



**NADİR TOPRAK ELEMENT İÇERİKLİ ELEKTROKATALİZÖRLER
ÜZERİNDE ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİMİNİN
İNCELENMESİ**

Beliz TARAKÇI

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2020

Beliz TARAKÇI tarafından hazırlanan “NADİR TOPRAK ELEMENT İÇERİKLİ ELEKTROKATALİZÖRLER ÜZERİNDE ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Harun KOKU

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans 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.

Beliz TARAKÇI

02/01/2020

NADİR TOPRAK ELEMENT İÇERİKLİ ELEKTROKATALİZÖRLER ÜZERİNDE ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Beliz TARAKÇI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2020

ÖZET

Dünyada fosil yakıtların hızla tükenmesi ve mevcut kaynakların yakın gelecekte giderek artan enerji talebini karşılamayacak olması sebebiyle suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi gibi alternatif yollara olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Doğada saf halde bulanamayan hidrojen gazı, yakıt pili teknolojisi için çevre dostu bir yakıt olarak önem kazansa da üretiminde en önemli birincil enerji kaynağı yine fosil yakıtlardır. Günümüzde elektroliz, maliyetli olması sebebiyle hidrojen üretiminde yaygın olarak kullanılsa da, suyun bu yöntemle bileşenlerine ayrıştırılması ile yüksek saflıkta hidrojen gazı elde edilebilir. Elektrolizin maliyeti elektrokimyasal reaksiyonların aşırı gerilimi minimize edilerek ve elektrokatalitik aktivitesi yüksek ve maliyeti düşük elektrot malzemeleri kullanılarak en aza indirgenebilir. En elverişli elektrot malzemeleri olan platin, paladyum gibi soy metallerin pahalı materyaller olması, alternatif elektrot malzemeleri arayışına yol açmaktadır. Bu çalışmada, hidrojen oluşum reaksiyonu için daha kararlı ve daha verimli elektrokatalizörler elde etmek amacıyla, nadir toprak elementlerinden seryum içerikli destek malzemesi hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Platine benzer özellik gösteren geçiş metallerinden nikel ve demir içerikli malzemeler ıslak emdirme yöntemi ile destek malzemesine yüklenmiş, ardından bu teknikle hazırlanmış Ni/FexCeyOz ve Fe/NixCeyOz malzemeleri, 400, 600 ve 800 °C sıcaklıklarda indirgenmiştir. Elektrokimyasal deneyler asidik elektrolit çözeltilerinde, herhangi bir gaz beslenmemiş ortamda, helyum ve hidrojen ortamlarında yürütülmüştür. Döngülü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri uygulanarak, sentezlenen elektrokatalizörlerin aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Döngülü voltammogramlar, 400 °C’de indirgenmiş katalizörler ile hidrojen beslenen ortamda hidrojen oluşum oranının diğer katalizörlere göre daha yüksek olduğunu göstermiştir. Kronoamperometri sonucunda elde edilen yatışkın durum akım yoğunluklarına göre, -0.76 V’ta (NHE’a karşı) ve hidrojen beslenmiş elektrolitte elektrokatalizör daha yüksek hidrojen oluşum oranları göstermiştir.

Bilim Kodu : 91208
Anahtar Kelimeler : Hidrojen oluşum reaksiyonu, Elektrokatalizör, Nadir toprak elementi
Sayfa Adedi : 80
Danışman : Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

INVESTIGATION OF RARE EARTH ELEMENT CONTAINING
ELECTROCATALYSTS ON HYDOGEN EVOLUTION REACTION

(M. Sc. Thesis)

Beliz TARAKÇI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2020

ABSTRACT

Due to the rapid depletion of fossil fuels in the world and since that the existing resources will not meet the ever increasing energy demand in near future, the interest in alternative routes like hydrogen production by water electrolysis is increasing day by day. Although hydrogen gas is not found pure in nature, it is important as an environmentally friendly fuel for fuel cell technology, but still fossil fuels are the most important primary energy source for its production. Although electrolysis is a technique to obtain high purity hydrogen by decomposing water into its components, it is not widely used in hydrogen production due to its cost. The cost of electrolysis can be minimized by reducing the over-voltage of the electrochemical reactions and by selecting low cost electrode materials with high electrocatalytic activity. Noble metals such as platinum and palladium, which are the most suitable electrode materials are expensive and this leads to the search for alternative electrode materials. In this study, in order to obtain more stable and more efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, cerium rare earth containing support material was prepared by hydrothermal synthesis method. Platinum-like transition metals, nickel and iron were loaded onto the support material by wet impregnation method, then Ni/FexCeyOz and Fe/NixCeyOz materials synthesized by this technique were reduced at 400, 600 and 800 °C. The electrochemical experiments were carried out in acidic electrolyte solutions, in a gas-free medium, in helium and hydrogen atmosphere. By applying cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques, the activities of the synthesized electrocatalysts were compared. The cyclic voltammograms showed that the hydrogen evolution rates with the catalysts reduced at 400 °C in the hydrogen-fed medium were higher. According to the steady current density obtained as a result of chronoamperometry, electrocatalysts in hydrogen fed electrolyte at -0.76 V (vs. NHE) exhibit higher hydrogen evolution rates.

Science Code	: 91208
Key Words	: Hydrogen evolution reaction, Electrocatalyst, Rare earth element
Page Number	: 80
Supervisor	: Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde bilgi ve yönlendirmeleriyle hep yol gösteren, anlayışını hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN'a ve yine çalışma boyunca bana her konuda yardımcı olan doktora öğrencisi Ardalan ZARRABİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Bana her zaman yardımcı olmaya çalışan Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü öğretim görevlileri ve üyelerine, ayrıca çalışmalarımı yürüttüğüm laboratuvarından sorumlu Fahrettin ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Bu süreçte desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, sevgili anneme ve babama da sabır ve anlayışlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN	3
2.1. Özellikleri	3
2.2. Kullanım Alanları	3
2.3. Üretim Yöntemleri.....	4
3. ELEKTROLİZ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ	7
3.1. Temel Prensipler	8
3.1.1. Hidrojen oluşum reaksiyonu (HOR).....	9
4. KATOT ELEKTRODU ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	15
5. MATERYAL VE METOT	21
5.1. Katalizörlerin Hazırlanması.....	21
5.1.1. Hidrotermal sentez yöntemi ile destek materyalinin hazırlanması.....	21
5.1.2. Islak emdirme yöntemi ile destek materyaline metal yüklemesi.....	22
5.1.3. Hazırlanan malzemelerin indirgenmesi	22
6. DENEYSEL	25
6.1. 3-Elektrotlu hücrenin kurulumu.....	25

	Sayfa
6.2. Elektrokatalizörlerin Karakterizasyonu	27
6.2.1. Döngülü Voltametri	27
6.2.2. Kronoamperometri.....	28
6.3. Deney Planı.....	29
7. SONUÇLAR.....	33
7.1. Döngülü Voltametri Analizi Sonuçları.....	33
7.2. Tafel Analizleri.....	45
7.3. Kronoamperometri Analizi Sonuçları.....	50
8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	59
KAYNAKLAR	61
EKLER.....	65
EK-1. Hesaplamalar.....	66
EK-2. Deneylerde kullanılan programa ait ekran görüntüleri	69
EK-3. Hazırlanan katalizör içeriğindeki metallerin özellikleri.....	71
EK-4. Tafel Eğrileri	72
ÖZGEÇMİŞ	80

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. 5 döngüde gerçekleştirilen döngülü voltametri deneyleri	30
Çizelge 6.2. 0-(-1.5 V) aralığında gerçekleştirilen döngülü voltametri deneyleri	30
Çizelge 6.3. Kronoamperometri deneyleri.....	31
Çizelge 7.1. Başlangıç potansiyellerindeki akım yoğunlukları, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	41
Çizelge 7.2. Yatışkın durum akım yoğunlukları, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	41
Çizelge 7.3. Tafel eğrilerinden elde edilen b değerleri (mV/dec).....	47
Çizelge 7.4. Değişim akım yoğunlukları (J_0), mA/cm^2	48
Çizelge 7.5. Tafel analizi sonuçları.....	48
Çizelge 7.6. Kronoamperometri analizi ile elde edilen yatışkın durum akım yoğunlukları (pH=1,1 elektrolitte, 60 saniye boyunca), $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	56
Çizelge 7.7. Kronoamperometri analizi ile elde edilen yatışkın durum akım yoğunlukları (pH=2,2 elektrolitte, 60 saniye boyunca), $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	57
Çizelge 7.8. Kronoamperometri analizi sonuçları	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Alkali ve PEM verimlilik karşılaştırması	8
Şekil 3.2. PEM elektroliz	9
Şekil 3.3. Asidik çözeltelerde elektrot yüzeyindeki hidrojen oluşum mekanizması	10
Şekil 3.4. Trassati'nin asidik çözeltilerdeki hidrojen oluşum reaksiyonu için volkan eğrisi	11
Şekil 3.5. Elektroliz hücresinde aşırı gerilim etkileri	13
Şekil 5.1. Katalizörlerin hazırlanması. (a) hidrotermal sentez ile destek materyalinin hazırlanması (b) ıslak emdirme ile destek materyaline metal yüklemesi (c) hazırlanan katalizörlerin indirgenmesi	23
Şekil 6.1. Potansiyostatın temel devre parçaları	27
Şekil 6.2. Deney akışı	29
Şekil 7.1. Platin elektrot için döngülü voltametri analizi sonuçları. (a) pH 1,1 (b) pH 2,2 tampon elektrolit.....	35
Şekil 7.2. Döngülü voltametri analizi sonuçları: Tampon elektrolit çözeltisi pH'ı 1,1 (a) Gaz beslenmemiş ortam (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam (c) 15 dk H ₂ gazı beslenmiş ortam	36
Şekil 7.3. Döngülü voltametri analizi sonuçları: Tampon elektrolit çözeltisi pH'ı 2,2. (a) Gaz beslenmemiş ortam (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam (c) 15 dk H ₂ gazı beslenmiş ortam	38
Şekil 7.4. Döngülü voltametri analizinde başlangıç potansiyellerindeki akım yoğunlukları. (a) pH 1,1 (b) pH 2,2 tampon elektrolit	39
Şekil 7.5. Döngülü voltametri analizinde başlangıç potansiyellerindeki akım yoğunlukları. Tampon elektrolit çözeltisi pH'ı 1,1.	40
Şekil 7.6. Döngülü voltametri analizinden elde edilen akım yoğunluklarının kıyaslanması. (a) Gaz beslenmemiş ortam (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam (c) 15 dk H ₂ gazı beslenmiş ortam	42
Şekil 7.7. Döngülü voltametri analizinden elde edilen akım yoğunluklarının kıyaslanması (Platin elektrot dışında). (a) Gaz beslenmemiş ortam (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam (c) 15 dk H ₂ gazı beslenmiş ortam	44
Şekil 7.8. Gaz beslenmemiş ortamda elde edilen Tafel eğrileri	45
Şekil 7.9. Helyum gazı beslenmiş ortamda elde edilen Tafel eğrileri	46

Şekil	Sayfa
Şekil 7.10. Hidrojen gazı beslenmiş ortamda elde edilen Tafel eğrileri.....	46
Şekil 7.11. Katalizörlerin 25 döngüde gerçekleştirilen kronoamperometri analizi sonuçları	49
Şekil 7.12. Platin elektrot ile gerçekleştirilen kronoamperometri analizi sonuçları (a) - 0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE	50
Şekil 7.13. Sentezlenen elektrokatalizörler ile gaz beslenmemiş elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen kronoamperometri analizi sonuçları. Sol: pH=1,1 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE, Sağ: pH=2,2 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE	51
Şekil 7.14. Sentezlenen elektrokatalizörler ile 15 dakika boyunca He gazı beslenmiş elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen kronoamperometri analizi sonuçları. Sol: pH=1,1 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE, Sağ: pH=2,2 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE	52
Şekil 7.15. Sentezlenen elektrokatalizörler ile 15 dakika boyunca H ₂ gazı beslenmiş elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen kronoamperometri analizi sonuçları. Sol: pH=1,1 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE, Sağ: pH=2,2 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE	53
Şekil 7.16. Kronoamperometriden elde edilen yatışkın durum akım yoğunluklarının kıyaslanması. (a) -0,2 V vs. NHE (b) -0,46 V vs. NHE (c) -0,76 V vs. NHE	54
Şekil 7.17. Kronoamperometriden elde edilen yatışkın durum akım yoğunluklarının kıyaslanması. (a) -0,2 V vs. NHE (b) -0,46 V vs. NHE (c) -0,76 V vs. NHE	55

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. 3-elektrotlu hücre ve elemanlarının gösterimi	25
Resim 6.2. Pine Research AFCBP1 Bipotansiyostat	27

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

cm²	santimetre kare
μA	mikro Amper
mA	mili Amper
mV	mili Volt
°C	Celcius
sn	saniye

Kısaltmalar

Açıklamalar

HOR	Hidrojen Oluşum Reaksiyonu
NHE	Normal Hidrojen Elektrot
PEM	Proton Değişim Membran

1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji ihtiyacının her geçen gün artması, hem bir enerji taşıyıcısı olan hem de yakıt hücrelerinde kullanılarak elektrik enerjisine dönüştürülebilen hidrojene olan ilgiyi de gün geçtikçe artırmaktadır [1,2].

