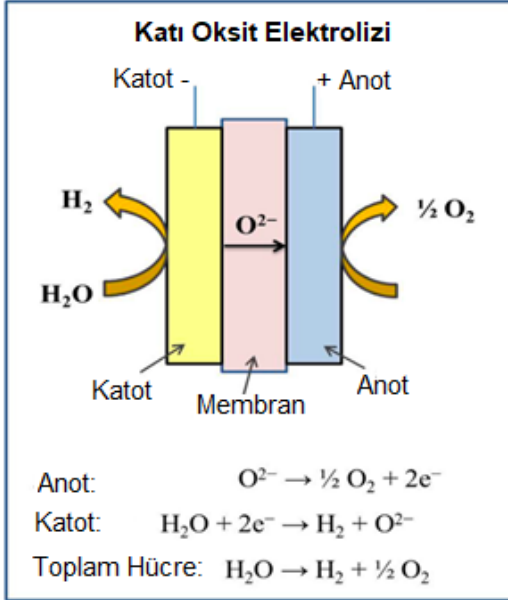


Şekil 2.2. Alkali ortamda su elektrolizinin şematik gösterimi (Kumar ve Himabindu, 2019).

2.4. Katı Oksit Elektrolizi (KOE)

Katı oksit elektrolizi (KOE) ilk kez 1980'lerde Donitz ve Erdle tarafından tanıtıldı (Carmo vd. 2013). Katı oksit elektroliz yönteminde elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşmesi ve ultra saf hidrojenin daha verimli bir şekilde üretilmesi nedeniyle dikkat çekmiştir. Katı oksit elektrolizi yüksek basınçta ve $500\text{--}850^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için bu yöntemde su buhar şeklinde kullanılır. Katı oksit elektroliz işlemlerinde yük taşıyıcılar O^{2-} iyonlarıdır (Sapountzi, Gracia, Weststrate, Fredriksson ve Niemantsverdriet, 2017). KOE'nin çalışma prensibi Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Günümüzde, seramik proton iletken malzemelerin bazıları katı oksit yakıt hücreler için geliştirilmiş ve bu konudaki araştırmalar devam etmektedir. Seramik proton iletken malzemelerin daha fazla dikkat çekmesinin sebebi, bu malzemelerin $500\text{--}700^\circ\text{C}$ çalışma sıcaklığında O^{2-} iletkenlerden daha yüksek verimlilik ve üstün iyonik iletkenlik sağlamasıdır (Liang vd., 2009). Katı oksit elektroliz

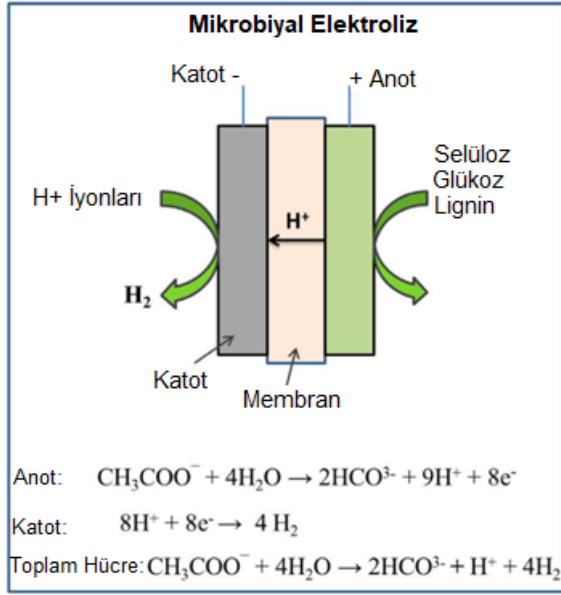
(KOE) yönteminin büyük ölçüde ticarileşmesi için istikrarlı çalışan bir sistemin geliştirilmesi gereklidir.



Şekil 2.3. Katı oksit elektroliz (KOE) çalışma prensibi (Kumar ve Himabindu, 2019).

2.5. Mikrobiyal Elektroliz Hücre (MEH)

Mikrobiyal elektroliz hücre (MEH) yönteminde hidrojen üretimi, yenilenebilir biyokütle ve atık suları içeren organik maddelerden gerçekleştirilebilir. Mikrobiyal elektroliz hücresi (MEH) yaklaşımı 2005 yılında Hollanda'nın iki bağımsız araştırma kuruluşu olan Penn ve Wageningen üniversiteleri tarafından tanıtılmıştır (Liu ve Grot, 2005). Bu yöntemde ilk olarak anot tarafında substratlar mikroplar tarafından oksitlenir ve oksitlenme sonucunda CO₂, proton ve elektron oluşur. Elektronlar dış devre boyunca katot tarafına hareket ederken protonlar elektrolit (proton iletken membran) aracılığıyla katot tarafına geçiş yaparlar. Katot üzerinde protonlar ve elektronların birleşmesi ile hidrojen üretimi gerçekleşir. Şekil 2.4'de MEH çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir. MEH teknolojisi hala geliştirilme aşamasında olup ticarileşmeden önce hidrojen üretim hızı, yüksek iç direnç, elektrot malzemeleri ve karmaşık tasarım gibi bazı problemlerin çözülmesi gerekir (Rathinam, Sani ve Salem, 2018).



Şekil 2.4. Mikrobiyal elektroliz hücresi (MEH) şematik görünümü (Kumar ve Himabindu, 2019).

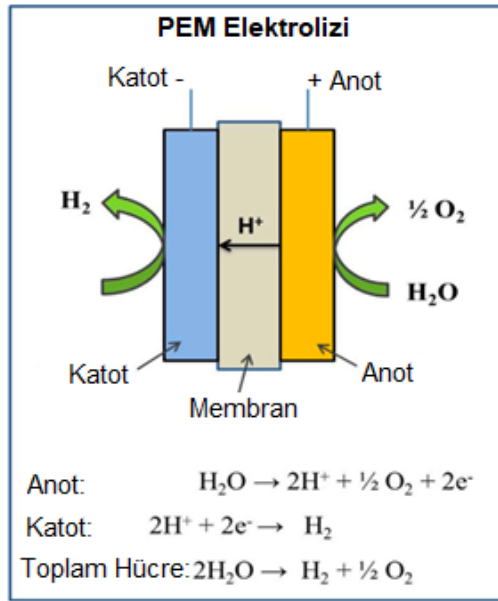
2.6. PEM İle Elektroliz

İlk PEM ile elektroliz, 1950 yıllarında Grubb tarafından ortaya çıkmıştır ve daha sonra 1966 yılında General Electric firması tarafından ticari olarak geliştirilmiştir (Russell, Nuttall ve Fickett, 1973; Baykara, 2018; Khan vd., 2018). PEM ile elektroliz teknolojisi, katı polisülfonatlı membranların (Nafion, fumaPem) elektrolit (proton iletken) olarak kullanıldığı PEM yakıt hücresi teknolojisine benzer (Xu. ve Scott. 2010; Rahim, Tijani, Kamarudin ve Hanapi, 2016; Nikolaidis ve Poullikkas, 2017). Bu proton değişim membranları, düşük gaz geçirgenliği, yüksek proton iletkenliği ($0.1 \pm 0.02 \text{ S cm}^{-1}$), düşük kalınlık (20–300 μm) ve yüksek basınç işlemleri gibi birçok avantaja sahiptir. Sürdürülebilirlik ve çevresel etki açısından, PEM ile elektroliz, yenilenebilir enerjinin yüksek saflıkta hidrojene dönüştürülmesi için uygun yöntemlerden biridir. Gelecek vaat eden bu yöntemin kompakt tasarım, yüksek akım yoğunluğu (2 A cm^{-2} 'nin üzerinde), yüksek verim, hızlı tepki, küçük kaplama alanı, düşük sıcaklıklarda (20–80 $^{\circ}\text{C}$) çalışması ve ultra saf hidrojen üretmesi gibi büyük avantajları vardır. PEM elektrolizinde katotta hidrojen oluşum reaksiyonu (HOR) için geliştirilen Pt/Pd gibi soy metaller içeren katalizörler yüksek aktivite gösterirken (Grigoriev, Porembsky ve Fateev, 2006; Millet vd., 2010; Cheng, V. Zhang, Chen, ve Y. Zhang, 2009) anot tarafında oksijen oluşum reaksiyonu (OOR) için geliştirilen $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ katalizörleri (Santana ve Faria, 2006; Baglio vd., 2008; Wu, Tayal, Basu ve Scott, 2011) bu yöntemi alkali su elektrolizinden daha pahalı hale getirmiştir. Bu

nedenle, PEM ile elektrolizdeki ana zorluklardan biri, üretim maliyetini düşürmek ve yüksek verimi korumaktır. PEM ile elektroliz bileşenlerini iyileştirmek için yapılan araştırmalar bu teknolojiyi ticari pazarlara yakınlaştırmaktadır (Xu ve Scott, 2010).

2.6.1. PEM ile elektrolizin prensibi

PEM ile elektroliz yönteminde, su anot tarafına pompalanarak oksijen (O_2), protonlar (H^+) ve elektronların (e^-) oluşmasına sebep olur. Oluşan protonlar, proton ileten membran aracılığıyla katot tarafına geçerken elektronlar, anottan, reaksiyon için itici güç (hücre voltajı) sağlayan harici güç devresinden çıkar. Katot tarafında protonlar ve elektronlar, Şekil 2.5'de gösterilen mekanizma ile hidrojen üretmek üzere birleşir (Kumar ve Himabindu, 2019).

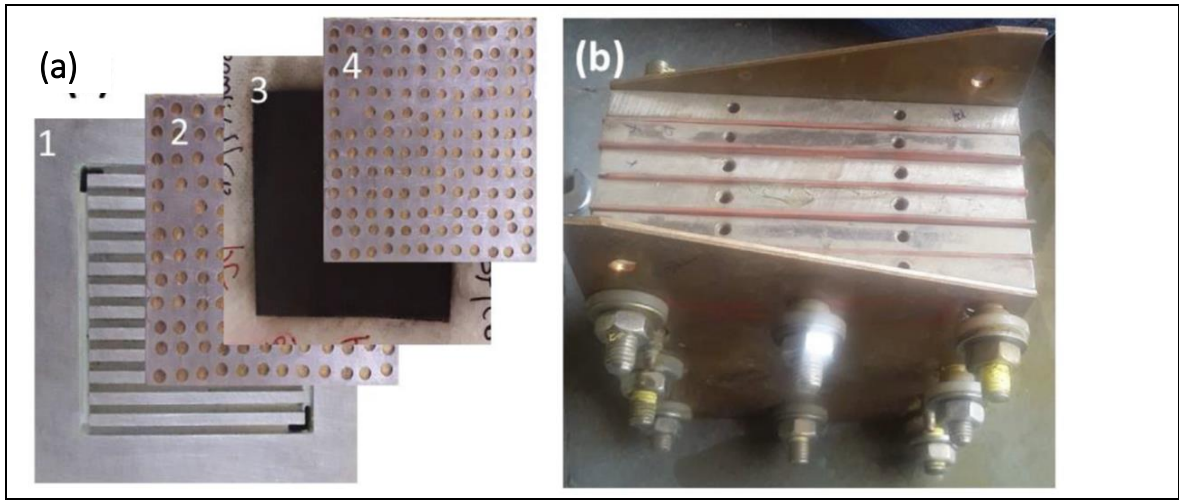


Şekil 2.5. PEM ile elektrolizin şematik görünümü (Kumar ve Himabindu, 2019).

2.6.2. PEM ile elektroliz hücre bileşenleri

PEM ile elektroliz hücresinin ana bileşenleri, membran elektrot yığını (MEY), akım toplayıcıları (gaz difüzyon katmanları) ve ayırıcı plakalardan oluşur. Elektroliz hücresinin kalbi, hücreyi iki yarı hücreye (anot ve katot) ayıran MEY'dir. Membran elektrot düzenekleri, genel hücre maliyetinin %24 'ünü oluşturur. PEM ile elektroliz hücresinin ana bileşenleri Resim 2.1'de verilmiştir. Bir MEY, membran, iyonomer çözeltisi anot ve katot

elektro-katalizörlerinden oluşur. Membran, için en yaygın olarak Nafion, Fumapem, Flemion ve Aciplex gibi perflorosülfonik asit polimeri kullanılmaktadır (Selamet vd. 2011; Millet, vd., 2011; Yin, Wang, Zhang, Shangguan ve Qin, 2018). Bu membranlar, yüksek mukavemet, yüksek verimlilik, yüksek oksidatif stabilite, sıcaklık değişimleriyle boyutsal olarak stabil ve yüksek proton iletkenliği gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Bu polimerlerden en çok kullanılan, yüksek akım yoğunluklarında (2 A/cm^2) çalışma, yüksek dayanıklılık, yüksek proton iletkenliği ve iyi mekanik kararlılık özelliklerinden dolayı Nafion membranlarıdır (Nafion 115, 117 ve 212) (Carmo vd., 2013).



Resim 2.1. (a) Hücre bileşenleri; 1-Bipolar plaka, 2-Anot akım toplayıcı, 3-MEY, 4-Katot akım toplayıcı, (b) PEM hücre yığını (Kumar ve Himabindu, 2019).

2.6.3. PEM ile elektroliz için kullanılan akım toplayıcılar

PEM ile elektroliz yönteminde su, oksijen oluşum reaksiyonunun gerçekleştiği anot tarafına pompalanır, besleme suyu ayırıcı plakalardan ve akım toplayıcılar içerisinden geçer. Böylece besleme suyu elektrot yüzeyine ulaşır ve oksijen, proton ve elektronlara ayrıştırılır. Üretilen oksijen ise elektrot yüzeyi, akım toplayıcılar ve ayırma plakalarından geçerek hücreden geri çıkar. Akım toplayıcılar asidik ortam, aşırı potansiyel ve oksijen varlığı nedeniyle iyi elektriksel iletkenliğine ve yüksek korozyon direncine sahip olmalıdır. Tipik PEM, su elektrolizinde gözenekli titanyum plakalar, asidik ortam altında iyi elektriksel iletkenlik, mekanik stabilite ve korozyona dayanıklılık gibi benzersiz özelliklerinden dolayı akım toplayıcı olarak kullanılmaktadır (Kumar ve Himabindu, 2019).

2.6.4. PEM ile elektroliz için kullanılan ayırıcı plakalar

Tipik PEM ile elektrolizde ayırma plakaları ve akım toplayıcıları, toplam hücre maliyetinin %48'ni oluşturmaktadır. Halen, PEM ile elektroliz ayırma plakaları titanyum, paslanmaz çelik ve grafit malzemeden yapılmaktadır. Ancak bu malzemelerin yüksek maliyetli olması nedeniyle ayırıcı plakaların araştırma ve geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Ayırıcı plakaların yüzey yapısı, PEM ile elektroliz hücresinde pompalanan suya ve üretilen gazlara iletim yolu sağladıkları için önemlidir. Titanyum malzemeler katot tarafında olağanüstü bir mukavemet, yüksek ısı iletkenliği, düşük geçirgenlik ve düşük direnç sağlarken, anot tarafında aşınmaya müsait olup elektrolizörün performansını düşürür. Bu sorunları gidermek ve titanyum plakaları korumak için değerli metal kaplamalar ve alaşımlar incelenmiştir. Bu kaplamalar korozyon oranını önemli ölçüde azaltmıştır. Ancak, benzer oranda maliyeti arttırmıştır. Bu nedenle uygun maliyetli ayırma plakaların geliştirilmesi için çalışmalar halen devam etmektedir (Millet, Ngameni, Grigoriev ve Fateev 2011; Gago vd., 2016).

2.7. Hidrojen Oluşum Reaksiyonun (HOR) İncelenmesi

Elektroliz hücresinde iki yarı tepkime vardır. Bunlar, katotta hidrojen oluşum reaksiyonu (HOR) ve anotta oksijen oluşum (OOR) reaksiyonlarıdır. Hidrojen oluşum reaksiyonu, hidrojen üretimi için en basit yöntemlerden biridir ve birçok araştırmanın konusu olmuştur. HOR, elektrolit tipine (asit/baz) bağlı olarak iki ana forma sahiptir. Alkali çözeltilerinde aktif iyon bir hidroksil iyonudur, asidik çözeltilerde ise aktif iyon bir protondur (Levie, 1999). Asit çözeltideki toplam reaksiyon:



ve bazik koşullar altında:



H_3O^+ dan (yani asit çözeltisi) H_2O 'ya (yani bazik koşullara) geçecek şekilde azalan hidrojen atomlarının ayrılması özelliği nedeniyle, asidik ortama sahip elektrolitlerin, alkali elektrolit

ile karşılaştırıldığında reaksiyon hızlarının daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu da reaksiyonun asidik koşullar altında çok daha fazla araştırılmasına neden olmuştur (Carmo vd., 2013).

Hidrojen tepkimesinin mekanizmasına daha yakından bakacak olursak Volmer, Heyrovsky ve Tafel olarak üç muhtemel tepkime basamağı mevcuttur. Asidik ortamda Volmer reaksiyonu bir ilk indirgenme adımını içermektedir:



Burada M, reaksiyonun gerçekleştiği metaldir (veya katot materyalidir). Daha sonra Tafel reaksiyonu tek başına veya Heyrovsky basamağı ile birlikte gerçekleşebilir (Coutanceau vd., 2017):



Tafel basamağını takip eden ve bir elektrokimyasal desorpsiyon aşaması olan Heyrovsky basamağı da aşağıda görülmektedir:

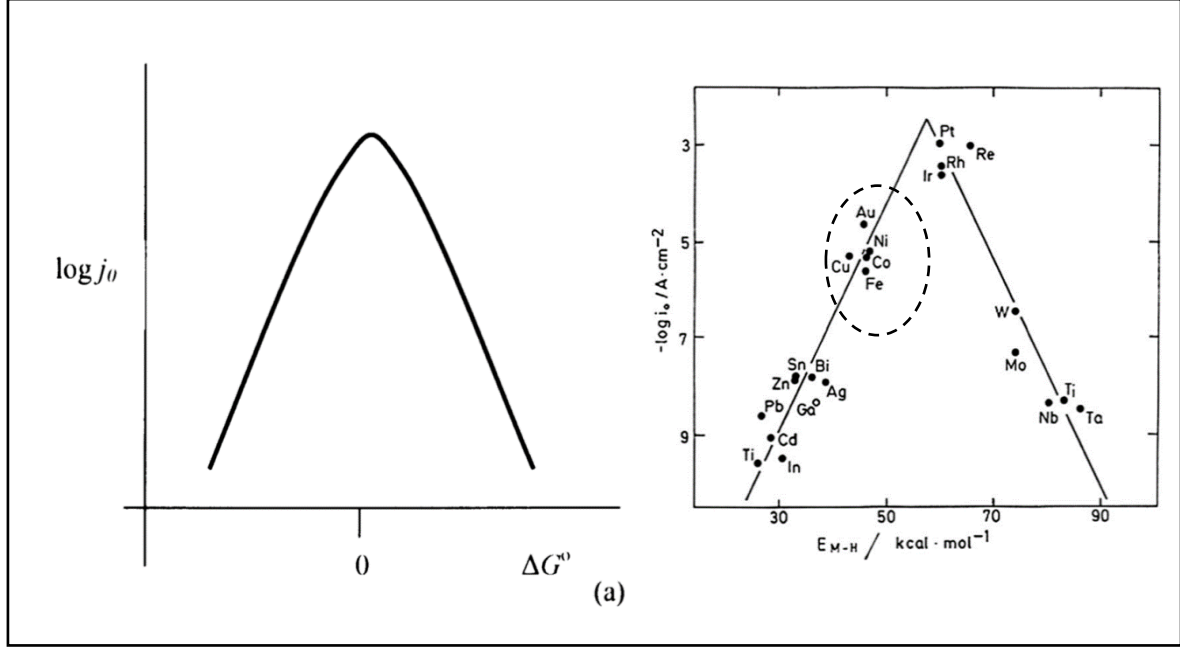


3. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonu (HOR) İçin Elektro-katalizörler

Literatürde yayınlanan çalışmalar incelendiğinde, PEM elektrolizindeki hidrojen oluşum reaksiyonuna (HOR) ilişkin en önemli sorun, katot için elektrolizörlerin geliştirilmesi olduğu görülmektedir. Önceki çalışmaların çoğunda Pt'nin asidik ortamda mükemmel HOR etkinliği vermesi ve olağanüstü kararlılık göstermesi nedeniyle, platin (Pt) bazlı malzemeleri, standart bir katalizör olarak kullanmışlardır (Xu ve Scott, 2010). Ancak, bu platin bazlı katalizörler pahalı olduğu için araştırmaların çoğu, elektrolizörlerin spesifik performansını ve dayanıklılığını artırarak, elektrolizör ve çalışma maliyetlerini düşürmeye odaklanmıştır. Ekonomik uygulanabilirlik için karbonda Pt yükünü azaltmak ya da Pt bazlı elektro-katalizörlere alternatif bulmak gereklidir. Bockris ve Conway (1952) tarafından yapılan HOR ile ilgili araştırmalarında, platinin reaksiyon için serbest aktivasyon enerjisinin düşük olduğunu saptayarak HOR için iyi bir katalizör olduğunu belirtmişlerdir. Parsons'un (1958) HOR üzerindeki çalışması ise, metal yüzeyler üzerindeki hidrojen adsorpsiyonunun serbest enerjisi (ΔG° , örneğin bir protonu çözeltinin kütlesinden elektrot ara yüzüne aktarmak için gereken enerji miktarı) ile hidrojen oluşumu için değişim akımı, i_0 (veya değişim akım yoğunluğu, j_0) arasındaki ilişkiyi içermektedir. $\Delta G^\circ/2kBT \gg 1$ olduğunda, hidrojenin metalin yüzeyinde adsorbe olma eğiliminin çok az olduğunu ve değişim akım yoğunluğunun (j_0) serbest enerji (ΔG°) ile birlikte artacağını, $1 \gg \Delta G^\circ/2kBT$ olduğunda ise hidrojenin adsorpsiyonun güçlü olduğunu ve ΔG° arttıkça değişim akım yoğunluğunun (j_0) azalacağını belirtmişlerdir. Bu nedenle, serbest enerji sıfır olduğunda aktarım akım yoğunluğu için optimum bir nokta olacaktır. Bu çalışma, Şekil 3.1.(a)'da serbest enerji (ΔG°) 'a karşı $\log j_0$ 'ın "volkan" şeklindeki grafiği ile doğrulanmıştır. Buradan, hidrojen oluşum reaksiyonu için en iyi elektrot malzemelerinin nispeten düşük ΔG° değerlerine sahip olması nedeniyle, Pt grubu metalleri (Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru) olduğu düşünülmüş ve Hg ile Pb gibi daha yüksek ΔG° değerlerine sahip olanların, HOR'ü katalize etmek için çok daha az etkili olacağı da tahmin edilmiştir. Bu, bir dizi metal katot kullanılarak çeşitli gruplar tarafından deneysel olarak kabul edilmiştir (Pryde ve Titcomb, 1972). Daha sonra Trasatti (1972) tarafından farklı konsantrasyonlardaki farklı asit elektrolitlerinde çeşitli koşullar altında farklı tipte elektrotlar incelenmiştir ve edilen veriler bir grafikte (Şekil 3.1. (b)) derlenmiştir. Şekil 3.1.(b) 'de görüldüğü gibi farklı metallerin, hidrojen oluşum için değişim

akım yoğunluğunun metal-hidrit bağ enerjisine karşı grafiği oluşturmuştur. Pt ve diğer Pt-grubu metallerin yukarıda bahsedilen özelliklerde dolayı, bu alanda büyük bir ilgi kaynağı olup ve günümüzde de bu ilgi hala devam etmektedir (Attard, Hazzazi, Ahmadi, Jenkins ve Wells 2003; Hazzazi, Attard ve Wells, 2004).



Şekil 3.1. (a) Hidrojen adsorpsiyonunun serbest enerjisi (Parsons, 1958) ve (b) Metal-hidrit bağ enerjisine karşı değişim akımının logaritmasının “Volcano” eğrileri (Trasatti, 1972).

3.2. Seryum ve Nikel Alaşımının HOR Üzerindeki Etkisi

Nispeten düşük aşırı potansiyele sahip ve yeryüzünde bol miktarda bulunan nikel, demir, kobalt (Ni, Fe ve Co) gibi daha ucuz metaller Pt'ye alternatif olarak yoğun şekilde uygulanmaktadır (Xiao vd., 2014). Ayrıca bu metallerin iyon halleri HOR'un katalitik aktivitesini arttırmak için birbirleriyle etkileşime girebilir (Xiao vd., 2014; Wang vd.2016). Bugün, çeşitli geçiş metalleri kobalt, nikel, bakır, molibden (Fe, Co, Ni, Cu ve Mo), hidrojen oluşum reaksiyonlarında yüksek verimli katalizörler olarak kabul edilmiştir (Xiao vd., 2014; Wang vd., 2016; Bates, Jia, Ramaswamy, Allen ve Mukerjee, 2013). Ayrıca, farklı morfolojilerde; Ni–Mo (Mckone, Sadtler, Werlang, Lewis, ve Gray, 2013), Ni–P (Azarniya, Salatin, Eskandaripoor ve Rasooli, 2015), Ni–W (Hong vd., 2015), Ni–S (Tang vd., 2015) Ni-S ve Ni-Zn kaplamaları (Zheng, 2013a; Zheng, 2013b) gibi Ni bazlı malzemeler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Nadir bir toprak elementi olan Seryum, Nikel ile birlikte morfolojik özelliğinden ve katmanlı yapısından dolayı birçok araştırmaya konu olmuştur.

Seryum'da; çok sayıda boş, yarı dolu d ve tek f orbitalleri bulunur. Seryum, düşük maliyetli bir element olup Ni matriksi ile mükemmel bir bileşik faz oluşturmaktadır (Chen, Ma, Song, Wang ve Shao, 2016; Zhao vd., 2016). Ayrıca seryumun hidrojen oluşumundaki katalitik aktivitesi; Ru/CeO₂ katalizörü (Huang, Dai ve Wang, 2014), Ni-CeO₂ ve Ni-S/CeO₂ kompozitleri kullanılarak incelenmiştir

Meigin vd. (2016), alkali çözeltilerde yapılan çalışmalarında CeO₂ nano çubuk ve CeO₂ nano yapraksı Ni-S alaşımlarının hidrojen oluşum reaksiyonu üzerindeki etkilerini incelenmişler. CeO₂ nano yapraksı (CeO₂ N_y) veya CeO₂ nano çubuk (CeO₂ N_ç) eklendiğinde, kompozitlerin mikro yapılarındaki değişiklikler oldukça belirgin hale gelmiştir. Ayrıca, Ni-S alaşımları CeO₂ yüzeyine tutturularak saf CeO₂'ye kıyasla daha pürüzlü yapı elde edilmiştir. 10 mA cm⁻² akım yoğunluğunda, Ni-S için aşırı potansiyel 240 mV olurken Ni-S/CeO₂ N_ç için 200 mV ve Ni-S/CeO₂ N_f için 180 mV değerinde, daha düşük aşırı potansiyel elde etmişlerdir. Ni-S/CeO₂ N_y ve Ni-S/CeO₂ N_ç 'nin elde edilen değişim akımı yoğunluğu (j_o) verileri sırasıyla 7.48 mA cm⁻² ve 7.40 mA cm⁻² olarak Ni-S 'dan (6.39 mA cm⁻²) daha yüksek bir değerdir. Empedans çalışmalarında, Ni-S/CeO₂ N_y ve Ni-S/CeO₂ N_ç 'nin çift tabaka kapasitans (C_{dl}) değeri sırasıyla 6.4 mF cm⁻² ve 6 mF cm⁻² olarak belirlenmiş olup bu da Ni-S'ya (0,3 mF cm⁻²) göre 20 kat daha büyük demektir. Tüm bu değerler seryum oksitin hidrojen oluşum reaksiyonunu pozitif yönde etkilediğini göstermektedir. Süper yerçekimi cihazlarında farklı CeO₂ morfolojileri ile sentezlenmiş kompozit kaplamaların HOR'lar üzerinde oldukça aktif olduğu sonucuna varılmıştır.

Zheng vd. (2013a) çalışmada HOR için yüksek performanslı Ni-Zn/CeO₂ kompozit elektrotlar hazırlanmış olup bunun için elektrokaplama yöntemi ile micro veya nano boyutlu CeO₂ partikülleri içeren Ni-Zn banyosu kullanmışlardır. CeO₂ partiküllerinin konsantrasyonunun optimizasyonu, Ni-Zn kaplamasına göre kompozit elektrotlar üzerinde HOR aktivitesinin belirgin bir şekilde artmasına neden olmuştur. Kompozit elektrotun değişim akımı yoğunluğu, nano-CeO₂ konsantrasyonu 1 gL⁻¹ olduğunda Ni-Zn kaplamasından 2 kat daha yüksektir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçlarından, CeO₂ partikülleri ve Ni-Zn matrisi arasındaki etkileşimin HOR üzerinde olası güçlü bir etkisi oldabileceğini açıklamışlardır.

Zhao vd. (2016), çalışmasında ise süper yerçekimi alanında nikel sülfamattan elektrokaplama yöntemi ile Ni-S/CeO₂ kompozit malzemeleri hazırlanmıştır. Farklı CeO₂

konsantrasyonlarında, Ni-S/CeO₂'nin morfolojisi ve X-ışını kırınımının farklı olduğunu görülmüştür. Süper yerçekimi alanları altındaki yapılan Ni-S/CeO₂ kompozit elektrotlarının normal yerçekimi alanı altında yapılanlara göre daha fazla CeO₂ içerdiği gözlenmiştir. Sonuçlar, 3000 rpm altında 7 g/L⁻¹ CeO₂ içeren Ni-S/CeO₂ elektrodunun aşırı potansiyeli en az olduğunu göstermiştir. Ayrıca, çok fazla CeO₂ içeriğinin H_{ads}'nin desorpsiyonunu engellediğini ve çok az CeO₂ nin oksijen boşluklarının artmasında etkisinin olmadığını ve katalitik aktivitenin gelişmesinde rol alamayacağını bildirmişler. Buna ilave olarak 3000 rpm hızda hazırlanan Ni-S/CeO₂ kompozit elektrotların değişim akım yoğunluğu, 0 g/L⁻¹ CeO₂ Ni-S/CeO₂ kompozitten 1,16 kat ve normal yer çekimi altında hazırlanan numuneye göre 1.9 kat daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Shibli vd. (2017a) yaptıkları çalışmada, optimum fosfor içerikli Ni-P kaplama ile birleştirilmiş CeO₂-RuO₂ elektro-katalizörü, elektrotsuz nikel kaplama yöntemi ile geliştirilmiştir. Fosfor içeriğinin ayarlanması, indirgeyici Ni-P banyosuna eklenen sodyum hipofosfit miktarının değiştirilmesiyle ayarlanmıştır. Optimum fosfor muhtevasına sahip Ni-P elektrotun aşırı potansiyeli, saf Ni-P ve diğer bileşiklerdeki Ni-P elektrotlarına kıyasla, daha düşük elde edilmiştir. Böylece hidrojen oluşum reaksiyonuna (HOR) karşı iyi bir elektro katalitik davranış sergilemiştir. Sonuç olarak elektrokatalitik davranışın, morfolojiye ve elektrottaki fosforun miktarına bağlı olarak değiştiğini bildirilmiştir.

Hidrojen gaz çıkışı başlangıç gerilimi, pH<5, 5<pH<9 ve alkali pH>9 elektrolit ortamlarında incelendiğinde, pH 9 ile 14 aralığında başlangıç gerilimi hem Pt hem de Ni için pH arttıkça standart hidrojen elektrota göre daha negatif yöne kaymaktadır. Bu durum bu iki soy metal üzerinde hidrojen gaz çıkışının pH bağımlılığını göstermektedir. Buna karşın, pH 5 ile 9 arasında başlangıç gerilimi sabitlenmektedir. Düşük pH aralığında (0<pH<4), pH düştükçe başlangıç gerilimi daha pozitif yöne kaymaktadır. Bu analizler sırasında Ni elektrotunun başlangıç geriliminin her zaman Pt'ye göre daha negatif olduğu görülmektedir. pH 5 ile 9 arasındaki sabit potansiyel bölgesinde (pH'dan bağımsız) protonların eksikliği ve suyun indirgenmesi nedeni ile hidrojen gaz çıkışıdır. Pt katalizörünün Ni ile modifikasyonu cam karbon üzerinde basit elektrokimyasal depozisyon ile yapıldığında bu katalizörün Pt/C'a göre yaklaşık iki kat daha yüksek katodik akım sergilediği de görülmüştür (Shinagawa, Tatsuya ve Takanabe, 2015).

Seryum gibi lantanitlerin önemi yine Ni gibi geçiş metalleri ile beraber katı hal tepkimesi ile hazırlanan Ni-Ce elektrotlarda da görülmektedir. Sentezlenen örneklerden elde edilen sonuçlar, elektrot yapıların NiO ve CeO₂ gibi karışık oksit yapılardan oluştuğunu göstermektedir. XRD analizleri sonucunda Ni ve Ce arasında, Ni-Ce'nin alaşım oluşturmadığı ve NiO'nin CeO₂ için de ya da CeO₂'nin NiO içinde çözünmediği ortaya çıkmıştır. Ni⁺² ve Ce⁺⁴'ün iyonik çapı ve valans elektron sayısı birbirinden oldukça farklıdır. Bu farklılık NiO ve CeO₂ 'yi etkileşime girmeden ayrı fazlar halinde ortaya çıkmasına neden olur. Farklı sıcaklıklarda katı hal tepkimesi ile sentezlenen Ni-Ce elektrot materyalleri ile nötr ya da alkalın çözelti içinde çalışıldığında, Ni-Ce'nin kuvvetli bir şekilde hidrojen ile bağ kurması (Volmer basamağı) HOR aktivitesini etkilediği görülmektedir. Nadir toprak elementlerinin erime noktasına yakın sıcaklıklarda hazırlanan örneklerinde hidrojen tutunması daha fazladır. Sonuç olarak NiO ve CeO₂ karışımlarının yüzey özellikleri ve parçacık büyüklükleri, sinerjik etki ile elektrokimyasal performansı etkileyebildiği düşünülmüştür. (Dominguez-Crespo, Torres-Huerta, Brachetti Sibaja ve Flores-Vela, 2011).

3.3. Seryum ve Demir Alaşımının HOR Üzerindeki Etkisi

Hidrojen Oluşum Reaksiyonlarında kullanılan bir diğer metal demir ve alaşımlarıdır. Demir ve alaşımları da nikel gibi Pt'e alternatif olarak gösterilmektedir. Shibli vd. (2017b) çalışmalarında HOR için termal ayrıştırma yöntemiyle sentezlenen nano boyutlu CeO₂-Fe₂O₃ oksit katı çözeltisinin elektrokatalitik etkinliğini incelemişlerdir. Fe³⁺ iyonunun birleşmesinden dolayı seryum'un kafes sıkışması, kompozitin kararlılığını artırdığını bildirmişlerdir. Ni-P ile birleşmiş CeO₂-Fe₂O₃ kompoziti, hafif çelik elektrot üzerine katalitik bir kaplama olarak yüksek katalitik aktivite ve kararlılık göstermiştir. Elektrot üzerindeki kaplamanın homojen yüzey yapısı, HOR'un gelişmesinden sonra bile korunmuştur. Tafel ve empedans analizlerinden elde edilen sonuçlar, Ni-P kaplamalı nano kompozitin elektrokatalitik aktivitesinde iyileşme olduğunu ortaya koymuştur.

Jasion vd. (2015) yaptıkları çalışmada yeni bir yöntem ile düşük boyutlu FeS₂ nano yapılar sentezlemişler ve 2D FeS₂ disk nano yapılarının, verimli ve kararlı bir hidrojen oluşum elektro-katalizörü olduğunu bildirmişler. Öncü çözeltideki Fe: S oranını değiştirerek, 1D tel veya 2D disk nanoyapıları tercihli olarak sentezlemeyi başarmışlar. 1D FeS₂ telleri ve 2D FeS₂ diskleri, nötr pH koşulları altında HOR için geleneksel 3D FeS₂ küpleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir. 2D FeS₂ malzemeleri,

hidrojen oluşumu için yakın termodinamik potansiyel, yüksek değişim akım yoğunluğu ve başlangıç potansiyeli ile platine benzer mükemmel bir elektrokimyasal aktivite göstermişlerdir. Ayrıca, FeS_2 nano yapılarının hidrojen üretme yeteneği taramalı elektrokimyasal mikroskopi ile doğrulanmış ve 2D disk nano yapılar ile 125 saatten fazla bir süre boyunca hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

Liv vd. (2018) yaptıkları çalışmada $\text{FeS}_2/\text{CoS}_2$ arayüz nano tabakalarının (NT), su ayrıştırılması için verimli iki işlevli elektro-katalizörler olduğunu bildirmişlerdir. $\text{FeS}_2/\text{CoS}_2$ NT'lerin kalınlık ve ara yüzündeki düzensiz yapı gibi kusurları tespit edilmiştir. Ayrıca, $\text{FeS}_2/\text{CoS}_2$ NT'lerin kükürt boşluğuna sahip olduğunu ve bunun da elektro-katalitik performansı daha da artırabileceğini bildirmişler. Çok sayıda kusurlu arayüz nano tabakalarının yapısından yararlanarak $\text{FeS}_2/\text{CoS}_2$ NT'ler, 10 mA cm^{-2} 'de düşük bir 78.2 mV aşırı potansiyel ve 1.0 M KOH 'de 80 saat boyunca yüksek bir karalılık gibi dikkate değer hidrojen oluşum reaksiyonu (HOR) performansı sergilemiştir. Daha da önemlisi, $\text{FeS}_2/\text{CoS}_2$ NT'ler, 1,47 V'luk bir voltaj ve 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunu 21 saat sürdürerek su ayrımı için mükemmel performans sergilemiştir.

Wang vd. (2015) yaptıkları çalışmada, asidik çözeltilerde HOR için kobalt katkılı karbon nano tüpleri ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2/\text{CNT}$ hibrit katalizörleri) ile demir pirit FeS_2 nano tabakalarını içeren oldukça aktif ve stabil bir katalizör geliştirmiştir. Çalışmada, büyük miktarlarda $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{S}_2/\text{CNT}$ hibrit katalizörleri kullanarak yüksek yüklerde (7 mg/cm^2) HOR için 20 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda yaklaşık 0,12 V gibi düşük aşırı potansiyel ve 46 mV tefel eğrisi gibi sonuçlar elde edilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplaması, demir pirit yapısına Co'nün katılması ile FeS_2 yüzeyi üzerinde H atomu adsorpsiyonunun kinetik enerji bariyerinde büyük bir azalmaya sebep olduğunu göstermiştir. Ayrıca, yüksek HOR katalitik aktivite, karbon nano tüpler ve $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{S}_2$ arasında güçlü heteroatomik etkileşimler sağlamak için yapılan karbon nano tüplerin hibridizasyona dayandığı da bulunmuştur. Sonuç olarak, hidrojen üretimi için ölçeklenebilir, düşük maliyetli ve yüksek verimli bir demir pirit bazlı katalizör rapor edilmiştir.