Yalnızca birincil enerji kaynaklarından türetilen hidrojenin üretiminin günümüzde çok büyük bir bölümü doğal gazın reformasyonu, kömürün gazlaştırılması gibi yöntemlerle yapılmaktadır. Bu yöntemlerde birincil kaynak olarak tükenbilir fosil yakıtların kullanılması, suyun elektroliziyle hidrojen üretimini sürdürülebilir bir metot olarak öne çıkarmaktadır [1,3].

Ancak, diğer oluşum reaksiyonları gibi belirli bir aşırı gerilime ihtiyaç duyan suyun elektroliziyle hidrojen oluşum reaksiyonunda (HOR), reaksiyon esnasında aşırı gerilimden kaynaklanan fazla enerji tüketiminin önüne geçilmesi gereklidir. Aşırı gerilimi minimize etmek ve verimliliği artırmak için elektrot malzemeleri geliştirmek üzere çalışmalar yapılmış ve Pt, Ru ve Pd gibi soy metallerin bu bakımdan en iyi malzemeler oldukları görülmüştür. Ancak yüksek maliyetleri ve ender bulunur olmaları bu metalleri elverişsiz kılmakta ve alternatif malzeme arayışına yol açmaktadır [2,3].

Pt-benzeri katalitik davranışlarından dolayı, HOR için dayanıklı elektrokatalizörler (soy olmayan metal fosfitler, kalkojenitler, boritler, karbürler ve asitli ortamdaki nitritler; metal alaşımları ve nötr veya alkali ortamdaki metal oksitler/sülfidler) son on yılda hızlı bir gelişme kaydetmiştir [6]. Düşük maliyeti, korozyon direnci ve aşırı gerilimi azaltabilirlik bakımından demir, krom, çinko, kobalt ve molibden gibi başka metallerle veya nadir toprak elementleri ile birlikte kullanıldığında nikel, HOR için katalitik aktiviteyi artırıcı etki göstermektedir. Lantan ve seryum gibi nadir toprak elementleri içeren bazı alaşımlar da hidrojen oluşum reaksiyonunda katot malzemesi olarak ilgi çekmektedir ve yüksek aktivite göstermektedir [4,5].

Hidrojen oluşum reaksiyonunda katalitik aktivitenin optimizasyonu ele alındığında, elektrolizör tasarımı ve verimli katot malzemesinin seçiminin yanı sıra, elektrolit çözeltisinin belirlenmesi de büyük rol oynar. Soy olmayan metal bazlı katalizörlerin çoğu

elektrolitin pH'ına duyarlıdır. Elektrokatalizörlerin farklı pH değerleri altında adaptasyonunun incelenmesi çok önemlidir. Ayrıca, asit veya alkali çözeltideki metal fazın kimyasal stabilitesi göz önüne alındığında, uygun reaksiyon ortamının seçimi uzun süreli reaktiviteye katkıda bulunabilir. Oluşturulan malzemelerin katalitik mekanizması, HOR'nun pH-bağımlılığı ile de ilgilidir. Aktivitenin pH'a bağlılığının çalışılması, aktif bölgeler ve reaksiyonun katalitik mekanizması hakkında fikir verebilir. Ayrıca HOR'nun reaksiyon mekanizmalarına bağlı olarak, hidrojen üretmek için genelde, elektrolitte yeterli protonun bulunduğundan asidik elektrolitler tercih edilir [6].

Bu çalışmada $\text{Ni/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ ve $\text{Fe/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ malzemeleri sırasıyla hidrotermal sentez ve ıslak emdirme yöntemleriyle hazırlanmıştır. Hazırlanan malzemeler, içeriğindeki metallerin erime sıcaklıkları göz önüne alınarak ve 400 °C, 600 °C ve 800 °C sıcaklıklarda indirgenmiş, elde edilen elektrokatalizörlerin HOR üzerindeki aktivitelerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. HİDROJEN

2.1. Özellikleri

“Su yaratıcı” anlamına gelen hidrojen, periyodik sistemin ilk elementidir; H sembolüyle gösterilen hidrojen atomu +1 değerli bir çekirdek ve 1 elektrondan oluşur, atom ağırlığı 1.008’dir; buna protyum denir [7].

Saf hidrojen (H_2) yapay bir maddedir; doğal olarak yeryüzü atmosferinde sadece 1 ppm gibi eser miktarlarda bulunur, yeryüzündeki hidrojen ise su molekülünde, canlılarda ve fosil maddelerde bulunur [7].

Hidrojeni 1520’de ilk defa Paracelsus kullandı, element olarak keşfi ise 1766 yılında İngiliz fizikçi Henry Cavendish tarafından gerçekleştirildi. Antoine-Laurent de Lavoisier, bu elemente 1781 de, havada yandığı zaman su meydana geldiğinden Yunanca su anlamına gelen ‘hidro’ ile oluşum anlamındaki ‘genes’ terimlerinin birleştirilmesiyle ‘hidrojen’ adını verdi ve ilk hidrojen gazı 1782 de Jacques Charles tarafından üretildi [7].

Hidrojen molekülü, bir elektronu olan pozitif yüklü iki hidrojen atomundan oluşur; normal şartlar altında renksiz, kokusuz, toksik olmayan, havadan ve helyumdan daha hafif ve gaz halindedir [7]. Hidrojen en hafif kimyasal elementtir ve son derece yanıcıdır ve diğer kimyasalların bulunduğu ortamlarda çok kolay reaksiyona girer [8].

2.2. Kullanım Alanları

Hidrojen, geçmişten yakın zamana kadar endüstriyel bir kimyasal madde olarak kullanılmıştır. En yaygın kullanım alanı rafinerilerde ham petrolün işlenmesi prosesleridir. Hidrojenin bir kimyasal madde olmasının dışında, bir enerji kaynağı olarak kullanılabildiği teknolojilerin geliştirilmesi çağımızın önemli gerekliliklerindendir.

Genel olarak kullanım alanları:

- a. Yüksek elektrokimyasal reaktivitesi, yüksek teorik enerji yoğunluğu, sınırsız bulunabilirlik (su parçalanabildiği sürece), çevre için zararsız yanma ürünü olması (H_2O) gibi avantajlarından dolayı yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılabilir. Proton değişim membranı (PEM) yakıt hücresi teknolojisinin hızla gelişmesiyle, H_2 'de depolanan kimyasal enerji, sıfır emisyon ve yüksek verim ile elektrokimyasal olarak elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Ancak normal koşullar altında düşük yoğunluğu, depolama zorluğu ve patlama riski, yakıt hücrelerinde saf hidrojen kullanımının ana sakıncalarındandır [8,9].
- b. Hava veya oksijenli ortamlarda kolaylıkla yanar ve açığa çıkan ısı ısıtmada, yemek pişirmede, buhar kazanlarında, hidrojen motorlarında, türbinlerde ve hibridlerde yakıt olarak kullanılabilir [7].
- c. Rafineri ve petrokimya komplekslerinde sülfürlü ve nitrojenli bileşiklerin uzaklaştırılması için uygulanan proseslerde, olefinler ve aromatikler gibi çift bağlı veya üç bağlı bazı bileşiklerin doymuş hidrokarbonlara dönüştürülmesi gerektiği hallerde uygulanan doyma proseslerinde, ve parçalanma reaksiyonlarında oluşan bileşiklerin doyurulması ve katalizörün koklaşmaya karşı korunmasında kullanılabilir [7].

2.3. Üretim Yöntemleri

Evrenin en temel maddesi olan gaz hidrojen doğal halde oldukça az miktarlardadır. Dünya çapında yılda yaklaşık 40 milyon tonluk büyük ölçekli hidrojen tüketimi, büyük ölçekli hidrojen üretimi gerektirmektedir [8].

Yeryüzündeki hidrojenin genellikle tamamı diğer elementlerle bileşik halindedir ($NaBH_4$ halindeki bileşiklerde, su molekülünde, bitkilerde, hayvanlarda ve fosil maddeleri kapsayan tüm organik maddelerde). Hidrojen üretim metotları, hammaddeye, elde edilmek istenen hidrojen miktarına ve saflık derecesine göre değişir. Doğal gaz, kömür, benzin, metanol veya biyokütleden ısıyla; bakteriler ve alglerden fotosentezle; elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak hidrojen üretilebilir. Yeni geliştirilmekte olan yöntemler de dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojileri üç grup altında toplanabilir,

- Fosil Hammaddelerden: Kömürün gazlaştırılması, buhar reformasyonu, ototermal reformasyon, termal ayrışma.
- Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından: Suyun elektrolizi, fotoelektroliz, suyun termal parçalanması, biyokütle gazlaşması
- Atık Gaz Akımlarından Hidrojen Kazanma: Rafineriler (buhar veya metanol reforming fabrikaları proses gazı gibi) ve kimyasal madde fabrikaları (amonyak veya metanol sentezi gibi) gibi işletmelerde hidrojen zengin atık gazlardaki hidrojeni arıtma.

Günümüzde hidrojen üretiminin çoğu fosil hammaddelerden yapılır. Dünya hidrojen üretiminin %48'i doğal gazdan (%90'dan fazlası metandır), %30'u rafineri ürünlerinden, %18'i kömürden ve kalan %4'ü de suyun elektroliziyle elde edilmektedir. Bunların dışında geliştirilmekte olan yeni hidrojen üretim prosesleri de vardır [7].

3. ELEKTROLİZ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Yeryüzünün %70'den fazla kısmı suyla kaplıdır ve suyun kütlece %11.2'si hidrojendir; dolayısıyla su çok bol bulunan bir hidrojen üretim kaynağıdır. Her ne kadar su elektrolizi yaklaşık 200 yıldır bilinse de, hala toplam hidrojen üretiminin (dünya çapındaki hidrojen üretiminin% 4'ü) küçük bir oranına katkıda bulunmaktadır. Mevcut diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, su elektrolizi, son derece saf hidrojen (>% 99.9) üretme avantajına sahiptir ve yenilenebilir bir enerji kaynağına entegre edildiğinde karbon ayak izinin bulunmamasından dolayı diğer hidrojen üretim teknolojilerine göre faydaları vardır [7,8,10].

Su elektrolizi, elektrik enerjisi uygulaması yoluyla suyun hidrojen ve oksijene ayrıldığı bir işlemdir. Tipik olarak, bir su elektroliz birimi bir anot, elektrolitle ayrılmış bir katot ve bir güç kaynağından oluşur [8].