3.4. Seryum'un Hidrojen Oluşum Sürecine Etkisi

Yukarıda bahsi geçen ikili ve üçlü metallerin etkisinin yanı sıra farklı destek oksit yüzeylerinin de HOR aktivitesini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Katot ve anotta

düşük pH, yüksek voltaj gibi etkiler katalizörlerin hızlı aktivasyon kaybına sebep olabilir. Çünkü Pt metal parçacıklarının boyutu, çözünme ve tekrar birikme ile büyür ve Pt aktif yüzey alanını kaybeder. Bu problemleri çözmenin etkili yöntemi Pt/C temelli katalizörleri oksit destekle beraber kullanmaktır. Pt-seryum oksit, Ce katyonunun değiştirilebilir değerlik yapısı ve yüksek oksijen depolama özelliği nedeniyle bu söylenenlere örnek oluşturabilecek bir sistemdir. Pt ile seryum oksit arasındaki etkileşim ile Pt metal partiküllerinin büyümesi ve topaklanması engellenir ve Pt ile CeO₂ arasında ikili(bifunctional) mekanizma sağlanır.

HOR elektro-katalizörlerinin hazırlanmasında seryumun kullanılması, katalizörün kararlılığı açısından önemli bir etkidir. Daha önceki çalışmalarda, Ce (III) iyonlarının karbon çeliğinin korozyonu üzerindeki etkisi oldukça asidik ortamlarda (0,5 M HCL ve 0,25M H₂SO₄) incelenmiştir. PEM elektrolizöründe olduğu gibi ortamın pH'ı düşük olduğunda seryum gibi korozyon inhibitörlerinin kullanımı hem korozyonu düşürmekte hem de hidrojen gaz çıkışını kontrol altında tutabilmektedir. Hidrojen gaz çıkışının genelde HCl ve H₂SO₄ çözeltileri içinde karbon çeliğin korozyonunda, H⁺ iyonunun indirgenmesi ile baskın katodik süreç olduğu rapor edilmiştir. Hidrojen gaz çıkışı sırasında hidrojenin yüze tutunması metalin hidrojen kaynaklı olarak hasarına sebep olur. Korozyon işleminin kontrol edilmesi sırasında metal üzerinde hidrojenin yüze tutunması engellenemez. Bu bağlamda Ce⁺³ iyonunun inhibitör olarak kullanılması ve hidrojen gaz çıkışını kontrol etmesi önem taşımaktadır. Literatürde rapor edildiği gibi lantanit iyonları elektro-katalizör yapısı yerine elektrolit içinde çözüldüğünde, çözünmeyen hidroksitler oluşturarak katodik inhibitör olarak kullanılabilirler (Greenwood, Neill ve Earnshaw, 2012). Karbon çeliğin üzerindeki katodik sitelerin seryum hidroksit ve/veya oksitler ile bloke edilmesi, hidrojen gaz çıkışını düzenler ve korozyon hızını düşürür. Seryum eklenmesi hidrojen gaz çıkışı sırasında belirleyici basamağı da değiştirmektedir. Örneğin kalay elektrot üzerinde asidik ortamda hidrojen tepkimesinin kinetiği, düşük negatif potansiyellerde paralel Tafel ve Heyrovsky basamaklarına seri Volmer basamağı şeklindedir. Düşük miktarda Ce(III) eklenmesiyle belirleyici basamak Volmer tepkimesi olmuştur (Heakal, El-Taib, ve Tantawy, 2012).

Zhiani vd. (2017) çalışmalarında HOR için elektrokatalizör olarak; nikel nano parçacıkları, indirgemiş grafen oksitleri (rGO) ve seryum kompozitleri (seryum-rGO) ile oluşan bir matris kullanmışlardır. Matris içerisine seryumun katılması ile nikel nano partiküllerinin büyüklüğü etkilenmiştir (Nano partikül büyüklüğü; Seryum varlığında yaklaşık 12 nm iken seryum yokluğunda 24 nm'dir). Kompozit destekte optimize edilmiş bir seryum içeriğinin varlığı,

nikel tane büyümesini engellediği ve Ni nanoparçacık boyutunda bir azalmaya yol açtığı bildirilmiştir. Bu durum katalitik aktiviteyi arttırmanın yanısıra H adsorpsiyonunu kolaylaştırarak HOR hızını ayrıca arttırmıştır. Farklı seryum içerikli katalizörler içerisinde ağırlıkça %50 seryum içeren Ni/seryum-rGO (1,1) katalizörü 15 mV (THE'ye karşı) başlangıç aşırı potansiyeli ile en iyi katalitik aktiviteyi sergilediği bildirilmiştir. Ayrıca, bu örneğin elde edilen Tafel eğimi, alkalın ortamda rapor edilen nikel değerinden (120 mV/dec) daha düşük olan 107.3 mV/dec olarak elde edilmiştir. optimize edilmiş seryum miktarı ve rGO yüzeyi üzerindeki Ni nanopartiküller arasındaki etkiyi aşağıdaki gibi açıklamışlar;

Nikelin eşleşmiş d orbitalleri su molekülünün ayrışmasında ve elektron vermede üstün aktiviteye sahiptir. Seryum atomlarının yarı boş d orbitalinde ise H adsorpsiyonu daha kolay meydana geldiği bildirilmiştir. Buda Ni/rGO'ya kıyasla Ni/seryum-rGO (1,1) ve Ni/seryum-rGO (1,3) 'ün daha düşük Tafel eğimlerinden doğrulanmıştır. 5d seviye içeren seryum daha yüksek d orbitallerine sahip olduğu için HER sırasında reaktanlarla daha iyi etkileşime sahiptir. Bu nedenle Nikelin (3d seviyeli bir metal) elektrokatalitik aktivitesi, seryum (5d seviye içeren metal) ile karıştırıldığında artacağı bildirilmiştir.

Li vd. (2019) yaptıkları çalışmada hidrojenin indirgenmiş seryum (CeO_{2-x}) tozları ve seryum CeO_{2-x} (111) ince filmleri ile etkileşimini çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelemişler. Sonuçlar, hem indirgenmiş seryum tozlarında hem de indirgenmiş tek kristal seryum filmlerinde hidrojenin yüzeyde hidroksil oluşturabileceğini ve yüzeyin altındaki hidrit türlerini oluşturabileceğini açıkça göstermiştir. Hidridlerin oluşumu, açık bir şekilde oksijen boşluklarının varlığı ile bağlantılı olup ve bir elektronun Ce^{+3} türünden hidrojene transfer edilmesi ile Ce^{+4} oluşumuna ve dolayısıyla seryum oksidasyonuna neden olduğu bildirilmiştir. Seryum indirgenerek oluşan Ce^{3+} türlerinin merkezinde 4 f elektronun bir hidrojen atomuna aktarılmasıyla oksijen boşluğu doldurulur. Yüzeyin altına hidrojen katılması, hidrit türlerinin oluşumunu tetikleyerek Ce-H ortaya çıkabilir. Ayrıca bunun sonucunda termodinamik olarak daha kararlı OH türlerine dönüşür ve bununla beraber Ce(IV) indirgenerek Ce(III) oluşur. Seryum üzerinde yüzey oksijen boşluklarının (V_o) varlığı sadece H_2 'nin heterolitik ayrılmasını kolaylaştırmakla kalmaz, aynı zamanda Ce-H hidrit türlerinin kararlılığını da arttırdığı bildirilmiştir. Deneysel olarak, seryum üzerindeki yüzey oksijen boşluklarının, yüzey hidroksil gruplarının reaktivitesini lokal olarak etkilediği bulunmuştur.



Hidritlerin oluşması aşağıdaki tepkime ile açıklanmıştır; Oksijen boşluklarının varlığında H türleri, $\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo}}$ bölgelerine hidritler şeklinde bağlanabilir. Bir hidrit türünün ($\text{Ce}^{4+}_{\text{Vo}}\text{-H}^-$) oluşumu, $\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo}}$ 'dan hidrojene elektron transferi, böylece Ce^{3+} 'dan Ce^{4+} 'a oksitleme yoluyla elde edilir. Aynı zamanda, tamamen oksitlenmiş CeO_2 'nin değerlik yapısı geri kazanılır. Isıtma sonucunda $\text{Ce}^{4+}_{\text{Vo}}\text{-H}^-$ türleri H_2 olarak desorbe olurken $\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo}}$ bölgeleri ve böylece başlangıç oksidasyon durumu geri kazanılır:



3.5. Hidrotermal Sentezin Önemi

Bu çalışmada olduğu gibi, kullanılacak destek malzemede yüksek oksijen depolama kapasitesi aranıyor ise seryum oksit gibi destek malzemelerin hazırlanmasında en çok kullanılan hazırlama tekniği hidrotermal metottur. Bu metotla pH, sıcaklık gibi sentez parametreleri değiştirilerek farklı geometrilerde seryum oksit nano parçacıklar oluşturulabilir. CeO_2 'nin sentez sırasında anizotropik olarak büyütülmesi ile farklı kristal yüzeyler oluşturulabilir. Bu da farklı geometrik Şekillerin oluşmasını sağlar (Yuan vd., 2009). Örneğin, hidrotermal sentez metoduyla ultra ince nano-yapılar elde etmek mümkündür. Hidrotermal sentez sonrası yaşlandırma gibi yapılan işlemler nano-yapıların şeklini değiştirebilir. Örneğin 100°C 'deki yüksek baz konsantrasyonunda, hidrotermal sentez sonrasında 30 gün 0°C 'de buz banyosunda tutulmuş, etanol ve su ile yıkamadan ve filtrasyondan geçirilmiş ardından 60°C 'de 1 gece kalsinasyondan geçirilen ürün eğer 5 dakikalık bir reflux'tan(geri akış) geçirilirse, kararsız $\text{Ce}(\text{OH})_3$ anizotropik büyümesi sonucunda yüksek oranda nano çubuk olduğu ortaya çıkmıştır. 5 dakikalık reflux'tan geçirilen ürünün BET yüzey alanı $82\text{m}^2/\text{g}$ 'dır. TEM ile gözlemlenmiş gözenek büyüklüğü dağılımı 3 nm etrafında kümelenmiştir (Sreeremya vd., 2012).

Bir diğer çalışmada gösterildiği gibi hidrotermal sentez metoduyla, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ seryum kaynağı kullanılarak farklı nano yapılar elde etmek mümkündür. Otoklav içinde

gerçekleştirilen hidrotermal sentez 100 ile 180°C sıcaklıkları arasında 24 saat içinde gerçekleştirilmektedir. Farklı Şekillerde nano yapılar elde etmek için sentez parametreleri değiştirilebilir. Örneğin CeO₂ nanopolihedra elde etmek için NaOH derişimi 0,01M, sıcaklık 100°C ve sentez süresi 24 saattir. Nano çubuk elde etmek için ise NaOH derişimi 6M, sıcaklık 100°C ve sentez süresi 24 saattir. CeO₂ nanopolihedra, nano çubuk ve nano küp saf kübik fazda olup (florit yapıda) kafes (lattice) sabitleri sırasıyla 5,414(3), 5,436(3) ve 5,405(3) Å'dur. XRD sonuçlarına göre (111), (220) ve (311) kristal plakalarının piklerinin genişlemesi, polihedra ve çubuk yapılarını ve daha sivri yansımalar ise kübik yapıyı işaret etmektedir. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi sonuçlarına göre farklı Şekildeki nano yapılar farklı kristal plakalarını yansıtmaktadır. Örneğin polihedra için {111} ve {100}, çubuklar için {110} ve {100} ve küpler için {100} görülmektedir. 400°C'de yapılan oksijen depolama kapasitesi ölçümleri, oksijen depolanmasının CeO₂ nano çubuklar ve küpler için hem yığında hem de yüzeyde gerçekleştiğini göstermektedir. Fakat nanopolihedra için oksijen depolanması sadece yüzeyde gerçekleşmektedir (Mai vd., 2005).

3.6. HOR'un Voltametrik Yöntemle İncelenmesi

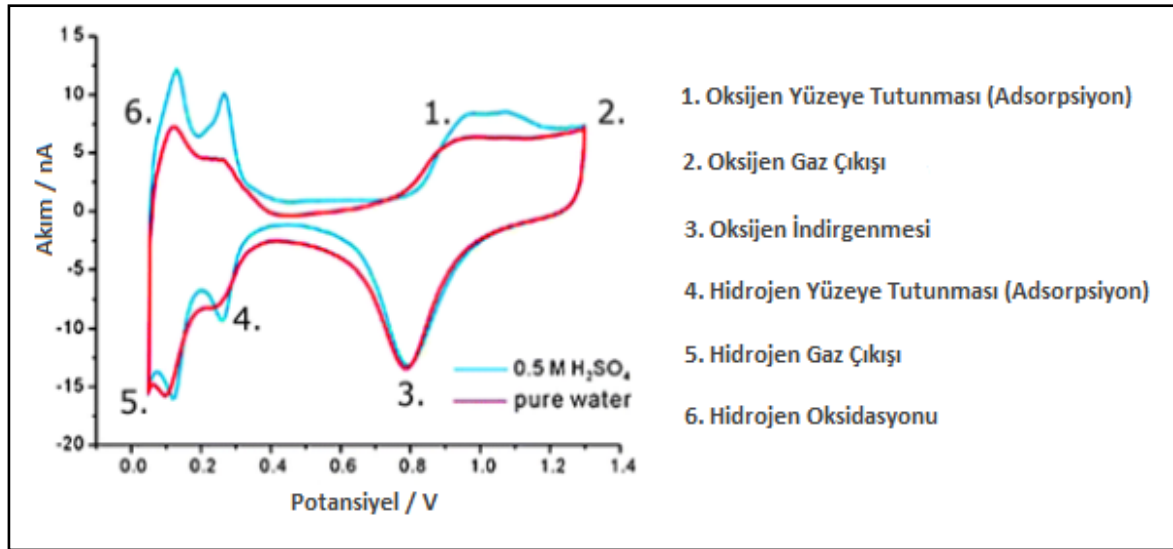
Döngülü voltametri elektrokimyasal tepkimeler hakkında nitel bilgi elde etmek için geniş kullanımı olan bir elektrokimyasal tekniktir. Bir redoks prosesinin termodinamiği, heterojen elektron transfer tepkimelerinin kinetiği ve elektrot tepkimesi ile birlikte yürüyen kimyasal tepkime veya adsorpsiyon hakkında önemli bilgiler verir. Kelly vd. (1984) yaptıkları bir çalışmada H₂SO₄ ortamında platin elektrot ile elde edilen voltamogram Şekil 3.2 de verilmiştir. Döngülü voltametrideki pikler, HOR ve OOR sırasında meydana gelen basamakları gösterir. Hidrojen oksidasyon bölgesinde (6) elektrot yüzeyinde tutunan H, elektrokimyasal olarak yüzeyden ayrılır. Bu bölgedeki reaksiyon:



Oksijenin yüzeye tutunma bölgesinde (1), çözelti içerisindeki su OH⁻ veya oksit türevleri formunda elektrot yüzeyine tutunarak elektron bırakır ve anodik akımın oluşmasına sebep olur.



Oksijen gaz çıkışı bölgesi (2), potansiyelin yön değiştirdiği noktadır. Potansiyel bu noktanın üzerinde tutulursa Pt elektrotundan oksijen gazı çıkışı gözlenir. Yüzeye tutunma bölgesinde (1) oluşan tepkimenin tersi oksijen indirgenme bölgesinde (3) gerçekleşir. Hidrojen oksidasyonu (6) bölgesinde oluşan tepkimenin tersi hidrojenin yüzeye tutunma bölgesinde (4) gerçekleşir ve katodik bir akımın çıkmasına sebep olur. Hidrojen gaz çıkışı (5) bölgesi bu elektrot üzerine uygulanan en negatif potansiyelde görülmektedir ve potansiyelin yönünün değiştiği noktadır. Potansiyel bu noktada tutulursa hidrojen gaz çıkışı gözlenir.

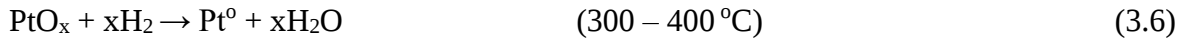
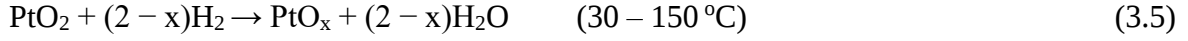


Şekil 3.2. Platin mikro disk elektrot üzerinde 80 mV/s tarama hızı ve farklı pH'larda tersinir hidrojen elektrot ile döngülü voltamogramlar (Kelly ve Bronstein, 1984).

3.7. HOR Üzerinde Önemli Etkisi Olduğu Düşünülen İndirgenme ve Sinterleşme Sıcaklıklarının İncelenmesi

Katalizörün aktivasyonu için uygun indirgenme sıcaklığının belirlenmesinde önemli olan nokta, Fe ve Ni gibi kolay oksitlenebilen geçiş metalleri ve seryum yerine Pt 'nin indirgenmesidir. Bundan dolayı literatürde Pt için maksimum indirgenme sıcaklığı araştırılmıştır. Literatüre bakıldığında, Cu yüklemeli seryum katalizörleri için yapılan H₂-sıcaklık programlı indirgeme profillerine göre 400°C civarındaki pikin seryum yüzeyindeki oksijenin indirgenmesine ait olduğu, 766°C'deki pikin ise seryumun yığındaki oksijenine ait indirgenme piki olduğu görülmüştür (Ladebeck ve Kochloefl, 1995; Ou, Cheng, Wang ve Xiao, 1999; Hu, Jin, Liu ve Hao, 2000). Bir başka çalışmada yine sıcaklık programlı indirgeme ile platin 'in MgAl₂O₄ üzerinde indirgenme sıcaklıkları incelenmiştir. 30 ile 150°C arasındaki pikin Pt(IV)'ün Pt (II)'ye indirgenmesine ait olduğu ve merkezi 330°C' de

olan pikin ise Pt(II) iyonunun Pt^0 formuna indirgenmesine ait olduğu görülmüştür. İkinci pik alanı birinci pik alanından çok daha büyüktür. Bu da birinci basamakta indirgenmenin tamamlanmadığını göstermektedir. Birinci indirgenme basamağında PtO_2 kristalleri PtO_x 'e ($1 < x < 2$) indirgenmiştir. İndirgenme basamakları aşağıdaki eşitliklerde görülebilir (Wang vd., 2011).



Silika yüklemeli seryum üzerine tutturulmuş Pt 'nin indirgenme sıcaklıklarına bakıldığında, Pt 287 °C 'de indirgenmeye başlamaktadır. Platin oksidin daha yüksek indirgenme sıcaklığı artık klorür ile platinin etkileşiminden kaynaklanan platin oksiklorür'ün varlığına bağlanmaktadır. Oksiklorür'ün indirgenmesinin PtO_2 'ye göre 200K daha yüksekte 400K'de gerçekleştiği daha önce rapor edilmiştir (Hu vd., 2000).

Yapılan çalışmalarda nikel ve nadir toprak elementlerinin asetil asetonat kaynaklarından hazırlanan katalizörlerin sinterleşme sıcaklıklarının hidrojen gaz çıkışına etkisi olduğu görülmüştür. Geçiş metali ile lantanit arasında farklı sinterleşme sıcaklıklarında olan etkileşim, hidrojen yüze tutunma ve hidrojen gaz çıkışı aktivitesini kuvvetli bir şekilde değiştirmektedir. Daha önce de belirttiğimiz gibi nadir toprak elementlerinin ergime noktasına yakın sıcaklıklardaki sinterleşme sıcaklıklarında daha fazla hidrojenin yüze tutunduğu belirtilmektedir (Crespo vd., 2011).

3.8. PEM Elektrolizörler İçin MEY Hazırlama Koşulları Üzerine Yapılan Çalışmalar

MEY hazırlama sırasında baskı sıcaklığı, basınç ve baskı süresi gibi özelliklerin katalitik aktivite üzerindeki etkisi bir çok araştırmaya konu olmuştur. Örneğin; Tashima vd. (2011), sıcak baskı sıcaklığının MEY performansına ve Nafion yapısına etkisini incelemiştir. 100°C ve 160°C arasında farklı sıcaklıklarda hazırlanan MEY'lerde baskı sıcaklığının artışıyla birlikte elde edilen MEY'in performansının arttığını tespit etmişlerdir. Buna karşın MEY'in dayanımı ve uzun süre kullanımı göz önüne alındığında 130°C'nin üzerindeki baskı sıcaklıklarında hazırlanan MEY'lerde Nafion membranın bozunmasının hızlandığı görülmüştür. Bu durumda optimum sıcaklığının 130°C olması gerektiği belirlenmiştir.

Lin vd. (2009), baskı sıcaklığının tek hücre performansına ve katalitik aktivite üzerine etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada 711 psi basınç ve 3 dakika baskı sürelerinde 75, 100, 125 ve 150°C’de MEY’ler hazırlanmıştır. Elde edilen akım-voltaj grafiklerinden en yüksek akım yoğunluğunu ve en düşük polarizasyon kayıplarına 125°C’de hazırlanan MEY’in kullanıldığı tek hücrede ulaşıldığı tespit edilmiştir. Denemelerde kullanılan Nafion®112 membranın camsı geçiş sıcaklığının 127,6°C olduğu belirlenerek MEY hazırlanırken uygulanacak sıcaklığın camsı geçiş sıcaklığına yakın olması gerektiği ifade edilmiştir.

Bayrakçeken vd. (2008), MEY bileşenleri ve MEY hazırlama koşulları üzerine yaptıkları bir çalışmada uygulanan basınç arttıkça hücrenin verdiği performans değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun baskı basıncının artmasıyla gaz difüzyon tabakasının yapısının değişmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Basınç arttıkça gaz difüzyon tabakasının elektriksel iletkenliğinin azalması ve hidrofobikliğinin azalması nedeniyle performansın azalmış olabileceği de ifade edilmiştir. Aynı çalışmada gaz difüzyon tabakalarının baskı yapmadan membran üzerinde birleştirilerek test yapılması sonucunda en yüksek performans değeri verdiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca Nafion®112 (50 µm) ve Nafion®115 (125 µm) membranların karşılaştırılmasında, Nafion®112 ile hazırlanan MEY’de, kalınlığı nedeniyle daha düşük omik polarizasyonuna ve dolayısıyla daha yüksek maksimum güç değeri elde edilmiştir.

Therdthianwong vd. (2007) yaptıkları çalışmada 100°C baskı sıcaklığında hazırlanan MEY’lerin 160°C ile hazırlanan MEY’lerle kıyaslandığında daha yüksek performans değerlerine sahip oldukları görülmüştür. 2 ve 5 dakika baskı süreleriyle hazırlanan MEY’lerin maksimum güç değerleri karşılaştırıldığında 5 dakikalık baskı süresinin gaz difüzyon tabakasının gözenekliliğini azalttığı için performansı düşürdüğü belirtilmiştir. Baskı süresi olarak 1 dakikanın ise elektrot ve elektroliti yeteri kadar yumuşatamadığı ve elektrot-elektrolit arasında etkileşimi sağlayamadığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak 1000 psi basınç ve 100°C, 130°C, 160°C sıcaklık değerleri kullanılarak hazırlanan MEY’lerle yapılan performans karşılaştırmalarında en yüksek değerin 1000 psi, 100°C ve 2 dakika sıcak baskı parametreleriyle hazırlanan ürünlerde elde edildiği tespit edilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma kapsamında sentezlenen katalizörler, analizlerde uygulanan çalışma ortamları ve karakterizasyon için uygulanan yöntemlerin özeti Çizelge 4.1’de verilmiştir. Sentezlenen $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ve $Pt/Ni_xCe_yO_z$ katalizörleri camısı elektrot üzerine yüklenerek analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çok kristalli platin elektrot sonuçları ile karşılaştırılarak katalizörlerin katalitik aktivitesi incelenmiştir. Analizler, farklı pH (1,1 ve 2,2), farklı indirgenme sıcaklıkları (400 °C, 600 °C, 800 °C) ve farklı ortamlarda (gaz beslemeden, helyum ve hidrojen besledikten sonra) gerçekleştirilmiştir. Yüzey ve yığındaki metal yüzdelерinin tespiti için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XFS) ve endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (EEP-OES) kullanılırken, elektrokimyasal karakterizasyon için döngülü voltametri (DV), kronoamperometri (KA), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ve polarizasyon analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Deneysel çalışmanın özeti.

Çalışma elektrotları:	Çok kristalli platin ve camısı karbon elektrot
Sentezlenen katalizörler:	$Pt/Fe_xCe_yO_z$ ve $Pt/Ni_xCe_yO_z$
Çalışmalardaki pH	pH 1,2 ve pH 2,2
İndirgenme sıcaklıkları:	400 °C, 600 °C, 800 °C
Çalışma ortamları:	Gaz beslemeden, helyum ortamı, hidrojen ortamı
Elektrokimyasal karakterizasyon:	Döngülü voltametri (DV), kronoamperometri (KA), elektrokimyasal empedans spktroskopisi (EES), polarizasyon çalışmaları
Fiziksel ve kimyasal analizler:	X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XFS), endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (EEP-OES)

4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Katalizörlerin kimyasal sentezinde destek materyal için amonyum seryum nitrat ($\text{NH}_4(\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ (Merck), 6 M NaOH çözeltisi, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (Sigma Aldrich) ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) metal tuzları kullanılmıştır. Emdirme yönteminde destek malzeme üzerine Pt tutturmak için PtCl_4 , (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Yıkama işlemleri deiyonize su ve etanol ile yapılmıştır. İndirgenme işlemi ise hidrojen gaz varlığında gerçekleştirilmiştir. Elektrolit için kullanılan tampon çözeltiler H_2SO_4 (Carlo Erba, %96 lık) ve Na_2SO_4 (Merck) ile hazırlanmıştır. Polarizasyon çalışmalarında kullanılan Nafion N117 (Dupont), karbon kağıt (Quintech), membran %3 lük hidrojen peroksit (Kimpa), 0,5 M H_2SO_4 ve de iyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

4.2. Katalizörlerin Sentezlenmesi

Katalizörler hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile iki aşamada sentezlenmiştir. İlk aşamada destek materyali hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. İkinci aşamada ise ıslak emdirme yöntemi ile destek materyalin üzerine düşük yüzde (maksimum 10% ağırlık yüzdesinde) geçiş metal yüklemesi gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Hidrotermal yöntemi ile destek katalizörün hazırlanması

Hidrotermal yöntem ile destek materyali hazırlamak için ideal olarak ağırlıkça %50 CeO_2 ve %50 geçiş metali temel alınmıştır. Destek materyali hazırlamak için 1,6 gr amonyum seryum nitrat ($\text{NH}_4(\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$) 5 ml de-iyonize suda çözülür. Ardından 6 M'lık 35 ml NaOH çözeltisi çözünmüş tuza ilave edilir. 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra süt kıvamına gelen çözeltiye karıştırma sırasında daha önce de-iyonize suda çözülmüş metal tuzu (%50 metal ağırlık yüzdesi temel alınarak) eklenir. Elde edilen çözelti 30 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra karışım teflon kaba alınır ve teflon kabın ağzı vidalı teflon kapak ile kapatılarak sızdırmazlığı sağlanır, vidalı teflon kapak ile kilitlenmiş teflon kap çelik otoklavın içine oturtulur. Daha sonra çelik otoklavın içine yerleştirilmiş kilitli teflon kabın üzerine ilk önce disk şeklinde bir çelik kapak yerleştirilir; bu çelik kapağın üzerine de vidalı bir çelik kapak daha yerleştirilerek vidalanır. Bu şekilde hidrotermal sentez sırasındaki sızdırmazlık garanti edilmiş olur. Kilitlenmiş çelik otoklav 100°C sıcaklığına getirilmiş etüve yerleştirilir. Hidrotermal sentez işlemi etüvde 100°C 'de 24 saat süresince

yapılır. Etüv sıcaklığı oda sıcaklığına düştükten sonra çelik otoklav etüvden alınır. Daha sonra vidalı çelik kapak ve teflon kapak açılır. Bu işlem sonrası elde edilen ürün de-iyonize su ve etanol ile yıkanarak filtre edilir. Ve son olarak ürün 60 °C’ de etüvde 12 saat kurutulur.

4.2.2. Islak emdirme yöntemi ile destek malzeme üzerine platin yüklemesi

Islak emdirme yönteminde yüklenecek metal tuzu ($PtCl_4$) amonyak çözeltisi içinde çözülür ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Ardından karışıma, istenilen orana göre hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış seryum kompozit destek maddesi ilave edilir ve 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen karışım de-iyonize su ile yıkanıp filtre edilir ve çökelti etüvde 100 °C’ de bir gece boyunca kurutulur. Her bir sentez işlemi sonrasında elde edilmesi hedeflenen katalizör miktarı 1 gr civarındadır. Yüze yüklenen metal ağırlık yüzdesi %10’dan düşük olarak hedeflenmiştir.

İndirgenme işlemi yapılmadan önce, genel olarak seryum destekli malzemedeki yapısal değişimler renk farklılıklarından çıplak gözle belirlenebilmektedir. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi Pt ve Ni yüklemeli kompozit destekli katalizörler yeşil renkte olup yüksek oranda NiO ’ın varlığını göstermektedir. Bunun yanında Fe yüklemeli kompozit destekli katalizörler ise açık kırmızı renk sergilemekte ve bu durum yüksek oranda Fe_2O_3 ’ün varlığını işaret etmektedir.

Çizelge 4.2. Hazırlanan katalizörlerin indirgenmeden önce renk farklılıkları.

Pt/ $Ni_xCe_yO_z$	
Pt/ $Fe_xC_yO_z$	

4.2.3. Hazırlanan katalizörlerin indirgenmesi

İndirgenme işlemi, daha yüksek oksijen afinitesine sahip CO, H_2 , C vb. indirgeyiciler yardımıyla metallerin yapılarındaki oksijeni azaltıp alt oksitlerine veya tamamen metalik

hale dönüştürmek amacıyla yapılır. Bu çalışmada, indirgenme işlemi hidrojen atmosferi altında 400 °C, 600 °C ve 800 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilerek yapılmıştır. Yığındaki seryum yerine seryum yüzeyindeki oksijenin indirgenmesi yani yüzeyin aktivasyonu gerektiğinden ve ayrıca Pt'in maksimum indirgenme sıcaklığı 400°C'ye vardığından hazırlanan katalizörler için indirgenme sıcaklığı 400°C olarak belirlenmiştir. Bunun yanısıra nadir toprak elementlerinin ergime noktasına yakın olan 600 °C ve 800 °C sıcaklıklarda çalışmaya karar verilmiştir. İndirgenme işlemi için, cam tüp içerisindeki katalizör tüp fırın içerisine yerleştirilmiştir. Cam tüpün bir tarafından şamandıralı debimetre yardımıyla 20 mL/dak hidrojen gazı beslenmiştir. Sıcaklık 10 °C/dk hız ile yükseltilerek belirlenen değere gelmesi sağlanmıştır. Bu sıcaklıkta 2 saat bekledikten sonra katalizörler oda sıcaklığına kadar doğal konveksiyon ile soğumaya bırakılmıştır.

4.3. Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyon Çalışmaları

Yapılan karakterizasyon çalışmaları ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Endüktiv Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (EEP-OES)

Hazırlanan elektro-katalizörlerin içindeki metallerin yığındaki ağırlık yüzdelelerini tespit etmek için EEP-OES analizi yaptırılmıştır. Bu teknik için Perkin Elmer DRC II model marka cihaz kullanılmıştır. EEP-OES sistemi, atomik iyonlar oluşturan bir Ar plazma ve analiz için bir quadropole kütle spektrometresinden oluşmaktadır. Kütle aralığı 5-270 akb ve gözlenebilme sınırı ng/L düzeyindedir.

4.3.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XFS)

Çalışmamızda, X-ışını foto elektron spektroskopisi argon iyon tabancasıyla donatılmış SPECS EA 300 cihazında gerçekleştirilmiştir. X-ışını foto elektron spektroskopisi Al monokromatik anot ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kısmi taramalar 5 dakikalık 3keV Ar iyon bombardımanı sonrasında elde edilmiştir. XFS ile yüzey analizi yapılan örneklerin iç kısımları ile yüzeyinin kimyasal yapısı farklı olduğu için yüzey hızlandırılmış argon iyonları ile bombardıman edilerek aşındırılmıştır. Böylece iç kısımlar açığa çıkartılarak analiz yapılmıştır.

4.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

İndirgenerek aktive edilmiş elektro-katalizörlerin elektrokimyasal performanslarının kıyaslanması için döngülü voltametri (DV), kronoamperometri (KA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) teknikleri uygulanmıştır. Elektrokimyasal analizler, Resim 4.1'de görüldüğü üzere üç elektrotlu cam hücre içerisinde bilgisayar kontrollü Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat ile gerçekleştirilmiştir.



Resim 4.1. Üç elektrotlu elektrokimyasal karakterizasyon deney sistemi.

4.4.1. Döngülü Voltametri (DV)

Döngülü voltametri çalışmaları 50 cm³ kapasiteli üç elektrotlu hücre içinde gerçekleştirilmiştir. Bu hücrenin kapağı beş, girişe elverişlidir. Merkezde çalışma elektrotu ve iki tarafındaki yuvalara referans ve karşıt elektrot yerleştirilmiştir. Diğer iki yuva gaz girişi ve çıkışı için kullanılmıştır. Çalışma elektrotu, yüzey alanı 0,196 cm² olan cam karbon elektrot üzerine 10µl Nafion çözelti ile tutturulmuş 10 mg elektro katalizördür. Bir diğer çalışma elektrotu olarak yüzey alanı 0,196 cm² olan çok kristalli platin elektrot kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarına başlamadan önce oluşabilecek oksit ve kirlere arındırmak amacıyla elektrot yüzeyi ilk önce 5 mikron ve daha sonra 0,05 mikron partikül boyutundaki alümina toz ile parlatılarak temizlenmiştir. Referans elektrot standart

kalomel (RHE 0,241 V) elektrottur. Karşıt elektrot olarak hücreden gözenekli frit ile ayrılmış platin tel kullanılmıştır. Üç elektrotlu hücrede elektrolit olarak 0,2 M pH 1,1 ve pH 2,2 (asidik ortam) tampon çözeltisi kullanılmıştır. pH 2,2 tampon çözelti hazırlamak için 0,0133M H₂SO₄ ve 0,1867M Na₂SO₄, pH1,1 için ise 0,071 M H₂SO₄ ve 0,129M Na₂SO₄ kullanılmıştır. Elektrokimyasal analizler 15 ml elektrolit içerisinde gerçekleştirilmiştir.

DV analizleri -0,76 ile +1,24 V (vs. SHE) potansiyel aralığında 50 mV/sn tarama hızında ve beş döngüden geçirildikten sonra elde edilmiştir. Analizler gaz beslemeden, helyum ve hidrojen ortamları olmak üzere üç farklı ortamda yapılmış ve farklı ortamların hidrojen oluşum reaksiyonu (HOR) üzerinde etkileri araştırılmıştır. İlk aşamada, oda sıcaklığında ve atmosfere açık olarak herhangi bir gaz beslemesi olmadan DV, KA ve EES analizleri yapılmıştır. İkinci aşamada elektrolit içerisine çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 15 dakika helyum gazı beslenmiştir ve aynı elektrokimyasal analizler tekrarlanmıştır. Analizler süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzyonunu önlemek amacıyla, elektrolit yüzeyine helyum gazı verilmiştir. Son aşamada elektrolit içerisinde zengin hidrojen ortamı yaratmak için 15 dakika hidrojen gazı beslenmiş ve elektrokimyasal analizler tekrarlanmıştır. Analizler devam ettiği sürece elektrolit yüzeyine hidrojen gazı verilmeye devam edilmiştir.

4.4.2. Kronoamperometri (KA)

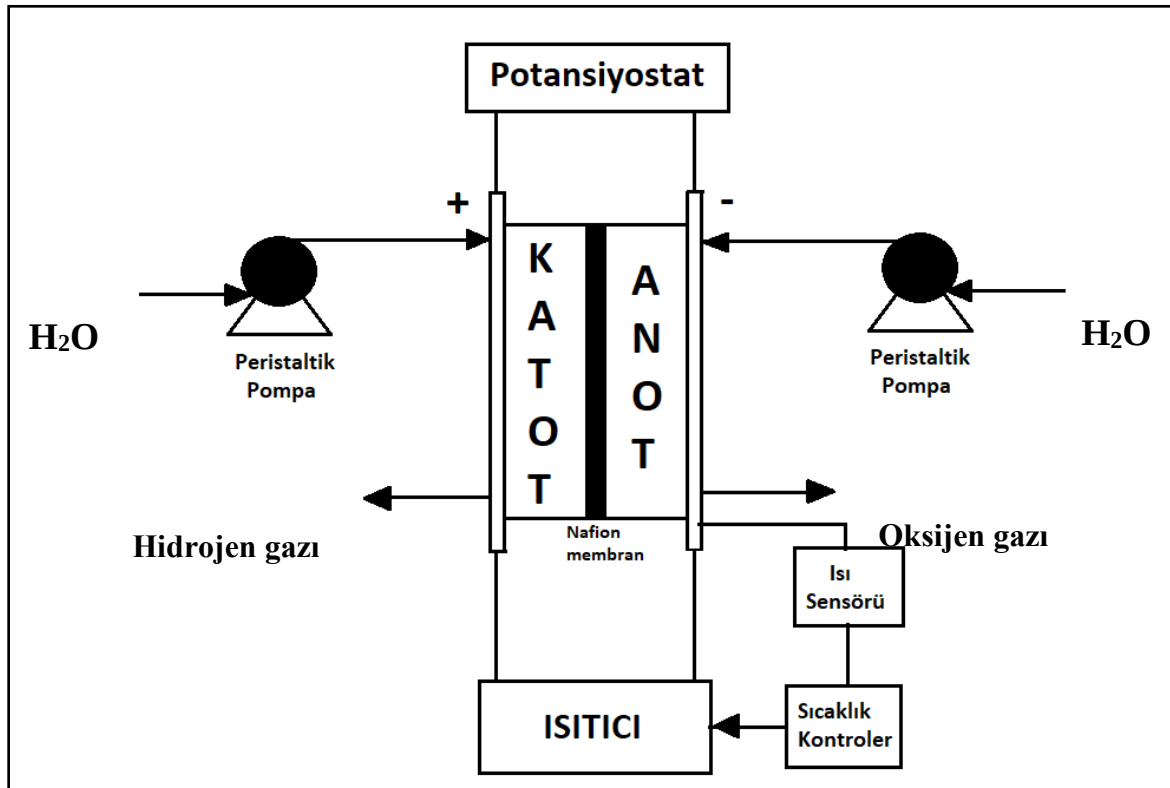
Döngülü voltametri analiz sonuçlarında, hidrojen gaz çıkışının gerçekleştiği düşünülen bölgede gözlenen -0,2 V ve -0,76 V'da (vs. SHE) katodik piklerin potansiyelinde kronoamperometri çalışması yapılmıştır. Elektro-katalizörlerin kronoamperometri tekniği ile kıyaslanabilmesi için hücre potansiyeli -0,2 V ve -0,76 V'da (vs. SHE) sabit tutularak 60 saniye boyunca hücre akımı gözlemlenmiştir. Bu Analizler gaz beslemeden, helyum ve hidrojen gaz beslendikten sonra üç farklı ortamda yapılmıştır.

4.4.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)

Elektro-katalizörlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizleri 0.1 Hz ile 10 MHz frekans aralığında, 10 mV genlikli AC voltaj ve -0,76 V ve -0,2 V (vs. SHE) DC voltajda yapılmıştır. Elde edilen Nyquist diyagramları incelenerek en uygun eşdeğer devre modeli belirlenmiştir. Bu eşdeğer devre modeli kullanılarak kinetik parametreler hesaplanmıştır.

4.5. Polarizasyon Çalışmaları

Hazırlanan elektro-katalizörlerin elektrolizörde performanslarını görebilmek amacıyla PEM elektrolizör test sisteminde performans analizleri yapılmıştır. Elde edilen katalizörler, elektrolizöre membran elektrot üniteleri içinde yerleştirilerek polarizasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon deneyleri 5 cm² aktif alana sahip membran elektrot yığın (MEY) üzerinde PEM elektrolizör sisteminde gerçekleştirilmiştir. MEY hazırlandıktan sonra elektrolizör içerisine yerleştirilmiştir ve elektrot 'un zarar görmesini engellemek için tork ölçer aleti ile (55 lbf.inch) çok hassas şekilde sıkıştırılmıştır. Çalışmada kullanılan PEM elektrolizör düzeneğinin şematik görünümü Şekil 4.2'de verilmiştir. Deiyonize su akışı iki adet kontrollü peristaltik pompa (Cole Parmer master flex ve Heidolph pump drive 5001 model) ve dijital akış ölçer ile sağlanmıştır. Elektrolizör içerisindeki sıcaklık Cole Parmer Digi Sense model sıcaklık ölçer cihazı ile kontrol edilmiştir. Elektrolizörün polarizasyon eğrileri, Entek P06 model güç kaynağı ile hücre voltajının kontrol edilerek akım değerlerinin kaydedilmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Kullanılan PEM elektrolizörün şematik görünümü.

4.5.1. Nafion membran ön aktivasyon işlemi

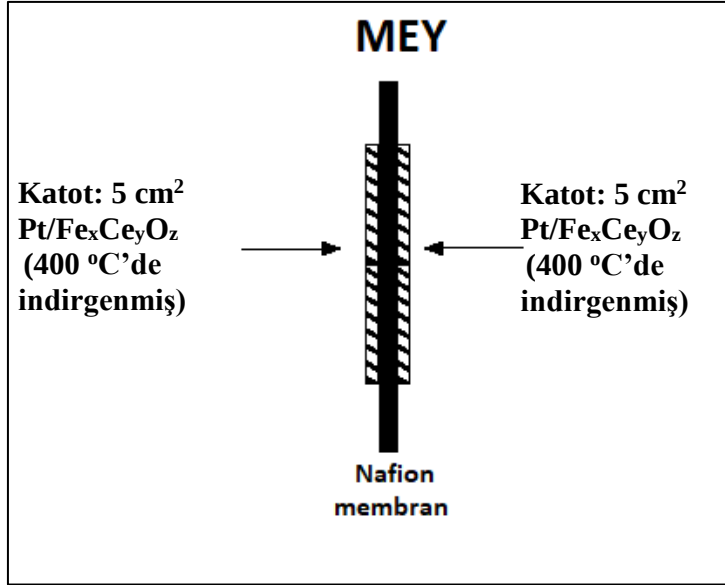
Nafion membranların proton iletkenliği büyük ölçüde suyun varlığına bağlıdır ve tamamen sulu koşullar altında $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ 'in üzerine çıkabilir (Aili vd., 2011). Membran yapısındaki su moleküllerinin içeriğini arttırmak için literatürde farklı aktivasyon işlemleri açıklamıştır. Bu çalışmada membranı aktive etmek ve sülfonik grup başına su molekülü miktarını arttırmak için uygulanan işlemler; $9,5 \text{ cm} \times 9,5 \text{ cm}$ boyutlarında kesilen Nafion®117 membran (Dupont) 1 saat boyunca 80°C sıcaklıktaki %3'lük hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisinde bekletilmiş, bunu takiben yine aynı sıcaklık ve süre boyunca deiyonize su içerisinde bekletilen membran daha sonra $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde aynı şartlarda işlem görmüştür. Son olarak yine deiyonize su içerisinde 80°C 'de 1 saat boyunca bekletilen membran oda sıcaklığında de iyonize su içinde bırakılmıştır.

4.5.2. Katalizör mürekkebinin hazırlanması

Katot elektrot, yaklaşık 100 mikron inceliğinde olan karbon kağıdın (gaz difüzyon elektrotu) %15 ağırlık yüzdesinde Nafion ve %85 ağırlık yüzdesinde 400°C 'de indirgenmiş $\text{Pt/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizör karışımı olan mürekkep ile boyanması sonucu hazırlanmıştır. Anot elektrot için benzer karbon kağıdı (gaz difüzyon elektrotu) kullanılmış olup %12 ağırlık yüzdesinde Nafion ve %88 ağırlık yüzdesinde ticari Pt/C (ağırlıkça %20 Pt) (Quintech) malzemelerinden oluşan mürekkep ile boyanmıştır.

4.5.3. Membran-elektrot yığının hazırlanması (MEY)

Membran-elektrot yığın hazırlamak için sıcak baskı yöntemi kullanılmıştır. $2,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$ boyutlarında kesilen iki parça gaz difüzyon elektrotu 4 mg/cm^2 yükleme hedefi sağlanana kadar yukarıda anlatıldığı Şekilde önceden hazırlanan mürekkep ile boyanmıştır. Yükleme işlemi tamamlanan elektrotlar ön işlem görmüş Nafion membranın iki tarafına yerleştirilir ve iki farklı koşulda preslenir. Birinci MEY, 130°C sıcaklık, 400 psi basınç, 3 dakika ve ikinci MEY 100°C sıcaklık, 1000 psi basınç, 2 dakika koşullarında preslenir. Çalışmada kullanılan MEY'in şematik görünümü Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Hazırlanan membran elektrot yığınının (MEY) şematik görünümü.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonlar

Hidrotermal-emdirme tekniği ile hazırlanan katalizörler, belirlenen uygun sıcaklık olan 400 °C, 600°C ve 800 °C’de indirgendikten sonra metal ağırlık yüzdeleri endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre tekniği (EEP-OES) ile tespit edilmiştir. Çizelge 5.1.’de görüldüğü gibi EEP-OES analizleri sonucunda elektro-katalizörlerin destek kısmında (yığın) bulunan platin yüzdeleri genel olarak %7 ile %14 arasında değişmektedir. Desteklerin metal yüzdeleri (Fe ve Ni) ise %29 ile 48 arasında, seryum yüzdesi ise %27 ile %33 arasındadır. Platin miktarı 400 °C’de indirgenmiş katalizörlerde daha fazla olup ve 14,1% ile en yüksek değer Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörüne aittir. Yığındaki seryum yüzdesi ise tüm sıcaklıklar için %30 civarında elde edilmiştir. İndirgenme sıcaklığı, yüzeyde Ni, Pt ve Fe’yi önemli ölçüde etkilediği ancak seryumu etkilemediği gözlenmiştir. İndirgenme sıcaklığı arttıkça Pt ve Ni oranı azaldıkça demir oranı artmıştır.

Çizelge 5.1. 400 °C, 600 °C ve 800 °C’de indirgenmiş katalizörlerin EEP-OES tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdeleri

Katalizör	İndirgenme sıcaklığı, °C	Ni%	Pt%	Fe%	Ce%
Pt/Ni _x Ce _y O _z	400	29,8 ± 0,2	14,1 ± 0,1		29,3 ± 0,3
Pt/Fe _x Ce _y O _z	400		11,6 ± 0,1	34,1 ± 0,2	27,1 ± 0,2
Pt/Ni _x Ce _y O _z	600	36,9 ± 0,1	7,3 ± 0,1		32,3 ± 0,3
Pt/Fe _x Ce _y O _z	600		6,9 ± 0,1	42,4 ± 0,6	33,7 ± 0,4
Pt/Ni _x Ce _y O _z	800	48 ± 1	7,2 ± 0,1		32,8 ± 0,4
Pt/Fe _x Ce _y O _z	800		8 ± 0,1	41 ± 0,1	32,2 ± 0,2

Sentezlenen katalizörlerin yüzeyindeki metal ağırlık yüzdesini belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği kullanılmıştır. Çizelge 5.2.’de görüldüğü gibi XPS analizleri sonucunda indirgenme sıcaklığı oksijen içeriğini büyük ölçüde etkilemiştir. İndirgenme sıcaklığı arttıkça katalizörlerin oksijen içeriği artmıştır. Oksijen içeriği açısından en yüksek olanlar sırasıyla Pt/Fe_xCe_yO_z (800°C) > Pt/Fe_xCe_yO_z (600°C) > Pt/Ni_xCe_yO_z (800°C) > Pt/Ni_xCe_yO_z (600°C) > Pt/Ni_xCe_yO_z (400°C) > Pt/Fe_xCe_yO_z (400°C) şeklinde sıralanabilir. En düşük oksijen içeriği 400°C’de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z ‘e aittir. Oksijen

miktarı seryumun oksit yapısından ve indirgenme işleminden sonra yığından yüzeye taşınan Fe ve Ni 'in oksit yapıların kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 5.2. 400 °C, 600 °C ve 800 °C'de indirgenmiş katalizörlerin XFS tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdeleri

Katalizör	İndirgenme sıcaklığı, °C	Ni%	Pt%	Fe%	Ce%	O%
Pt/Ni _x Ce _y O _z	400	32,7	21,2		18,4	27,7
Pt/Fe _x Ce _y O _z	400		16,5	36,1	32,0	15,4
Pt/Ni _x Ce _y O _z	600	18,1	3,1	32,2	2,2	35,1
Pt/Fe _x Ce _y O _z	600		1,1	10,7	4,5	62,2
Pt/Ni _x Ce _y O _z	800	13,7	4	30,4	1,5	39,5
Pt/Fe _x Ce _y O _z	800			31,1	4,2	63,6

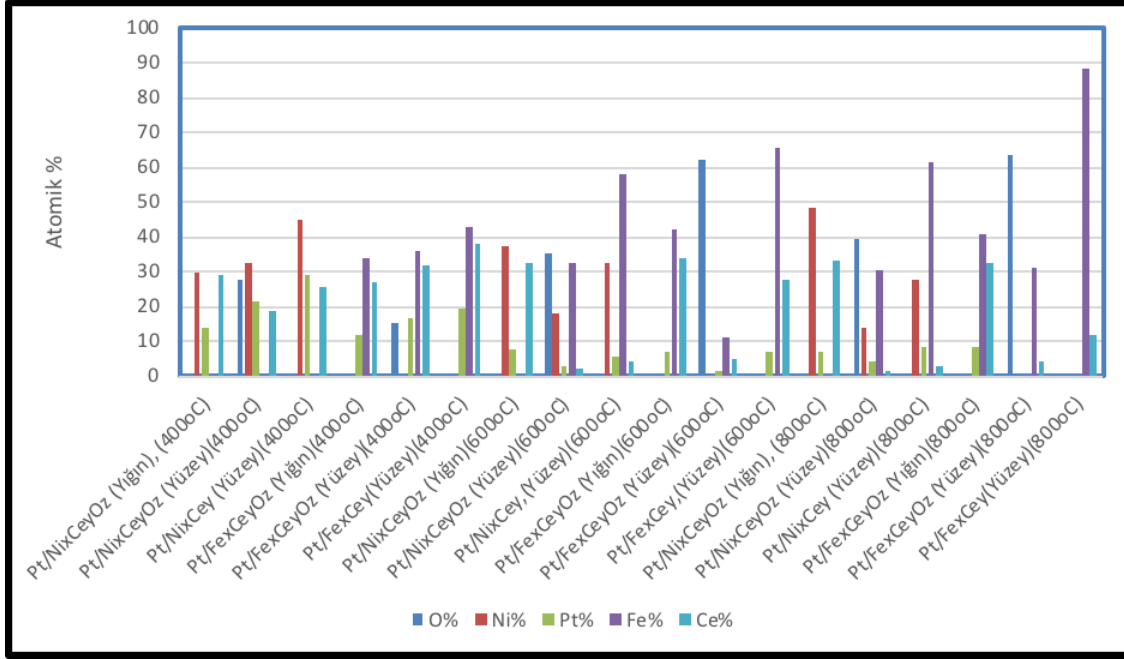
Çizelge 5.3.'te verilen oksijen dahil edilmediği durumdaki XFS analiz sonuçları EEP-OES yığın metal dağılımı ile kıyaslanabilir. 400°C'de indirgenmiş Pt/Ni_xCe_yO_z ve Pt/Fe_xCe_yO_z katalizörler için yüzeydeki Pt, Fe ve Ni'in yığına göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu kıyaslamaya göre 400°C'de indirgeme sonrasında Ni ve Fe metalleri yüzeye taşınmaktadır. 600°C ve 800°C indirgenme sonrasında yüzeydeki Fe oranı benzer Şekilde fazla iken Ni oranı düşük olarak gözlenmiştir.

Çizelge 5.3. 400 °C, 600 °C ve 800 °C'de indirgenmiş katalizörlerin XFS tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdeleri (oksijen dahil edilmediğinde)

Katalizör	İndirgenme sıcaklığı, °C	Ni%	Pt%	Fe%	Ce%
Pt/Ni _x Ce _y O _z	400	45	29,3		25,4
Pt/Fe _x Ce _y O _z	400		19,5	42,6	37,9
Pt/Ni _x Ce _y O _z	600	32,6	5,6	57,9	3,96
Pt/Fe _x Ce _y O _z	600		6,7	65,6	27,6
Pt/Ni _x Ce _y O _z	800	27,6	8,1	61,3	3
Pt/Fe _x Ce _y O _z	800			88,1	11,9

Yüzey (XFS) ve yığın (EEP-OES) analizlerinin kıyaslanması görsel olarak Şekil 5.1'de verilmiştir. Yüzey ve yığındaki seryum oranı kıyaslandığında; indirgenme sıcaklığı yığındaki seryum oranını etkilemezken yüzeydeki seryum oranını büyük ölçüde etkilediği

gözlenmiştir. İndirgenme sıcaklığı arttıkça genel olarak yüzeydeki seryum oranında azalmıştır. Yüzeydeki en yüksek seryum oranı 400°C’de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z katalizörüne aittir. Bu sonuçlar, indirgenme sıcaklığının katalizörün yığın ve yüzey özelliklerini, yüzeyde birikme mekanizmalarını nasıl değiştirdiğini göstermektedir.



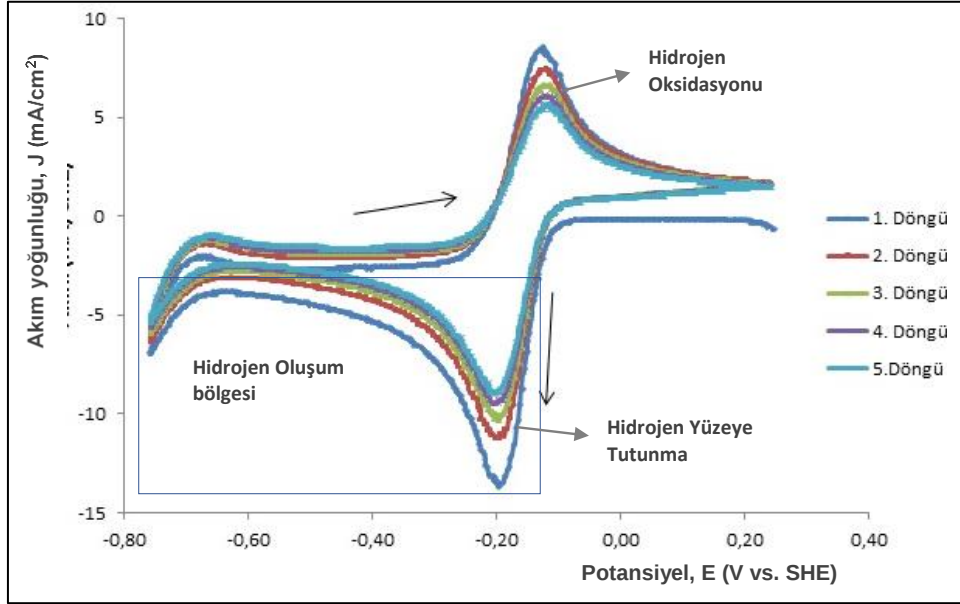
Şekil 5.1. Sentezlenen katalizörlerin EEP-OES ve XFS tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdelерinin kıyaslanması.

5.2. Platin Elektrot ile Döngülü Voltametri (DV) Sonuçları

5.2.1. Döngü sayısının HOR üzerine etkisi

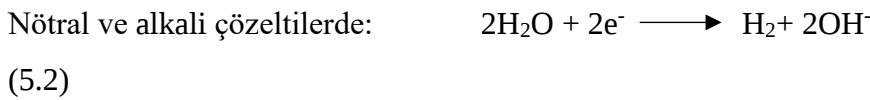
Döngü sayısının HOR üzerindeki etkisi, helyum ya da hidrojen gaz beslemesi olmadan ve pH 2,2 olan elektrolit ortamında platin elektrot ile incelenmiştir. -0,76 V ile +0,24 V (vs. SHE) potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile yapılan döngülü voltametri analiz sonucu Şekil 5.2’de verilmiştir. Tarama, negatif yönde, +0,24 V’dan -0,76 V’a ve tekrar +0,24V potansiyeline geri dönülerek gerçekleştirilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere -0,14 V, -0,20 V ve -0,76 V (vs. SHE) potansiyellerde üç belirgin pik gözlenmiştir. -0,14V’de gözlenen pikin hidrojenin oksidasyonu ve -0,2 V’deki pikin hidrojenin yüzeye tutunma piki olduğu düşünülmektedir (Ren, Xu, Li, Cai ve Tian, 1999; Kunimatsu, Senzaki, Samjeske, Tsushima ve Osawa, 2007). Voltamogram’dan görüldüğü üzere döngü sayısı arttıkça piklerin tepe noktasında karşılık gelen akımlar azalmaktadır. Bunun sebebi katalizörün her döngüden

sonra gittikçe aktif yüzey alanının azalması ve yüzey zehirlenmesi olarak düşünülmektedir. İlerideki tüm voltametri çalışmalarında benzer Şekilde beş döngülü taramalar yapılmış ve beşinci döngüdeki veriler alınarak grafikler çizilmiştir.



Şekil 5.2. pH 2,2 tampon çözelti içinde (0,2 M) platin elektrot üzerinde döngü sayısının etkisi, 50 mV/s tarama hızı (+0,24V → -0,76V → +0,24V vs. SHE).

Suyun elektroliz edilmesi halinde katotta hidrojen oluşur. Suyun pH derecesine göre hidrojen çıkış reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Asidik çözelti reaksiyonu ile hidrojen çıkışı reaksiyonun denge potansiyeli Nernst denkleminde göre hesaplanabilir.

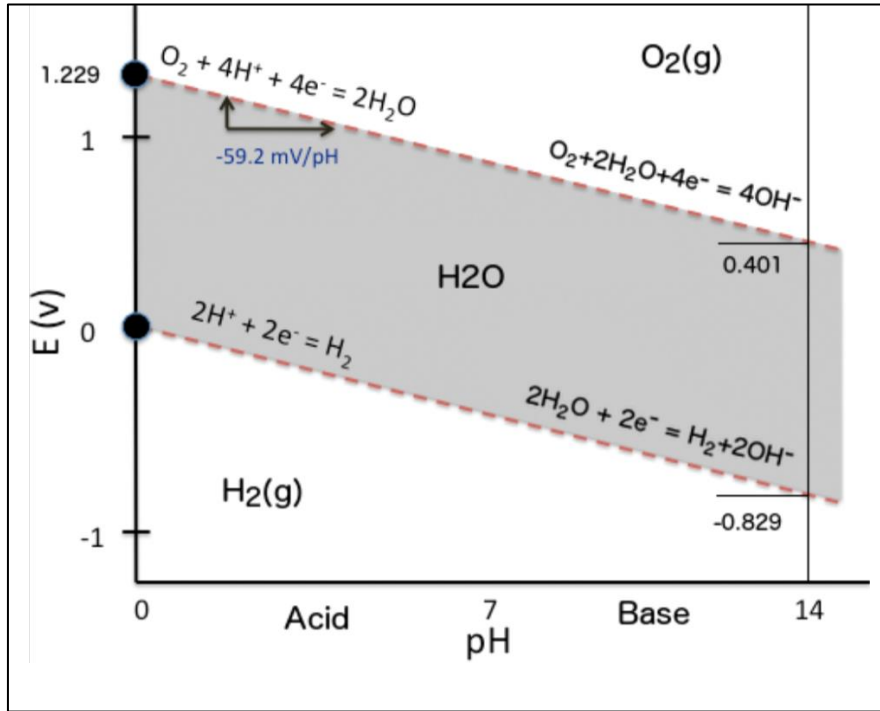
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad (5.3)$$

Bu denklemde $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ve $\text{pH} = \log[\text{H}^+]$ olduğu göz önüne alınırsa (standart koşullarda);

$$E_{H^+/H_2} = 0,0 - 0,059 \text{ pH} \quad (5.4)$$

Nernst eşitliğine göre pH'ı 2,2 olan asidik bir çözeltide hidrojen gaz çıkışı -0,13 V potansiyelde gerçekleşir. Şekil 5.2'de görüldüğü gibi -0,1 V potansiyel civarında hidrojen gaz çıkışı başlamıştır.

Ayrıca hidrojen gaz çıkışının gerçekleştiği potansiyel Şekil 5.3'de verilen potansiyel-pH (pourbaix) diyagramları ile tahmin edilebilir. Diyagramda, su, oksijen ve hidrojen için denge bölgelerini bulunur. Dikey eksen standart hidrojen elektrotuna (SHE) göre potansiyel değerleri ve yatay eksen çözelti pH'ıdır (Pourbaix, 1974). Şekilde görüldüğü gibi pH 2,2 için beklenen hidrojen gaz çıkış potansiyeli -0,1 ve -0,2 V vs. SHE aralığındadır.



Şekil 5.3. Su için potansiyel – pH diyagramı (pourbaix diyagramı)

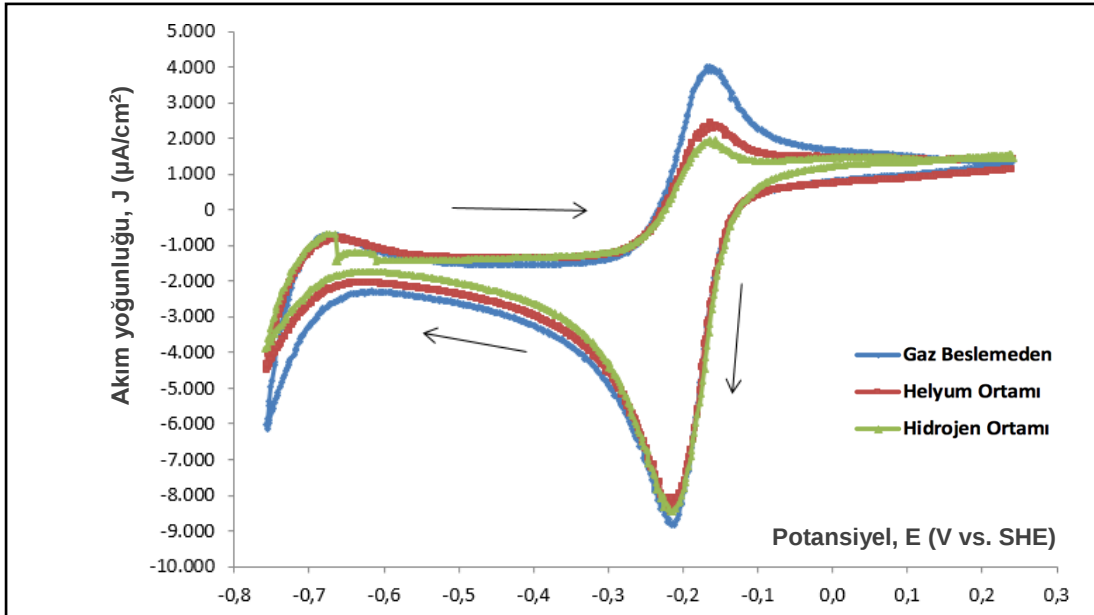
5.2.2. İnert ve hidrojen zengin ortamların HOR üzerinde etkisinin incelenmesi

İnert ve hidrojen zengin ortamların HOR üzerindeki etkisini incelemek için herhangi bir gaz beslemeden atmosfere açık, helyum ve hidrojen gazları beslendikten sonra üç farklı ortamda döngülü voltametri analizleri yapılmıştır. Analizler platin elektrot ile pH 2,2 elektrolit ortamında, -0,76 V ile +0,24 V (vs. SHE) potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Helyum, oksijen ve istenmeyen gazların elektrolit içerisinden uzaklaştırma amacıyla

beslenmiştir. Bunun sebebi ise oksijenin geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olmasıdır. Voltametrik analizlerde oksijenin aşağıdaki sorunlara neden olduğu bilinmektedir;

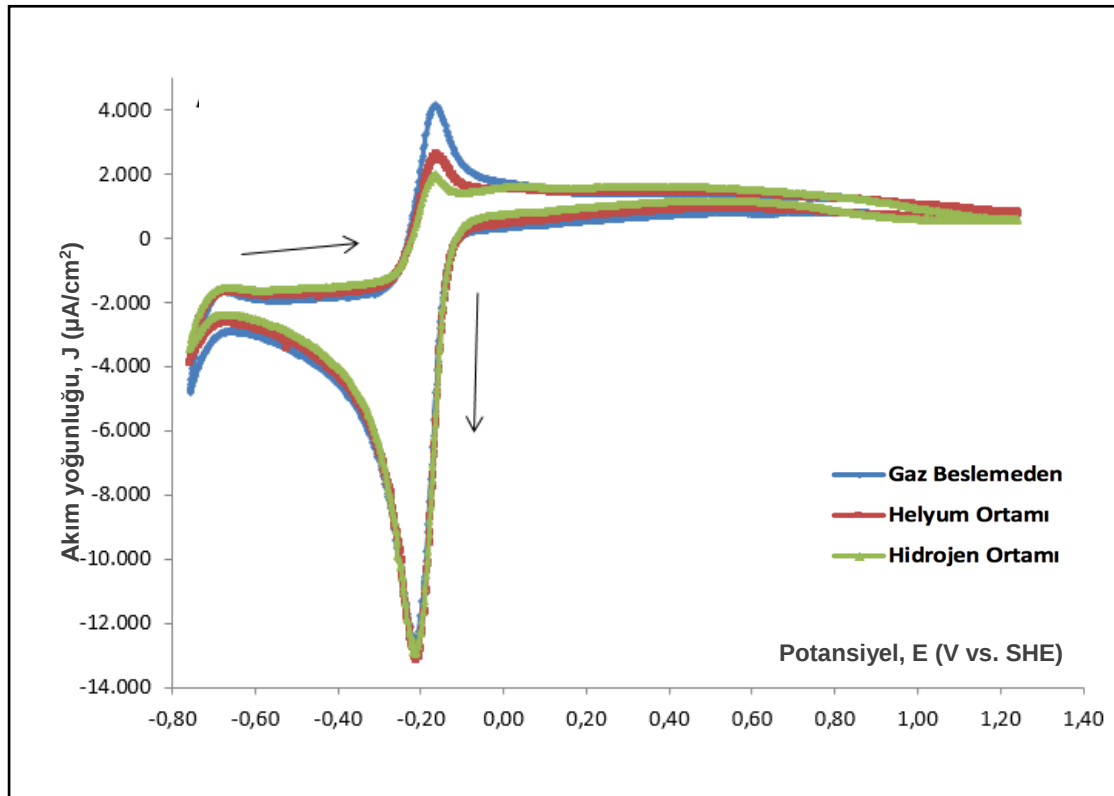
- a) O_2 'nin indirgenmesi fazladan bir faradaik akım yaratabilir.
- b) O_2 'nin indirgenmesine ilişkin dalgalar, geniş bir potansiyel aralığını kapsadığından, analit dalgalarıyla girişim yapabilir.
- c) Kimi analitler oksijenle tepkime verebilir. Örneğin ağır metal iyonları varlığında metal oksitler oluşur veya anodik sıyrma voltametrisinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur.

Hidrojen zengin ortamın HOR üzerinde etkisini görmek amacıyla da elektrolit içerisine hidrojen beslenmiştir. Şekil 5.4'de her üç ortamdan elde edilen voltamogramlardaki beşinci döngülerin kıyaslanması gösterilmektedir. Şekil 5.4'de görüldüğü gibi hidrojen gaz çıkışı bölgesi helyum ve hidrojen beslemesinden etkilenmemiştir. Ancak helyum ve hidrojen besledikten sonra -0,14 V ve -0,76 V potansiyellerindeki akım değerinin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum her iki gaz benzer şekilde katalizör yüzeyinde difüzyon tabakası oluşturduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.4. pH 2,2 tampon çözelti (0,2 M) içinde platin elektrota ait voltamogram, 50 mV/s tarama hızı, (+0,24V → -0,76V → +0,24V vs. SHE).

Benzer çalışmalarda, inert ve hidrojen zengin ortamların daha pozitif potansiyellerde HOR üzerindeki etkisini incelemek için yapılmıştır. Taramada, önce +0,24 V 'den -0,76 V'a daha sonra -0,76 V'den +1,24 V'a ve son olarak +0,24 V potansiyeline geri dönülerek tamamlanmıştır. Her üç ortamdan elde edilen voltamogramların beşinci döngüsü Şekil 5.5'de kıyaslanmıştır. Şekilde görüldüğü üzere her üç ortam için pozitif yönde hidrojenin oksidasyonuna ait belirgin olarak herhangi bir pik gözlenmemiştir. Şekil 5.4 'de olduğu gibi hidrojen gaz çıkışı bölgesi helyum ve hidrojen beslemesinden etkilenmemiştir. Ancak helyum ve hidrojen besledikten sonra -0,14 V ve -0,76 V potansiyellerindeki akım değerinin azaldığı gözlenmiştir.

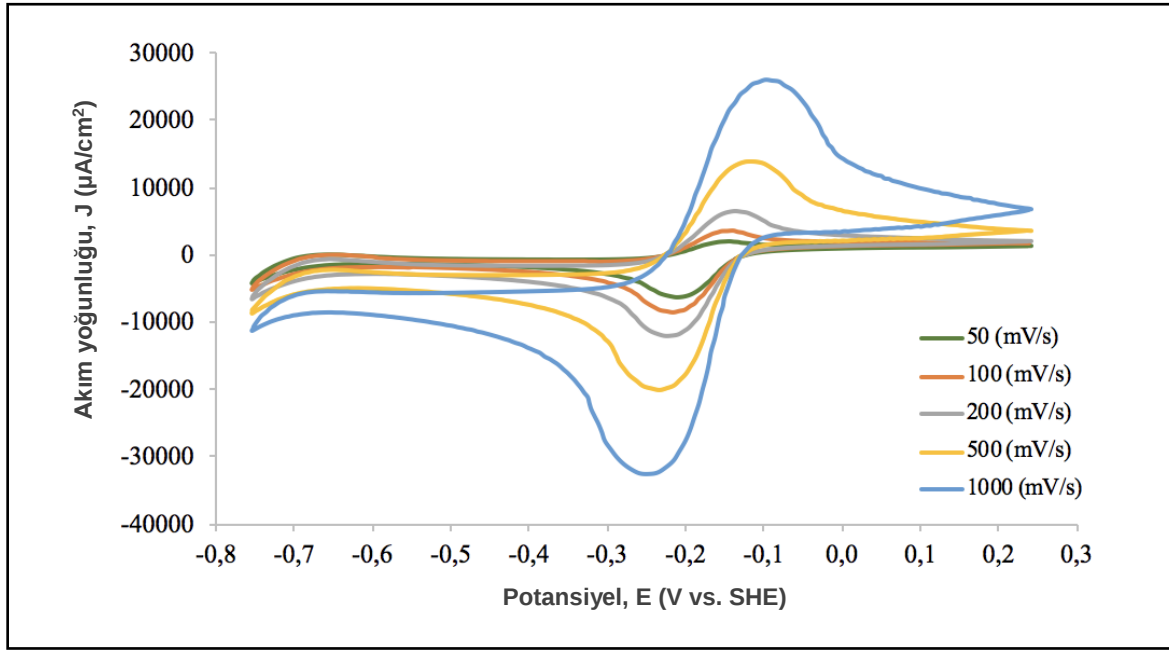


Şekil 5.5. pH 2,2 tampon çözelti (0,2 M) içinde platin elektrota ait voltamogram, 50 mV/s tarama hızı, (+0,24V → -0,76V → +1,24V → +0,24V vs. SHE)

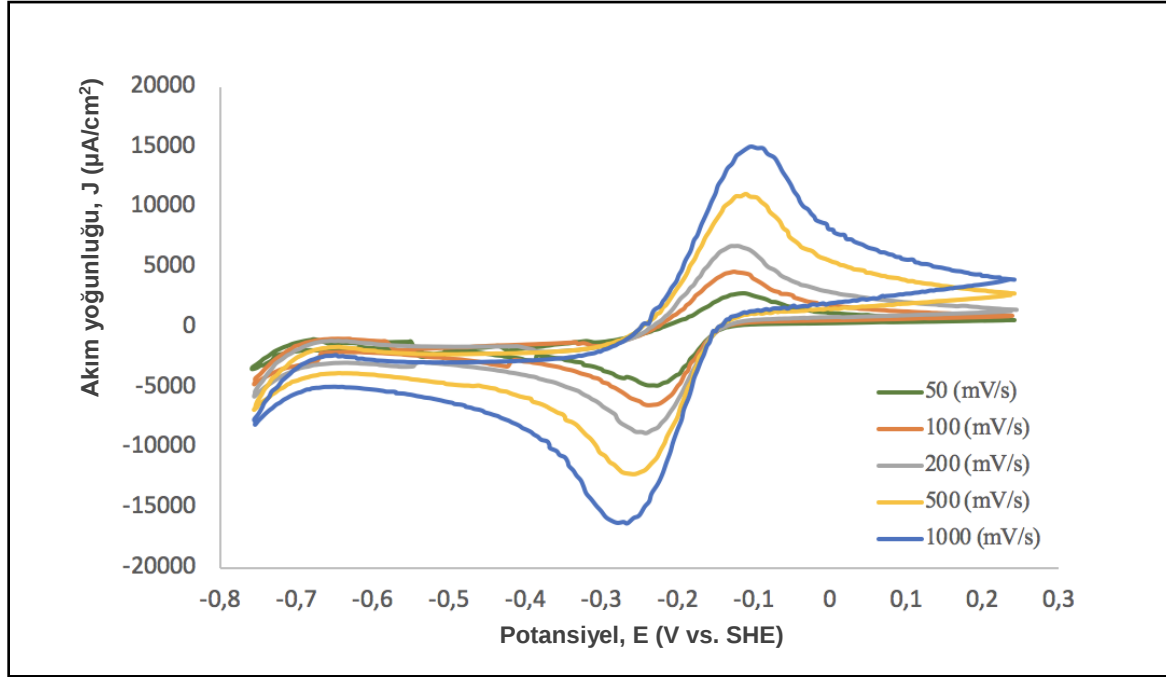
5.2.3. Tarama hızının HOR üzerine etkisi

Platin elektrot ile farklı tarama hızının hidrojen oluşum tepkimesi üzerine etkisi +0,24 V ile -0,76 V (vs. SHE) potansiyel aralığında incelenmiştir. Çalışma, 50, 100, 200, 500, 1000 mVs⁻¹ olmak üzere farklı tarama hızlarında gaz beslemeden, helyum ve hidrojen ortamlarında, pH 2,2 olan elektrolit içerisinde yapılmıştır. Gaz beslemeden elde edilen

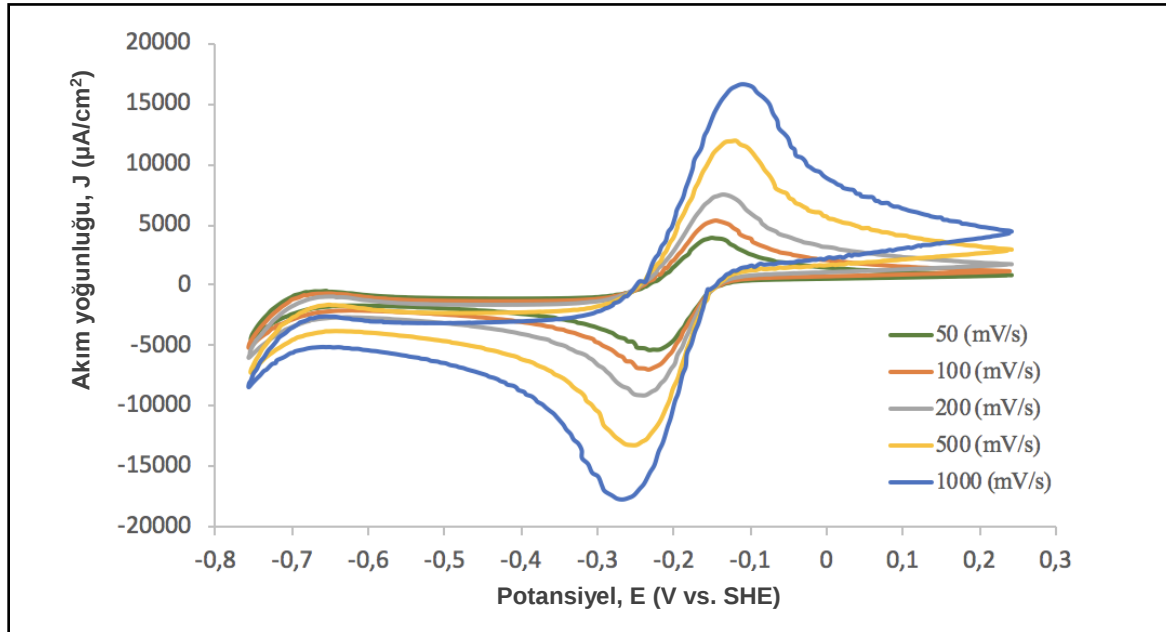
voltamogramlar Şekil 5.6’da, helyum ortamı için Şekil 5.7 ve hidrojen ortamı için Şekil 5.8’de kıyaslanmıştır. Her üç ortam için tarama hızı arttıkça akım değerleri de artmıştır ve piklerde kayma gözlenmiştir. Akım değerlerindeki artmanın sebebi, düşük hız taramasında difüzyon tabakasının genişlemesi ve difüzyonun aktarım sınırlayıcı basamak haline gelmesidir. Dolayısıyla elektrot yüzeyine elektron aktarım hızı, dolayısıyla elde edilen akımlar yüksek tarama hızında daha fazladır.