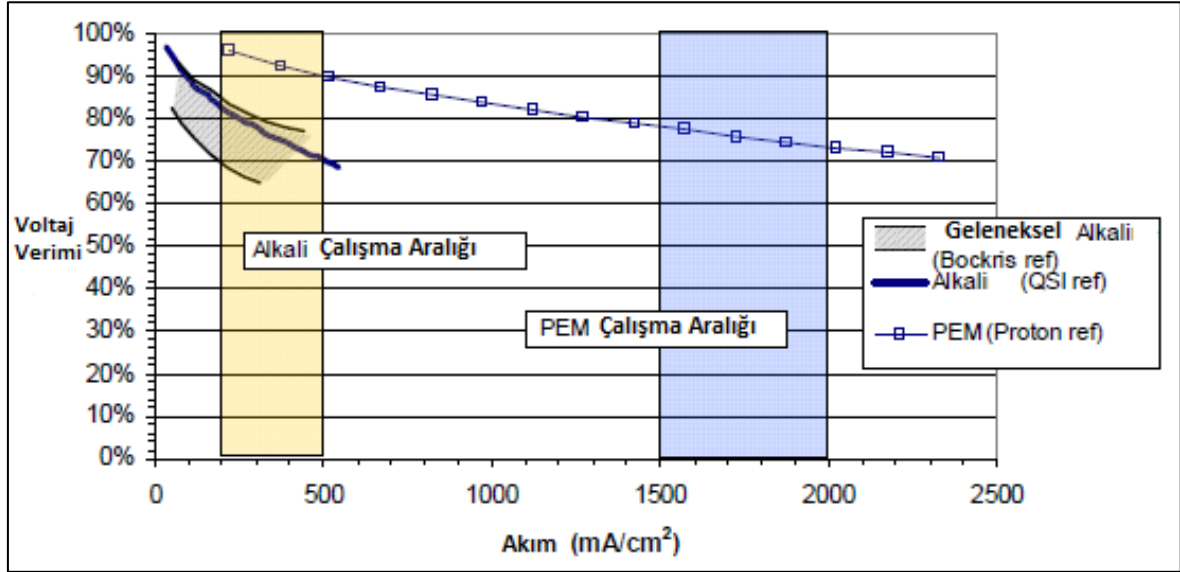
Suyun elektrolizinde, bir yakıt hücresindeki reaksiyonların tersi reaksiyonlar gerçekleşir. Elektroliz işlemleri genellikle kullanılan elektrolite göre sınıflandırılır. Çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir elektroliz sistemi, iyonik iletkenlik sağlamak ve elektrokimyasal reaksiyonlara katılmak için yüksek konsantrasyonlarda potasyum hidroksit içeren sıvı elektrolit kullanan alkali elektrolizörlerdir. Alkali sistemler düşük sermaye, yüksek elektrik enerjisi maliyetine sahiptirler. Büyük işletmeler alkali sistemleri tercih etmektedirler [7,10].

Katı oksit elektrolizörleri, elektriksel olarak en verimli olan, ancak teknolojilerin en az gelişmiş olanlarıdır. Katı oksit elektrolizör teknolojisinin korozyon, sızdırmazlık, termal döngü ve krom geçişi ile ilgili olumsuzlukları vardır [11].

Bir diğer elektroliz çeşidi olan proton değişim membranı (PEM) elektrolizi, GE teknolojisinden başlayarak 50 yıldan fazla bir süredir bilinmektedir [10].

Polimer membran elektrolitlerin kullanıldığı sistemler alkali elektrolizlere göre çok yeni bir teknoloji olmasına karşın daha verimlidir ve korozyon direnci yüksektir. PEM elektrolizi, maliyeti alkali sistemlerden yüksek olsa da alkali elektrolizin dezavantajlarının çoğunu ortadan kaldırır. Sızdırmazlık bakımından da katı oksit elektrolizden üstündür. PEM

cihazları özellikle değişken üretimlerin yapıldığı küçük fabrikalarda kullanılmaya başlanmıştır [7,10,11].



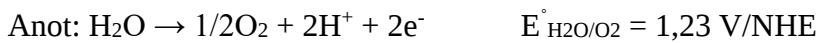
Şekil 3.1. Alkali ve PEM verimlilik karşılaştırması [10]

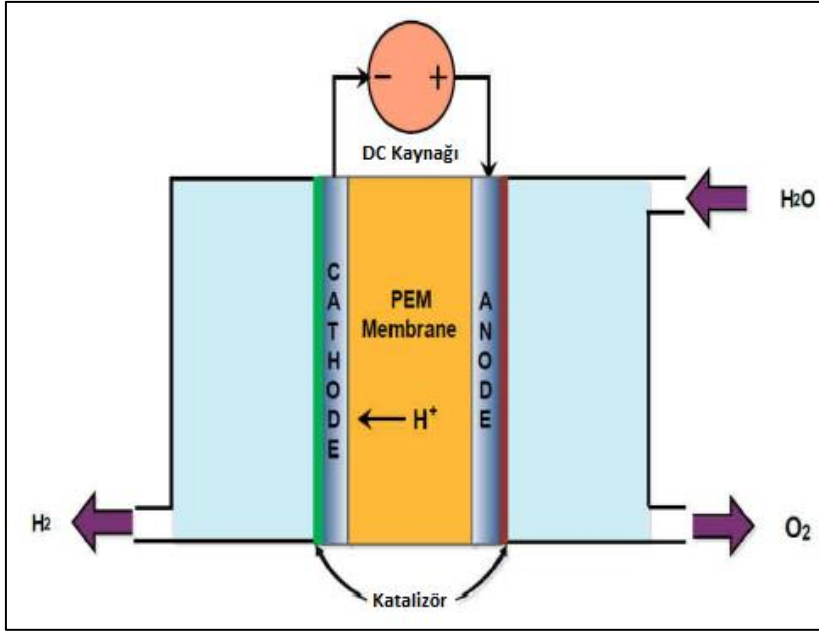
Şekil 3.1’de akım yoğunlukları bakımından çalışma aralıkları ile ulaştıkları voltaj verimleri açısından alkali ve PEM elektrolizörlerin karşılaştırılması görülmektedir.

Spesifik olarak, proton değişim membranı (PEM) elektrolizi, aşındırıcı elektrolitlerin eksikliği, az yer kaplaması ve yüksek basınçta çalışma kabiliyeti nedeniyle sadece deiyonize su ve enerji kaynağı gerektiren çok yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilen umut verici bir teknolojidir [10].

3.1. Temel Prensipler

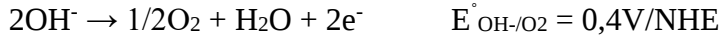
Şekil 3.2’de de görüldüğü üzere, DC (doğru akım) kaynağının negatif terminalinden, hidrojenin üretildiği katoda (indirgeme reaksiyonunun yeri) bir doğru akım (DC) uygulanır. Anotta, elektrokimyasal reaksiyon tarafından üretilen elektronlar DC kaynağının pozitif terminaline geri döner. Bir asit sulu elektrolitte su elektrolizi durumunda, anot ve katotta meydana gelen işlemler, sırasıyla aşağıdaki denklemlerle açıklanmaktadır:



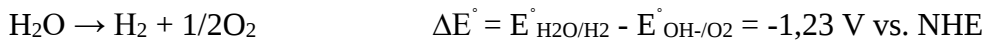


Şekil 3.2. PEM elektroliz [19]

Sırasıyla katot ve anotta meydana gelen yarı reaksiyonlar şöyle yazılabilir:



İki durum için toplam reaksiyon:



Suyun elektrolizinde standart toplam reaksiyon potansiyeli negatiftir. Bu nedenle, harici bir müdahaleye (güç kaynağı) gerek duyulur ve toplam reaksiyon şöyle yazılabilir:



3.1.1. Hidrojen oluşum reaksiyonu (HOR)

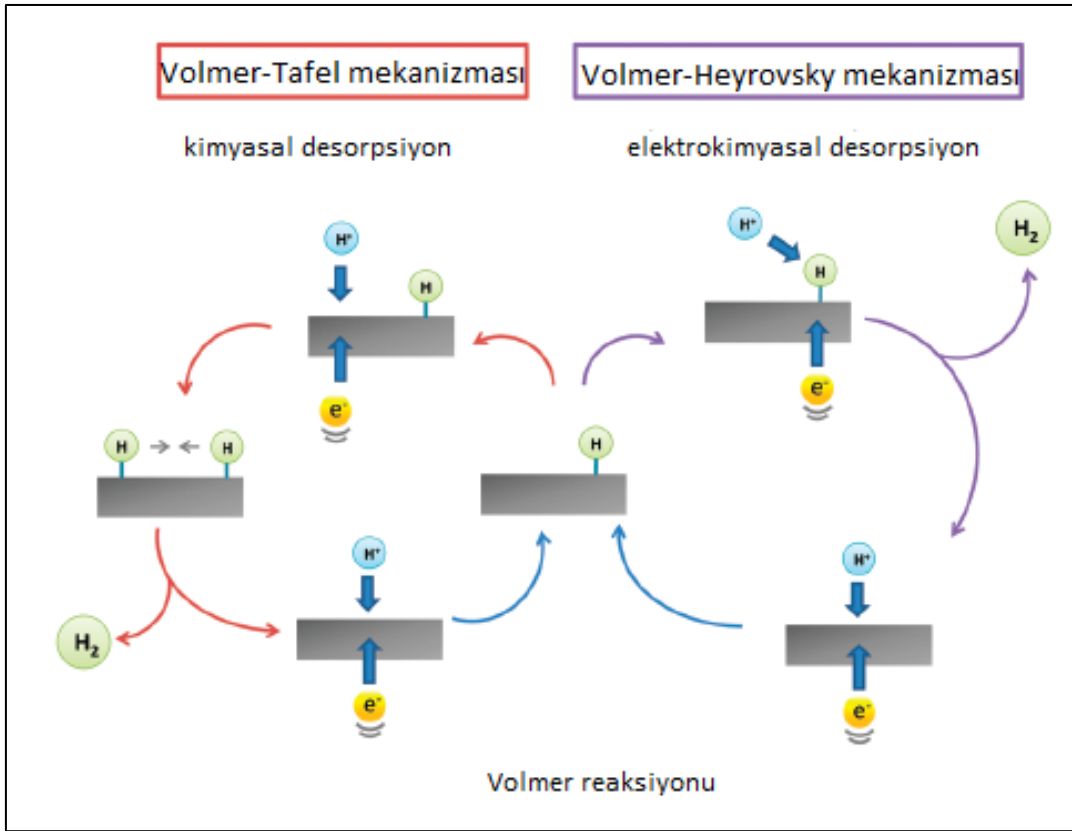
Hidrojen oluşum reaksiyonunun bilinen üç reaksiyon basamağı vardır. İlk basamak adsorplanan hidrojenin oluşumunu içeren Volmer basamağıdır:



Volmer adımını, kimyasal veya elektrokimyasal desorpsiyon ile H_{ads} 'in adsorplanan atom olduğu Tafel ve Heyrovsky adımları takip eder:

- (2) Heyrovsky adımı: $H^+ + H_{ads} + e^- \rightarrow H_2$ $b = \approx 40 \text{ mV dec}^{-1}$
 (3) Tafel adımı: $2H_{ads} \rightarrow H_2$ $b = \approx 30 \text{ mV dec}^{-1}$ [21, 22]

Hidrojen oluşumunun adsorplanmış hidrojen ara ürünü üzerinde gerçekleşmesi Şekil 3.3'te gösterilmiştir [25].

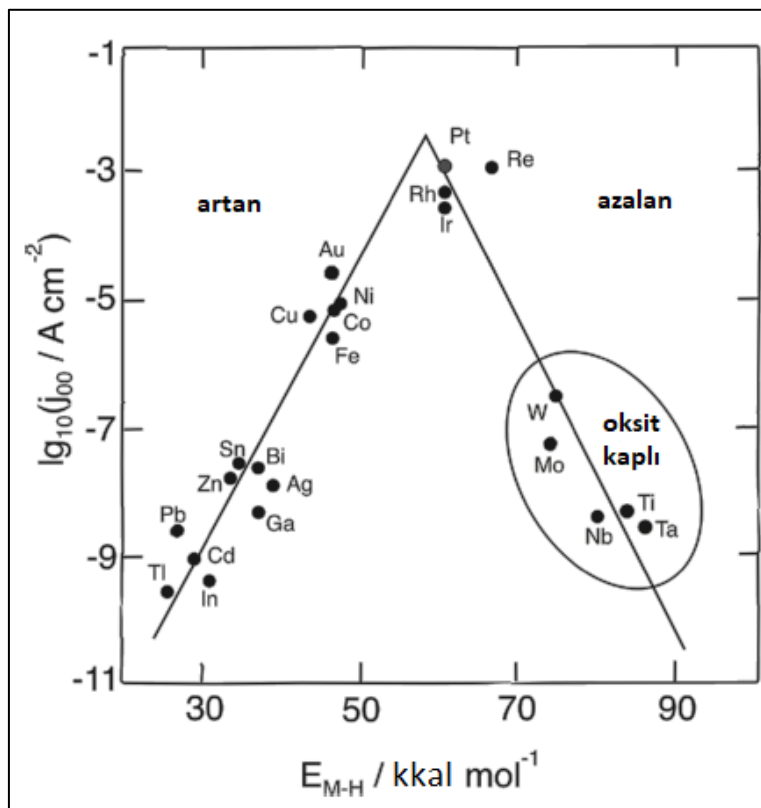


Şekil 3.3. Asidik çözeltilerde elektrot yüzeyindeki hidrojen oluşum mekanizması [25]

Genellikle, iyi bir HOR katalizörü, katalizör yüzeyi ile hidrojen atomları arasında ne çok zayıf ne de çok güçlü bağlanma enerjisine sahip olmalıdır. Zayıf bağlanma gücü (egzotermik), Volmer reaksiyonunda proton ve katalizör arasındaki kombinasyonda zorlukla sonuçlanır (desorpsiyon yavaş olur), bu da HOR'unu verimli bir şekilde başlatamaz. Tam tersi, güçlü bağlanma enerjisi (endotermik), Heyrovsky veya Tafel reaksiyonunda HOR'unun tamamlanmasında moleküler H_2 'nin serbest bırakılmasını (adsorpsiyonu) zorlaştırır. İdeal bir HOR katalizörü, sıfıra yakın ΔG_{Kat-H} değerine ve iyi-dengelenmiş

hidrojen bağlanma ve bırakma özelliklerine sahip olmalıdır [26]. Sabatier prensibi olarak adlandırılan bu prensip, katalizde en eski kurallardan biridir. Denge potansiyelinde hidrojenin çözültiden adsorplanma serbest enerjisi sıfıra yakın olmalıdır [27].

Trasatti ise bu prensibe dayanarak, deneysel verilerle hidrojen oluşumu için ilk volkan eğrisini hidrit oluşum enerjilerini kullanarak oluşturmuştur. Reaksiyon hızı, denge potansiyelindeki reaksiyon hızı ile orantılı olan değişim akım yoğunluğu cinsinden verilmiştir. Şekil 3.4'te Trasatti'nin volkan eğrisi görülmektedir [27].



Şekil 3.4. Trasatti'nin asidik çözültilerdeki hidrojen oluşum reaksiyonu için volkan eğrisi [27]

Trasatti'nin volkan eğrisinde, j_{00} , değişim akım yoğunluğunu ifade eder ve E_{MH} hidrit oluşum enerjisidir. Grafikte, volkanın tepe noktasına daha yakın olan katalizörler daha iyi HOR aktivitesi gösterirler (Pt grubu metaller). Azalan dalda hidrojen oluşumu esnasında oksit bir filmle kaplanan metaller vardır. Oksit bir filmin varlığı da reaksiyon hızını düşürür [26, 27].

İdeal katalizörler yüksek değişim akım yoğunluklarına sahip olduğu gibi düşük Tafel eğimlerine de sahiptir. Tafel eğimi, Tafel denkliğinden hesaplanır veya deneysel olarak elde

edilir. Tafel denkliği, aşırı gerilim (η) ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değişimini ifade eder ve aşağıdaki şekildedir:

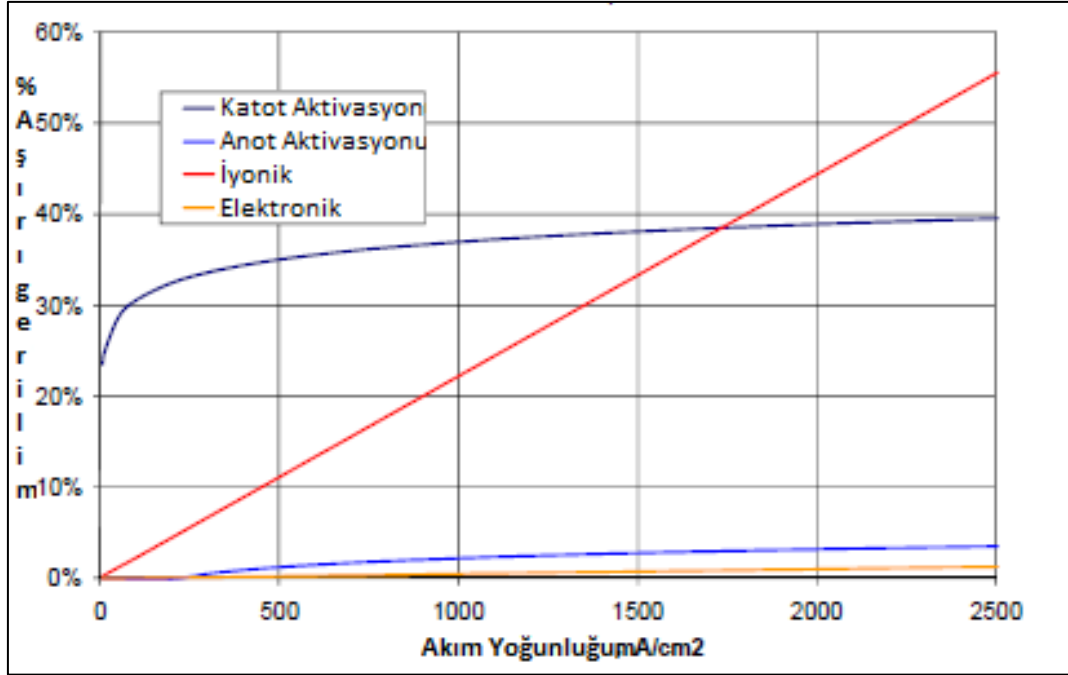
$$\eta = b \log(j/j_0)$$

Burada, j akım yoğunluğu, j_0 değişim akım yoğunluğu ve b Tafel eğimidir [20, 25].

Hidrojen oluşum reaksiyonunu etkileyen parametreler

Elektrot özellikleri, elektrolitin türü ve konsantrasyonu ve sıcaklık, hidrojen oluşumunu etkileyen parametrelerdir. Eğer hidrojen adsorpsiyonu, hız belirleme aşamasıysa, yüzey yapılarında daha fazla kenar ve oyuklara sahip elektrot malzemeleri, elektron transferini destekleyecek ve hidrojen adsorpsiyonu için daha fazla merkez yaratacaktır. Eğer hidrojen desorpsiyonu hız belirleyici adım ise, yüzey pürüzlülüğü gibi fiziksel özellikler, kabarcıkların büyümesini önler ve reaksiyon alanı ekleyerek elektron aktarımını artırır ve sonuç olarak elektroliz oranını artırır. Aşırı yüklenme düşük olduğunda, elektron transferi desorpsiyon kadar hızlı değildir ve hidrojen adsorpsiyonu hız belirleyici adım olacaktır. Buna karşılık, potansiyel yeterince yüksek olduğunda, hidrojen desorpsiyonu hız belirleyici adım olacaktır [8].

Genel olarak, asit çözeltileri veya proton değişim membranları su elektrolizörlerinde elektrolitler olarak kullanılır, çünkü asidik ortam yüksek iyonik iletkenlik gösterir ve alkali elektrolitlere kıyasla karbonat oluşumundan bağımsızdır. Yüksek akım yoğunluklarında, elektrotların polarizasyonuna elektrolitteki ohmik kayıplar, kabarcıklardan, diyaframdan ve iyon transferinden gelen dirençler gibi diğer dirençler eklenir [8]. Şekil 3.5'te de bir elektroliz hücresindeki polarizasyon etkileri akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak görülmektedir [10].



Şekil 3.5. Elektroliz hücresinde aşırı gerilim etkileri [10]

Hücre gerilimi (potansiyel farkı)

Bir elektrolizörün hücresi için $j = 1000 \sim 300 \text{ Am}^2$ akım yoğunluğunda her zaman $\Delta E = 1,8 \sim 2,0 \text{ V}$ olan potansiyel farkı, dört terimin toplamasıdır:

$$\Delta E = \Delta E_{\text{the}} + \eta_a + \eta_c + R \cdot I$$

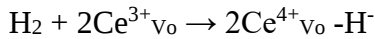
burada: η_a (V) anodik aşırıgerilim; η_c (V) katodik aşırıgerilim; R (Ω) toplam direnç ve I (A) akımdır [8].

4. KATOT ELEKTRODU ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu bölümde nikel, demir ve seryum içerikli elektrokatalizörler ile hidrojen oluşum reaksiyonunun incelendiği bazı literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

Li ve ark. indirgenmiş serya tozları (CeO_{2-x}) ve $\text{CeO}_{2-x}(111)$ ince filmleri ile hidrojenin etkileşimini TEM, XRD, LEED, XPS, RPES, EELS, ESR ve TDS gibi farklı karakterizasyon teknikleri kullanarak incelemişlerdir. Sonuçlar, indirgenmiş serya tozları ve indirgenmiş tekli kristal serya filmlerinin ikisinde de hidrojenin yüzeyde hidroksiller ve yüzeyin altında ise hidrit türler oluşturabileceğini göstermiştir.

Oda sıcaklığında, H_2 'nin Ce^{3+} /oksijen boşluğu bölgelerine ($\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo}}$) adsorpsiyonu:



Oksijen boşluklarının varlığında, H türlerinin, hidrit formunda $\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo}}$ bölgelerine bağlanabileceğini, hidrit türlerin ($\text{Ce}^{4+}_{\text{Vo}} - \text{H}^-$) oluşumunun $\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo}}$ 'ten hidrojene elektron aktarımı ile elde edilebileceğini ve böylelikle Ce^{3+} 'ü Ce^{4+} 'e yükselttiğini öne sürmüşlerdir. Aynı zamanda, tamamen yükseltgenmiş CeO_2 'nin boşluk yapısının geri kazanıldığını, ısıtma ile de $\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo}}$ bölgeleri ve başlangıç yükseltgenme fazı geri kazanılırken, $\text{Ce}^{4+}_{\text{Vo}} - \text{H}^-$ türlerinin H_2 olarak ayrışmak üzere yeniden şekillendiğini ancak gözlenen H_2 'in ayrışmasının, yüzey hidroksillerinin ayrışması ile ilgili olmadığını belirtmişlerdir [23].

Rosalbino ve ark., $\text{Fe}_{90}\text{Ce}_{10}$, $\text{Fe}_{90}\text{Sm}_{10}$, $\text{Fe}_{90}\text{Y}_{10}$ ve $\text{Fe}_{90}\text{MM}_{10}$ 'un (MM=karışık metal) gibi bazı Fe-R kristalimsi alaşımlarının elektrolitik özelliklerini 1 M NaOH çözeltisinde 298 K'de hidrojen oluşum reaksiyonu için incelemiştir. Elektrotların mikro yapısını, optik mikroskopi, elektron probu mikroanalizi ve X-ışını difraksiyonu (XRD) ölçümleri ile birlikte taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelemişlerdir. HOR'na yönelik performansları dc polarizasyon ve ac empedans teknikleri ile araştırmışlardır. Sonuçları, HOR için iyi bir elektrokatalizör malzemesi olan G14 ($\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$) amorf alaşımı ile karşılaştırmışlardır. Yatışkın durumdaki polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi verileri, $\text{Fe}_{90}\text{Ce}_{10}$ ve $\text{Fe}_{90}\text{MM}_{10}$ elektrotlarında HOR için yüksek katalitik verimlerin elde

edildiğini göstermiştir, ikincisi G14 alaşımına kıyasla daha iyi bir katalizördür. $\text{Fe}_{90}\text{Ce}_{10}$ ve $\text{Fe}_{90}\text{MM}_{10}$ elektrotlarının elektrokatalitik performanslarının $\text{Fe}_{90}\text{Y}_{10}$ ve $\text{Fe}_{90}\text{Sm}_{10}$ olanlarına göre daha iyi olmasını, Brewer-Engel değerlik bağ teorisine dayanarak, alaşımların sinerjik bileşim etkilerine bağlamışlardır [13].

Safizadeh ve ark., alkali çözeltilerin varlığında etkili elektrokatalizörlerin geliştirilmesi üzerine, demir grup elementlerinden (demir, nikel veya kobalt) en çok araştırılan bazı elektrokatalizörlerin geliştirilmesi ve bunların özellikleri hakkında temel bilgiler sağlayan bir çalışma yapmışlardır. Amorf alaşımlar, yüksek korozyon direncinin yanı sıra elektrokimyasal ve iyi mekanik özellikler gibi birçok ilginç özellik gösterdiğinden ve molibden ve fosfor, iyi amorfikasyon kabiliyeti sunduğundan, molibden ve fosforun indüklenmiş birikimi üzerine durmuşlardır. Elektrobirikimli Fe-Mo alaşımı, klorat üretimi için simüle edilmiş ticari bir elektrolit içindeki hafif çelik ile karşılaştırıldığında HOR için 0.15-0.3 V luk bir aşırı voltaj düşüşü vermiştir. Demir grubu elementleri ile fosfor birikimi, elektrobirikimli kaplamanın yüzeyi üzerinde koruyucu bir film oluşumu nedeniyle korozyon önleyici özelliklerin iyi bir şekilde geliştiğini göstermiştir. Nadir toprak metalleri ve karışık metaller, son yıllarda alkali ortamda ümit verici faaliyetlerinden dolayı HOR için incelenen malzemeler arasındadır [14].