Şekil 5.6. pH 2,2 tampon çözelti (0.2 M) içinde platin elektrot üzerine tarama hızının etkisi (+0,24V → -0,76V → +0,24V vs. SHE)



Şekil 5.7. Helyum ortamında pH 2,2 tampon çözelti (0.2 M) içinde platin elektrot üzerine tarama hızının etkisi (+0,24V $\rightarrow$ -0,76V $\rightarrow$ +0,24V vs. SHE).



Şekil 5.8. Hidrojen ortamında pH 2,2 tampon çözelti (0.2 M) içinde platin elektrot üzerine tarama hızının etkisi (+0,24V $\rightarrow$ -0,76V $\rightarrow$ +0,24V vs. SHE).

5.2.4. HOR tepkimesinin tersinir ve tersinmezlik açısından incelenmesi

DV tekniği ile sistemin tersinirlik testi yapılabilir. Bunun için sistemin bazı kriterlere uyması gerekmektedir. Bu kriterler (Pletcher vd , 2001);

1. $i_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.
2. $E_p^k - E_p^a = 59/n$ mV veya $E_p - E_{p/2} = 57/n$ mV olmalıdır.
3. E_p^k , tarama hızı ile değişmemelidir.
4. $i_p^a / i_p^k = 1$ olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.
5. E_p 'ten daha negatif potansiyellerde akım, $t^{-1/2}$ ile orantılı olmalıdır.

Bir sistemin tersinir olması için yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gereklidir. Yarı tersinir reaksiyonlarda akım difüzyon hızı ve elektron aktarım hızı ile birlikte kontrol edilir. Döngülü voltametri bir reaksiyonun yarı tersinirlik kriterleri (Pletcher vd., 2001);

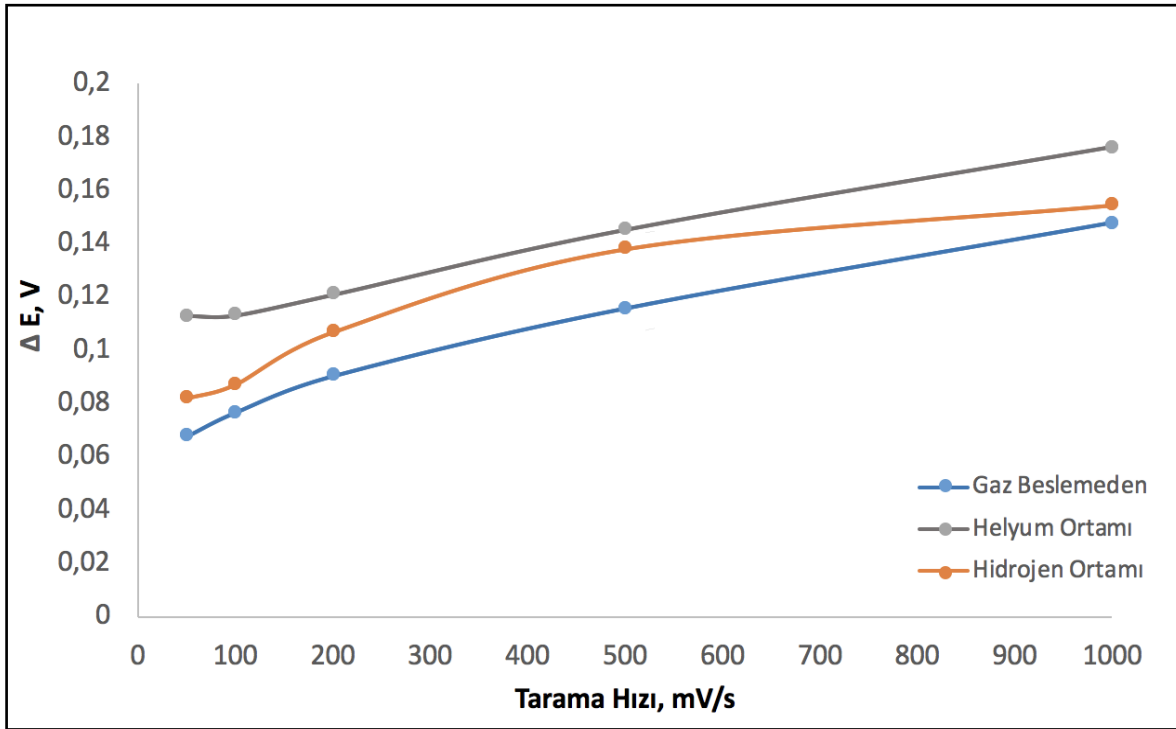
1. i_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.
2. E_p^k , tarama hızı ile değişir bu değişim genellikle tarama hızının artması ile negatif değerlere kayma yönündedir.
3. $i_p^a / i_p^k = 1$ olmalı. ($\alpha = 0,5$ ise)
4. $E_p^k - E_p^a$ farkı düşük tarama hızlarında $59/n$ 'e yaklaşmalıdır.

Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda DV voltamogramının şekli, tersinir durumdan farklıdır. Döngülü voltametri ile tersinmez bir reaksiyonun kriterleri (Pletcher vd., 2001);

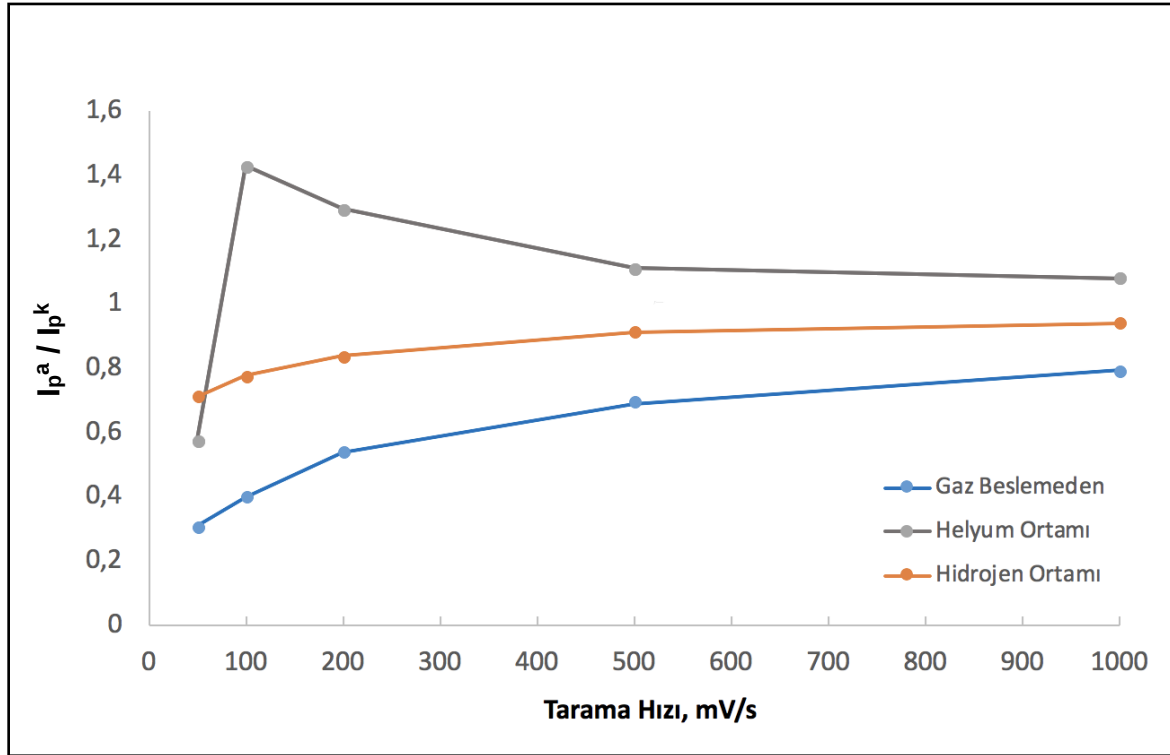
1. Anodik pik gözlenmez.
2. i_p^k , tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değişir.
3. E_p^k 'deki kayma tarama hızındaki 10 kat artmada $30 / \alpha_c n_\alpha$ kadardır.
4. $|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_c n_\alpha)$ mV'dur.

Tersinirlik çalışması için Şekil 5.6 , 5.7 ve 5.8'de elde edilen voltamogramlardaki anodik ve katodik pikler incelenmiştir. Tersinirlik kriterlerinden biri olan iki pik arasındaki potansiyellerin farkı Şekil 5.9'da verilmiştir. Tersinir sistemlerde potansiyel farkı 0,059 V olmalı ve tarama hızı ile değişmemelidir. Şekilde 5.9'da görüldüğü gibi piklerin gerçekleştiği potansiyel farkı tarama hızıyla değişmiştir. Üç farklı ortamda benzer Şekilde tarama hızı arttıkça piklerin arasındaki fark artarak potansiyel kayması oluşmuştur. En düşük potansiyel farkı gaz beslemeden ve 50 mV/s tarama hızında 0,067 V olarak elde edilmiştir. 1000 mV/s tarama hızında ise neredeyse iki kat artış gözlenmiştir.

Tersinir tepkimenin bir diğer kriteri olan anodik ve katodik akım değerlerinin oranı tarama hızı ile değişmemeli ve 1'e eşit olmalıdır ($i_p^a / i_p^k = 1$). Bunun için Şekil 5.5, 5.6 ve 5.7'de elde edilen votamogramlardaki piklerin akım değerleri kullanılmıştır. Şekil 5.10 da görüldüğü gibi akım oranının tarama hızı ile değiştiği gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonucunda sistemin tersinir kriterlerini sağlamadığı ve yarı tersinir olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.9. Katodik ve anodik pik potansiyel farkı (ΔE_p) tarama hızı ile ilişkisi.



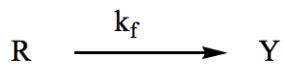
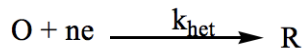
Şekil 5.10. Anodik ve katodik piklerin akım değerlerinin oranı (I_p^a/I_p^k) tarama hızı ile ilişkisi.

5.2.5. Reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi

Pletcher vd. (2001), gerçekleşmesi muhtemel farklı reaksiyon mekanizmalarını aşağıdaki gibi göstermektedir:

EC mekanizması

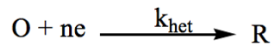
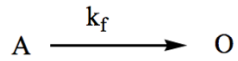
EC mekanizmasında, elektrokimyasal basamağı bir kimyasal basamak takip etmektedir:



- 1) $|i_p^a / i_p^k| < 1$ 'dir. Ancak v arttıkça bu değer 1'e yaklaşmalıdır.
- 2) $i_p^k / v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalmalıdır.
- 3) E_p^k , tersinir durumdakinden daha pozitif olmalıdır.
- 4) Artan v ile E_p^k negatif bölgeye kayar ve saf kinetik bölge için v 'deki 10 kat artış $30/n$ mV kaymaya neden olmalıdır.

CE mekanizması

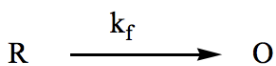
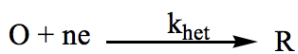
CE mekanizmasında, elektron aktarım basamağından önce elektroaktif maddenin oluşmasına yol açan bir kimyasal reaksiyonun bulunur:



- 1) Tarama hızındaki artış E_p 'yi anodik yöne kaydırır.
- 2) Tarama hızındaki artış ile $i_p^k / v^{1/2}$ oranı azalır.
- 3) i_p^a / i_p^k oranı her zaman 1'e eşit veya birden büyüktür ve tarama hızındaki artış ile artar.

Katalitik mekanizması

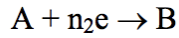
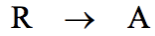
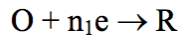
Katalitik mekanizma, EC mekanizmasının özel bir halidir. Bu mekanizmada reaktif indirgendikten sonra bir kimyasal reaksiyonla tekrar oluşur:



1. $|i_p^k / v^{1/2}|$ oranı, v arttıkça azalmalıdır.
2. i_p^k , düşük tarama hızlarında sınır değere ulaşabilir.
3. i_p^k değeri Randles – Sevcik eşitliğinden beklenenden daha büyük olmalıdır.
4. $|i_p^a / i_p^k| < 1$ olmalıdır.

ECE mekanizması

ECE mekanizmasında, birinci basamakta bir elektrokimyasal basamak gerçekleşir. Bu basamağı bir kimyasal basamak takip eder. Sonra ikinci bir elektron aktarım basamağı tekrar meydana gelir:



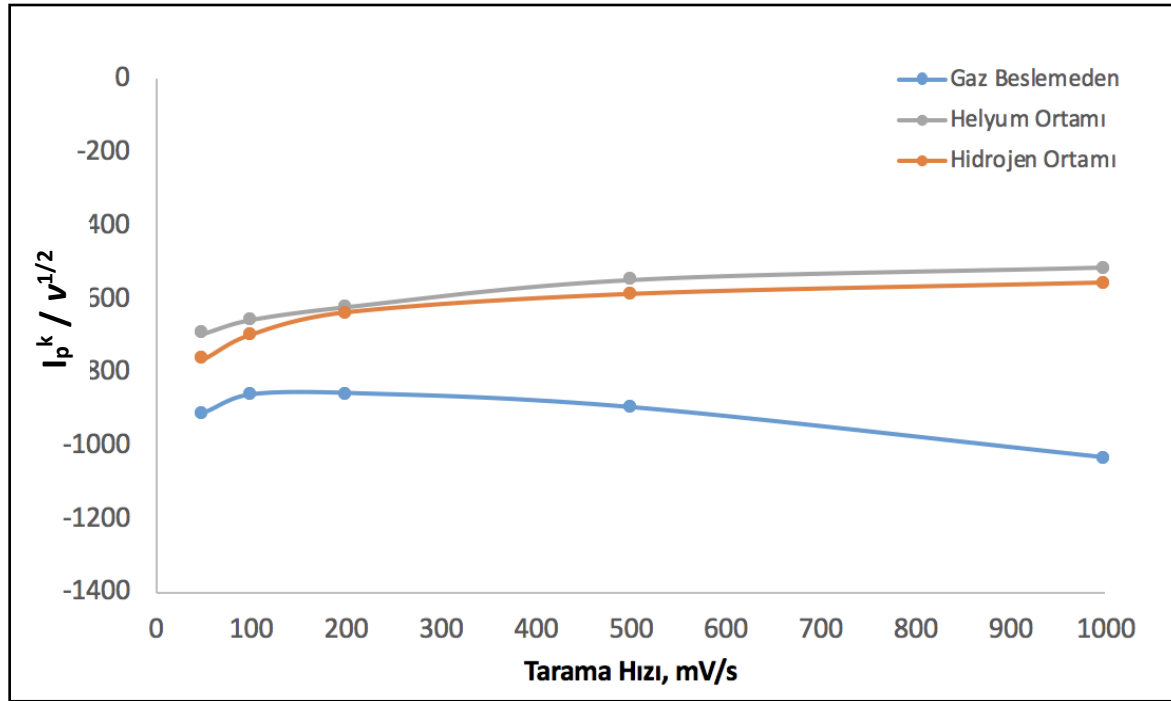
- 1) $|i_p^k / v^{1/2}|$ değeri tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $|i_p^k / v^{1/2}|$ (düşük v) $>$ $|i_p^k / v^{1/2}|$ (yüksek v)’dir.
- 2) i_p^a / i_p^k oranı artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1’e yaklaşır.

Reaksiyon mekanizma kriterlerinden biri olan $i_p^k / v^{1/2}$ ‘nin tarama hızı ile değişimi, Şekil 5.6, 5.7 ve 5.8’deki voltamogram değerleri kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 5.11’de grafik olarak verilmiştir. Yukarıda bahsedilen mekanizmalar ve Şekil 5.6, 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 ve 5.11’deki analiz sonuçları kıyaslandığında platin elektrot üzerinde gerçekleşen tepkimenin mekanizma kriterlerinden EC’ye en yakın olduğu gözlenmiştir.

EC mekanizmasına göre tarama hızındaki artma ile katodik pik akımı artar ve pik potansiyeli negatife kayar. Şekil 5.6, 5.7 ve 5.8’de görüldüğü üzere tarama hızının artması ile katodik pik potansiyelleri negatife kaymış ve akım değerleri de artmıştır.

EC mekanizmasının varlığını kanıtlayan bir kriter i_p^a / i_p^k oranı 1'den küçük ve tarama hızı arttıkça 1'e yaklaşmalıdır. Şekil 5.10 da görüldüğü üzere bu kriter gaz beslemeden ve hidrojen ortamında gerçekleşmiştir. Helyum ortamında ise 1'den büyük olup tarama hızının artmasıyla 1'e yaklaşmaktadır.

EC mekanizmasının varlığını kanıtlayan diğer bir kriter ise artan tarama hızı ile akım fonksiyonunun ($i_p^k / v^{1/2}$) az da olsa azalmasıdır. Şekil 5.11 de görüldüğü gibi gaz beslemeden elde edilen sonuçlarda azalırken helyum ve hidrojen ortamlarında çok az bir yükselme gözlenmiştir.



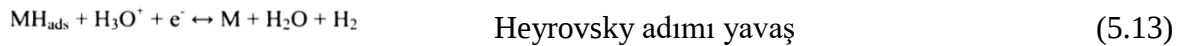
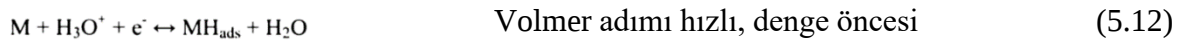
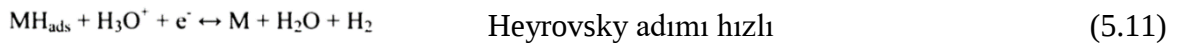
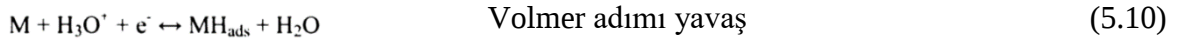
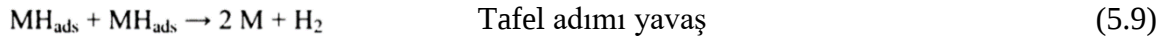
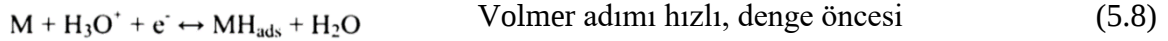
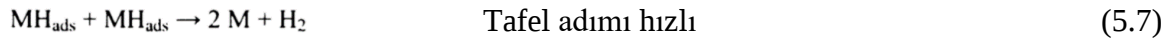
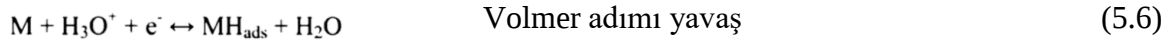
Şekil 5.11. platin elektrot üzerinde $i_p^k / v^{1/2}$ 'nin tarama hızı ile değişimi.

5.2.6. Tafel eğrilerinin incelenmesi

Elektrokimyasal olarak kinetik çalışmalarında Tafel eğimi (aşırı potansiyele karşı log akımının gradyanı (belirli bir reaksiyon hızını ortaya çıkarmak için gerekli olan denge potansiyelinden sapan aşırı potansiyel)) yaygın olarak kullanılmaktadır.

$$\eta = A \times \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (5.5)$$

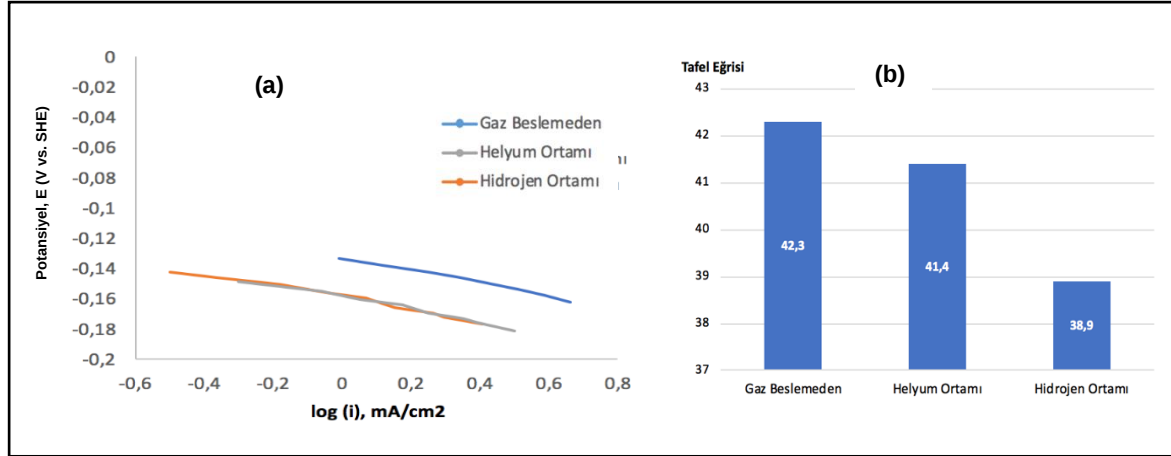
Verilen Tafel denkleminde; η : aşırı potansiyel, A : tafel eğimi (V), i : akım yoğunluğu (A/m^2) ve i_0 : değişim akım yoğunluğudur. Tafel eğimi doğrudan bir hız göstergesi değildir ancak reaksiyon mekanizmasının doğası hakkında bir fikir vermektedir. Sulu asidik ortamda hidrojen oluşumu, hidronyum iyonunun metal yüzeyine adsorbe hidrojen atomuna (H_{ad}) dönüşümü ile başlar (Volmer Tepkimesi). Bu tepkimeyi, hidronyum iyonunun bir elektron almasıyla H_{ad} atomlarının metal yüzeyinden elektrodessorpsiyonu (Heyrovsky Tepkimesi) veya tamamen bir kimyasal tepkime olan H_{ad} atomlarının rekombinasyonu (Tafel Tepkimesi) izler. Bu basamaklar arasındaki en yavaş olanı hız belirleyici basamak olarak alınır. Tafel ve Heyrovsky adımlarının bağımsız olduğu varsayılırsa, dört olası reaksiyon mekanizması elde edilebilir (Hibbert, 1993):



Hız belirleyici basamak Tafel eğiminden öngörülebilir. Hidrojen oluşumunda bir elektron transferi için ($n=1$) ve yük aktarım katsayısı olarak $\alpha=0.5$ alındığında, 118 mV/dec Tafel eğimi Volmer tepkimesinin hız belirleyici basamağı olduğu anlamına gelir. Tafel eğiminin 29 mV/dec olması Tafel tepkimesi ve 40 mV/dec olması ise Heyrovsky tepkimesinin belirleyici basamak olduğunu gösterir (Conway ve Tilak, 2002).

Tafel eğiminin belirlenmesi için platin elektrot ile pH 2,2 tampon çözelti içerisinde +0,24 V potansiyelden -0,76 V (vs. SHE) potansiyeline tek yönde döngülü voltametri analizi

yapılmıştır. Gaz beslemeden, helyum ve hidrojen ortamlarında potansiyele karşı $\log(i)$ eğrileri Şekil 5.12. (a)'da verilmiştir. Şekil 5.12 (a)'daki eğrilerin eğimi hesaplanarak Şekil 5.12 (b) de Tafel değerleri elde edilmiştir. Helyum ve hidrojen gaz beslenmesi sonucunda Tafel eğiminin azaldığı gözlenmiştir. Tafel eğiminin yaklaşık -42 mV/dec olması Heyrovsky basamağının sınırlayıcı olduğunu göstermektedir.

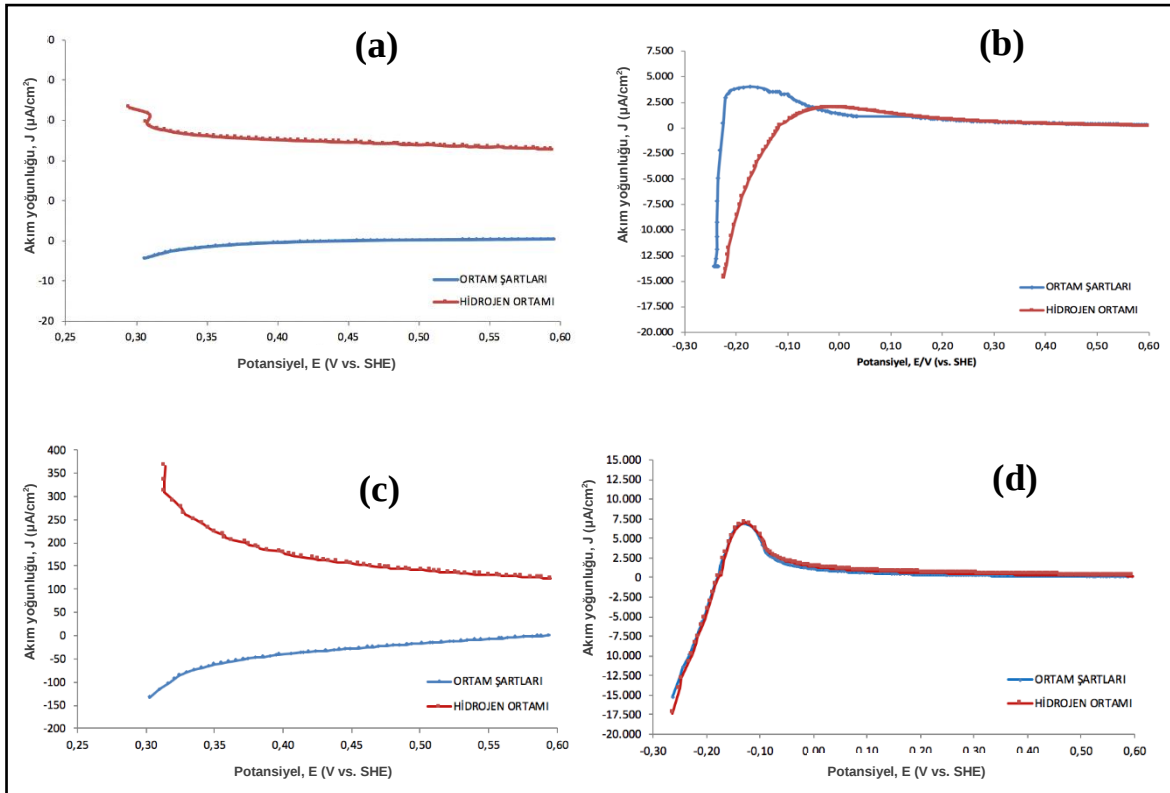


Şekil 5.12. 0,2 M asidik tampon çözelti içinde (pH 2,2) platin elektrot üzerinde (a) potansiyele karşı $\log(i)$ değerleri, (b) Tafel eğim değerleri (50 mV/s tarama hızı).

5.2.7. Hidrojen oksidasyonunun incelenmesi

Bu bölümde, hidrojen oluşum tepkimesi (HOR) sonucu elektrolit içerisinde oluşan hidrojen gazı ve dışarıdan elektrolit içerisine beslenen hidrojen gaz kaynaklarının sistem üzerinde etkileri incelenmiştir. Bu çalışma pH1,1 ve pH 2,2 olan elektrolit içerisinde platin elektrot üzerinde sadece pozitif yönde tarama yaparak gerçekleştirilmiştir. Bunun için ilk olarak hidrojen beslemeden ve besledikten sonra HOR'un gerçekleştiği negatif bir potansiyelden (-0,26 V vs. SHE) başlanarak pozitif yönde doğru tarama yapılmıştır. Daha sonra yine hidrojen beslemeden ve besledikten sonra HOR'un gerçekleşmediği pozitif bir potansiyelden (+0,29 V vs. SHE) başlanarak pozitif yönde tarama yapılmıştır. Bu ölçümlerden elde edilen voltamogramlar Şekil 5.13'de kıyaslanmıştır. Pozitif potansiyelden (+0,29 V vs. SHE) başlanan taramada (Şekil 5.13.a ve 5.13.c) hidrojen gaz beslendikten sonra akım değerlerinde artış gözlenirken, negatif potansiyelden (-0,26 V vs. SHE) başlanan taramada (Şekil 5.13.b ve 5.13.d) ise hidrojen gaz besledikten sonra akım değerleri değişmemiştir. Bunun sebebi negatif akımda başlanarak gerçekleştirilen taramalarda HOR sonucu hücre içerisinde hidrojen üretiliyor olmasıdır. Negatif potansiyellerde başlanıldığında yığındaki

hidrojenin varlığı oksidasyon pikini etkilememektedir. Ancak pozitif potansiyellerde başladığında hidrojen gaz çıkış bölgesinden daha pozitif bir potansiyelde olduğu için yığından hidrojenin oksitlendiği gözlenmiştir. Ayrıca negatif potansiyelden başlanan taramalarda anodik akım değerleri pozitif yönde başlanan taramalardaki akım değerlerine göre aşırı miktarda (20 kat üzeri) bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni negatif potansiyellerde başladığında hidrojenin yüzeye tutunarak yığından hidrojen alımını engellemesi olabilir.



Şekil 5.13. Platin elektrot üzerinde hidrojen oksidasyonunun incelenmesi. 50 mV/s tarama hızı, (a) pH 1,1, +0,29 V ile +1,24 V arası, (b) pH 1,1, -0,26 V ile +1,24 V arası (c) pH 2,2, +0,29 V ile +1,24 V arası ve (d) pH 2,2, -0,26 V ile +1,24 V arası.

5.3. Sentezlenen Katalizörler Üzerinde HOR Tepkimesinin İncelenmesi

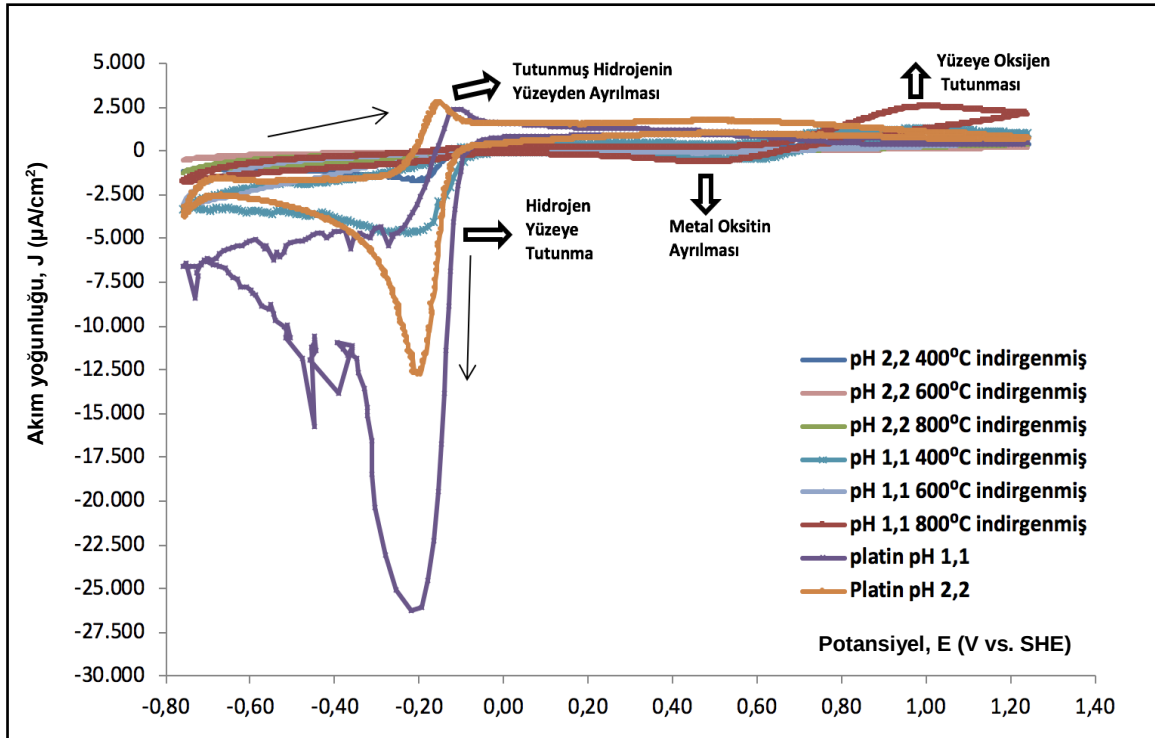
5.3.1. Pt/Fe_xCe_yO_z katalizör üzerinde HOR tepkimesinin incelenmesi

Bu bölümde, 400 °C, 600 °C ve 800 °C’de indirgenerek hazırlanan Pt/Fe_xCe_zO_y katalizörün HOR aktivitesi, gaz beslemeden pH 2,2’de ve pH 1,1 tampon elektrolit ortamlarında incelenmiştir. Tarama, önce +0,24 V ‘den -0,76 V’a daha sonra - 0.76 V’den +1,24 V’a ve son olarak +0,24 V potansiyeline geri dönlmüştür. Pt/Fe_xCe_zO_y ile yapılan analizler platin

elektrot ile Şekil 5.14 'de kıyaslanmıştır. Geniş potansiyel aralığında yapılan çalışmada Şekilde 5.14'de belirtildiği gibi hidrojen yüze tutunma/ayrılma, hidrojen gaz çıkışı, oksijen yüze tutunma /ayrılma bölgeleri gözlemlenmiştir. Beklendiği üzere düşük pH ortamında hidrojen yüzeye tutunma piki görünür ölçüde artmaktadır. Aynı zamanda platin elektrot üzerindeki hidrojenin oksidasyon piki potansiyel kayması gözlenmiştir. Bunun sebebi Nernst eşitliği (5.4) ile açıklanabilir. pH değeri arttıkça Nernst eşitliğine göre pikler daha negatif potansiyele kayacaktır.

Bir diğer sonuç ise indirgenme sıcaklığın artmasıyla katalizörde oluşan yapısal farklılıklardan ötürü hidrojen gaz çıkışının görünür ölçüde azalmasıdır. Bunun sebebi muhtemelen XPS ve EEP-OES analiz sonuçlarına göre indirgenme sıcaklığının artmasıyla yüzeydeki Pt, Fe ve Ce miktarının azalması ve oksijen miktarının artmasıdır. İndirgeme sıcaklığı ayrıca başlangıç potansiyel değerlerini etkilemiştir. Başlangıç potansiyel değerleri açısından en yüksek olanlar sırasıyla $pH_{1,1} (400^{\circ}C) > pH_{2,2} (400^{\circ}C) > pH_{1,1} (800^{\circ}C) > pH_{2,2} (800^{\circ}C) > pH_{1,1} (600^{\circ}C) > pH_{2,2} (600^{\circ}C)$ şeklinde sıralanabilir. En düşük ve en yüksek potansiyel değerleri arasında yaklaşık iki kat fark gözlenmiştir.

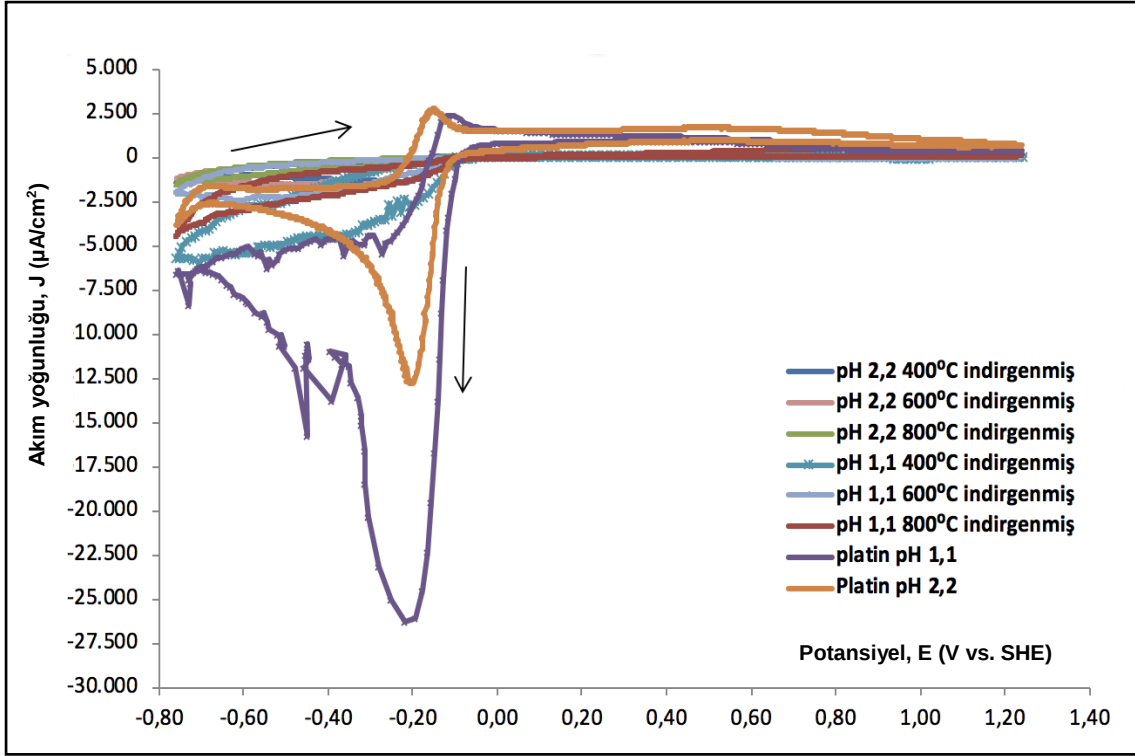
Platin elektrot ile pH 1,1'de yapılan çalışmada tarama sırasında aşırı kabarcıklanma gözlenmiştir. Bunun muhtemel sebebi düşük pH'da çok yoğun bir hidrojen gaz çıkışının gerçekleşmesidir. Bu kabarcıklanmadan kaynaklı olarak voltamogramlarda akımda gürültü gözlenmiştir.



Şekil 5.14. 0,2 M asidik tampon çözelti içinde $Pt/Fe_xCe_yO_z$ katalizörünün farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı).