Hwang ve ark., suyun alkali ortamdaki elektrolizinde kullanmak üzere, bağlayıcıyı (polietilen glikol veya stiren bütadien kauçuğu) ve birlikte çökeltme yöntemiyle sentezlenen NiFe_2O_4 tozunu karıştırarak bir madeni para elektrotu hazırlamışlardır. Hazırlanan madeni para elektrotun 1–7 M KOH çözeltisindeki aşırı potansiyelini, oksijen oluşum reaksiyonu ve hidrojen oluşum reaksiyonu için C-V (akım-voltaj) testi ile ölçmüşlerdir. Hazırlanan madeni para elektrotun her bir hazırlama koşulundaki aşırı potansiyelinin, akım yoğunluğunun artmasıyla birlikte artan bir eğilim gösterdiğini ve aşırı potansiyelin değerinin KOH konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını gözlemlemişlerdir. Hazırlanan madeni para elektrotlarından SBR ve PEG bağlayıcı içerenlerin aşırı potansiyellerinin, oksijen oluşum reaksiyonu (1.6 V) ve HOR (2.2 V) için 7 M KOH çözeltisinde (ağırlıkça yaklaşık % 30'luk KOH çözeltisi) neredeyse aynı değere sahip olduğunu görmüşlerdir. Madeni para elektrotunun, yüksek akım yoğunluğunda (0.41 A cm^{-2} akım yoğunluğunda oksijen oluşum reaksiyonu ve HOR için sırasıyla 1.57 V ve 2.20 V) düşük aşırı potansiyele sahip olması sebebiyle suyun alkali ortamdaki elektrolizindeki elektrot için faydalı olduğunu öne sürmüşlerdir [15].

Zheng ve ark. elektro biriktirme prosesinde ve karşılık gelen HOR aktivitesinde CeO_2 partiküllerinin kurulumunu açıklığa kavuşturmak üzere, Ni-S/CeO_2 elektrotlarını, askıda kalan mikro veya nano boyutlu CeO_2 partikülleri içeren nikel sülfaminat banyosu kullanarak bir kompozit elektro biriktirme tekniği ile hazırlamıştır. Kompozit elektrotların, büyük olasılıkla Ni ve CeO_2 arasındaki sinerjistik etkiden, ve ayrıca CeO_2 partiküllerinin elektrotların üzerine eklenmesiyle artan yüzey alanı nedeniyle alkali çözeltilerde hidrojen oluşum reaksiyonu için yüksek bir aktivite sergilediğini öne sürmüşlerdir. CeO_2 partiküllerinin eklenmesinin, kükürt içeriğinin artmasına yol açabileceğini ve böylece kompozit kaplamalarda daha fazla amorf yapıların ortaya çıktığını gözlemlemişlerdir. Ni-S/micro-CeO_2 kompozit elektrotun, Ni-S kaplamaya göre 2.2 kat daha yüksek ve Ni-S/nano-CeO_2 elektrotu ile ölçülenlerden daha yüksek bir HOR aktivitesi sağladığını görmüşlerdir. Ek olarak, H atomu gibi HOR ara maddelerinin, birkaç yarı dolu ve boş d orbitalinin varlığı nedeniyle Ce atomları üzerinde kolayca adsorbe edilebileceğini, dolayısıyla, CeO_2 ve Ni matrisi arasında H_{ads} oluşumunu hızlandıran ve HOR aktivitesini arttıran muhtemel bir sinerjetik etki olabileceğini vurgulamışlardır [3].

Dominguez-Crespo ve ark., nikel kaynağı olarak yüksek saflıkta Ni metal tozu ve Ni asetilasetonatı, nadir toprak elementi (RE) kaynağı olarak ise seryumun ve lantanın asetilasetonatları kullanılarak $\text{Ni}_{70}\text{RE}_{30}$ olacak şekilde 4 farklı elektrot malzemesi hazırlamış (Ni-CeMP , Ni-LaMP , Ni-CeAc , Ni-LaAc), Ce içerenleri 800, 1000 ve 1200 °C sıcaklıklarda, La içerenleri ise 900, 1000 ve 1200 °C sıcaklıklarda 3 saat boyunca indirgemişlerdir. Bunların katı faz reaksiyonu kullanarak, 1 M NaOH çözeltisinde döngülü voltametri ve potansiyodinamik eğriler bakımından elektrokatalitik özelliklerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlarda; Ni-RE reaksiyonunun sıcaklığı, katı faz reaksiyonunda bir hazırlama metodu olarak kullanıldığında, hidrojenin adsorplanmasını ve elektrotların HOR aktivitesini önemli bir şekilde etkilemediğini, kullanılan nadir toprak metallerinin erime sıcaklıklarına yakın hazırlanan malzemelerin, 1200 °C'de hazırlananlardan daha fazla hidrojen adsorpladığını gözlemlemişlerdir. Sinterleşme sıcaklığının ve nikel kaynağının seryumlu malzemeler için CeO_2 gibi araürünlerin oluşmasında bir etkisinin olmadığını, hepsinde NiO ve seryum oksit bileşikleri olduğunu, ancak elektrokimyasal performansı etkileyen morfoloji ve tanecik boyutunda önemli etkisi bulunmadığını öne sürmüşlerdir. Nikel partiküllerinin elektrokatalitik aktivitesini; a) sentezde kullanılan kaynağın türü, b) reaksiyon sıcaklığı ve c) nadir toprak metali eklenmesiyle oluşan sinerjetik etki (lantan için seryumdan daha iyi) olarak 3 faktöre bağlamışlardır. Elektrokimyasal performans bakımından, Ni-LaAc

elektrotlarının Ni-La_MP ve Ni-Ce olanlardan daha yüksek akım yoğunluğu göstermesi, yüksek sıcaklıklarda akım yoğunluğunda azalma (ki bu da LaNiO₃'ün La₄Ni₃O₁₀'e dönüşümü ve partikül boyutundaki artışa atfedilmiş) ile sonuçlanmıştır [4].

Rosalbino ve ark., hidrojen oluşum reaksiyonu için olası elektrokimyasal malzemeler olarak üçlü Co-Ni-R (R = Y, Ce, Pr ve Er) kristalimsi alaşımlarını, mikroyapısal ve elektrokimyasal tekniklerle karakterize etmişlerdir. Elektrotların elektrokimyasal verimliliğini, 298 K'da 1 M NaOH çözeltisinden doğrusal dc polarizasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniklerinden elde edilen elektrokimyasal veriler temelinde incelemişlerdir. Sonuçları, Co-Ni ticari alaşımı ile elde edilenlerle karşılaştırmışlardır. Mikro yapısal özelliklerin, incelenen alaşımların elektrokatalitik aktivitesinin belirlenmesinde temel bir rol oynadığını belirterek, elde ettikleri deneysel veriler ışığında Co-Ni'nin nadir toprak metalleri ile alaşımlanmasının, Co-Ni alaşımına göre hidrojen oluşumunda elektrokatalitik aktivitede bir artışa yol açtığını görmüşlerdir. Gözlenen davranış, elektrot yüzeyinde adsorplanan hidrojenin yüzey dinamiğini içeren yayılma prosesi ile açıklanan farklı alaşım fazları arasındaki sinerjik etkilere atfedilmiştir. Co_{57.5}Ni₃₆Y_{6.5} ve Co₅₇Ni₃₅Ce₈ elektrotları (ikincisi HOR için daha iyi bir elektrokatalizör) üzerinde elde edilen HOR için en yüksek elektrokatalitik faaliyetler; Y-Ni-Co sistemi için Co₆₉Ni₃₁ ve Y_{10.5}(Co,Ni)_{89.5} ve Ce-Ni-Co sistemi için Co₇₁Ni₂₉ ve Ce_{16.5}(Co,Ni)_{83.5} arasındaki daha bariz bir sinerjiye (Brewer-Engel değerlik bağ teorisine göre Ni'nin 3d⁸-orbitallerinin Y'nin veya Ce'nin d¹-orbitalleri ve Co'nun d⁷-orbitalleri ile uygun kombinasyonundan kaynaklanan elektronik özelliklerin değişimin bir sonucu olarak açıklanan ve H'nin desorpsiyonunu -Heyrovsky ve/veya Tafel adımı ile- kolaylaştıran) atfedilmiştir [18].

Rosalbino ve ark. üçlü Fe-Mo-R (R = Nadir Toprak metali) kristal alaşımları, Fe₇₅Mo₂₀Gd₅, Fe₇₅Mo₂₀Dy₅, Fe₇₅Mo₂₀Er₅ ve Fe₇₅Mo₂₀MM₅ (MM=mischmetal: %50.2 Ce, %26.3 La, %17.5 Nd, %6.0 Pr, atomik %) hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) için muhtemel elektrokatalitik malzemeler olarak mikro yapısal ve elektrokimyasal tekniklerle karakterize etmişlerdir. Alaşımların mikro yapısını elektron probu mikroanalizi ile birleştirilmiş taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelemişler; XRD ölçümleri de yapmışlardır. Elektrotların elektrokimyasal etkinliğini, 298 K'de 1 M NaOH çözeltisinde yatışkın hal polarizasyonu ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniklerinden elde edilen elektrokimyasal veriler temelinde incelemişlerdir. Sonuçları, ikili Fe-Mo ticari alaşımından

elde edilen katalizörlerle karşılaştırmışlardır ($\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$, atomik %). Ayrıca, HOR için iyi bir elektrolizör malzemesi olarak kabul edilen $\text{Ni}_{75}\text{Mo}_{25}$ ve $\text{Co}_{75}\text{Mo}_{25}$ kristalli alaşımlarının elektrokatalitik aktivitesine ilişkin literatür verilerini de karşılaştırma yapmak amacıyla ele almışlardır. Mikro yapısal özelliklerin, incelenen alaşımların elektrokatalitik aktivitesinin belirlenmesinde temel bir rol oynadığını öne sürmüşlerdir. Genel deneysel verileri, HOR'na karşı en yüksek etkinliğin $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_{20}\text{MM}_5$ elektrotu tarafından görüldüğünü göstermiştir [5].

Shao ve ark. hidrojen oluşum reaksiyonu için Ni-CeO₂ kompozit kaplamaları için, askıda nano boyutlu CeO₂ partikülleri içeren nikel sülfamat banyosundan süper yerçekimi alanı altında elektrobiriktirme yapmışlardır. Hazırladıkları Ni-CeO₂ kompozit kaplamaları, normal yerçekimi koşulunda hazırlananlardan daha iyi tanecik boyutu ve daha yüksek CeO₂ içeriği göstermiştir. Buna ek olarak, farklı süper yerçekimi alanları altında, 1 M NaOH çözeltisinde, elektrobiriktirilmiş kompozit kaplamalarının katalitik aktivitesini incelemek için Tafel eğrilerini belirlemişlerdir. Sonuçlar, 2350 rpm dönme hızı altında hazırlanan Ni-CeO₂ kompozit kaplamanın HOR için en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi gösterdiğini ve değişim akım yoğunluğunun, literatürde bildirilen değerden açıkça daha iyi olan 338.4 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 'ye ulaştığını göstermiştir. Elektrokatalitik aktivitenin artmasını, filmlerdeki CeO₂ partiküllerinin artışına ve süper yerçekimi alanı altındaki tanecik büyüklüğünün azalmasına atfetmişlerdir [17].