5.3.2. $Pt/Ni_xCe_zO_y$ katalizörler üzerinde HOR tepkimesinin incelenmesi

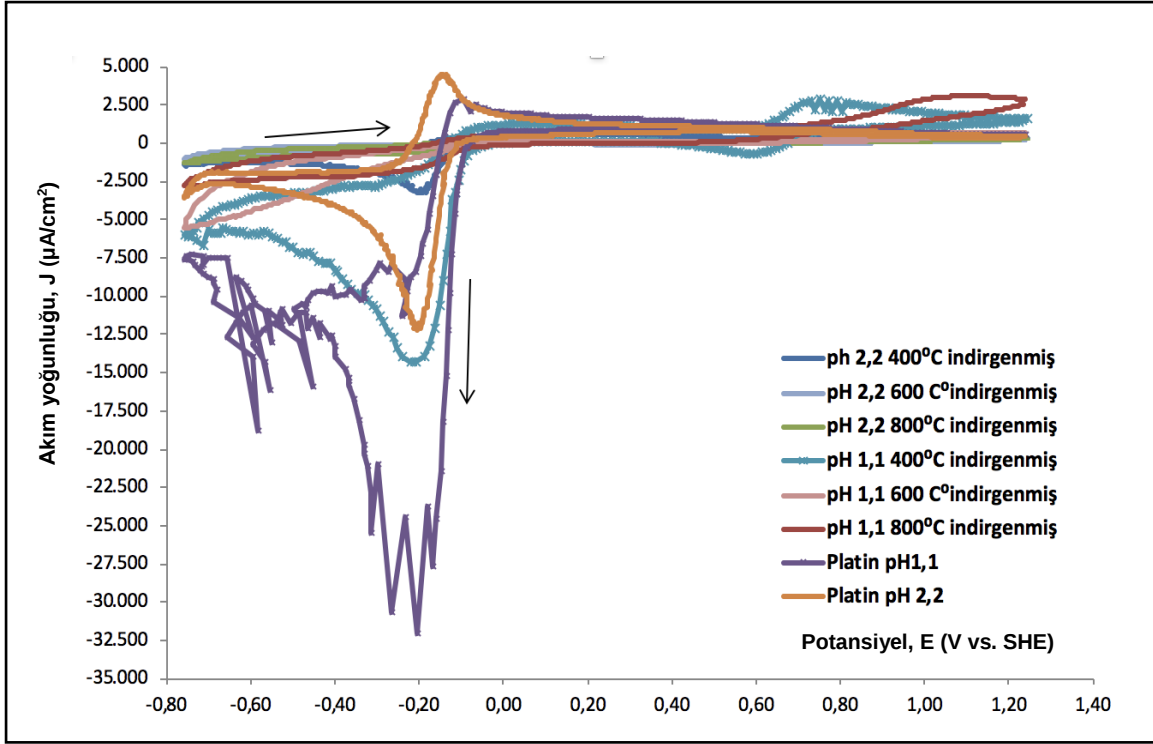
Bu bölümde uygun sıcaklıklarda indirgenerek hazırlanan $Pt/Ni_xCe_zO_y$ katalizörün HOR aktivitesi, gaz beslemeden pH 2,2’da ve pH 1,1 tampon elektrolit ortamlarında incelenmiştir. $Pt/Ni_xCe_zO_y$ katalizörün analiz sonuçları platin elektrot ile Şekil 5.15 ‘de kıyaslanmıştır. Şekil 5.14’e benzer Şekilde düşük pH ortamında hidrojen gaz çıkışı görünür ölçüde artmakta ve indirgenme sıcaklığı yükseldikçe katalizörde oluşan yapısal farklılıklardan ötürü hidrojen gaz çıkışı görünür ölçüde düşmektedir. Yine $Pt/Fe_xCe_zO_y$ katalizöründe olduğu gibi bu durumun indirgenme sıcaklığının artmasıyla yüzeydeki Pt, Ni ve seryum’un azalmasından ve oksijen miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. $Pt/Fe_xCe_zO_y$ katalizöründen olduğu gibi platin elektrot üzerindeki hidrojenin oksidasyon pikinde potansiyel kayması gözlenmiştir. Bunun sebebi Nernst eşitliği (5.4) ile açıklanabilir. pH değeri arttıkça Nernst eşitliğine göre pikler daha negatif potansiyele kayacaktır.



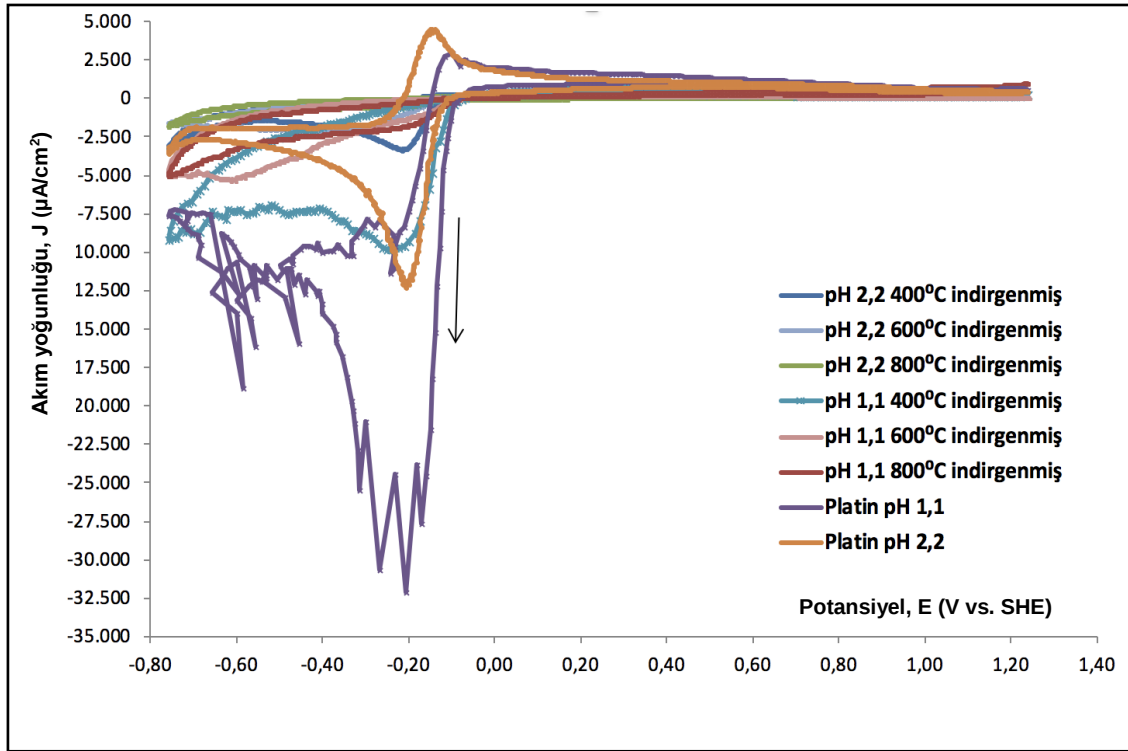
Şekil 5.15. 0,2 M asidik tampon çözelti içinde Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörünün farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı)

5.3.3. Helyum ortamında Pt/Fe_xCe_yO_z ve Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörler üzerinde HOR tepkimesinin incelenmesi

Çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak amacıyla elektrolit içerisine helyum gazı beslendikten sonra uygun sıcaklıklarda indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z ve Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörlerinin HOR aktivitesi incelenmiştir. Pt/Fe_xCe_yO_z ve Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörlerinin platin elektrot ile kıyaslanması sırasıyla Şekil 5.16 ve Şekil 5.17’de verilmiştir. Helyum gazının varlığı hidrojen oluşum bölgesindeki akımların artmasına sebep olmuştur. En belirgin artış 400 °C’de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z katalizörü için gözlenmiştir. Bu sonuç hem pH 1,1 ve hem pH 2,2 elektrolit ortamlarında gözlenirken, pH1,1 elektrolit ortamında daha belirgin şekilde gözlenmiştir. Platin elektrot üzerinde düşük pH’da ve negatif potansiyellerde görülen gürültünün sebebinin çok yüksek oranda hidrojen gaz çıkışı olmasından kaynaklandığı gözlenmiştir. Elektrot yüzeyini hidrojen kabarcıklarının örterek elektrolit-elektrot ara yüzeyini engellediği düşünülmektedir.



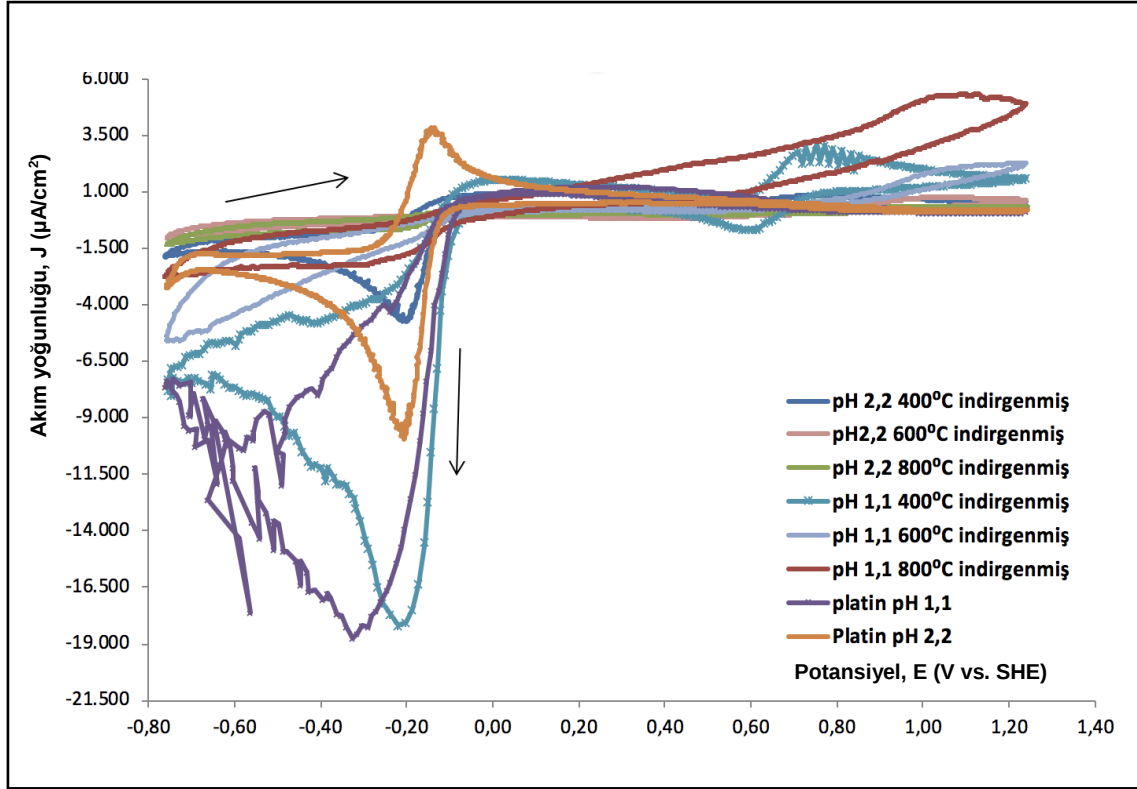
Şekil 5.16. Helyum ortamında, (0,2 M) Pt/Fe_xCe_yO_z katalizörünün farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı).



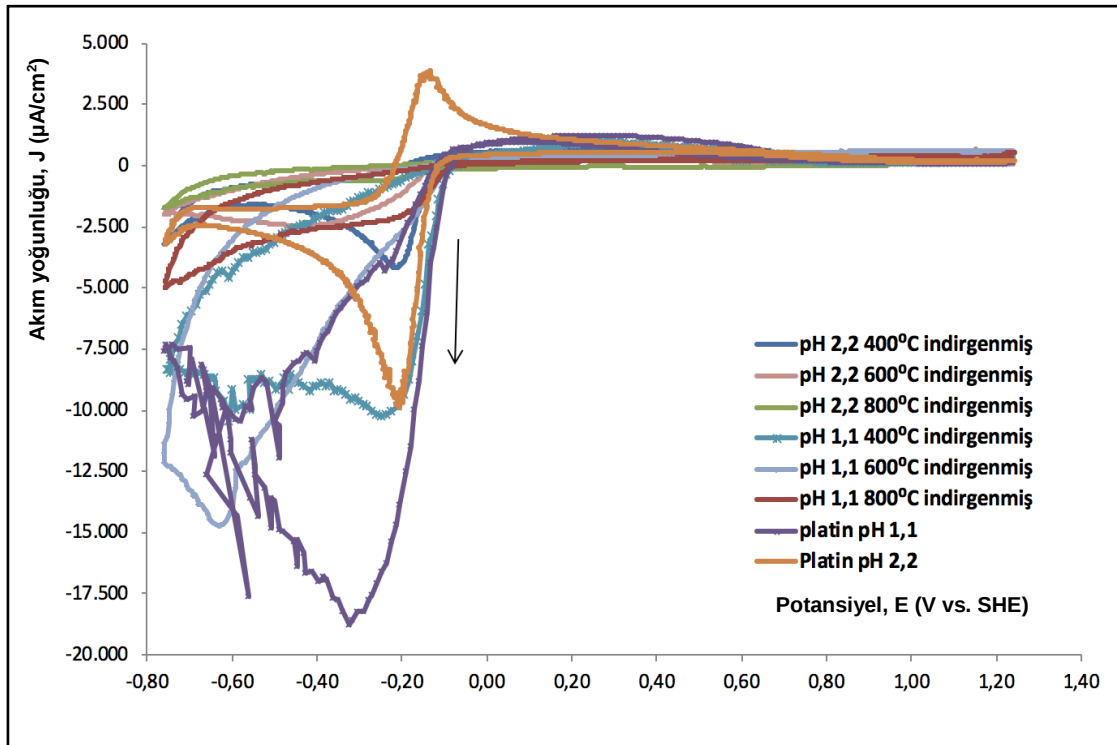
Şekil 5.17. Helyum ortamında, (0,2 M) Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörünün farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı)

5.3.4. Hidrojen ortamında $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ve $Pt/Ni_xCe_yO_z$ katalizörler üzerinde HOR tepkimesinin incelenmesi

Bu bölümde daha zengin hidrojen ortamının, HOR tepkimesi üzerine etkisini incelemek için elektrolit içerisinde hidrojen gazı beslenerek döngülü voltametri çalışmaları benzer koşullarda tekrarlanmıştır. Hidrojen ortamında, belirlenen sıcaklıklarda indirgenmiş $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ve $Pt/Ni_xCe_yO_z$ katalizörleri platin elektrot ile sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlardaki en dikkat çekici değişim hidrojenin yüzeye tutunma pikindeki artış olmuştur. Helyum ortamı ile kıyaslandığında, hidrojen ortamında elektro-katalizörlere ait hidrojenin yüzeye tutunma bölgesindeki akım değerinde %20 artış gözlenmiş ve yine helyum ortamında olduğu gibi 400 °C indirgenmiş $Pt/Fe_xCe_yO_z$ katalizörü daha iyi aktivite sergilemiştir. İlginç bir Şekilde pH 1,1’de 800°C’de indirgenen $Pt/Fe_xCe_yO_z$ katalizör pozitif yöndeki tarama sırasında oksidasyon akımları (Şekil 4.17) yüksek ve çok erken bir Şekilde görülmektedir. Şekil 4.19’da $Pt/Ni_xCe_yO_z$ katalizörü incelendiğinde benzer Şekilde hidrojenin yüzeye tutunma pikinde artış gözlenmiştir. Ancak bu artış $Pt/Fe_xCe_yO_z$ katalizörüne göre daha düşüktür. Pozitif yönde taramada ise oksidasyon akımlarına ait herhangi bir pik gözlenmemiştir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da görüldüğü üzere hidrojen ortamında ve pH 1,1’de daha fazla gürültü elde edilmiştir. Daha önceki bölümde belirtildiği gibi bu durum aşırı hidrojen gaz çıkışından kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.18. Hidrojen ortamında, (0,2 M) Pt/Fe_xCe_yO_z katalizörlerinin farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı).



Şekil 5.19. Hidrojen ortamında, (0,2 M) Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörlerinin farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında platin elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı).

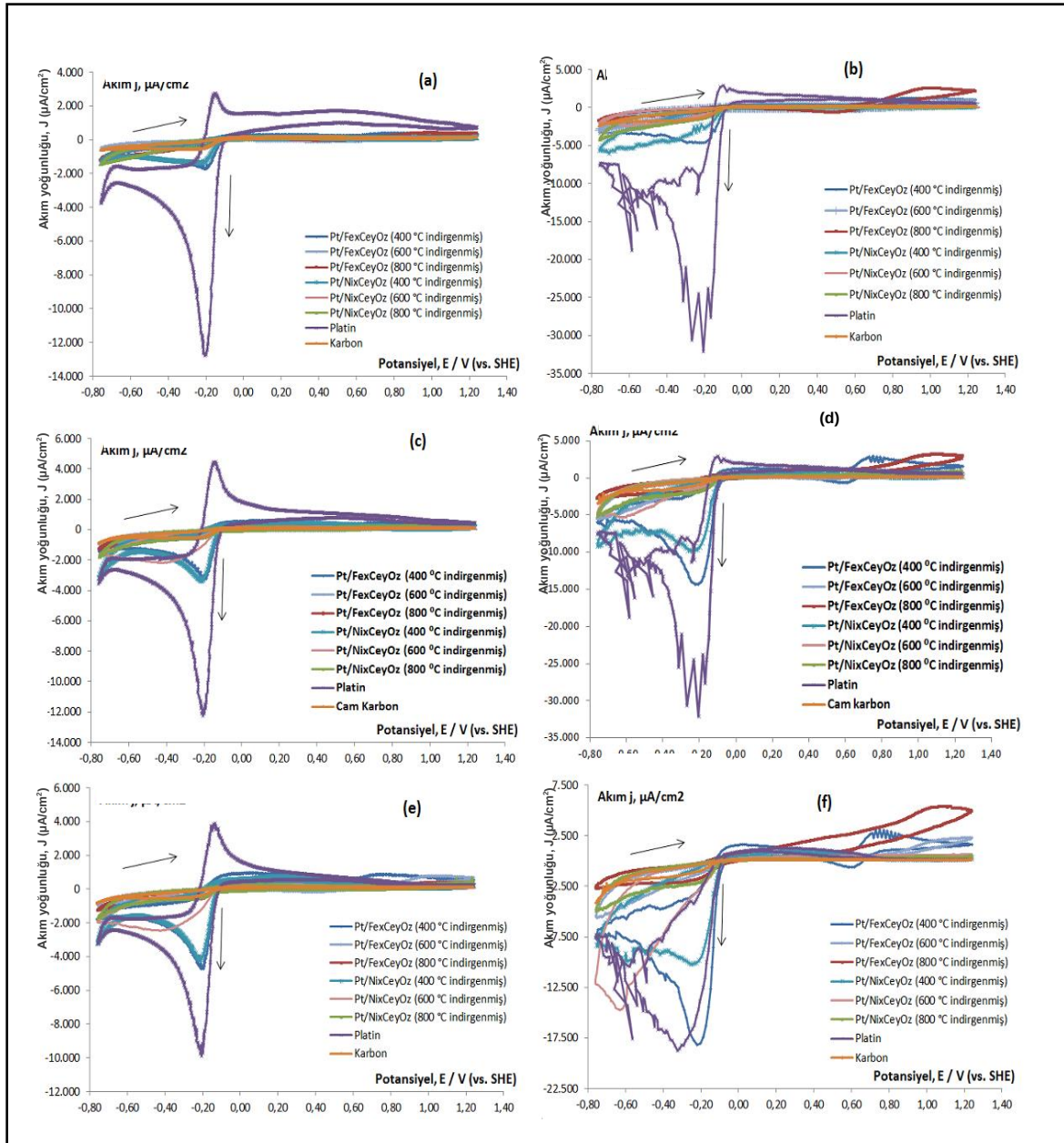
5.3.5. Sentezlenen tüm katalizörlerin aktivitelerinin kıyaslanması

Farklı indirgenme sıcaklıklarında hazırlanan $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ve $Pt/Ni_xCe_zO_y$ elektro-katalizörlerin, platin ve cam karbon elektrotun (katalizör yüklemesi olmadan) döngülü voltametri analizleri Şekil 5.20'de kıyaslanmıştır. -0,14 V (vs. SHE) potansiyelde Platin elektrotta belirgin olarak gözlenene anodik pik (tutunmuş hidrojenlerin yüzeyden ayrılması) sentezlenen katalizörler ve camsı karbon elektrot üzerinde gözlenmemiştir. Hidrojen gazının beslenmesi, platin elektrot üzerinde -0,20 V potansiyelde gözlenen katodik pik ve hidrojen gaz çıkışı bölgesinde az da olsa akımların düşmesine sebep olurken, tam aksine sentezlenen katalizörlerde akımların artmasına sebep olmuştur. Düşük pH'da yapılan analizlerde bu fark daha açık bir şekilde gözlenmiştir. Bunun, platin elektrot ve sentezlenen katalizörlerin farklı yapılara (platin düzlemsel ve katalizörler parçacık halinde) sahip olmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sentezlenen katalizörlerin yüzeyi pürüzlü olup Pt, Fe, Ni, seryum ve oksijen gibi çok bileşenli bir yapıya sahiptir.

Sentezlenen katalizörlerde, elektrolite hidrojen beslendikten sonra katodik akımlar artarak HOR açısından katalitik aktivitenin arttığı gözlenmiştir. Bu durum katalizörlerin yapısındaki seryum üzerindeki boş oksijen sitelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Metal oksit yüzeylerde H_2 ayrışması için homolitik ve heterolitik (polar) ayrışma olarak iki mekanizma tanımlanmıştır. Homolitik ayrışmada, iki oksijen sitesinde iki hidrojen atomu üretilir ve iki OH grubu oluşur. Daha sonra bunu iki yüzey metal iyonunun indirgenmesi takip eder. Heterolitik (polar) ayrışmada ise, metal ve oksijen sitelerinde bir hidrit oluşarak sırasıyla M-H ve OH türleri elde edilir. Metal oksit yüzeyler üzerindeki H atomları, alt yüzey bölgesine ve daha sonra yığın içerisine göç eder ve burada hidroksil ve hidrid türleri oluşturur (Henrich and Cox, 1994; Fierro, 2006). Bu çalışmada, hidrojen gaz beslenerek seryumun oksitler yüzeylerinde hidroksil ve hidritlerin oluştuğu düşünülmektedir. Hidroksil ve hidritlerin oluşması aşağıda verilen tepkimeler şeklinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Oksijen boşluklarının varlığında H türleri, Ce^{3+}_{Vo} bölgelerine hidritler şeklinde bağlanabilir. Bir hidrit türünün ($Ce^{4+}_{Vo}-H^-$) oluşumu, Ce^{3+}_{Vo} 'dan hidrojene elektron transferi, böylece Ce^{3+} 'dan Ce^{4+} 'a oksitleme yoluyla elde edilir.



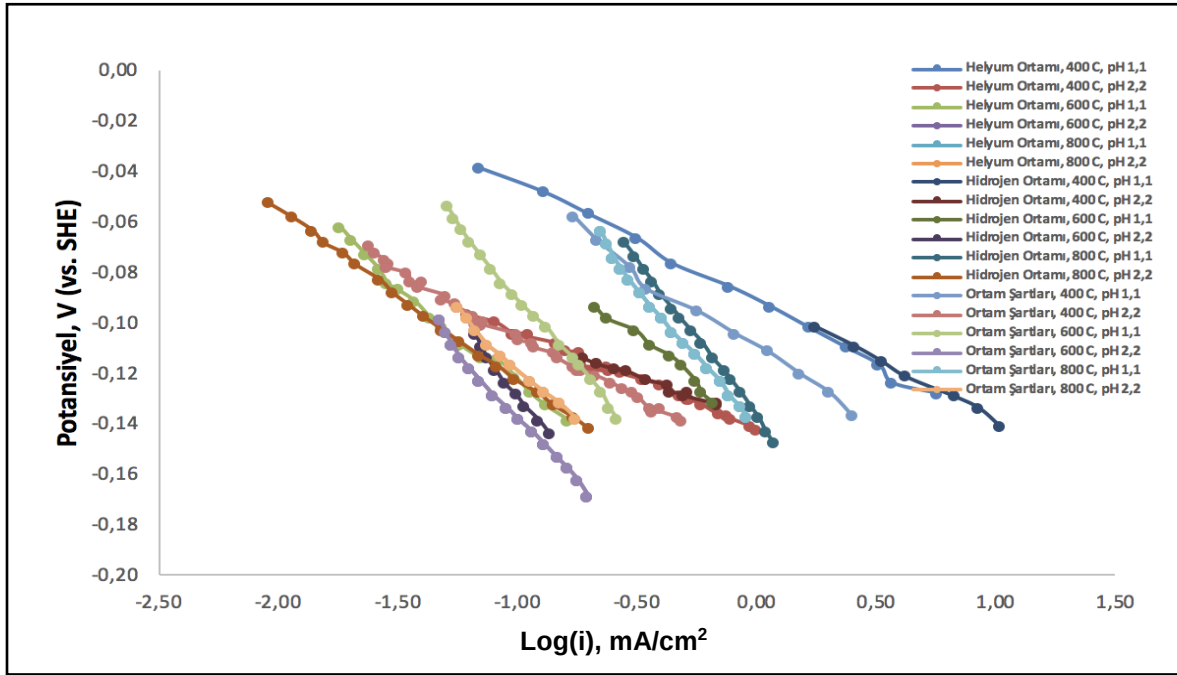
Şekil 5.20 de gözlenen diğer sonuçlara göre 400°C 'de indirgenmiş katalizörler 600°C ve 800 °C 'de indirgenmiş numunelere göre daha yüksek HOR aktivitesi sergilemektedir. Katalizörler açısından tüm sonuçlarda benzer Şekilde 400°C'de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z katalizörü en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Bunun sebebinin, XPS ve EEP-OES analiz sonuçlarına göre indirgenme sıcaklığının artmasıyla yüzeydeki Pt, Fe ve seryum miktarının azalması ve oksijen miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



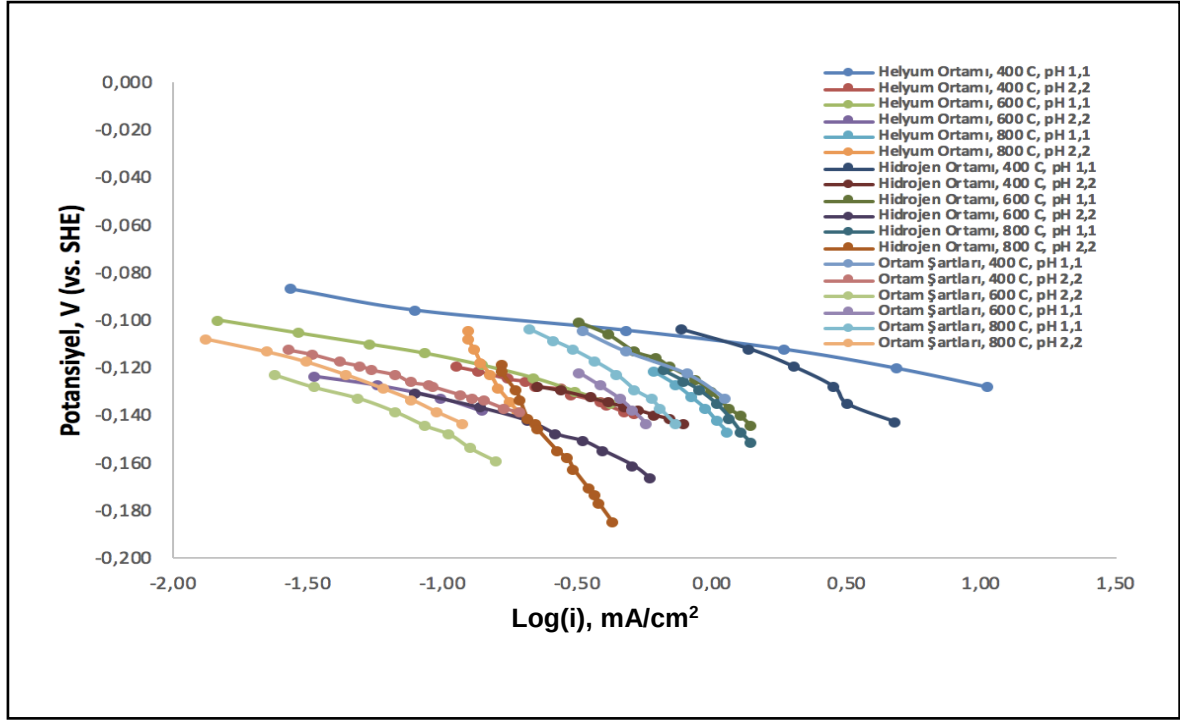
Şekil 5.20. Farklı indirgenme sıcaklıkları ile hazırlanan katalizörlerin platin ve cam karbon elektrot ile kıyaslanması (50 mV/s tarama hızı). (a) pH 2,2 gaz beslenmeden (b) pH 1,1 gaz beslenmeden (c) pH 2,2 helyum ortamı (d) pH 1,1 helyum ortamı (e) pH 2,2 hidrojen ortamı (f) pH 1,1 hidrojen ortamı.

5.3.6. Sentezlenen katalizörlerin Tafel analizi

Bu bölümde, farklı sıcaklıklarda indirgenen katalizörlerin Tafel analizi, pH 1,1 ve pH 2,2 tampon çözelti içerisinde, +0,24 V potansiyelden -0,76 V (vs. SHE) potansiyeline doğru tek yönde ve 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Gaz beslemeden, helyum ve hidrojen olarak üç farklı ortamda $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ve $Pt/Ni_xCe_yO_z$ katalizörlerine ait $\log(i)$ 'ye karşı potansiyel değerleri sırasıyla Şekil 5.21 ve 5.22 'de verilmiştir.

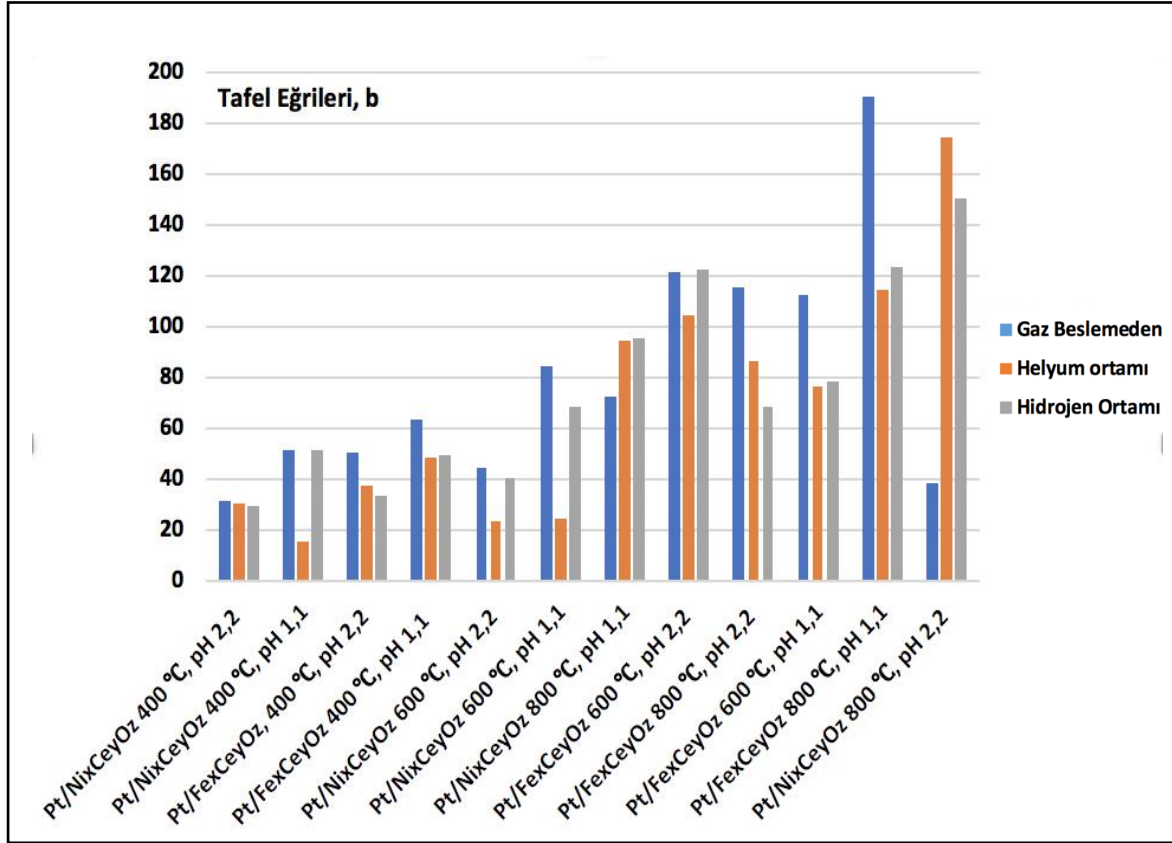


Şekil 5.21. pH 2,2 asidik tampon çözelti içinde (0,2 M) $Pt/Fe_xCe_yO_z$ katalizörüne ait Tafel eğrileri (50 mV/s tarama hızı)



Şekil 5.22. pH 2,2 asidik tampon çözelti içinde (0,2 M) $Pt/Ni_xCe_yO_z$ katalizörüne ait Tafel eğrileri (50 mV/s tarama hızı).

Şekil 5.21 ve 5.22'deki veriler kullanılarak $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ve $Pt/Ni_xCe_yO_z$ katalizörler için Tafel eğimleri hesaplanmıştır. Farklı ortamlarda ve pH'larda elde edilen sonuçlar Şekil 5.23 'de verilmiştir. Şekil 5.23 'de görüldüğü üzere indirgenme sıcaklıkları arttıkça Tafel eğimleri artmıştır. 400°C indirgenmiş katalizörler için eğim 40 mV/dec civarında iken 600 °C 'de indirgenmiş katalizörlerde için 60 mV/dec ve 800°C de indirgenmiş olanlar için 120 mV/dec üzerine çıkmıştır. Bu durum indirgenme sıcaklığının katalizör yapısını etkilediğini göstermiştir. 400°C de indirgenmiş katalizörlerde sınırlayıcı basamak Tafel ve Heyrovski iken 600°C ve 800°C indirgenmiş olanlarda Volmer basamağına dönüşmüş olabilir. Düşük pH 'da Tafel eğimleri artarken helyum ve hidrojen gaz beslenmesi ile azalmıştır. Platin elektrota en benzer sonuçları 400°C 'de indirgenmiş katalizörler ile elde edilmiştir.

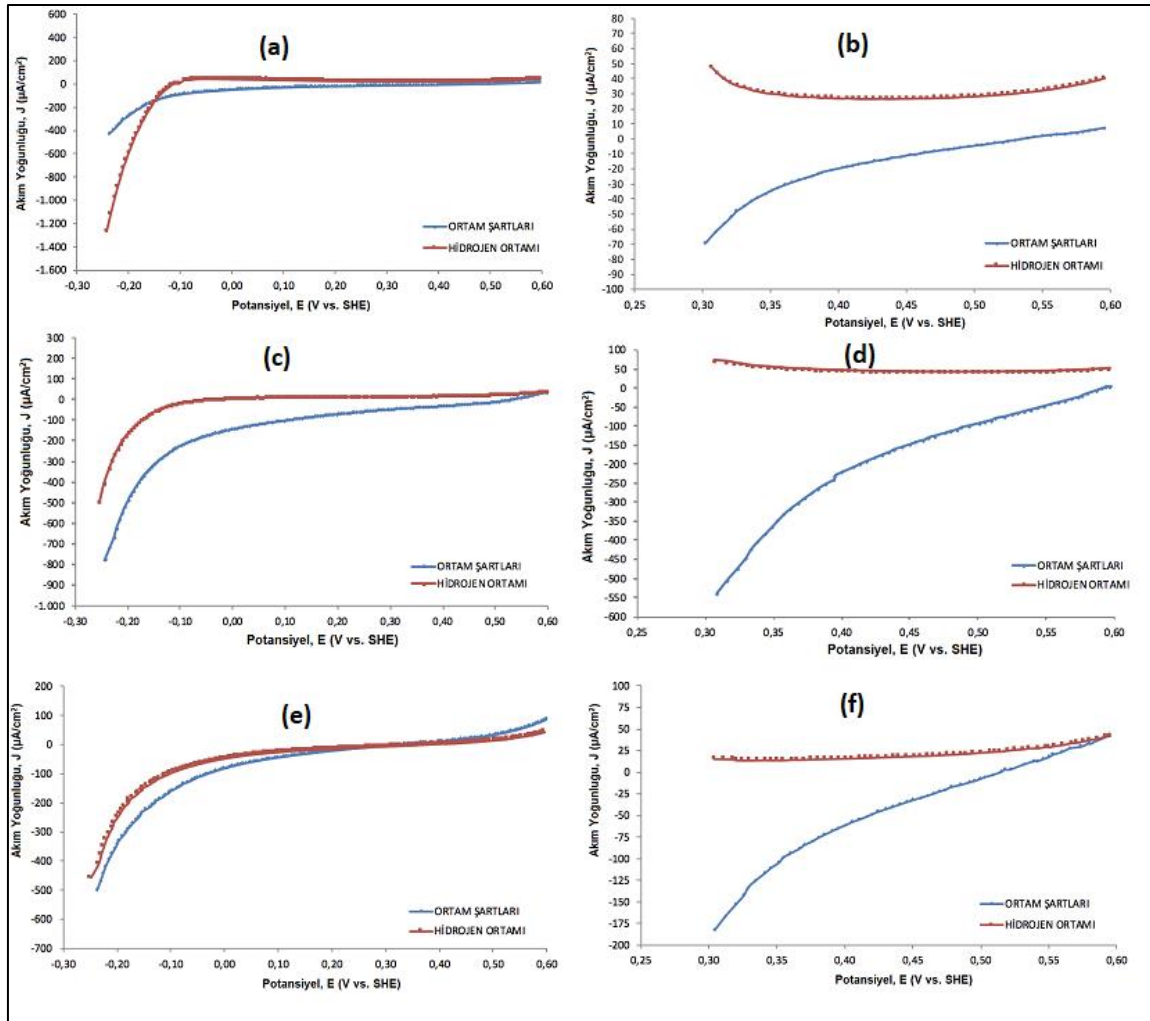


Şekil 5.23. Pt/Fe_xCe_yO_z ve Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörlerin Tafel eğimleri.

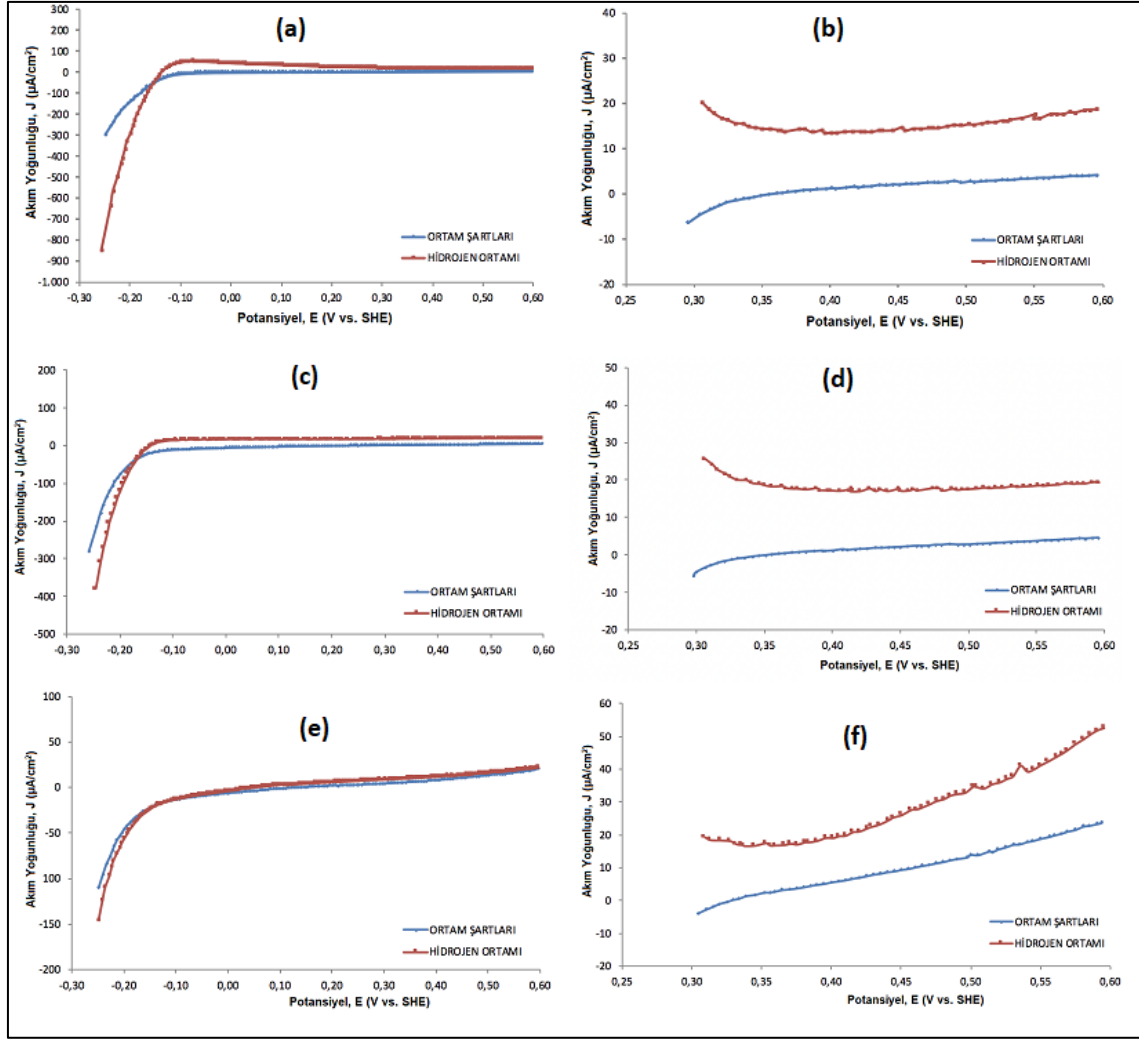
5.3.7. Katalizörlerin hidrojen oksidasyonu açısından incelenmesi

Bu bölümde, hidrojen oluşum tepkimesi (HOR) sonucu elektrolit içerisinde oluşan hidrojen ve dışarıdan elektrolit içerisine beslenen hidrojen olarak farklı hidrojen kaynaklarının hidrojen oksidasyonu açısından etkileri incelenmiştir. Bölüm 5.2.8.'de platin elektrot üzerinde yapılan hidrojen oksidasyon çalışmasına benzer prosedür, sentezlenen Pt/Fe_xCe_yO_z ve Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörler üzerinde uygulanmıştır. Pt/Fe_xCe_yO_z ve Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörlerine ait sonuçlar sırasıyla Şekil 5.24 ve Şekil 5.25'de verilmiştir. Pozitif potansiyelden (+0,29 V vs. SHE) başlanan taramada hidrojen gaz beslemesi ile akım değerlerinde artış gözlenirken, negatif potansiyelden (-0,26 V vs. SHE) başlanan taramada ise hidrojen gaz besledikten sonra pozitif potansiyellerde akım değerleri değişmemiştir. Bunun sebebi platin elektrotta olduğu gibi negatif akımda başlanarak gerçekleştirilen taramalarda HOR sonucu sistem içerisinde hidrojen üretiliyor olmasıdır. Tarama negatif potansiyelden başlatıldığında üretilen hidrojen yüzeye tutunarak tüm boş sitelerin dolmasına sebep olabilir. Dolayısıyla yığın içerisindeki hidrojen varlığı oksidasyon pikini etkilemiyor olabilir. Ancak pozitif potansiyelde başlatıldığında hidrojen gaz çıkış bölgesinden uzakta

olduğumuz için yığından alınan hidrojenin oksitlendiği gözlenmiştir. Her iki $\text{Pt/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ ve $\text{Pt/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörleri için akım değerleri platin kadar yüksek olmasa da benzer davranış gözlenmiştir. Bunun yanısıra $\text{Pt/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizör ile yapılan analizlerde $\text{Pt/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ göre daha yüksek akımlar elde edilmiştir. Bunun sebebi, $\text{Pt/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörünün yüzeyinde Pt oranının $\text{Pt/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörüne göre daha fazla olmasına bağlanabilir.



Şekil 5.24. $\text{Pt/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörü ile pH 2,2 ortamında hidrojen oksidasyon analizleri (50 mV/s tarama hızı) (a) 400°C, (c) 600°C (e) 800°C indirgenme sıcaklığında ($-0,26\text{V} \rightarrow +0,6\text{ V vs. SHE}$) , (b) 400°C, (d) 600°C (f) 800°C indirgenme sıcaklığında ($+0,29\text{V} \rightarrow +0,6\text{ V vs. SHE}$).

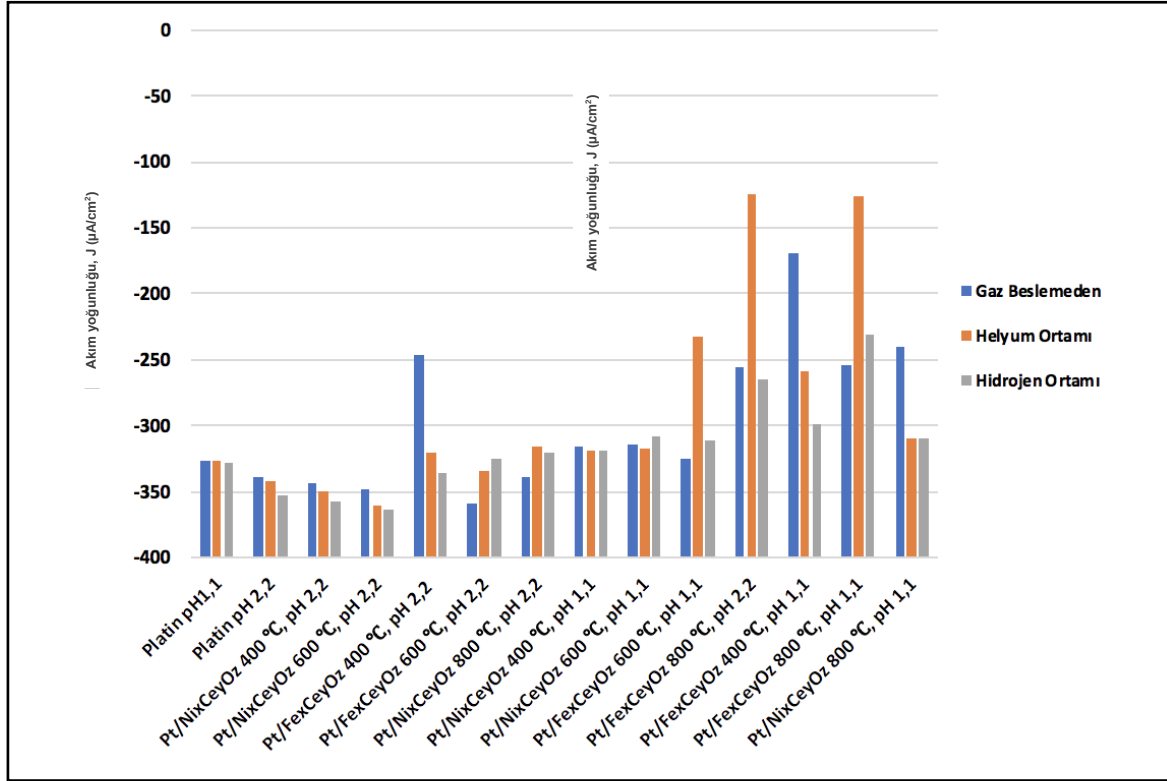


Şekil 5.25. Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörü ile pH 2,2 ortamında hidrojen oksidasyon analizleri (50 mV/s tarama hızı) (a) 400°C, (c) 600°C (e) 800°C indirgenme sıcaklığında (-0,26V → +0,6 V vs. SHE) , (b) 400°C, (d) 600°C (f) 800°C indirgenme sıcaklığında (+0,29V → +0,6 V vs. SHE).

5.3.8 Katalizörlerin başlangıç potansiyeli ve değişim akım yoğunlukları

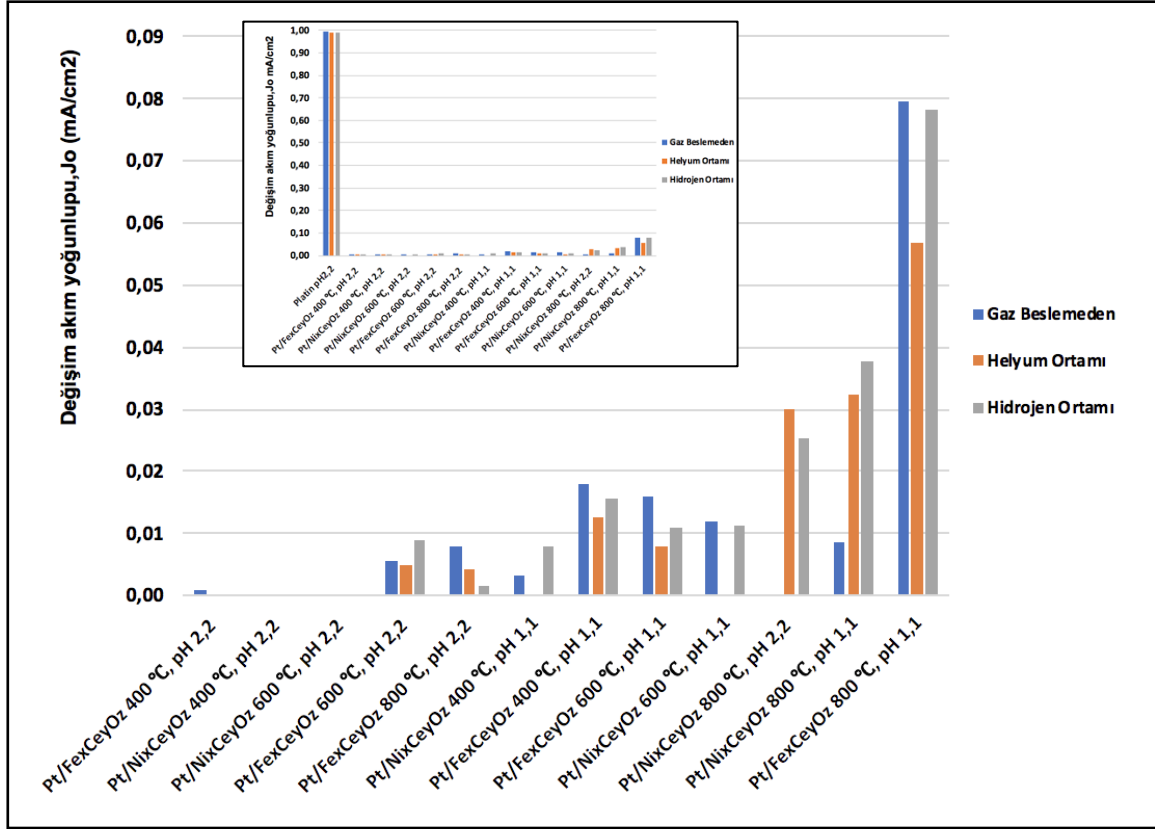
Katalizörlerin başlangıç potansiyel değerleri voltamogramlardan tespit edilerek Şekil 5.26’da kıyaslanmıştır. Başlangıç potansiyeli, akımın artmaya başladığı potansiyel, yani bir reaksiyon başlangıç noktasıdır. Şekil 5.26’da görüldüğü üzere başlangıç potansiyel değerleri pH’dan daha çok etkilenmiştir. pH2,2 ortamında elde edilen sonuçlar platin elektrot sonuçlarına yakın elde edilmiştir. pH 1,1’de yapılan çalışmalarda başlangıç potansiyel değerlerinin daha pozitif yöne kaydığı gözlenmiştir. Platin elektrot ile yapılan çalışmalarda başlangıç potansiyeli -300 mV potansiyelden daha yüksektir. Pt/Ni_xCe_yO_z içeren tüm katalizörlerde ve pH 2,2’de Pt/Fe_xCe_yO_z (800 °C) katalizörü haricinde diğer tüm pH 2,2 ‘de

yapılan çalışmalar için başlangıç potansiyeli benzer şekilde -300 mV daha yüksek değerde tespit edilmiştir. pH 1,1 Pt/Fe_xCe_yO_z (600 °C), pH 2,2 Pt/Fe_xCe_yO_z (800 °C), pH 1,1 Pt/Fe_xCe_yO_z (400 °C), pH 1,1 Pt/Fe_xCe_yO_z (400 °C) katalizörlerinde ise – 300 mV’den daha düşük potansiyelde elde edilmiştir.



Şekil 5.26. Katalizörlerin farklı ortam ve pH’da başlangıç potansiyel değerleri

Şekil 5.27’ de sentezlenen katalizörlerin ve platine ait değişim akım yoğunlukları verilmiştir. Değişim akımı yoğunluğu, net elektroliz olmadığında ve sıfır aşırı potansiyeldeki akımdır. Değişim akımı, çeşitli aşırı potansiyellerde gözlemlenen net akımın normalleştirildiği bir arka plan akımı olarak düşünülebilir. Beklendiği gibi pH 2,2 ‘de platine ait değişim akım yoğunluğu 0,99 mA/cm² olarak elde edilen en yüksek değer olmuştur. Katalizörlerin değişim akım yoğunlukları pH 2,2 ‘de daha düşük elde edilmiştir. pH 1,1 ‘de değişim akım yoğunluk değerleri artmış ve en yüksek değer 800°C’de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z ile elde edilmiştir.



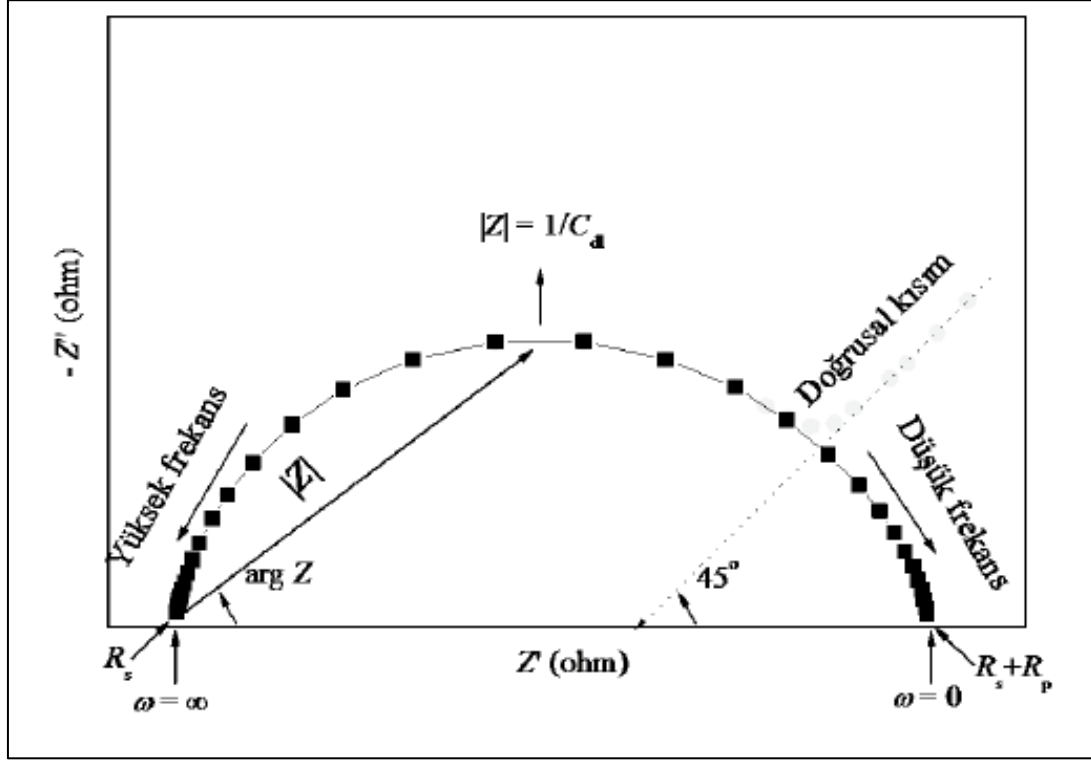
Şekil 5.27. Katalizörlerin farklı ortam ve pH’da değişim akım yoğunlukları.

5.4. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Analiz Sonuçları

5.4.1. Nyquist eğrileri

Alternatif akım prensibiyle çalışan iletkenlik ölçüm cihazlarına empedans analizörü (impedance analyzer) ya da empadans spektroskopisi cihazı denilmektedir. Bu cihazlarda empedans değerinin ölçümü ise belirli bir frekans taraması için ortaya çıkarılan Nyquist eğrileri sayesinde yapılabilir. Bu eğriler reel empedans (Z') ve sanal empedans (Z'') arasında çizilir. Akademik çalışmalarda bu grafik Z' ile Z'' arasında çizilmektedir. Elektrokimyasal Bu çalışmada empedans Spektroskopisi (EES) analiz yöntemi ile Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Şekil 5.28’da bir Nyquist eğrisinin şematik görünümü verilmiştir. Bir malzemede yapısal ve fiziksel etkilere bağlı olarak elektrik iletkenliğinin artması, (yani direncin azalması) karakteristik Nyquist yarı dairesinin çapının küçülmesinden anlaşılır. Nyquist eğrileri genellikle düz bir çizgiyi takip eden eksen üzerinde uzanan bir yay şeklindeki bölgeyi içerir (Lu, Basak ve Elsenbaumer, 1998; Wang, 2006). Daha yüksek frekanslarda gözlenen yarı döngü kısmı elektron-transfer-sınırlı olaylara karşılık gelirken, düşük frekans aralığındaki doğrusal kısım difüzyon-sınırlı olayları gösterir. Böyle bir spektrum elektron

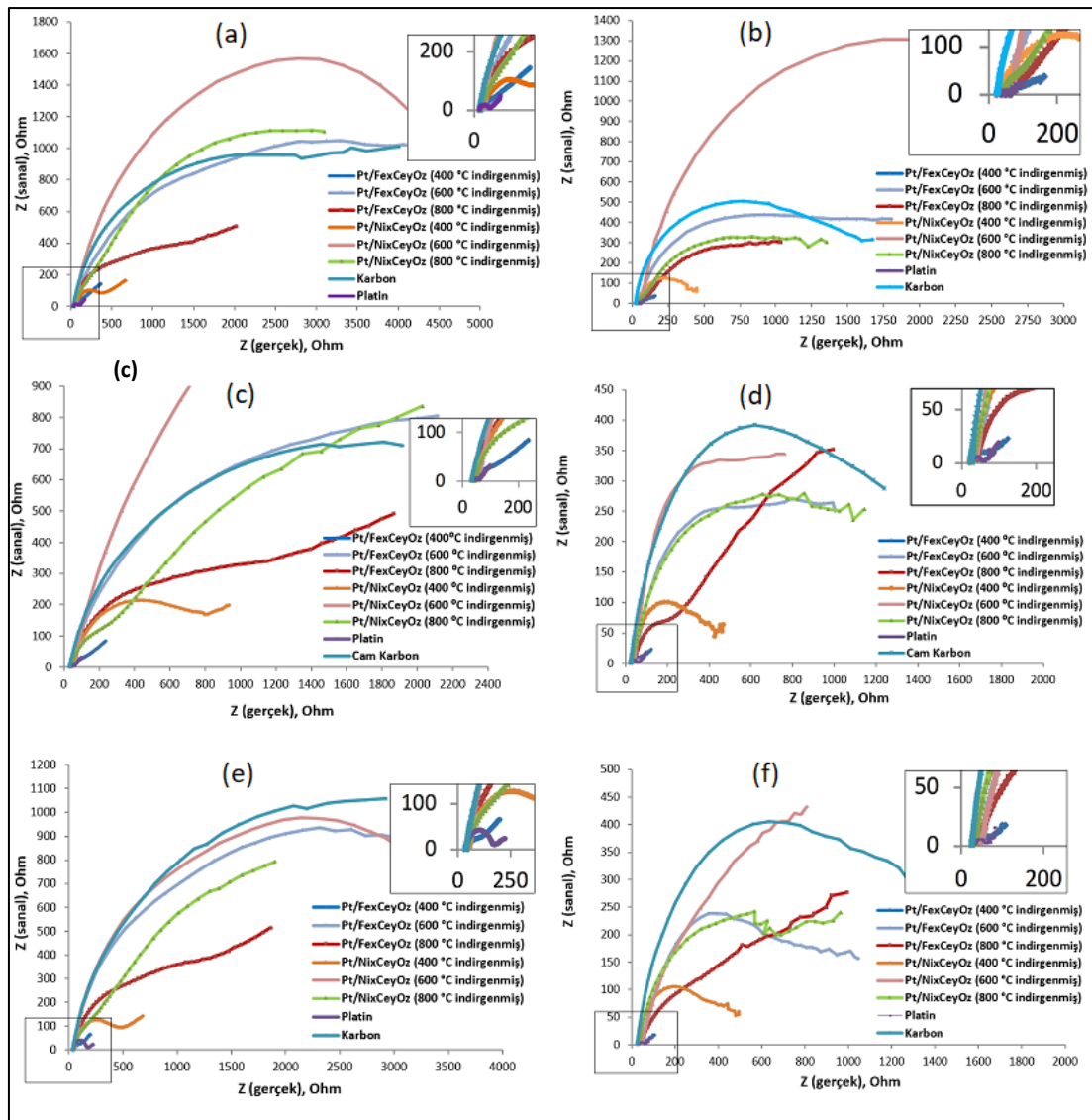
aktarım kinetiklerini ve difüzyonla ilgili özellikleri açıklamak için kullanılabilir. Çok yavaş elektron aktarım işlemi olduğunda empedans spektrumu büyük yay şeklinde bölgeyle karakterize edilirken, çok hızlı elektron transfer işlemi olduğunda yalnızca doğrusal kısmı içerir. Yayın çapı, elektron transfer direncine (R_{ct}) eşittir. Yüksek frekansta yarı dögünün Z' eksenine kesim noktası R_s 'ye (çözelti direncine) karşılık gelir (Wang, 2006).



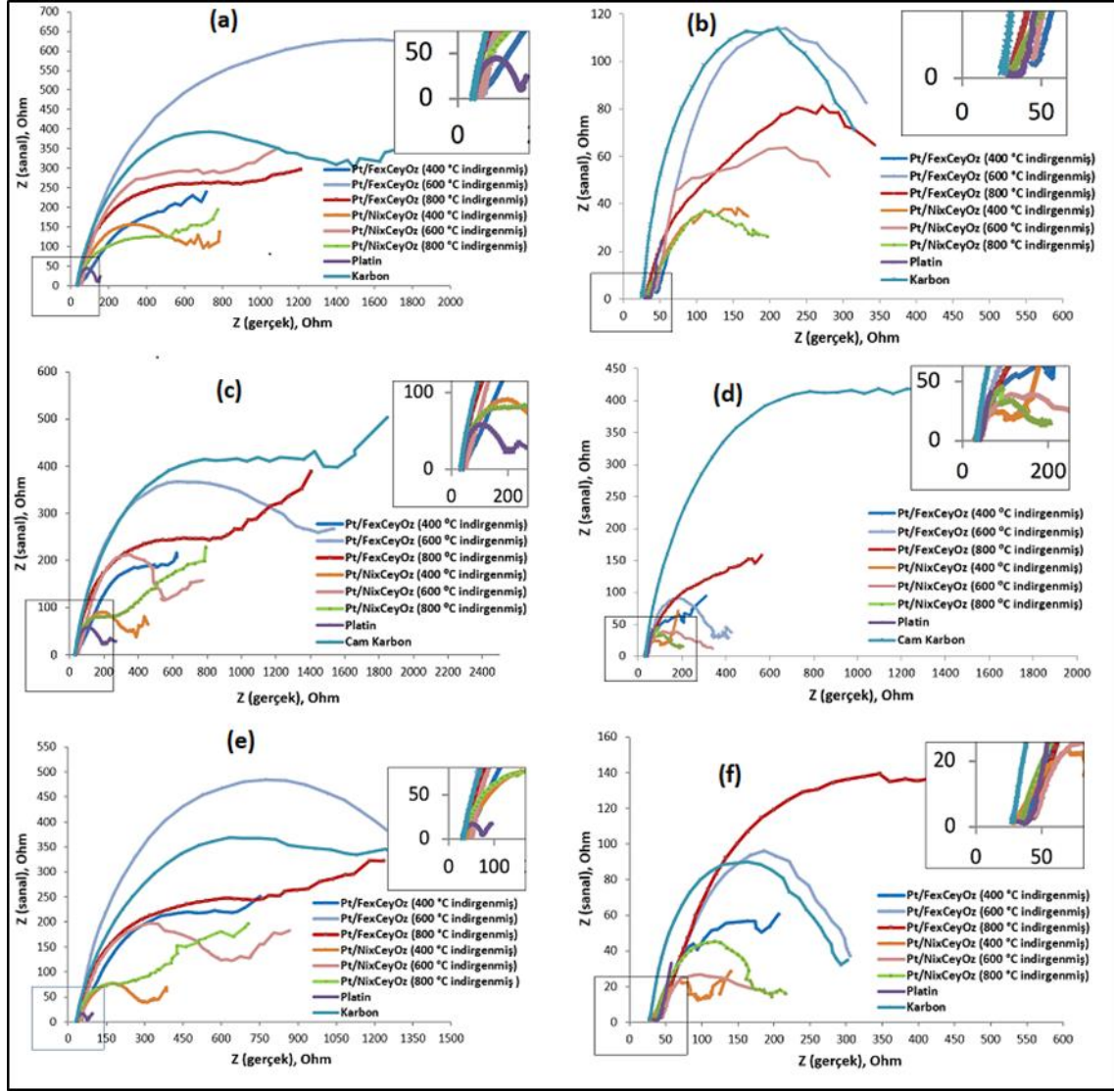
Şekil 5.28. Nyquist eğrisi şeklinde gösterilen empedans spektrumu (Bard ve Faulkner, 2001; Katz ve Wilner, 2003).

DV analiz sonuçlarında hidrojenin yüzeye tutunma pikinin gözlemlendiği -0,2 V (vs. SHE) potansiyel için Nyquist eğrileri Şekil 5.29'da ve daha negatif potansiyeldeki diğer pikin gözlemlendiği -0,76 V (vs. SHE) için Şekil 5.30'da verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda indirgenmiş $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ve $Pt/Ni_xCe_yO_z$ katalizörler, platin elektrot ve camısı karbon elektrot ile kıyaslanmıştır. Nyquist eğrileri incelendiğinde; farklı pH değerlerinde, farklı indirgenme sıcaklıklarında ve potansiyellerde farklı empedans karakterleri görülmektedir. Eğer Nyquist eğrilerini kıyaslayacak olursak tartışmasız olarak platin elektrotun diğer katalizörlere göre empedans yay çapının çok küçük olduğu göze çarpmaktadır. Ayrıca hazırlanan elektrokatalizörlerde artan indirgenme sıcaklığı ile beraber de empedans yay çapının arttığı görülmektedir. Bu durum yük aktarım direncinin indirgenme sıcaklığı ile yükseldiğinin göstergesidir. İndirgenme sıcaklığı ile beraber kapasitif ve rezistif değişimlerin oluşması,

destek fazdaki morfolojik ve boyutsal değişimlerden kaynaklanmaktadır (Magdic, Kvastek ve Horvat-Radošević, 2015). Bu parametrelerin yanı sıra daha yüksek negatif aşırı gerilimlerde ve düşük pH değerinde yay çapları beklendiği gibi düşmektedir. Empedans yaylarının dışında gözlemlenen lineer bölgeler Warburg direncinin varlığına da işaret etmektedir. Farklı şartlarda incelenen empedans eğrilerine bakıldığında 400 °C'de indirgenmiş $Pt/Fe_xCe_yO_z$ en küçük empedans yayına sahiptir.



Şekil 5.29. -0,2 V (vs. SHE) potansiyelinde elde edilen Nyquist diyagramları (a) pH 2,2'de gaz beslenmeden, (b) pH 1,1'de gaz beslenmeden, (c) pH 2,2'de helyum ortamı, (d) pH 1,1'de helyum ortamı , (e) pH 2,2'de hidrojen ortamı, (f) pH 1,1'de hidrojen ortamı.

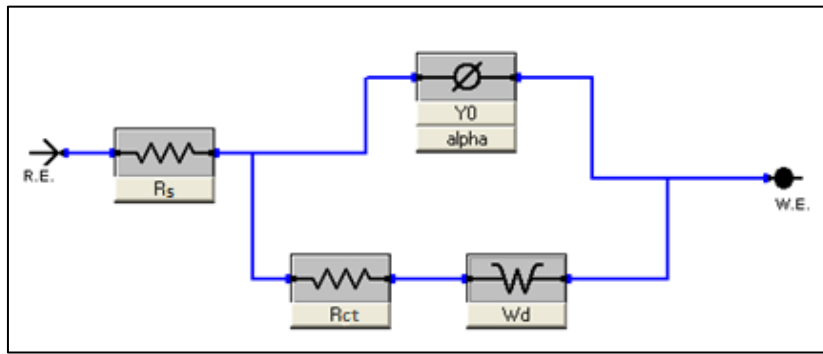


Şekil 5.30. -0,76 (vs. SHE) potansiyelinde elde edilen Nyquist diyagramları (a) pH 2,2’de gaz beslenmeden, (b) pH 1,1’de gaz beslenmeden, (c) pH 2,2’de helyum ortamı, (d) pH 1,1’de helyum ortamı , (e) pH 2,2’de hidrojen ortamı, (f) pH 1,1’de hidrojen ortamı.

5.4.2. Eşdeğer devrenin modellenmesi

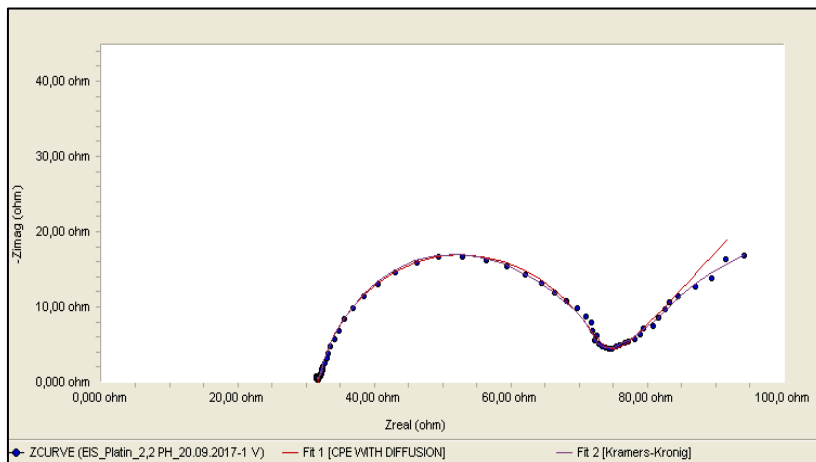
İdeal eşdeğer devre modelinin belirlenmesi için Nyquist diyagramları analiz edilmiş ve literatürde benzer çalışmalarda verilen modellerin uyumluluğu test edilmiştir. Model uyumluluğu (Goodness of fit) değerinin 0.0001 (10^{-4}) veya daha küçük bir değer olması modelin oldukça iyi bir uyum gösterdiği anlamına gelir. Ölçülen ve hesaplanan empedanslar arasında yaklaşık % 1 fark demektir. 0.01 değeri, ölçülen ve hesaplanan veriler arasında yaklaşık % 10 hata demektir. Zayıf bir model 0.1 ve daha yüksek değere sahiptir (%30 ölçüm hataları) bu durum yanlış bir model seçildiğini gösterir (www.gamry.com).

Nyquist diyagramları incelenmesi ve uyumluluk testleri sonucunda en uygun eşdeğer devre modeli Şekil 5.31’de verildiği gibi belirlenmiştir. Eşdeğer devre elemanları sırasıyla; çözelti direnci (R_s), sabit faz elementi (CPE), yük aktarım direnci (R_{ct}) ve Warburg direncinden (W_d) oluşur. Çözelti direnci, çalışma elektrotu ile referans elektrot arasında oluşan çözelti direncidir. Empedans ölçümleri sırasında kapasitörler idealden yani elektriksel kapasitör özelliğinden saparlar ve sabit faz elementi gibi davranırlar (CPE). Yük aktarım direnci (R_{ct}) ise kinetik kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlarda ortaya çıkan dirençtir. Warburg ise difüzyon engelli elektrokimyasal tepkimelerde oluşan dirençtir (Bandarenka, 2013).



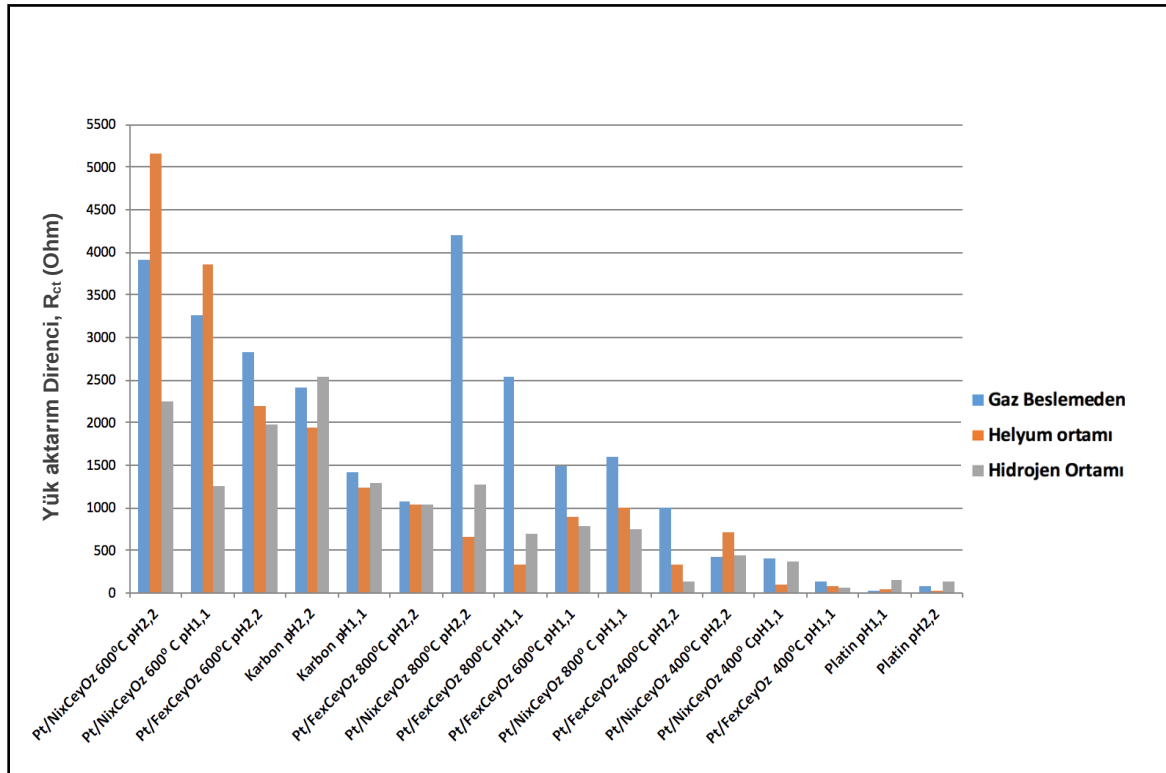
Şekil 5.31. Nyquist eğrilerinin simülasyonu ile oluşturulan eşdeğer devre modeli.

Sentezlenen $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ve $Pt/Ni_xCe_yO_z$ katalizörler, platin elektrot ve camı karbon elektrot (katalizör yüklemesi yapılmadan) yukarıda Şekil 5.31’de verilen eşdeğer devre ile simüle edilmiştir. Gaz beslenmeden platin elektrot ile yapılan uyumluluk testinin şematik görünümü Şekil 5.32’de verilmiştir.

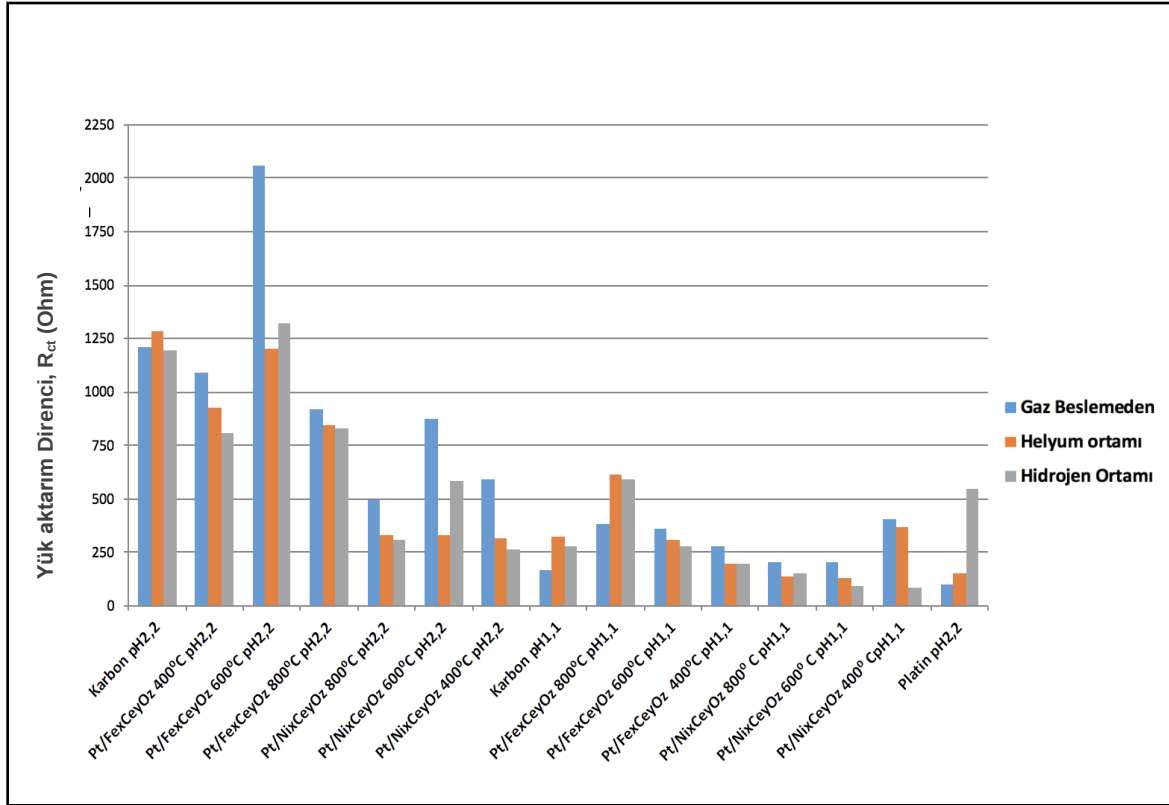


Şekil 5.32 pH 2,2 ‘de platin elektrota ait model uyumluluk grafiği.