Zhiani ve ark. serya indirgenmiş grafen oksit (rGO) kompozit (serya-rGO) üzerinde nikel nanoparçacıkların sentezi için kolay bir kimyasal indirgeme prosedürü üzerinde çalışmışlardır. Kompozitlerde serya miktarını optimize etmek ve numunelerin karakterizasyonu ve değerlendirilmesi için çeşitli teknikler uygulanmıştır. En iyi bileşimi belirlemek için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi, X-ışını kırınım analizi, taramalı elektron mikroskopisi, transmisyon elektron mikroskopisi ve elektrokimyasal teknikler kullanılmıştır. Sonuçlar, matrise serya katılmasının hazırlanan nikel nanopartiküllerinin büyüklüğü üzerindeki etkisini göstermiştir (serya varlığında yaklaşık 12 nm ve serya yokluğunda 24 nm). Kompozit destekte optimize edilmiş bir serya içeriğinin varlığının, nikel tanecik büyümesini engelleyerek Ni nanoparçacık boyutunda bir azalmaya yol açabildiğini belirtmiş, bunun da katalitik aktiviteyi geliştirebileceğini öne sürmüşlerdir. Serya, Ni ve rGO arasındaki etkileşimi daha ayrıntılı olarak anlamak için bir dizi döngülü voltametri analizi gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar, -15 mV (RHE'ye karşı) başlangıç aşırı potansiyelinde Ni/serya-rGO (1,1)'in mükemmel bir katalitik aktivite gösterdiğini

göstermiştir. Ayrıca, bu örneğin elde edilen Tafel eğimi, alkali ortamdaki nikel için bilinen değerden (120 mV dec⁻¹) daha düşük olan 107.3 mV dec⁻¹ olarak ölçülmüştür. Ayrıca H adsorpsiyonunu kolaylaştırarak HOR hızını arttırmıştır. Serya ve Ni/serya'nın alkali ortamda HOR içinde herhangi bir elektrokimyasal aktivite göstermediğini, HOR için Ni ve serya arasında rGO olmadan hiçbir etkileşimin olmadığını, aslında seryanın yarı iletken bir substrat olarak işlev gördüğünü öne sürmüşlerdir. Bununla birlikte, optimize edilmiş serya miktarı ve rGO yüzeyi üzerindeki Ni nanoparçacıkları arasındaki sinerjistik etkiyi şu şekilde açıklamışlardır: Genellikle, çiftlenmiş d orbitalleri su molekülü yük boşaltımında ve elektron bağışında ana rolleri oynar. Bu durumda, eşleştirilmiş nikel d orbitalleri üstün aktiviteye sahiptir. Bir sonraki adımda, H adsorpsiyonu yarı boş d orbitallerinde daha kolay meydana gelir ve Ce atomlarının yarı boş d orbitali bu adımı iletletebilir. Böylece nikel ve seryum atomları sırasıyla Volmer ve Heyrovsky adımlarını geliştirir. Bu etki, Ni/serya – rGO (1,1) ve Ni/serya – rGO (1,3) 'ün alt Tafel eğimlerinden Ni/rGO'nunkine kıyasla belirgin olan HOR hızını artırır. Ayrıca, Ni'nin (3d seviyeli bir metal) elektrokatalitik aktivitesi, 5d seviyeli bir metal (Ce) ile karıştırılmasıyla artırılabilir [24].

5. MATERİYAL VE METOT

Bu çalışmada, elektrokimyasal hidrojen üretiminde kullanılmak üzere $\text{Ni}/\text{Fe}_{\text{x}}\text{Ce}_{\text{y}}\text{O}_{\text{z}}$ ve $\text{Fe}/\text{Ni}_{\text{x}}\text{Ce}_{\text{y}}\text{O}_{\text{z}}$ katalizörleri hazırlanmıştır. Seryum kaynağı olarak amonyum seryum nitrat ($\text{NH}_4(\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$), nikel kaynağı olarak nikel(II) klorür hegzahidrat ($\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$), demir kaynağı olarak ise demir(III) nitrat nonahidrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır.

$\text{Ni}/\text{Fe}_{\text{x}}\text{Ce}_{\text{y}}\text{O}_{\text{z}}$ ve $\text{Fe}/\text{Ni}_{\text{x}}\text{Ce}_{\text{y}}\text{O}_{\text{z}}$ katalizörleri 2 aşamada hazırlandıktan sonra ise farklı sıcaklıklarda indirgemeye tabi tutulmuşlardır.

5.1. Katalizörlerin Hazırlanması

Birinci aşamada hidrotermal sentez yöntemi ile destek materyali hazırlanmış, ikinci aşamada ise hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış olan destek materyalinin üzerine ıslak emdirme yöntemi ile düşük yüzdede (maksimum 10% ağırlık yüzdesinde) geçiş metal yüklemesi yapılmıştır.

5.1.1. Hidrotermal sentez yöntemi ile destek materyalinin hazırlanması

Hidrotermal sentez yöntemi 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 deiyonize suda çözölmüştür. Ardından daha önceden hazırlanmış 6 M'lık 35 mL NaOH çözeltisi çözönmüş tuza ilave edilmiştir. 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra süt kıvamına gelen çözeltiye karıştırma sırasında daha önce deiyonize suda çözölmüş metal tuzu (50% metal ağırlık yüzdesi temel alınarak) eklenmiştir. Burada nikel içerikli destek malzemesi hazırlanırken 2,025 gram $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, demir içerikli destek malzemesi hazırlanırken ise 3,62 gram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$ suda çözölerek eklenmiştir ve elde edilen çözelti 30 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır.

Daha sonra karışım teflon kaba alınmış ve teflon kabın ağzı vidalı teflon kapak ile kapatılarak sızdırmazlığı sağlanmıştır. Vidalı teflon kapak ile kilitlenmiş teflon kap da çelik otoklavın içine oturtulmuştur. Çelik otoklavın içine yerleştirilmiş kilitli teflon kabın üzerine

ilk önce disk şeklinde bir çelik kapak yerleştirilmiş, bu çelik kapağın üzerine de vidalı bir çelik kapak daha yerleştirilerek vidalanmıştır. Bu şekilde hidrotermal sentez sırasındaki sızdırmazlık garanti edilmiştir. Kilitlenmiş çelik otoklav 100°C sıcaklığına getirilmiş etüve yerleştirilmiş ve hidrotermal sentez işlemi etüvde 100 °C’de 24 saat boyunca yapılmıştır. Etüv sıcaklığı oda sıcaklığına düştükten sonra çelik otoklav etüvden alınmıştır. Vidalı çelik kapak ve teflon kapak açılarak bu işlem sonrası elde edilen ürün deiyonize su ve etanol ile yıkanarak filtre edilmiştir. Son olarak filtre edilmiş olan ürün 60 °C’de etüvde 12 saat kurutulmuştur.

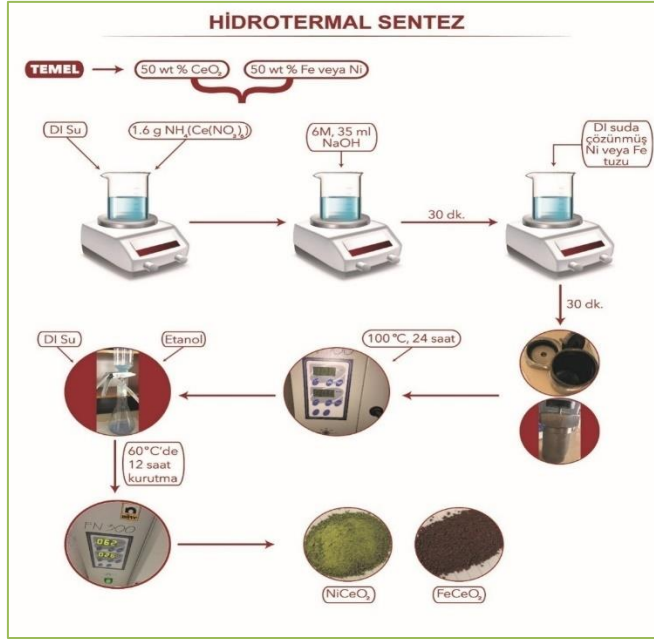
5.1.2. Islak emdirme yöntemi ile destek materyaline metal yüklemesi

Islak emdirme yönteminde, istenen katalizör için yüklenecek metalin katalizördeki yüzdesinin 9,09 olması hedeflenmiştir. Buna göre, hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış olan destek materyaline yüklenecek metal tuzlarından ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) nikel tuzu ve demir tuzu için sırasıyla 0,384 gram ve 0,687 gram amonyak çözeltisi içinde çözülmüş ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Her bir sentez işlemi sonrasında elde edilmesi hedeflenen katalizör miktarı yaklaşık 1 gram olduğundan, karışıma hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış destek malzemesinden 0,947 gram ilave edilmiştir ve 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen karışım deiyonize su ile yıkanıp filtre edilmiş ve çökelti etüvde 100 °C’de bir gece boyunca kurutulmuştur.

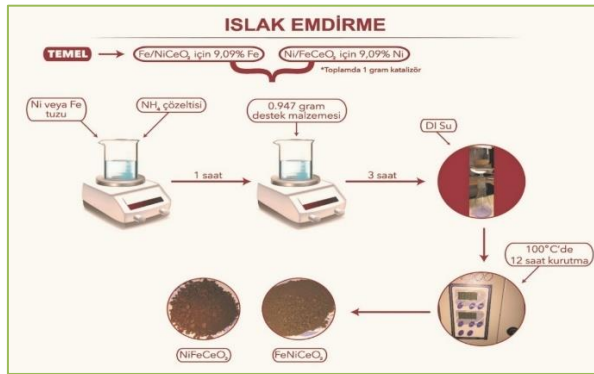
5.1.3. Hazırlanan malzemelerin indirgenmesi

Hazırlanan $\text{Ni/Fe}_{x_1}\text{Ce}_{y_1}\text{O}_z$ ve $\text{Fe/Ni}_{x_2}\text{Ce}_{y_2}\text{O}_z$ katalizörleri içeriklerindeki metallerin erime sıcaklıkları göz önüne alınarak, erime sıcaklıklarından düşük olan 400, 600 ve 800 °C sıcaklıklarında indirgemeye tabi tutulmuşlardır.

Şekil 5.1.a’da hidrotermal sentez yöntemi ile destek materyalinin hazırlanması, Şekil 5.1.b’de hazırlanan destek materyaline ıslak emdirme yöntemi ile metal yüklemesinin yapılması ve Şekil 5.1.c’de ise hazırlanan katalizörlerin indirgemeye tabi tutulması işlemleri şematik olarak gösterilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.1. Katalizörlerin hazırlanması. (a) hidrotermal sentez ile destek materyalinin hazırlanması (b) ıslak emdirme ile destek materyaline metal yüklemesi (c) hazırlanan katalizörlerin indirgenmesi

6. DENEYSEL

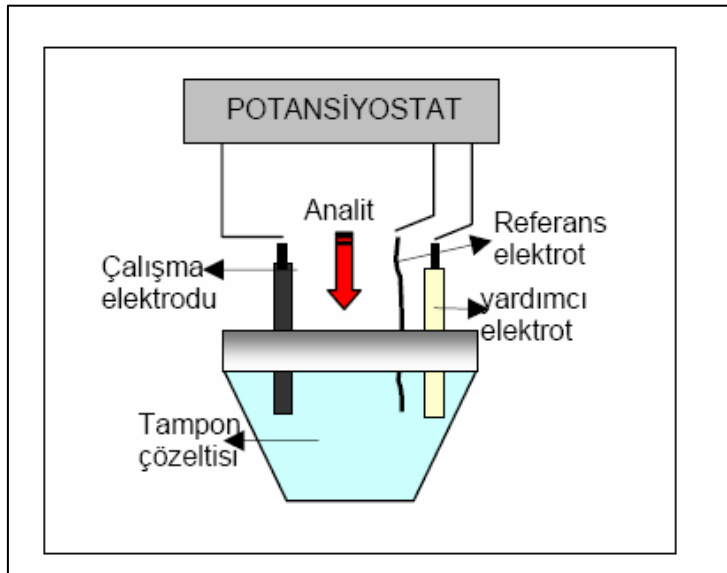
Bu çalışmada, hazırlanan elektrokatalizörlerin karakterizasyonu 3-elektrotlu hücre içerisinde döngülü voltametri ve krontamperometri tekniklerinden faydalanılarak gerçekleştirilmiştir (Bölüm 6.2.).

6.1. 3-Elektrotlu hücrenin kurulumu

3-elektrotlu bir hücre tipik olarak elektrotu bir katalizör tabakası ile kaplamak suretiyle elektrokimyasal kinetiği ve mekanizmayı incelemek için kullanılır [9].

Camsı karbon, altın, platin gibi elektronik olarak iletken bir diskin yüzeyi çalışma elektrodu olarak kullanılabilir. Çalışma elektrodundan çok daha büyük bir yüzey alanına sahip bir Pt plakası ve teli karşıt elektrot olarak kullanılır [9].

Resim 6.1’de 3-elektrotlu hücre ve elemanları şematik olarak gösterilmiştir.



Resim 6.1. 3-elektrotlu hücre ve elemanlarının gösterimi

Bu çalışmada deneyler, 3-elektrotlu hücre içerisinde, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elektrot ve elektrolitin hazırlanması

Katalizör formülasyonu çalışma elektrotunun yüzeyine uygulanır ve kurutulur. Katalizör parçacıklarının çalışma elektrotunun yüzeyine yapışması önemlidir. Yapışmayı arttırmak için, katalizör mürekkep formülasyonunda katkı maddeleri kullanılabilir. En uygun katkı maddeleri, Nafion gibi perflorlu iyonomerlerdir [9].

0.196 cm²'lik çalışma elektrodunun (camsı karbon elektrot) yüzeyine yaklaşık 10 mg katalizör yüklenmiştir. Katalizörün yüzeye yapışması için 10 µL Nafion çözeltisi kullanılmıştır. Ardından kuruması için yaklaşık 1 saat beklenmiştir.

Elektrolit olarak 0.2 M, pH=1.1 (0.0709 M H₂SO₄ ve 0.1291 M Na₂SO₄) ve pH=2.2 (0.0133 M H₂SO₄ ve 0.1867 M Na₂SO₄) asidik tampon çözeltiler kullanılmıştır.

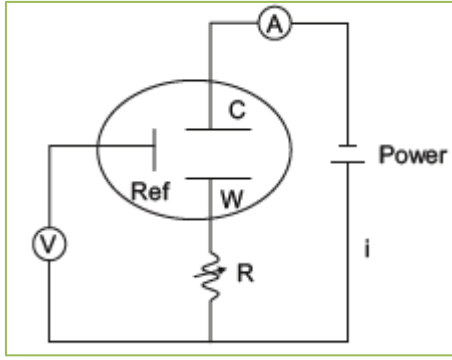
Elektrolit çözeltileri Henderson-Hasselbach eşitliğine göre hazırlanmış ve hesaplamalar EK-1'de verilmiştir.

Elektrokimyasal enstrümantasyonun prensipleri

Tüm elektrokimyasal teknikler elektriksel değişkenlerin bir giriş veya çıkış sinyali olarak kullanılmasını içerir. Bir elektrokimyasal cihazın işlevi, bir giriş elektrik sinyali üretmek ve karşılık gelen çıkış elektrik sinyalini ölçmektir. Giriş sinyalleri zamanın önceden programlanmış bir işlevi olabilirken, çıkış sinyalleri genellikle zamanla değişebilir. Giriş elektrik sinyali, çalışma ve karşıt elektrotlardaki elektrokimyasal reaksiyonlara neden olur. Reaksiyonların hızı, giriş sinyalinin genliği tarafından kontrol edilir ve çıkış sinyalinin genliği ile temsil edilir [9].

Enstrümantasyon: Potansiyostat

Döngüsel voltametri ve potansiyel adım deneyleri gerçekleştirmek için kullanılan araca potansiyostat denir. Voltajı kontrol eden ve akımı ölçen bir enstrüman görevi görür. Potansiyostat, çalışma elektrodunun potansiyelini referans elektrodun potansiyeline göre istenen bir değerde tutar. Akım, çalışma elektrotunun potansiyeline yanıt olarak çalışma ile karşıt elektrotları arasında akar [9].



Şekil 6.1. Potansiyostatın temel devre parçaları [9]

Şekil 6.1’de potansiyostatın temel devre parçaları gösterilmiştir.

Ref: referans elektrot, C: karşı elektrot, W: çalışma elektrotu



Resim 6.2. Pine Research AFCBP1 Bipotansiyostat [12]

Elektrot bağlantıları Resim 6.2’deki Pine Research marka AFCBP1 bipotansiyostata yapılmıştır.

6.2. Elektrokatalizörlerin Karakterizasyonu

6.2.1. Döngülü voltametri

Döngülü voltametri, seçilen düşük ve yüksek potansiyel değerleri arasındaki bölgede akımın kaydedilmesiyle gerçekleştirilen elektrokimyasal analiz yöntemidir. Elde edilen potansiyele karşı akım grafiğine voltammogram denir [9].

Döngülü voltametri tekniğinden, döngülü voltammogramlar ve Tafel eğrileri elde etmek amacıyla faydalanılmıştır. Ayrıca katalizörlerin aşınmalarına ilişkin bir inceleme de bu teknikten faydalanılarak gerçekleştirilmiştir.

Döngülü voltammogramlar, -0,76 ile +0,241 V vs. NHE potansiyel aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir. Bir döngü 0,241'den başlayarak -0,76'ya, sonra -0,76'dan 1,241'e devam ederek en son 0,241 V vs. NHE'de sona erecek şekilde gerçekleştirilmiştir. Voltammogramlar, 50 mV/saniye tarama hızında 5 döngü ile elde edilmiştir. Analizlerin kıyaslanmasında 5. döngüdeki voltammogramlar kullanılmıştır.

Tafel eğrileri 0,241 V vs. NHE'tan -1,26 V vs. NHE'a, 50 mV/saniye tarama hızında gerçekleştirilen voltammogramlardan elde edilmiştir.

Elektrolit çözeltisine sırasıyla hiçbir gaz beslenmeden, 15 dakika boyunca helyum gazı beslenerek ve 15 dakika hidrojen gazı beslenerek deneyler gerçekleştirildikten sonra deney süresince de gaz beslemesi elektrolit yüzeyine devam ettirilmiştir.

Katalizörlerin aşınmalarına ilişkin deneyler, sadece pH'ı 1,1 olan tampon elektrolit çözeltisinde ve elektrolite gaz beslemesi olmadan gerçekleştirilmiştir. 0,241'den -0,76'ya, sonra 1,241'e ve en son 0,241 V vs. NHE'ta sonlanacak şekilde tarama yapılarak, 25 döngü boyunca gerçekleştirilmiştir. 1., 5., 10. ve 25. döngüye ait veriler kullanılmıştır.

EK-2, Resim 2.b.'de 5 döngüde gerçekleştirilen döngülü voltametri deneyine ait girdilerin, EK-2, Resim 2.c.'de Tafel eğrileri elde edilmek amacıyla gerçekleştirilen döngülü voltametri analizine ait program girdilerinin ekran görüntüsü verilmiştir.

6.2.2. Kronoamperometri

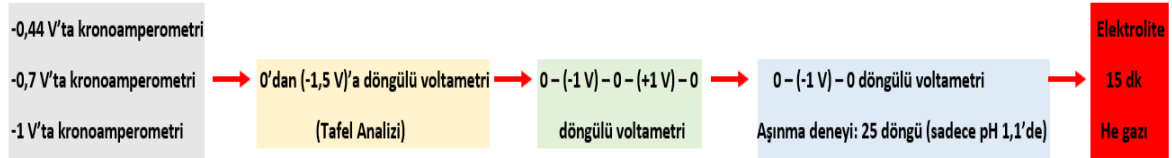
Kronoamperometride, potansiyeli döngülemek yerine potansiyel, aşırı potansiyelin (η_1) herhangi bir reaksiyona neden olmak için çok düşük olduğu bir seviyeden (E1), aşırı potansiyelin (η_2) reaksiyon kütle taşıma hızı ile kontrol edilecek kadar yüksek olduğu başka bir seviyeye (E2) bir adımda değiştirilebilir. Potansiyel adıma eşlik eden zamana karşılık gelen akım kaydedilir ve analiz edilir; böyle bir deney kronoamperometri olarak adlandırılır [9].

Kronoamperometri analizleri, -0,2, -0,46 ve -0,76 V vs. NHE sabit voltajlarda, pH'ı 1,1 ve 2,2 olan elektrolit çözeltilerinde, çözeltilere sırasıyla hiçbir gaz beslenmeden, 15 dakika boyunca helyum gazı beslenerek ve 15 dakika hidrojen gazı beslendikten sonra 60 saniye boyunca gerçekleştirilmiştir. 15 dakika süre sonunda deneyler gerçekleştirilirken gaz beslemesi elektrolit yüzeyine devam etmiştir.

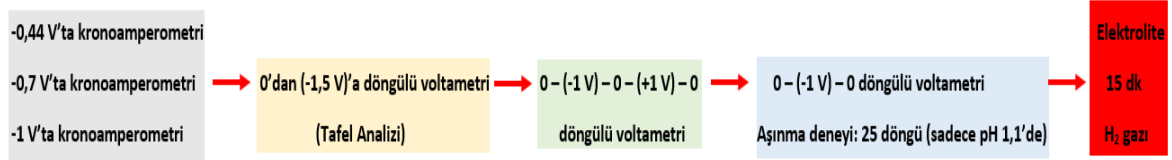
EK-2, Resim 2.a.'da -0,2 V vs. NHE sabit voltajda gerçekleştirilen kronoamperometri deneyine ait program girdilerinin ekran görüntüsü verilmiştir.

Şekil 6.2'de deneylerin gerçekleştirilmesine ilişkin bir akış diyagramı sunulmuştur.

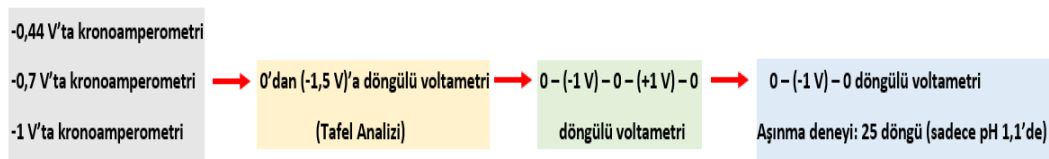
Gaz beslemesi yok iken:



He gazı elektrolit yüzeyine beslenmeye devam ederken:



H₂ gazı elektrolit yüzeyine beslenmeye devam ederken:



Şekil 6.2. Deney akışı

6.3. Deney Planı

Gerçekleştirilen döngülü voltametri deneyleri aşağıda, Çizelge 6.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 6.1. 5 döngüde gerçekleştirilen döngülü voltametri deneyleri

Elektrot	Döngülü Voltametri, 50 mV/s, 0,241 → -0,76 → 1,241 → 0,241 V vs. NHE	
	Oda Şartları, Helyum ortamı, Hidrojen ortamı	
	pH 1,1	pH 2,2
Platin	x	x
Camsı Karbon	x	x
Camsı Karbon Ni/FexCeyOz 400 °C	x	x
Camsı Karbon Ni/FexCeyOz 600 °C	x	x
Camsı Karbon Ni/FexCeyOz 800 °C	x	x
Camsı Karbon Fe/NixCeyOz 400 °C	x	x
Camsı Karbon Fe/NixCeyOz 600 °C	x	x
Camsı Karbon Fe/NixCeyOz 800 °C	x	x

Tafel eğrileri elde etmek üzere gerçekleştirilen döngülü voltametri deneyleri aşağıda, Çizelge 6.2'deki şekildedir.

Çizelge 6.2. 0-(-1.5 V) aralığında gerçekleştirilen döngülü voltametri deneyleri

Elektrot	Döngülü Voltametri, 50 mV/s, 0,241 → -1,26 V vs. NHE	
	Oda Şartları, Helyum ortamı, Hidrojen ortamı	
	pH 1,1	pH 2,2
Platin	x	x
Camsı Karbon	x	x
Camsı Karbon Ni/FexCeyOz 400 °C	x	x
Camsı Karbon Ni/FexCeyOz 600 °C	x	x
Camsı Karbon Ni/FexCeyOz 800 °C	x	x
Camsı Karbon Fe/NixCeyOz 400 °C	x	x
Camsı Karbon Fe/NixCeyOz 600 °C	x	x
Camsı Karbon Fe/NixCeyOz 800 °C	x	x

Gerçekleştirilen kronoamperometri deneyleri aşağıda, Çizelge 6.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 6.3. Kronoamperometri deneyleri

Elektrot	Kronoamperometri, 60 saniye					
	Oda Şartları, He ortamı, Hidrojen ortamı					
	pH 1,1			pH 2,2		
	(-0,2)	(-0,46)	(-0.76)	(-0,2)	(-0,46)	(-0.76)
Platin	x	x	x	x	x	x
Camsı Karbon	x	x	x	x	x	x
Camsı Karbon Ni/FexCeyOz 400 °C	x	x	x	x	x	x
Camsı Karbon Ni/FexCeyOz 600 °C	x	x	x	x	x	x
Camsı Karbon Ni/FexCeyOz 800 °C	x	x	x	x	x	x
Camsı Karbon Fe/NixCeyOz 400 °C	x	x	x	x	x	x
Camsı Karbon Fe/NixCeyOz 600 °C	x	x	x	x	x	x
Camsı Karbon Fe/NixCeyOz 800 °C	x	x	x	x	x	x

7. SONUÇLAR

Camsı karbon elektrot üzerine 6 farklı katalizör yüklemesi yapılarak gerçekleştirilen döngülü voltametri ve kronoamperometri analizlerinin sonuçları platin elektrot ile (katalizörlerin indirgenme sıcaklıklarının, kullanılan elektrolit çözeltisinin pH'ının ve elektrolit çözeltisine gaz beslemesinin etkileri bakımından) karşılaştırılmıştır.