Şekil 5.33’de verilen eşdeğer devre modeli kullanılarak Ek 2 ‘de verilen kinetik parametreler hesaplanmıştır. Kinetik parametreler incelendiğinde, yük aktarım direncindeki (R_{ct}) değişim diğer parametreler göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.33 ve 5.34’de sırasıyla -0,20 V ve -0,76 V’da (vs. SHE) yük aktarım direnç değerleri görülmektedir. Şekil 5.33 incelendiğinde; yük aktarım direncinin, platin elektrotta sentezlenen $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ve $Pt/Ni_xCe_yO_z$ elektro-katalizörlere kıyasla daha düşük olduğu gözlenmiştir. Yük aktarım direncinin belirgin şekilde indirgenme sıcaklığı ve pH ‘dan etkilendiği görülmüştür. Şekil 5.33 ‘de pH ‘ın düşmesi ile yük aktarım direncinin azaldığı gözlenmiştir. Yük aktarım direncindeki yüksekliğin nedeninin, reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde oluşan ara ürünlerin yüzeyden daha zor uzaklaşmasından ve yük aktarımının daha zor gerçekleşmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Elektro-katalizörler arasında en düşük yük aktarım direnci hidrojen ortamında, pH 1,1 ve 400°C ‘de indirgenmiş $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ‘e aittir. Şekil 5.34’de -0.76 V ‘da yük aktarım direncinin indirgenme sıcaklığına kıyasla pH’dan daha fazla etkilendiği gözlenmektedir. pH’ın düşürülmesiyle de yük aktarım direnci azalmıştır.



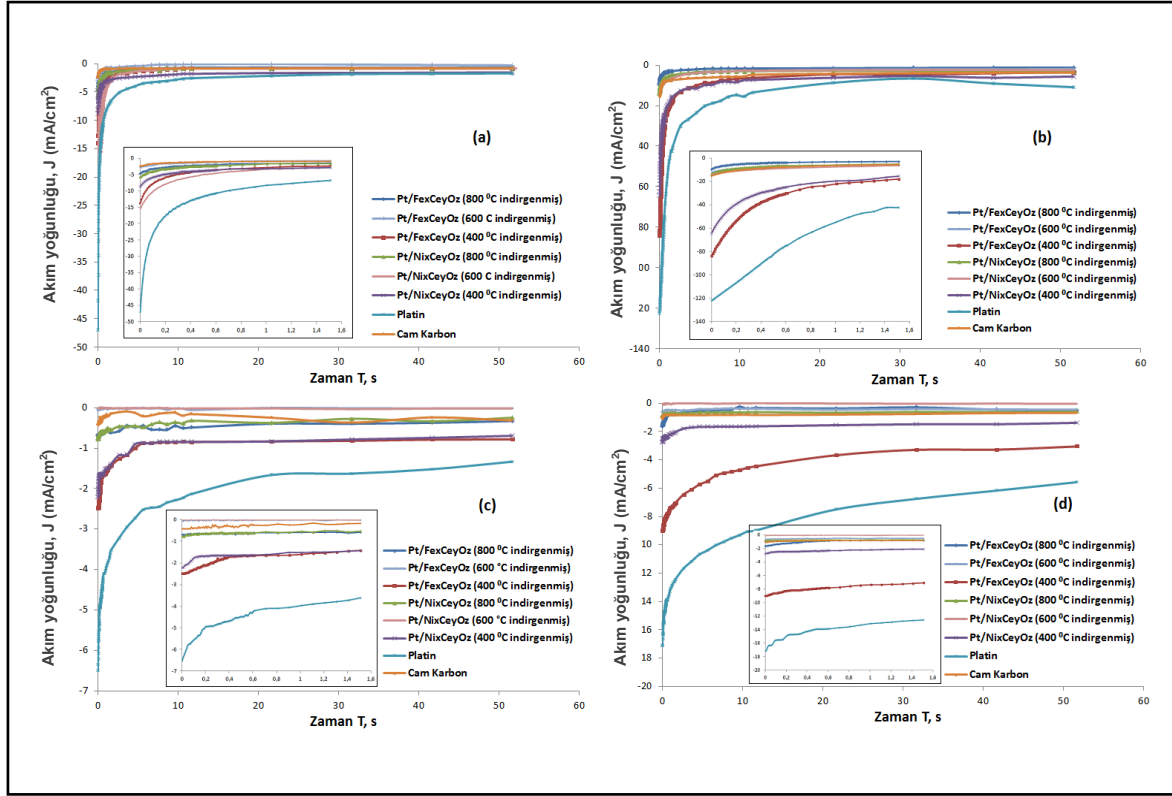
Şekil 5.33. -0,2 V ‘da (vs. SHE) kinetik verilerden elde edilen yük aktarım direnç değerleri.



Şekil 5.34. -0,76 V 'da (vs. SHE) kinetik verilerden elde edilen yük aktarım direnç değerleri.

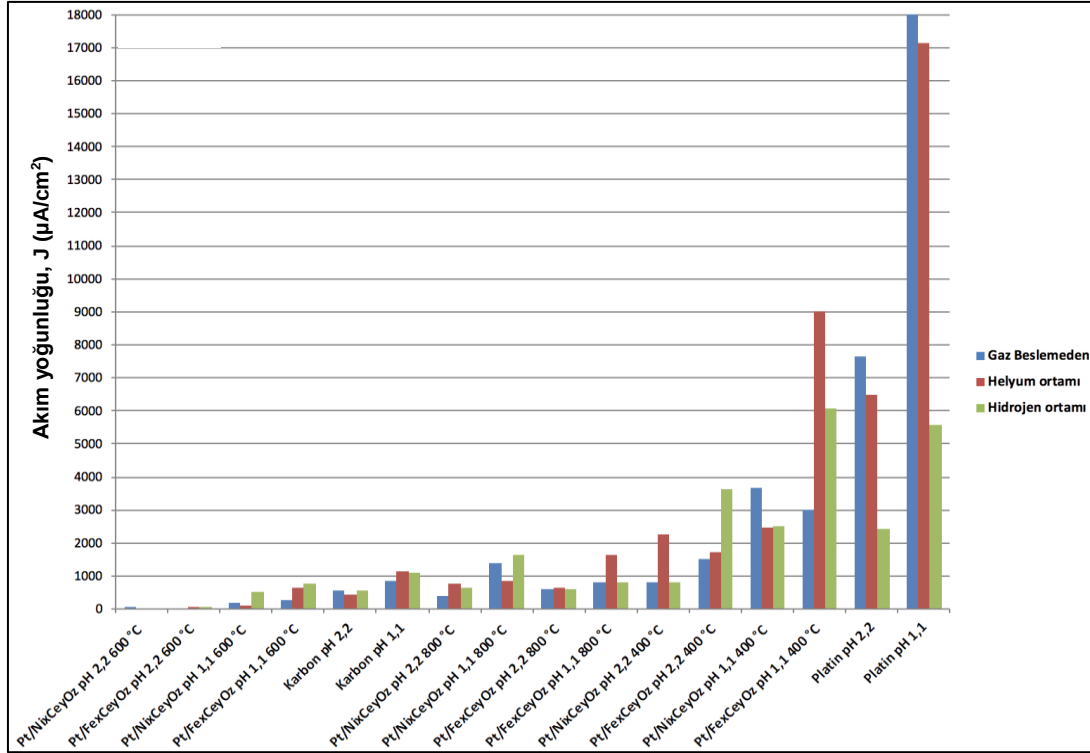
5.5. Krontamperometri (KA) Analiz Sonuçları

Krontamperometri analizleri katodik piklerin gözlemlendiği -0,2 V ve -0,76 V (vs. SHE) potansiyellerinde yapılmıştır. Şekil 5.35'de Pt/Fe_xCe_yO_z ve Pt/Ni_xCe_yO_z elektro-katalizörler, platin elektrot ve camısı karbon elektrot ile helyum ortamında kıyaslanmıştır. Elektro-katalizörlerin hidrojen gaz çıkışı kararlılıklarını tespit edebilmek için yine aynı Şekilde farklı indirgenme sıcaklıklarında ve pH ortamında KA analizler yapılmıştır. Beklendiği gibi düşük pH değerlerinde, yüksek negatif aşırı gerilimlerde ve düşük indirgenme sıcaklığında yatışkın durum akım değerleri artmıştır.

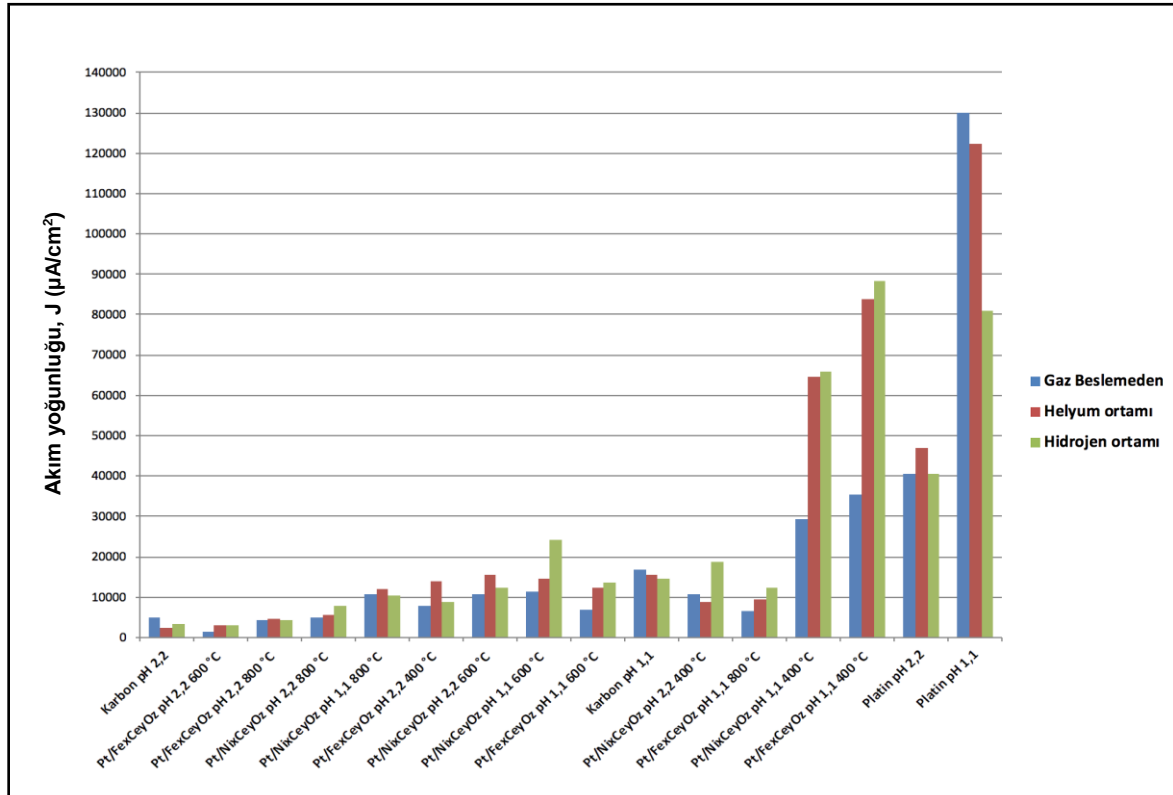


Şekil 5.35. Helyum ortamında kronoamperometri diyagramları (a) -0,76 V (vs. SHE) ve pH 2,2’de (b) -0,76 V (vs. SHE) ve pH 1,1’de (c). -0,2 V (vs. SHE) ve pH 1,1’de (d) -0,2 V (vs. SHE) ve pH 1,1’de.

Kronoamperometri analizlerinden elde edilen yatışkın durum akım değerleri farklı pH ve indirgenme sıcaklıklarında -0,2 V (vs. SHE) potansiyeli için Şekil 5.36 ve -0,76 V (vs. SHE) potansiyeli için Şekil 5.37 ‘de kıyaslanmıştır. Grafikler incelendiğinde beklendiği gibi artan negatif aşırı gerilimlerde yatışkın durum akım değerleri artmaktadır. Bunun yanı sıra artan indirgenme sıcaklığı ile görünür bir şekilde yatışkın durum akım değerleri düşmektedir. Göze çarpan bir diğer nokta ise 400°C’de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z ‘in yatışkın durum akımlarının pH’ın düşmesiyle belirgin bir şekilde Pt/Ni_xCe_yO_z ‘in önüne geçtiğidir. Platin elektrota en yakın yatışkın durum akım değeri, -0,76 V’da 400°C’de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z elektro-katalizörüne aittir.



Şekil 5.36 -0,2 V vs. SHE potansiyelde yatışkın durum akım değerleri

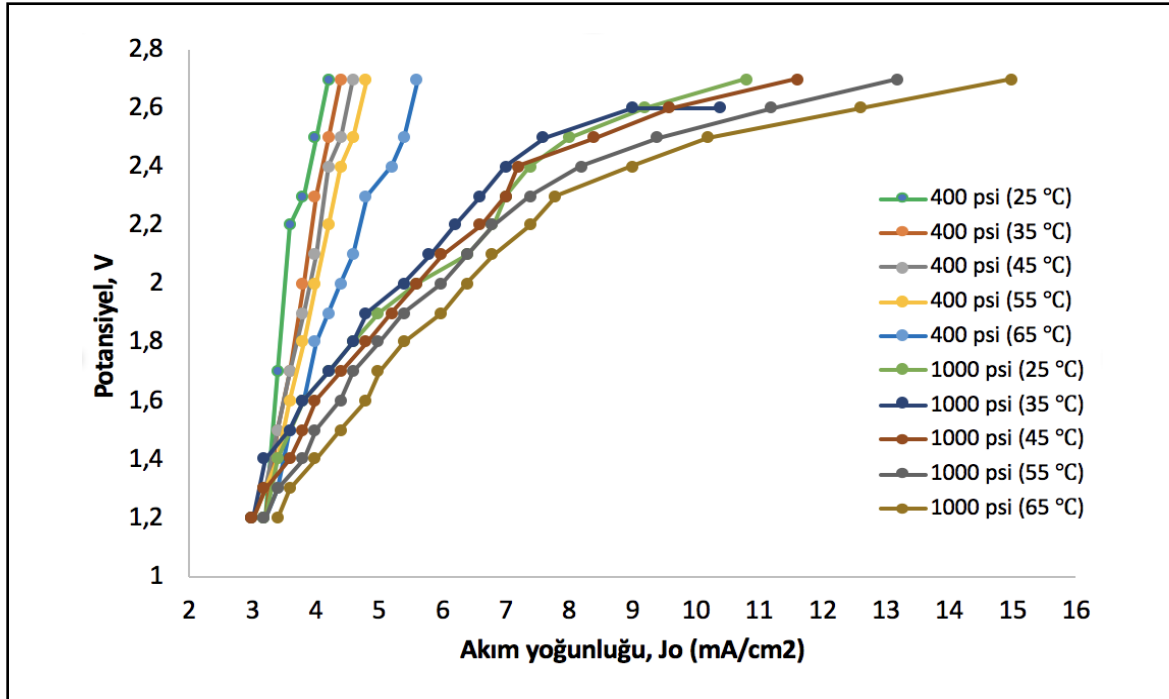


Şekil 5.37. -0,76 V vs. SHE potansiyelde yatışkın durum akım değerleri

5.6. Polarizasyon Deneyleri

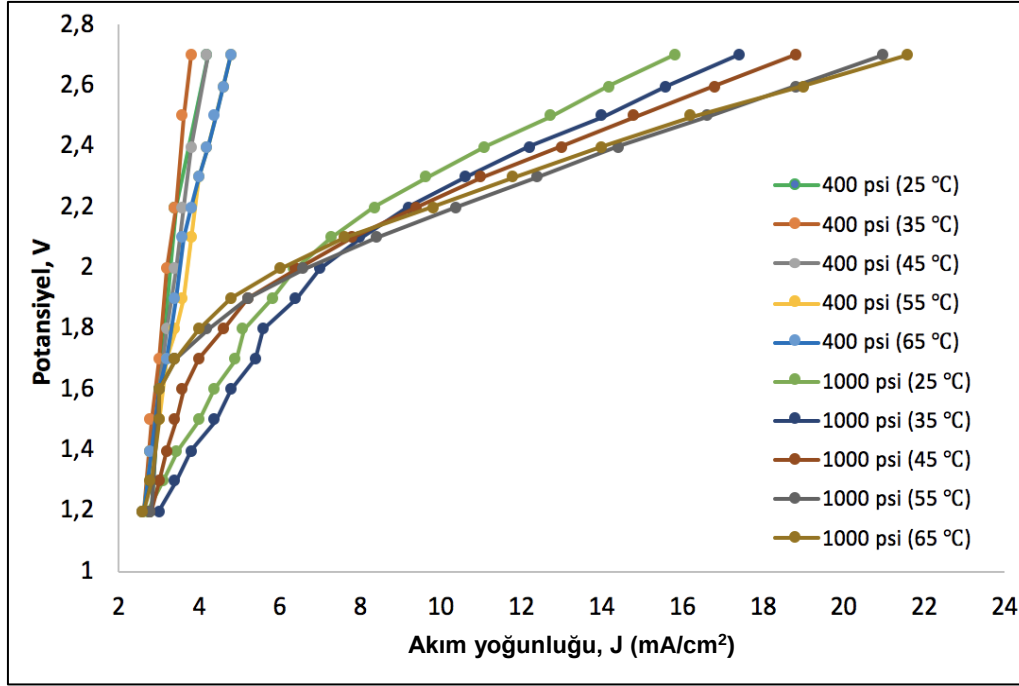
PEM elektrolizör çalışmalarında, elektrokimyasal karakterizasyonlar sonucunda en iyi katalitik aktiviteyi sergileyen $\text{Pt}/\text{Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ (400°C 'de indirgenmiş) katalizörü kullanılmıştır. Elektrolizör uygulaması için 4 mg.cm^{-2} $\text{Pt}/\text{Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ (400°C 'de indirgenmiş) katalizörü içeren ve 4 mg.cm^{-2} Pt/C katalizörü içeren katot/anot elektrotlar hazırlanmıştır. Membran olarak Nafion®117 kullanılarak iki farklı koşulda MEY hazırlanmıştır. Birinci MEY 400 psi, 130°C , 3 dakika ve ikinci MEY ise 1000 psi 100°C ve 2 dakika sıcak baskı ile hazırlanmıştır. Katot ve anot tarafına de iyonize su (pH 7), 20 ml.dk^{-1} hız ile beslenmiştir. Elektrolizör işletim koşulları içerisinde performansı belirleyen en önemli parametrelerden birisi elektrolizör sıcaklığıdır. Bu nedenle çalışmalarda hücre sıcaklıkları olarak literatürde sıkça kullanılan 25, 35, 45, 55, ve 65°C seçilmiştir. Polarizasyon sırasında hücre potansiyeli 100 mV'luk aralıklarla değiştirilmiştir. Her bir potansiyelde elde edilen akımlar yatışkın durum akımlarıdır; yani akımın elde edilmesi için yatışkın duruma gelmesi beklenmiştir.

Ön şartlandırma olmadan yapılan polarizasyon deneyleri Şekil 5.38'de verilmiştir. Şekil 5.38'de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça akım değerleri artmaktadır. Bu durumun en temel sebebinin; yüksek sıcaklık ile artan reaksiyon hızları, azalan hücre dirençleri ve kütle transfer kayıpları olduğu düşünülmektedir (Hern ve Sik, 2008; Casalegno ve Marchesi, 2008). Farklı koşullarda hazırlanan MEY ler kıyaslanmıştır. 400 psi, 130°C , 3 dakika koşullarında hazırlanan MEY ile 2 V potansiyelde $4,4 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluğu gözlenirken, 1000 psi, 100°C ve 2 dakika koşullarında hazırlana MEY ile $6,4 \text{ A/cm}^2$ gözlenmiştir. Buna göre 1000 psi, 100°C ve 2 dakika koşulunda hazırlanan MEY ile daha yüksek akımlar elde edilmiştir. Bu sonuç farklı koşullarda MEY hazırlamanın hücre etkinliği üzerindeki etkisini göstermektedir. 2 V potansiyelde en yüksek akım yoğunluğu $6,4 \text{ mA/cm}^2$ olarak ikinci MEY (1000 psi, 100°C , 2 dak) 65°C sıcaklıkta elde edilmiştir.



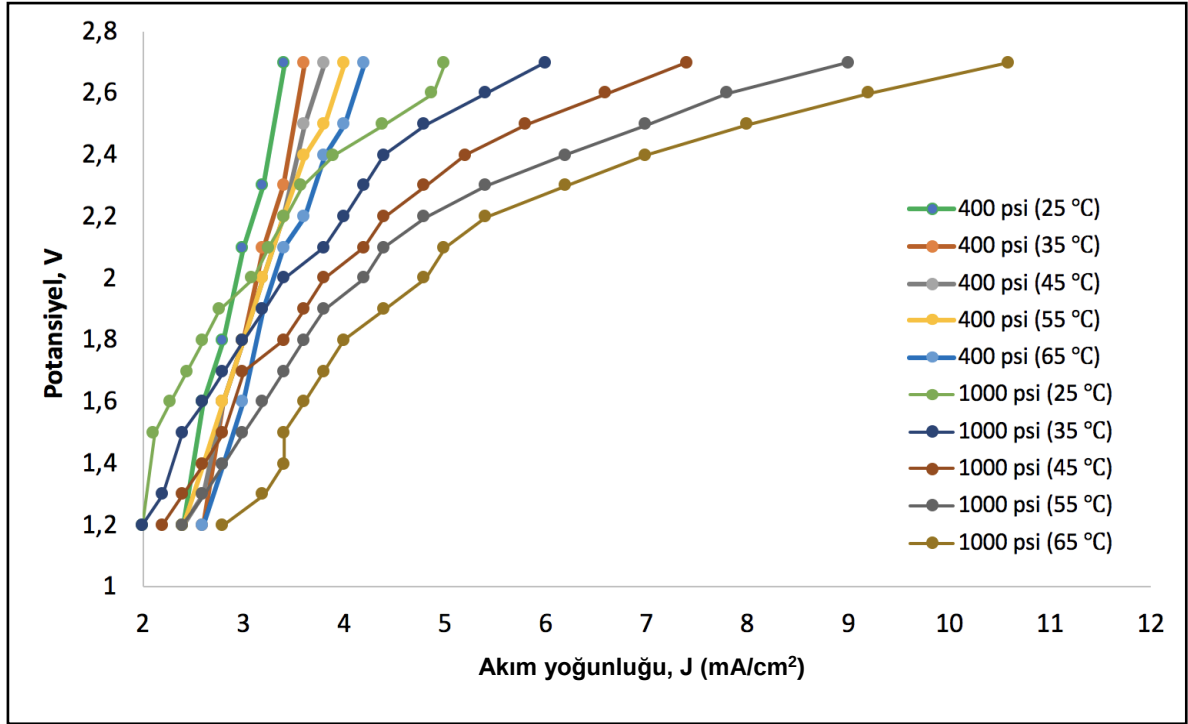
Şekil 5.38. Pt/Fe_xCe_yO_z (400°C'de indirgenmiş) katot ve Pt/C anot ile elde edilen polarizasyon eğrileri.

Bir diğer polarizasyon çalışması katot ve anot bağlantıları ters çevrilerek yapılmıştır. Anot tarafı Pt/Fe_xCe_yO_z (400°C'de indirgenmiş) katalizörü ve katot tarafı Pt/C katalizörü olacak şekilde bağlantılar yapılmış olup polarizasyon deneyi benzer koşullarda tekrarlanmıştır. Çalışmada hücrenin iki yönlü kullanılması amaçlanmıştır. Anot ile katotun yer değiştirmesinin hücre performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sentezlenen Pt/Fe_xCe_yO_z (400°C'de indirgenmiş) katalizörü anot tarafında oksijen oluşum tepkimesi açısından Pt/C katalizörü ile kıyaslanmış ve yine ticari bir katalizör olan Pt/C'nu katot tarafında kullanılarak PEM elektrolizör performansı incelenmiştir. Şekilde 5.39'da görüldüğü üzere akım değerleri ön şartlandırma olmadan yapılan deneylere benzerlik göstermektedir. Bu sonuç sentezlenen katalizörün aynı zamanda anot tarafında oksijen üretimi için kullanılabileceğini göstermiştir. 2 V potansiyelde en yüksek akım yoğunluğu 6,0 mA/cm² olarak ikinci MEY (1000 psi, 100°C, 2 dak) ile 65°C sıcaklıkta elde edilmiştir.



Şekil 5.39. Pt/Fe_xCe_yO_z (400°C'de indirgenmiş) anot ve Pt/C katot ile elde edilen polarizasyon eğrileri.

Bir başka polarizasyon çalışması 70°C sıcaklıkta 8 saat boyunca anot ve katot tarafına su beslendikten sonra yapılmıştır. Ön şartlandırmadan sonra yapılan polarizasyonda sonucu Şekil 5.40'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere akım değerleri, ön şartlandırma olmadan yapılan çalışmaya kıyasla daha düşük olarak elde edilmiştir. 2 V potansiyelde en yüksek akım yoğunluğu 4,8 mA/cm² olarak ikinci MEY (1000 psi, 100°C, 2 dak) ile 65°C sıcaklıkta elde edilmiştir.



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada hidrotermal sentez ile hazırlanan Fe ve Ni içeren seryum kompozit destek üzerine platin düşük yüklemde (<10%) ıslak emdirme tekniği ile tutturulmuş olup, 400 °C, 600 °C ve 800 °C’de sıcaklıklarda indirgenerek altı farklı katalizör hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin HOR aktivitesinin kimyasal ve elektrokimyasal analizlerinin incelenmesiyle aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

EEP-OES tekniği ile indirgenmiş katalizörlerin yüzeyinde tutturulan metal ağırlık yüzdelere bakıldığında; desteklerin metal yüzdeleri %29 ile 48 arasında, seryum yüzdesi ise %30 civarındadır. Platin miktarı 400 °C’de indirgenmiş katalizörlerde daha fazla olup, 14,1% ile en yüksek değer Pt/Ni_xCe_yO_z katalizörüne aittir. İndirgenme sıcaklığının, yüzeydeki Ni, Pt ve Fe’yi önemli ölçüde etkilediği ancak seryumu etkilemediği gözlenmiştir. İndirgenme sıcaklığı arttıkça Pt ve Ni oranı azalmış Fe oranı artmıştır.

XFS analizi sonrasında oksijen içeriği açısından elektro-katalizörler Pt/Fe_xCe_yO_z (800°C) > Pt/Fe_xCe_yO_z (600°C) > Pt/Ni_xCe_yO_z (800°C) > Pt/Ni_xCe_yO_z (600°C) > Pt/Ni_xCe_yO_z (400°C) > Pt/Fe_xCe_yO_z (400°C) şeklinde sıralanabilir. En düşük oksijen içeriği 400°C’de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z ‘e aittir. 400°C’de indirgenme sonrasında Ni ve Fe metalleri yüzeye taşınırken 600°C ve 800°C indirgenme sonrasında sadece Fe metalleri yüzeye taşınmıştır. Oksijen miktarının yükselmesi, seryum ve indirgenme işleminden sonra yığından yüzeye taşınan Fe ve Ni ‘in oksit yapılarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Platin elektrot ile yapılan Tafel çalışmasında eğimin yaklaşık -42 mV/dec olması Heyrovsky basamağının sınırlayıcı olduğunu göstermektedir. Sentezlenen katalizörlerde ise 400°C indirgenmiş katalizörler için eğim 40 mV/dec civarında iken 600 °C ‘de indirgenmiş katalizörlerde için yaklaşık 60 mV/dec ve 800°C de indirgenmiş olanlar için 120 mV/dec üzerine çıkmıştır. Bu durum indirgenme sıcaklığının katalizör yapısını etkilediğini göstermiştir. 400°C de indirgenmiş katalizörlerde sınırlayıcı basamak Tafel ve Heyrovski iken 600°C ve 800°C indirgenmiş olanlarda Volmer basamağına dönüşmüş olabilir.

Sentezlenen katalizörlerde, hidrojen beslendikten sonra katodik akımlar artarak HOR açısından katalitik aktivitenin arttığı gözlenmiştir. Bu durumun katalizörlerin yapısındaki

seryum üzerindeki boş oksijen sitelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. hidrojen gaz beslenerek seryumun oksitler yüzeylerinde hidroksil ve hidritlerin oluşabilir. Hidroksil ve Hidritlerin oluşması aşağıda verilen tepkimeler şeklinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Oksijen boşluklarının varlığında H türleri, Ce^{3+}_{vo} bölgelerine hidritler şeklinde bağlanabilir. Bir hidrit türünün ($Ce^{4+}_{vo}-H^-$) oluşumu, Ce^{3+}_{vo} 'dan hidrojene elektron transferi, böylece Ce^{3+} 'dan Ce^{4+} 'a oksitleme yoluyla elde edilir.



Sentezlenen katalizörler ile yapılan döngülü voltametri analiz sonuçlarında 400 oC'de indirgenmiş düşük Pt yüklemeli Ni veya Fe içerikli seryum kompozit katalizörler 600 oC 800 oC'deki katalizörlere göre daha yüksek aktivite sergilemiştir. pH 1,1 'de hidrojen gaz çıkışı bölgesindeki katodik pik büyüklüğü pH 2,2'ye göre neredeyse iki kat artmıştır. İndirgenme sıcaklığın artmasıyla katalizörde oluşan yapısal farklılıklardan ötürü hidrojen gaz çıkışı görünür ölçüde azalmıştır. İndirgenme sıcaklığı artması ile katalizörlerin yapısındaki oksijen oranının artması, yüzeydeki platin yığına geçerek yerini yüzeye taşınan Fe ve Ni metallerin doldurması bu durumun başlıca sebepleri olduğu düşünülmektedir.

pH 1,1'de yapılan çalışmalarda başlangıç potansiyel değerlerinin daha pozitif yöne kaydığı gözlenmiştir. Platin elektrot, $Pt/Ni_xCe_yO_z$ içeren tüm katalizörlerde ve pH 2,2'de $Pt/Fe_xCe_yO_z$ (800 °C) katalizörü haricinde diğer tüm pH 2,2 'de yapılan çalışmalar için başlangıç potansiyeli benzer şekilde -300 mV 'den daha yüksek değerlerde tespit edilmiştir. pH 1,1 $Pt/Fe_xCe_yO_z$ (600 °C), pH 2,2 $Pt/Fe_xCe_yO_z$ (800 °C), pH 1,1 $Pt/Fe_xCe_yO_z$ (400 °C), pH 1,1 $Pt/Fe_xCe_yO_z$ (400 °C) katalizözlerinde ise - 300 mV'den daha düşük potansiyelde elde edilmiştir. pH 2,2 'de platin elektrota ait değişim akım yoğunluğu 0,99 mA/cm² olarak elde edilen en yüksek değer olmuştur. Katalizörlerin değişim akım yoğunlukları pH 2,2 'de daha düşük elde edilmiştir. pH 1,1'de değişim akım yoğunluk değerleri artmış ve en yüksek değer 800°C'de indirgenmiş $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ile elde edilmiştir.

Sentezlenen katalizörler ile yapılan EES analiz sonuçlarında, platin elektrotun diğer katalizörlere göre empedans yay çapının çok küçük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hazırlanan elektrokatalizörlerde artan indirgenme sıcaklığı ile beraber de empedans yay çapının arttığı görülmüştür. Daha yüksek negatif aşırı gerilimlerde ve düşük pH değerinde yay çaplarında beklendiği gibi düşüş gözlenmiştir. Kinetik parametreler incelendiğinde, indirgenme sıcaklığına ve pH'a bağlı olarak yük aktarım direnci (R_{ct}) yüksek bir değişim göstermiştir. pH 'ın düşmesi ile yük aktarım direncinin azaldığı gözlenmiştir. Elektro-katalizörler arasında en düşük yük aktarım direnci, hidrojen ortamında, pH 1,1 ve 400°C 'de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z için elde edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin kronoamperometri analiz sonuçlarına bakıldığında düşük pH değerlerinde, yüksek negatif aşırı gerilimlerde ve düşük indirgenme sıcaklığında yatışkın durum akım değerlerinin arttığı görülmüştür. Platin elektrotta en yakın yatışkın durum akım değeri -0,76 V'da, 400°C 'de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z elektro-katalizörüne aittir.

Yapılan polarizasyon deneylerinde sıcaklık arttıkça akım değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu durumun muhtemel sebebi olarak yüksek sıcaklık ile artan reaksiyon hızları, azalan hücre dirençleri ve kütle transfer kayıpları düşünülmüştür. 1000 psi, 100°C ve 2 dakika koşullarında hazırlanan MEY, 400 psi, 130°C, 3 dakika koşullarında hazırlanan MEY'e göre akımlar 3-4 kat artış göstermiştir. 2 V potansiyelde en yüksek akım yoğunlukları ön şartlandırma olmadan (katot: 400 °C indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z ve anot: Pt/C) 6,4 mA/cm², anot ve katot yer değiştirdiğinde (anot: 400 °C indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z ve katot: Pt/C) 6,0 mA/cm² ve 8 saatlik ön şartlandırmadan sonra 4,8 mA/cm² olarak elde edilmiştir. 8 saatlik ön şartlandırma yapıldıktan sonra akım değerleri, ön şartlandırma olmadan yapılan deneylerle kıyasla daha düşük olarak elde edilmiştir.

Bu konuda çalışma yapacak olanlar alkali ortamda benzer çalışmalara devam etmeleri faydalı olacaktır. Ayrıca farklı oranlarda seryum içerikli katalizörler hazırlayarak HOR açısından katalitik aktivite incelenebilir. Polarizasyon deneylerinde farklı koşullarda MEY'ler hazırlayarak elektrolizör performansının incelenmesi, literatüre olumlu bir katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Aili, D., Hansen, M. K., Pan, C., Li, Q., Christensen, E., Jense, J. O., Bjerrum N. J. (2011). Phosphoric acid doped membranes based on Nafion, PBI and their blends – Membrane preparation, characterization and steam electrolysis testing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(12), 6985-6993.
- Attard, G. A., Hazzazi, O., Ahmadi, A., Jenkins, D. and Wells, P. (2003). The Characterisation of Supported Platinum Nanoparticles on Carbon Used for Enantioselective Hydrogenation: A Combined Electrochemical–STM Approach. *Chemphyschem*, 4(2), 123-130.
- Aslan, Ö. (2007). Hidrojen Ekonomisine Doğru. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 6(11), 283-298.
- Azarniya, A., Salatin, F., Eskandaripoor, M.R. and Rasooli, A. (2015). A Kinetic Study On The Mechanism Of Hydrogen Evolution In Ni–P Coated Titanium Hydride Powder. *Advanced Powder Technology*, 26(1), 259–266.
- Baglio, V., Di Blasi, A., Denaro, T., Antonucci, V., Arico, A.S., Ornelas, R., Nuñez, G.A., Morales, L., Gamboa, G.O. and Arriaga L. G. (2008). Synthesis, Characterization and Evaluation of IrO₂-RuO₂ Electrocatalytic Powders For Oxygen Evolution Reaction. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 11(2), 105–108.
- Bandarenka, A.S. (2013). Exploring The Interfaces Between Metal Electrodes and Aqueous Electrolytes With Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Analyst*, 138, 5540.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical Methods* (2nd Edition). New York: John Wiley & Sons Inc.
- Bates, M.K., Jia, Q., Ramaswamy, N., Allen, R.J. and Mukerjee, S. (2016). Composite Ni/NiO.Cr₂O₃ Catalyst For Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(10), 5467–5477.
- Baykara, S.Z. (2018). A Brief Overview On Its Sources, Production And Environmental Impact. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–10.
- Bayrakçeken A., Erkan S., Türker L., Eroğlu İ., (2008). Effects Of Membrane Electrode Assembly Components On Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 165–170.
- Bockris, O. M. and Conway, B. E. (1952). The Velocity Of Hydrogen Evolution At Silver Cathodes As A Function of Hydrogen Ion Concentration. *Transactions of the Faraday Society*, 48, 724-730.
- Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. and Stolten, D. (2013). A Comprehensive Review On PEM Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12), 4901–4934.

- Casalegno A. ve Marchesi R. (2008). DMFC Performance And Methanol Cross-Over: Experimental Analysis and Model Validation. *Journal of Power Sources*, 185(1), 318-330.
- Chen, Z., Ma, Z., Song, J., Wang, L. and Shao, G. (2016). A Novel Approach For The Preparation Of Ni–CeO₂ Composite Cathodes With Enhanced Electrocatalytic Activity. *RSC Advances*, 6(65), 60806–60814.
- Cheng, J., Zhang, V., Chen, G. and Zhang, Y. (2009). Study of Ir_xRu_{1-x}O₂ Oxides As Anodic Electrocatalysts For Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis. *Electrochimica Acta*, 54, 6250–6256. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.090.
- Conway, B. E. and Tilak, B. V. (2002). Interfacial Processes Involving Electrocatalytic Evolution And Oxidation of H₂, and The Role Of Chemisorbed H. *Electrochimica Acta*, 47, 3571-3594.
- Coutanceau, C., Baranton, S., and Audichon, T. (2017). *Hydrogen Electrochemical Production*. Academic Press.
- Daisuke, T., Yujiro, S., Hiroaki, H. and Masahisa, O. (2011). Basic Examination Of Membrane Electrode Assembly Of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Considering Heat Deterioration. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 1088–1093.
- Dominguez-Crespo, M.A., Torres-Huerta, A.M., Brachetti-Sibaja, B. and Flores-Vela, A. (2011). Electrochemical Performance Of Ni–RE (RE= Rare Earth) As Electrode Material For Hydrogen Evolution Reaction In Alkaline Medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 135-151.
- Fan, L., Liu, P.F., Yan, X., Gu, L., Yang, Z.Z., Yang, H.G., Qiu, S. and Yao, X. (2016). Atomically Isolated Nickel Species Anchored On Graphitized Carbon For Efficient Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *Nature Communications*, 7, 10667.
- Fierro, J. L. G., (2006). *Metal Oxides: Chemistry and Applications* (1st Edition). CRC Press, Boca Raton.
- Gago, A.S., Ansar, S.A., Saruhan, B., Schulz, U., Lettenmeier, P., Canas, N.A., Gazdzicki, P., Morawietz, T., Hiesgen, R., Arnold, J. and Friedrich, K.A. (2016). Protective Coatings On Stainless Steel Bipolar Plates For Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolysers. *Journal of Power Sources*, 307, 815–825.
- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. (2012) *Chemistry of the Elements* (2nd Edition). Elsevier.
- Grigoriev, S.A., Mamat, M.S., Dzhus, K.A., Walker, G.S. and Millet, P. (2011). Platinum and Palladium Nano-Particles Supported by Graphitic Nano-Fibers As Catalysts For PEM Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(6), 4143–4147.

- Grigoriev, S.A., Porembsky, V.I. and Fateev, V.N. (2006). Pure Hydrogen Production By PEM Electrolysis For Hydrogen Energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 171–175.
- Grubb, W.T. (1959). Batteries With Solid Ion Exchange Electrolytes. 1. Secondary Cells Employing Metal Electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, 106, 275–278.
- Hazzazi, O., Attard, G. A., Wells, P. (2004). Molecular Recognition In Adsorption And Electro-Oxidation At Chiral Platinum Surfaces. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 216(2), 247-255.
- Heakal, F. E., Tantawy, N. S. and Shehata. O. S. (2012). Influence Of Cerium (III) Ions On Corrosion And Hydrogen Evolution Of Carbon Steel In Acid Solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(24), 19219-19230.
- Henrich, V.E., Cox, P.A., (1994). *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, Cambridge, 247.
- Hern S.S. and Sik, L.C. (2008), Effect of Operating Parameters on the Direct Methanol Fuel Cell Using Air or Oxygen As an Oxidant Gas. *Energy & Fuels*, 22, 1212–1219.
- Hibbert, D. B. (1993). *Introduction To Electrochemistry*. London: Macmillan Press.
- Hong, S.H., Sang, H.A., Choi, J., Jin, Y.K., Kim, H.Y., Kim, H.J., Jang, J.H., Kim, H. and Kim, S.K. (2015). High-Activity Electrodeposited NiW Catalysts For Hydrogen Evolution In Alkaline Water Electrolysis. *Applied Surface Science*, 349, 629–635.
- Hu, Y., Jin, H., Liu, J., Hao,D. (2000). Reactive Behaviors Of Iron-Based Shift Catalyst Promoted By Ceria. *Chemical Engineering Journal*, 78(2), 147-152.
- Huang, H., Dai, Q. and Wang, X. (2014). Morphology effect of Ru/CeO₂ Catalysts For The Catalytic Combustion Of Chlorobenzene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 158–159, 96–105.
- Internet: URL: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/equivalent-circuit-modeling-using-the-gamry-eis300-electrochemical-impedance-spectroscopy-software> (Son Erişim Tarihi: 9.12.2019).
- Jasion, D., Barforoush, J. M., Ren, S. and Leonard, K.C. (2015). Low-Dimensional Hyperthin FeS₂ Nanostructures for Efficient and Stable Hydrogen Evolution Electrocatalysis, *ACS Catalysis*, 5(11), 6653-6657.
- Katz, E. And Willner, I. (2003). Probing Biomolecular Interactions at Conductive and Semiconductive Surfaces by Impedans Spectroscopy: Routes to Impedimetric Immunosensors. DNA-Sensors, and Enzyme Biosensors. *Electroanalysis*, 15(11), 913-947.
- Kelly N.A. (2014). Hydrogen Production By Water Electrolysis. Angelo Basille, Adolfo Iulianelli (Ed.), in *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution* (p. 159-185). Woodhead Publishing.

- Kelly, E. J. and Bronstein, H. R. (1984). Kinetics and Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction on Titanium In Acidic Media. *Journal of Electrochemical Society*, 131(10), 2232-2238.
- Khan, M.A., Zhao, H., Zou, W., Chen, Z., Cao, W., Fang, J., Xu, J., Zhang, L. And Zhang, J. (2018). Recent Progresses Electrocatalysts For Water Electrolysis. *Electrochemical Energy Reviews*, 1, 483–530.
- Kumar, B.B. and Nanda, K.K. (2018). CoFe Nanoalloys Encapsulated In N-doped Graphene Layers As Pt-Free Multi-Functional Robust Catalyst: Elucidating The Role Of Co-alloying and N-doping. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(10), 12736–12745.
- Kumar, S.S. and Himabindu, V. (2019). Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis – A Review. *Materials Science For Energy Technology*, 2, 442-454.
- Kunimatsu, K., Senzaki, T., Samjeske, G., Tsushima, M. and Osawa, M. (2007). Hydrogen Adsorption And Hydrogen Evolution Reaction On A Polycrystalline Pt Electrode Studied By Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 52(18), 5715–5724.
- Ladebeck J., Kochloefl, K. (1995). Cr-Free Iron-Catalysts For Water-Gas Shift Reaction. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 91, 1079-1083.
- Levie, R. (1999). The Electrolysis of Water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 476 (1), 92–93.
- Li, Z., Werner, K., Qian K., You, R., Płucienik, A., Jia, A., Wu L., Zhang, L., Pan, H., Kuhlenbeck, H., Shaikhutdinov, S., Huang, W. and Freund, G. (2019). Oxidation of Reduced Ceria by Incorporation of Hydrogen. *Heterogeneous Catalyst*, 58, 14686 – 14693.
- Li, T. J., Yeh, M. H., Chiang, W. H., Li, Y. S., Chen, G. L., Leu, Y.A., Tien, T. C., Lo, S.C., Lin, L. Y., Lin, J.J. and Ho, K.C. (2018). Boron-Doped Carbon Nanotubes As Metal-Free Electrocatalyst For Dyesensitized Solar Cells: Heteroatom Doping Level Effect On Tri-Iodide Reduction Reaction. *Journal of Power Sources*, 375, 29–36.
- Liang, M., Yu, B., Wen, M., Chen, J., Xu, J., and Zhai Y. (2009). Preparation of LSM-YSZ Composite Powder For Anode Of Solid Oxide Electrolysis Cell And Its Activation Mechanism. *Journal of Power Sources*, 190, 341–345.
- Lin, J. C., Lai, C. M., Ting, F.P., Chyou, S. D. and Hsueh, K. L. (2009). Influence Of Hot-Pressing Temperature On The Performance Of PEMFC and Catalytic Activity. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39(7), 1067–1073.
- Liu, H., Grot, S. and Logan, B.E. (2005) Electrochemically Assisted Microbial Production Of Hydrogen From Acetate. *Environmental Science and Technology*, 39, 4317–4320.
- Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., Zangari G. and Kiros, Y. (2012). Advanced Alkaline Water Electrolysis. *Electrochimica Acta*, 82, 384–391.

- Lu, W. K., Basak, S. and Elsenbaumer, R.L. (1998). Corrosion Inhibition of Metals by Conductive Polymers. Terje A. Skotheim, Ronald L.Elsenbaumer, and John R. Reynolds, (Ed), in *Handbook of Conducting Polymers* (p. 885-889). New York: Marcel Dekker Inc.
- Mai, H-X., Sun,L-D., Zhang,Y-W., Si,R., Feng,W., Zhang,H-P., Liu,H-C. and Yan, C-H. (2005). Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry, B*, 109, 24380-24385.
- Magdic, K., Kvastek, K., and Horvat-Radošević, V. (2015). Impedance Approach To Activity of Hydrogen Evolution Reaction On Spatially Heterogeneous GC Electrode Surfaces: Metal Free vs. Ru Catalysed Case. *Electrochimica Acta*, 167, 455-469.
- Mckone, J.R., Sadtler, B.F., Werlang, C.A., Lewis, N.S. and Gray, H.B. (2013). Ni–Mo Nanopowders For Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution. *ACS Catalysis*, 3(2), 166-169.
- Millet, P., Ngameni, R., Grigoriev, S.A., Mbemba, N., Brisset, F., Ranjbari, A. and Etiévant, C. (2010). PEM Water Electrolyzers: From Electrocatalysis To Stack Development. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5043–5052.
- Nikolaidis, P. and Poullikkas, A. (2017). A Comparative Overview Of Hydrogen Production Processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597–611.
- Ou, X., Cheng, J., Wang, H., and Xiao, Y. (1999). Effects Of Metal Oxides On Stability And Activity Of Iron-Based Chromia-Free Catalysts For Water-Gas Shift Reaction. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 8, 231-237.
- Paek, S.M., Jung, H., Park, M., Lee, J.K. and Choy, J.H. (2005). An Inorganic Nanohybrid With High Specific Surface Area: TiO₂ -Pillared MoS₂. *Chem. Mater*, 17, 3492–3498.
- Pan, Y., Hu, W., Liu, D., Liu, Y. and Liu, C. (2015). Carbon Nanotubes Decorated With Nickel Phosphide Nanoparticles As Efficient Nanohybrid Electrocatalysts For The Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 13087–13094.
- Parsons, R. (1958). The Rate Of Electrolytic Hydrogen Evolution And The Heat Of Adsorption of Hydrogen. *Transactions of the Faraday Society*, 54, 1053-1063.
- Pletcher D., Greef, R., Peat, R., Peter, L. M. and Robinson, J. (2001). *Instrumental Methods in Electrochemistry* (1st edition). Cambridge: Woodhead Publishing.
- Pourbaix M., (1974). *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. (2nd English Edition). Houston, Tex.: National Association of Corrosion Engineers.
- Pryde, J. A. and Titcomb, C. G. (1972). Phase Equilibria And Kinetics Of Evolution Of Dilute Solutions Of Hydrogen In Niobium. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(12), 1293.

- Rahim, A.H., Tijani, A.S., Kamarudin, S.K. and Hanapi, S. (2016). An Overview Of Polymer Electrolyte Membrane Electrolyzer For Hydrogen Production: Modeling And Mass Transport. *Journal of Power Sources*, 309, 56–65.
- Rathinam, N.K., Sani, R.K., and Salem, D. (2018) Rewiring Extremophilic Electrocatalytic Processes For Production Of Biofuels And Value-Added Compounds From Lignocellulosic Biomass. R. Sani, N. K. Rathinam (Ed.), *Extremophilic Microbial Processing of Lignocellulosic Feedstocks to Biofuels, Value-Added Products and Usable Power*. (p. 229–245). Springer.
- Ren, B., Xu, X., Li, X.Q., Cai, W.B. and Tian, Z.Q. (1999). Extending Surface Raman Spectroscopic Studies To Transition Metals For Practical Applications II. Hydrogen Adsorption At Platinum Electrodes. *Surface Science*, 427–428(1), 157–161.
- Russell, J.H., Nuttall, L.J., Fickett, A.P. (1973). Hydrogen Generation By Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis, American Chemical Society Division Fuel Chemistry. *Preprints*, 18, 24–40.
- Santana, M.H. and De Faria, L.A. (2006). Oxygen And Chlorine Evolution On $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ Mixed Oxide Electrodes. *Electrochimica Acta*, 51, 3578– 3585.
- Sapountzi, M. F., Gracia, M. J., Weststrate, C. J., Fredriksson, O.A. and Niemantsverdriet, J.W. (2017). Electrocatalysts For The Generation Of Hydrogen, Oxygen And Synthesis Gas. *Progress in Energy Combustion Science*, 58, 1–35.
- Selamet, O.F., Becerikli, F., Mat, D.M., and Kaplan, Y. (2011). Development And Testing Of A Highly Efficient Proton Exchange Membrane (PEM) Electrolyzer Stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 11480–11487.
- Shibli, S.M.A., Riyas, A.H., Sha, M.A. and Mole, R. (2017). Tuning Of Phosphorus Content and Electrocatalytic Character of $\text{CeO}_2\text{-RuO}_2$ Composite Incorporated Ni-P Coating For Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 696, 595-603.
- Shibli, S.M.A., Thushara, L., and Archana, S.R. (2017). Development Of Nano $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Mixed Oxide Based Electro Catalytic Electrodes For Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 1919-1931.
- Shinagawa, T. and Takanabe, K. (2015). Identification Of Intrinsic Catalytic Activity For Electrochemical Reduction Of Water Molecules To Generate Hydrogen. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23, 15111-15114.
- Smolinka, T. (2009). Hydrogen from Water Electrolysis. J. Garche Fraunhofer, (Ed.), in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, (p.394-413). Elsevier: Amsterdam.
- Sreeremya, T.S., Krishnan, A., Jagannathan, S., Ghosh, S. (2012). Ultra-thin cerium oxide nanostructures through a facile aqueous synthetic strategy. *Ceramics International*, 38(4), 3023-3028.

- Takeno, N. (2005). *Atlas of Eh-pH Diagrams Intercomparison of Thermodynamic Databases*. Geological Survey of Japan Open File Report 419.
- Tang, C., Pu, Z., Liu, Q., Asiri, A.M., Luo, Y. and Sun, X. (2015). Ni₃S₂ Nanosheets Array Supported On Ni Foam: A Novel Efficient Three-Dimensional Hydrogen-Evolving Electrocatalyst In Both Neutral And Basic Solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(14), 4727–4732.
- Tashima D., Sakaguchi Y., Hidaka H. and Otsubo M. (2011). Basic examination of membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cell considering heat deterioration. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 1088–1093.
- Therdthianwong A., Manomayidthikarn P. and Therdthianwong S., (2007). Investigation Of Membrane Electrode Assembly (MEA) Hot-Pressing Parameters For Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Energy*, 32(12), 2401–2411.
- Trasatti, S. (1972). Work Function, Electronegativity, And Electrochemical Behaviour Of Metals: III. Electrolytic Hydrogen Evolution In Acid Solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 39(1), 163-184.
- Trasatti, S. (1999). Water Electrolysis: Who First. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 476, 90-91.
- Wang, D.Y. Gong, M., Chou, H. L., Pan, C. J., Chen, H.A., Wu, Lin, M.C., Guan, M., Yang, I., Chen, C. W., Wang, Y. L., Hwang, B. J., Chen, C.C. and Dai, H. (2015). Highly Active and Stable Hybrid Catalyst of Cobalt-Doped FeS₂ Nanosheets–Carbon Nanotubes for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of American Chemical Society*, 137, 1587–1592.
- Wang, D.Y., Gong, M., Chou, H.L., Pan, C.J., Chen, H.A., Wu, Y., Lin, M.C., Guan, M., Yang, J. and Chen, C.W. (2016). Highly Active And Stable Hybrid Catalyst Of Cobalt-Doped FeS₂ Nanosheets-Carbon Nanotubes For Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 137, 1587–1592.
- Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry* (3rd edition). New Jersey: John Wiley&Sons Inc.
- Wang, Z., Xin, Y., Zhang, Z., Li, Q., Zhang, Y. and Zhou, L. (2011). Synthesis Of Fe-Doped CeO₂ Nanorods By A Widely Applicable Coprecipitation Route. *Chemical Engineering Journal*, 178, 436–442.
- Wu, X., Tayal, J., Basu, S. and Scott, K. (2011). Nano-crystalline Ru_xSn_{1-x}O₂ Powder Catalysts for Oxygen Evolution Reaction In Proton Exchange Membrane Water Electrolysers, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 14796–14804.
- Wua, J., Yanga, Z., Sunb, Q., Li, X., Strasser, P. and Yanga R. (2014). Synthesis And Electrocatalytic Activity Of Phosphorus-Doped Carbon Xerogel For Oxygen Reduction. *Electrochimica Acta*, (127), 53–60.

- Xiao, P., Sk, M.A., Thia, L., Ge, X., Lim, R.J., Wang, J.Y., Lim, K.H. and Wang, X. (2014). Molybdenum Phosphide As An Efficient Electrocatalyst for The Hydrogen Evolution Reaction. *Energy & Environmental Science*, 8, 2624–2629.
- Yin, Y., Wang, X., Zhang, J., Shangguan, X. and Qin, Y. (2018). Influence Of Sloping Baffle Plates On The Mass Transport And Performance of PEMFC. *International Journal of Energy Researchs*, 43(7), 1–13.
- Yuan, Q., Duan, H-H., Li, L-L., Sun, L.D., Zhang, Y-W. and Yan, C-H. (2009). Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 335, 151-167.
- Zarrabi, A. ve Tapan, N. (2019). PEM Elektrolizörler İçin Düşük Platin Yüklemeli Serya Kompozit Destekli Elektrokatalizörlerin İncelenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24(1), 9-21.
- Zhao, M., Dong, H., Chen, Z., Ma, Z., Wang, L., Wang, G., Yang, W. and Shao, G. (2016). Study of Ni-S/CeO₂ Composite Material For Hydrogen Evolution Reaction In Alkaline Solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(45), 20485–20493.
- Zhao, M., Li, Y., Dong, H., Wang, L., Chen, Z., Wang, Y., Li, Z., Xia, M. and Shao, G. (2017) The Effects of CeO₂ Nanorods and CeO₂ Nanoflakes on Ni-S Alloys In Hydrogen Evolution Reactions in Alkaline Solutions. *Catalysts*, 7(7), 197.
- Zheng, Z., Li, N., Wang, C.Q., Li, D.Y., Meng, F.Y. and Zhu, Y.M. (2013). Effects of CeO₂ on The Microstructure And Hydrogen Evolution Property of Ni-Zn Coatings. *Journal of Power Sources*, 222, 88–91.
- Zheng, Z., Li, N., Wang, C.Q., Li, D.Y., Meng, F.Y., Zhu, Y.M., Li, Q. and Wu, G. (2013). Electrochemical Synthesis Of Ni-S/CeO₂ Composite Electrodes For Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Power Sources*, 230, 10–14.
- Zhou, K., Xu, R., Sun, X., Chen, H., Tian, Q., Shen, D. and Li, Y. (2005). Favorable Synergetic Effects Between CuO and The Reactive Planes Of Ceria Nanorods. *Catalysis Letters*, 101, 169–173.
- Zhou, Y., Ruguang, M., Candelaria, S.L., Wang, J., Liu, Q., Uchaker, E., Li, P., Chen, Y. and Cao, G. (2016). Phosphorus/Sulfur Co-Doped Porous Carbon With Enhanced Specific Capacitance For Supercapacitor And Improved Catalytic Activity For Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Power Sources*, 314, 39–48.
- Züttel, A., Borgschulte, A. and Schlapbach, L. (2008). *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. Darmstadt: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

EKLER

EK-1. Hesaplamalar

Asidik Tampon Elektrolit Çözeltilerinin Hazırlanması

	Molekül Ağırlığı (gram)	Yoğunluk (g/cm ³)
H ₂ SO ₄ :	98,0799	1,84
Na ₂ SO ₄ :	142,049	

500 mL, 0,2 M, pH = 1,1 Tampon Elektrolit Çözeltisinin hazırlanması:

Sülfürik asit: $pK_{a1} = \text{çok büyük}$, $pK_{a2} = 1,987$

Hedeflenen pH = 1,6 olarak alınmıştır.

$$1,6 = 1,987 + \log(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-)$$

$$\log(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-) = -0,387$$

$$\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^- = 10^{-0,387} = 0,410204$$

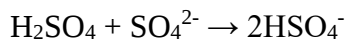
$$(\text{HSO}_4^- = k, \text{SO}_4^{2-} = 0,410204k)$$

$$\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^- = 0,2 \text{ M (H}_2\text{SO}_4\text{)}$$

$$(1,410204k = 0,2 \text{ M})$$

$$k = \text{HSO}_4^- = 0,1418 \text{ M}$$

$$\text{SO}_4^{2-} = 0,0582 \text{ M}$$



$$\begin{array}{ccc} x & y & 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} x-x & y-x & 2x \end{array}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} (2x)$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} (\text{HSO}_4^-)$$

EK-1. (devam) Hesaplamalar

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1418/2 = 0,0709 \text{ M}$$

$$0,2 \text{ M Tampon Çözelti için} \Rightarrow 0,0709 \text{ M H}_2\text{SO}_4$$

$$0,2 - 0,0709 = 0,1291 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ için: } 0,0709 \text{ mol/L} \times 98,0799/1 \text{ mol} = 6,953865 \text{ g/L}$$

%96'lık H_2SO_4 kullanıldığından ve 500 mL çözelti hazırlandığından;

$$6,953865 \text{ g/L} \times 100 / 96 / 2 = 3,621805 \text{ g}$$

$$3,621805 \text{ g/L} / 1,84 \text{ g/cm}^3 = \underline{1,9684 \text{ mL}}$$

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ için: } 0,1291 \text{ mol/L} \times 142,049/1 \text{ mol} = 18,337364 \text{ g/L}$$

$$500 \text{ mL çözelti için hazırlandığından; } 18,337364 \text{ g/L} / 2 = \underline{9,168682 \text{ g}}$$

1,9684 mL H_2SO_4 ve 9,168682 g Na_2SO_4 500 mL'lik balon jojeye alınarak kalan kısım deiyonize su ile tamamlanmıştır. Elde edilen çözeltinin pH'ı 1,1 olarak ölçülmüştür.

500 mL, 0,2 M, pH = 2,2 Tampon Elektrolit Çözeltisinin hazırlanması:

Sülfürik asit: $\text{pK}_{a1} = \text{çok büyük}$, $\text{pK}_{a2} = 1,987$

Hedeflenen pH = 2,8 olarak alınmıştır.

$$2,8 = 1,987 + \log(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-)$$

$$\log(\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-) = 0,813$$

$$\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^- = 10^{0,813} = 6,5013$$

$$(\text{HSO}_4^- = k, \text{SO}_4^{2-} = 6,5013k)$$

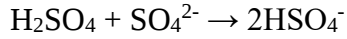
$$\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^- = 0,2 \text{ M (H}_2\text{SO}_4)$$

EK-1. (devam) Hesaplamalar

$$(7,5013k = 0,2 \text{ M})$$

$$k = \text{HSO}_4^- = 0,0267 \text{ M}$$

$$\text{SO}_4^{2-} = 0,1733 \text{ M}$$



$$x \quad y \quad 0$$

$$x-x \quad y-x \quad 2x$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} (2x)$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} (\text{HSO}_4^-)$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,0267/2 = 0,0133 \text{ M}$$

$$0,2 \text{ M Tampon Çözelti için} \Rightarrow 0,0133 \text{ M H}_2\text{SO}_4$$

$$0,2-0,0133 = 0,1867 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$$

$$\underline{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ için: } 0,0133 \text{ mol/L} \times 98,0799/1 \text{ mol} = 1,3045 \text{ g/L}}$$

%96'lık H_2SO_4 kullanıldığından ve 500 mL çözelti hazırlandığından;

$$1,3045 \text{ g/L} \times 100 / 96 / 2 = 0,67943 \text{ g}$$

$$3,621805 \text{ g} / 1,84 \text{ g/cm}^3 = \underline{0,36925 \text{ mL}}$$

$$\underline{\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ için: } 0,1867 \text{ mol/L} \times 142,049/1 \text{ mol} = 26,5205 \text{ g/L}}$$

$$500 \text{ mL çözelti için hazırlandığından; } 26,5205 \text{ g/L} / 2 = \underline{13,26025 \text{ g}}$$

0,36925 mL H_2SO_4 ve 13,26025 g Na_2SO_4 500 mL'lik balon jojeye alınarak kalan kısım deiyonize su ile tamamlanmıştır. Elde edilen çözeltinin pH'ı 2,2 olarak ölçülmüştür.

EK-2. Katalizörlerin EEP-OES ve XFS tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdeleri

Katalizör	O%	Ni%	Pt%	Fe%	Ce%
400°C 'de İndirgenmiş					
Pt/Ni _x Ce _y O _z (Yığın)		29,8 ± 0,2	14,1 ± 0,1		29,3 ± 0,3
Pt/Ni _x Ce _y O _z (Yüzey)	27,68	32,66	21,22		18,43
Oksijen çıkarıldığında		45	29,3		25,4
Pt/Fe _x Ce _y O _z (Yığın)			11,6±0,1	34,1±0,2	27,1±0,2
Pt/Fe _x Ce _y O _z (Yüzey)	15,4		16,5	36,06	32,04
Oksijen çıkarıldığında			19,5	42,6	37,9
800°C'de İndirgenmiş					
Pt/Ni _x Ce _y O _z (Yığın)		48±1	7,2±0,1		32,8±0,4
Pt/Ni _x Ce _y O _z (Yüzey)	39,5	13,7	4	30,4	1,5
Oksijen çıkarıldığında		27,6	8,1	61,3	3
Pt/Fe _x Ce _y O _z (Yığın)			8±0,1	41±0,1	32,2±0,2
Pt/Fe _x Ce _y O _z (Yüzey)	63,6			31,1	4,2
Oksijen çıkarıldığında				88,1	11,9
600°C'de indirgenmiş					
Pt/Ni _x Ce _y O _z (Yığın)		36,9±0,1	7,3±0,1		32,3±0,3
Pt/Ni _x Ce _y O _z (Yüzey)	35,1	18,1	3,1	32,2	2,2
Oksijen çıkarıldığında		32,6	5,6	57,9	3,96
Pt/Fe _x Ce _y O _z (Yığın)			6,9±0,1	42,4±0,6	33,7±0,4
Pt/Fe _x Ce _y O _z (Yüzey)	62,2		1,1	10,7	4,5
Oksijen çıkarıldığında			6,7	65,6	27,6

EK-3. Çok kristalli platin elektrot ile pH 2,2 elektrolit ortamında elde edilen voltagramlardaki anodik ve katodik piklerin arasındaki potansiyel farkı

Gaz beslemeden					
TARAMA HIZI	1.Pik (katodik)		2.Pik (Anodik)		Potansiyel Farkı
mV/s	Akım ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potansiyel (V vs. SHE)	Akım ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potansiyel (V vs. SHE)	V vs. SHE
50	1987	-0,144	-6449	-0,211	0,067
100	3448	-0,138	-8633	-0,215	0,077
200	6536	-0,136	-12153	-0,227	0,091
500	13842	-0,118	-20071	-0,233	0,115
1000	25903	-0,099	-32658	-0,247	0,148
Helyum Ortamı					
TARAMA HIZI	1.Pik (katodik)		2.Pik (Anodik)		Potansiyel Farkı
mV/s	Akım ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potansiyel (V vs. SHE)	Akım ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potansiyel (V vs. SHE)	V vs. SHE
50	2824	-0,112	-4908	-0,0226	0,0894
100	4594	-0,125	-6571	-0,239	0,114
200	6801	-0,12	-8806	-0,241	0,121
500	11046	-0,111	-12286	-0,256	0,145
1000	15071	-0,103	-16301	-0,279	0,176
Hidrojen Ortamı					
TARAMA HIZI	1.Pik (katodik)		2.Pik (Anodik)		Potansiyel Farkı
mV/s	Akım ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potansiyel (V vs. SHE)	Akım ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potansiyel (V vs. SHE)	V vs. SHE
50	3848	-0,15	-5408	-0,232	0,082
100	5418	-0,144	-6980	-0,232	0,088
200	7551	-0,136	-9020	-0,243	0,107
500	12005	-0,119	-13153	-0,257	0,138
1000	16577	-0,112	-17622	-0,267	0,155

EK-4. Çok kristalli platin elektrot ve sentezlenen katalizörlerin farklı ortamlardaki alınan empedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler

Katalizör	pH	İndirgenme Sıcaklığı	Potansiyel	Ortam	Rs Ohm	Yo $S^*s^{1/2}$	Wd $S^*s^{1/2}$	Rct Ohm	Goodness of Fit
Pt/FexCeyOz	pH 1,1	800°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	32,45	517,8x10-6	3,835	2531	5,635x10-3
				Helyum Ortamı	37,75	64,77x10-6	1,075x10-3	328,9	4,695x10-3
				Hidrojen Ortamı	38,97	151x10-6	1,748x10-3	697,5	2,346x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	26,43	229,2x10-6	14,74x10-3	380,7	2,461x10-3
				Helyum Ortamı	35,62	106,8x10-6	3,325x10-3	612,5	2,392x10-3
				Hidrojen Ortamı	40,92	48,48x10-6	2,760x10-3	588,2	1,922x10-3
		600°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	44,97	3,242x10-6	387,3x10-3	1488	3,148x10-3
				Helyum Ortamı	40,2	10,84x10-6	813,6x10-6	891,3	1,944x10-3
				Hidrojen Ortamı	45	10,81x10-6	1,322x10-3	787,5	1,017x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	43,86	2,553x10-6	3,483x10-3	363,8	1,266x10-3
				Helyum Ortamı	41,27	7,12x10-6	4,938x10-3	309,3	917,8x10-6
				Hidrojen Ortamı	44,55	9,532x10-6	718,7x10-3	282	865,8x10-6
		400°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	28,71	618,2x10-6	8,525x10-3	142,3	3,145x10-3
				Helyum Ortamı	25,46	771,1x10-6	12,60x10-3	76,59	1,469x10-3
				Hidrojen Ortamı	26,89	861,2x10-6	17,96x10-3	70,36	1,836x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	42,42	114,1x10-6	1,878x10-3	280,7	20,05x10-3
				Helyum Ortamı	35,04	75,74x10-6	1,972x10-3	193,7	12,53x10-3
				Hidrojen Ortamı	33,1	102,3x10-6	5,216x10-3	198,9	15,46x10-3
	pH 2,2	400°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	37,68	1,230x10-6	670,7x10-6	999,1	882,5x10-6
				Helyum Ortamında	41,78	1,160x10-6	2,255x10-3	339,2	611,7x10-6
				Hidrojen Ortamında	37,15	6,225x10-6	3,886x10-3	140,5	887,4x10-6
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	49,41	277,3x10-6	2,336x10-3	1089	759,4x10-6
				Helyum Ortamı	43,44	242,8x10-6	3,761x10-3	925,4	1,321x10-3
				Hidrojen Ortamı	39,83	123,6x10-6	2,108x10-3	808,2	761,1x10-6
		600°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	50,31	5,849x10-6	194,3x10-6	2826	3,899x10-3
				Helyum Ortamında	41,78	5,776x10-6	256,1x10-6	2195	3,843x10-3
				Hidrojen Ortamında	39,29	7,228x10-6	234,7x10-6	1974	3,090x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	51,54	2,709x10-6	332,7x10-3	2056	5,099x10-3
				Helyum Ortamı	43,21	3,032x10-6	581,7x10-3	1199	3,175x10-3
				Hidrojen Ortamı	39,78	4,015x10-6	782,6x10-3	1325	1,169x10-3
		800°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	34,47	19,61x10-6	758x10-6	1080	5,874x10-3
				Helyum Ortamı	34,23	18,48x10-6	827,6x10-6	1036	4,766x10-3
				Hidrojen Ortamı	37,15	19,84x10-6	795,8x10-3	1039	5,259x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	33,29	10,58x10-6	822,8x10-6	916,2	6,238x10-3
				Helyum Ortamı	33,63	10,84x10-6	789x10-6	841,9	5,357x10-3
				Hidrojen Ortamı	36,89	10,71x10-6	811,2x10-3	827,1	6,440x10-3
Pt/NixCeyOz	pH 2,2	800°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	31,88	104,1x10-6	1,165x10-3	4207	2,775x10-3
				Helyum Ortamında	38,36	52,89x10-6	420,8x10-3	662,1	8,263x10-3
				Hidrojen Ortamında	36,33	114,6x10-6	516,6x10-6	1268	5,421x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	31,2	54,76x10-6	2,175x10-3	495,2	3,101x10-3
				Helyum Ortamı	31,45	28,35x10-6	1,628x10-3	334,1	6,257x10-3
				Hidrojen Ortamı	32,09	40,86x10-6	1,881x10-3	306,7	4,37x10-3
		600°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	51,33	7,605x10-6	321,6x10-6	3915	1,382x10-3
				Helyum Ortamında	47,99	18,26x10-6	385,8x10-6	5153	1,354x10-3
				Hidrojen Ortamında	48,42	6,935x10-6	264,6x10-6	2244	3,069x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	50,68	12,16x10-6	546,1x10-6	871,1	1,499x10-3
				Helyum Ortamı	47,77	25,93x10-6	1,628x10-3	334,1	6,257x10-3
				Hidrojen Ortamı	49,84	6,395x10-6	2,419x10-3	587,5	2,647x10-3
		400°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	38,71	63,41x10-6	3,095x10-3	417,7	859,2x10-6
				Helyum Ortamı	38,97	32,45x10-6	2,689x10-3	704,6	801,4x10-6
				Hidrojen Ortamı	37,21	33,67x10-6	3,365x10-3	434,4	961,5x10-6
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	40,07	43,11x10-6	3,650x10-3	590,6	1,086x10-3
				Helyum Ortamı	37,98	51,90x10-6	7,044x10-3	314,7	672,9x10-6
				Hidrojen Ortamı	40,45	53,47x10-6	8,393x10-3	263,5	448,4x10-3
	pH 1,1	800°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	31,97	107x10-6	5,074x10-3	1607	2,043x10-3
				Helyum Ortamı	28,74	30,38x10-6	1,89x10-3	999,6	2,974x10-3
				Hidrojen Ortamı	30,37	11,97x10-6	1,032x10-3	745,3	6,373x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	29,14	222x10-6	6,539x10-3	205,2	8,498x10-3
				Helyum Ortamı	34,02	20,11x10-6	15,03x10-3	140,5	24,56x10-3
				Hidrojen Ortamı	34,03	15,19x10-6	7,998x10-3	153,8	6,440x10-3
		600°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	59,84	5,999x10-6	459,4x10-6	3265	818,5x10-6
				Helyum Ortamı	136,1	3,976x10-6	516,6x10-6	3855	1,718x10-3
				Hidrojen Ortamı	57,53	15,41x10-6	531,6x10-6	1251	885,1x10-6
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	73,89	44,02x10-6	1,748x10-3	204,1	6,230x10-3
				Helyum Ortamı	58,83	20,56x10-6	8,144x10-3	130,1	6,308x10-3
				Hidrojen Ortamı	53,35	11,52x10-6	17,18x10-3	90,76	610,7x10-6
		400°C	(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	25,27	77,48x10-6	11,28x10-3	407,9	644,3x10-6
				Helyum Ortamı	30,39	193,4x10-6	7,961x10-3	105,3	15,14x10-3
				Hidrojen Ortamı	25,26	44,7x10-6	6,445x10-3	365,5	1,265x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	25,27	77,48x10-6	11,28x10-3	407,9	644,3x10-6
				Helyum Ortamı	23,72	63,30x10-6	8,797x10-3	370,7	776,8x10-6
				Hidrojen Ortamı	29,25	154,5x10-6	8,282x10-3	85,55	7,894x10-3

EK-4. (devam) Çok kristalli platin elektrot ve sentezlenen katalizörlerin farklı ortamlardaki alınan empedans eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler

Katalizör	pH	İndirgenme Sıcaklığı	Potansiyel	Ortam	Rs Ohm	Yo $S^*s^{1/2}$	Wd $S^*s^{1/2}$	Rct Ohm	Goodness of Fit
Cam Karbon	pH 2,2		(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	34,15	12,36x10-6	432,3x10-6	2410	3,351x10-3
				Helyum Ortamı	30,69	21,46x10-6	609,4x10-6	1936	2,910x10-3
				Hidrojen Ortamı	35,16	19,63x10-6	437,8x10-6	2534	2,710x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	32,95	16,07x10-6	1,159x10-3	1209	2,322x10-3
				Helyum Ortamı	31,43	19,36x10-6	836,9x10-6	1283	3,443x10-3
				Hidrojen Ortamı	30,36	19,94x10-6	1,252x10-3	1192	2,780x10-3
	pH1,1		(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	24,77	6,547x10-6	1,036x10-3	1411	4,633x10-3
				Helyum Ortamı	24,51	9,555x10-6	1,3701x10-3	1241	3,883x10-3
				Hidrojen Ortamı	23,81	9,27x10-6	1,303x10-3	1286	4,416x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	26,4	5,689x10-6	45,20x10-3	165,1	833,4x10-6
				Helyum Ortamı	24,29	8,18x10-6	12,39x10-3	320,3	3,87x10-3
				Hidrojen Ortamı	27,13	8,12x10-6	10,14x10-3	276,5	3,163x10-3
Platin	pH 2,2		(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	30,62	65,45x10-6	12,54x10-3	72,2	1,73x10-3
				Helyum Ortamı	33,3	146,8x10-6	18,63x10-3	23,1	776,9x10-6
				Hidrojen Ortamı	36,39	36,52x10-6	19,35x10-3	134,6	833,3x10-6
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	36,07	20,62x10-6	29,47x10-3	99,75	353,9x10-6
				Helyum Ortamı	36,32	27,47x10-6	12,62x0-3	154,6	875x10-6
				Hidrojen Ortamı	34,35	30,41x10-6	3,205x10-3	548,7	1,677x10-3
	pH 1,1		(-0,2 V) vs. SHE	Oda Şartlarında	29,24	81,61x10-6	28,26x10-3	25,71	4,002x10-3
				Helyum Ortamı	24,56	45,85x10-6	34,12x10-3	39,29	3,678x10-3
				Hidrojen Ortamı	25,64	25,90x10-6	42,19x10-3	149	1,212x10-3
			(-0,76 V) vs. SHE	Oda Şartlarında					
				Helyum Ortamı					
				Hidrojen Ortamı					

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ZARRABI, ARDA
 Uyuğu : T.C.
 Doğum Tarihi ve yeri : 18.04.1984, Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0536 553 94 18
 e-mail : ardalan_zarrabi@yahoo.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Doktora	Gazi Üni. Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Yüksek Lisans	Ankara Üni. Kimya Mühendisliği	2009
Lisans	Ankara Üni. Kimya Mühendisliği	2006
Lise	İran - İmam Hadi Lisesi	2001

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014 - Halen	Makswell Makine Gıda Ltd	Kurucu Ortak
2013 - 2014	Sporsan Spor Malz. Ltd	Dış Ticaret Uzmanı
2011 - 2013	Bastak Gıda Makine Ltd	Dış Ticaret Uzmanı

Yabancı Dil

İngilizce, Farsça

Yayınlar

Zarrabi, A. ve Tapan, N. (2019). PEM Elektrolizörler İçin Düşük Platin Yüklemeli Serya Kompozit Destekli Elektrokatalizörlerin İncelenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24(1), 9-21.

Hobiler

Okumak, yüzmek, seyahat etmek



GAZİ GELECEKTİR..