7.1. Döngülü Voltametri Analizi Sonuçları

pH 1,1'de platin elektrot üzerinde gerçekleştirilen döngülü voltametri analizinin sonuçlarına göre (Şekil 7.1.a), 0 ile -0,5 V vs. NHE arasında üç farklı ortam için de hidrojen yüzeye tutunma pikleri görülmektedir.

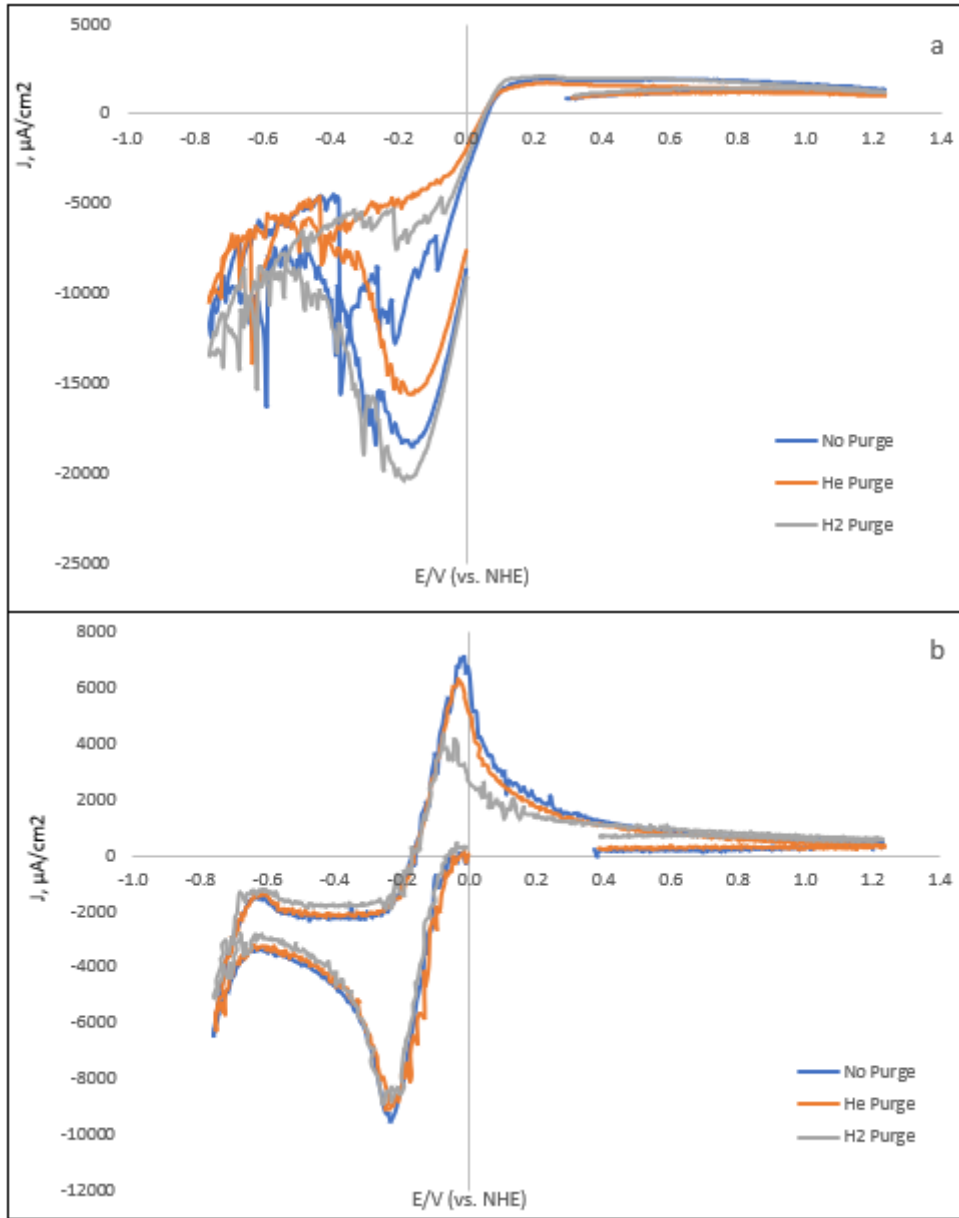
Şekil 7.1.a'da görüldüğü üzere, hidrojen beslenmiş elektrolit çözeltisi içerisinde hidrojenin yüzeye tutunması, gaz beslemesi olmayan ve helyum gazı beslenen ortamlara göre daha yüksektir. Elektrolite helyum gazının beslenmesi, hidrojen gazının beslenmesine veya herhangi bir gaz beslenmemesine kıyasla hidrojenin yüze tutunması üzerinde olumsuz bir etki yaratmaktadır.

Ayrıca, yaklaşık -0,7 V vs. NHE'de her üç ortamda da hidrojen oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir. Hidrojen oluşumu, hidrojen gazı beslendiğinde en yüksek, helyum gazı beslendiğinde en düşüktür.

pH 2,2 olan elektrolit içerisinde platin elektrot üzerinde gerçekleştirilen döngülü voltametri analizinin sonuçlarına göre (Şekil 7.1.b), -0,1 V vs. NHE'de hidrojen desorpsiyonunun hidrojene beslenmiş elektrolit çözeltisi içerisinde daha az olduğu görülmektedir. -0,25 V vs. NHE'de görülen hidrojen adsorplanma pikleri ve -0,75 V vs. NHE'de görülen hidrojen oluşumu üç ortamda da üst üste gelmiştir.

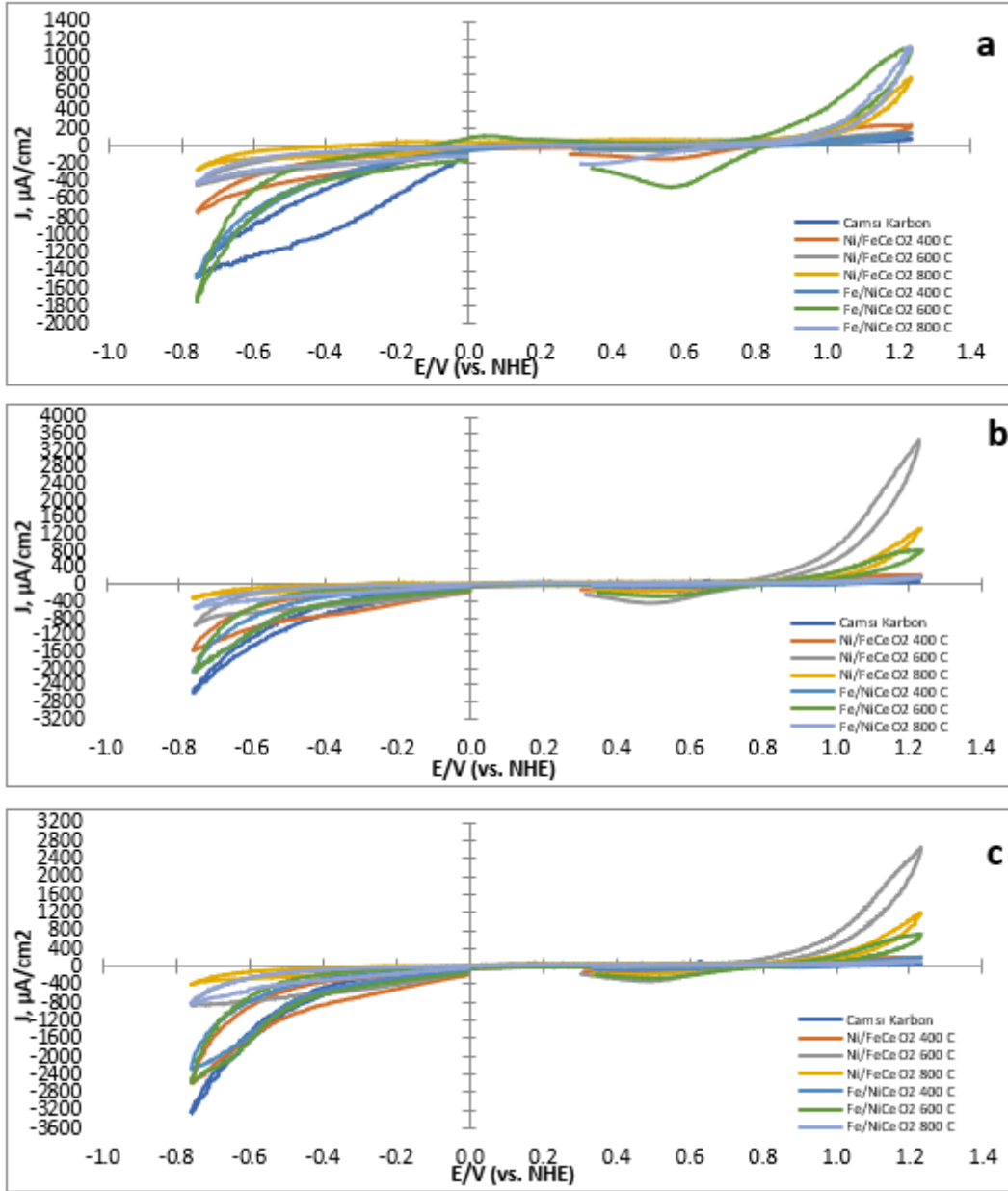
İki farklı pH ortamı kıyaslanırsa, pH 1,1'deki elektrolit çözeltisinde akım yoğunluklarının (mutlak) pH 2,2'dekine kıyasla 2 kat daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir.

Her iki pH'taki voltamogramlarda da gürültülerin olduğu da görülmektedir. Bu gürültülerin oluşmasının farklı sebepleri olabilmektedir. Bunlardan biri deneyler gerçekleştirilirken Faraday kafesinin kullanılmaması olabilir. Bir diğer önemli etken ise elektrik ağındaki olumsuzluklardır. Bu durumda potansiyostat ağdan gürültülü bir akım alır ve bu da deneydeki ölçüme yansır. Burada da böyle bir durumun olması olasıdır. Gürültünün elektrik ağından kaynaklanıp kaynaklanmadığı, gürültü frekansı ağın frekansı ile karşılaştırılarak anlaşılabilir. Tampon elektrolit çözeltisinin pH'ının 1,1 olduğu deneylerde gürültünün daha fazla olması yine bu deneyler gerçekleştirilirken elektrik ağının daha gürültülü olmasından kaynaklanmış olabilir. Ayrıca, özellikle pH'ı 1,1 olan elektrolitte gerçekleştirilen deneylerde, yüksek hidrojen oluşumu ile elektrot yüzeyinin gaz kabarcıklarıyla kaplanması da bu gürültülere sebebiyet vermiş olabilir.



Şekil 7.1. Platin elektrot için döngülü voltametri analizi sonuçları. (a) pH 1,1 (b) pH 2,2 tampon elektrolit

Sentezlenmiş katalizörler ile pH=1,1 tampon elektrolit çözeltisi içerisinde gerçekleştirilen döngülü voltametri analizi sonuçlarına göre (Şekil 7.2), herhangi bir gaz beslemesi olmayan ortamda düşük sıcaklıklarda indirgenen malzemeler ile hidrojen oluşumunun, yüksek sıcaklıklarda indirgenmiş olanlardan daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 7.2. Döngülü voltametri analizi sonuçları: Tampon elektrolit çözeltisi pH'ı 1,1 (a) Gaz beslenmemiş ortam (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

Aynı pH'ta He gazı ile doyurulan elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen döngülü voltametri analizinde (Şekil 7.2.b) daha yüksek akım yoğunluğu değerlerine, 400 °C'de indirgenmiş olan Ni/Fe_xCe_yO_z ve Fe/Ni_xCe_yO_z katalizörleri ile 600 °C'de indirgenmiş olan Fe/Ni_xCe_yO_z katalizöründe ve ayrıca hiç katalizör yüklenmemiş camısı karbon elektrot ile ulaşılmıştır.

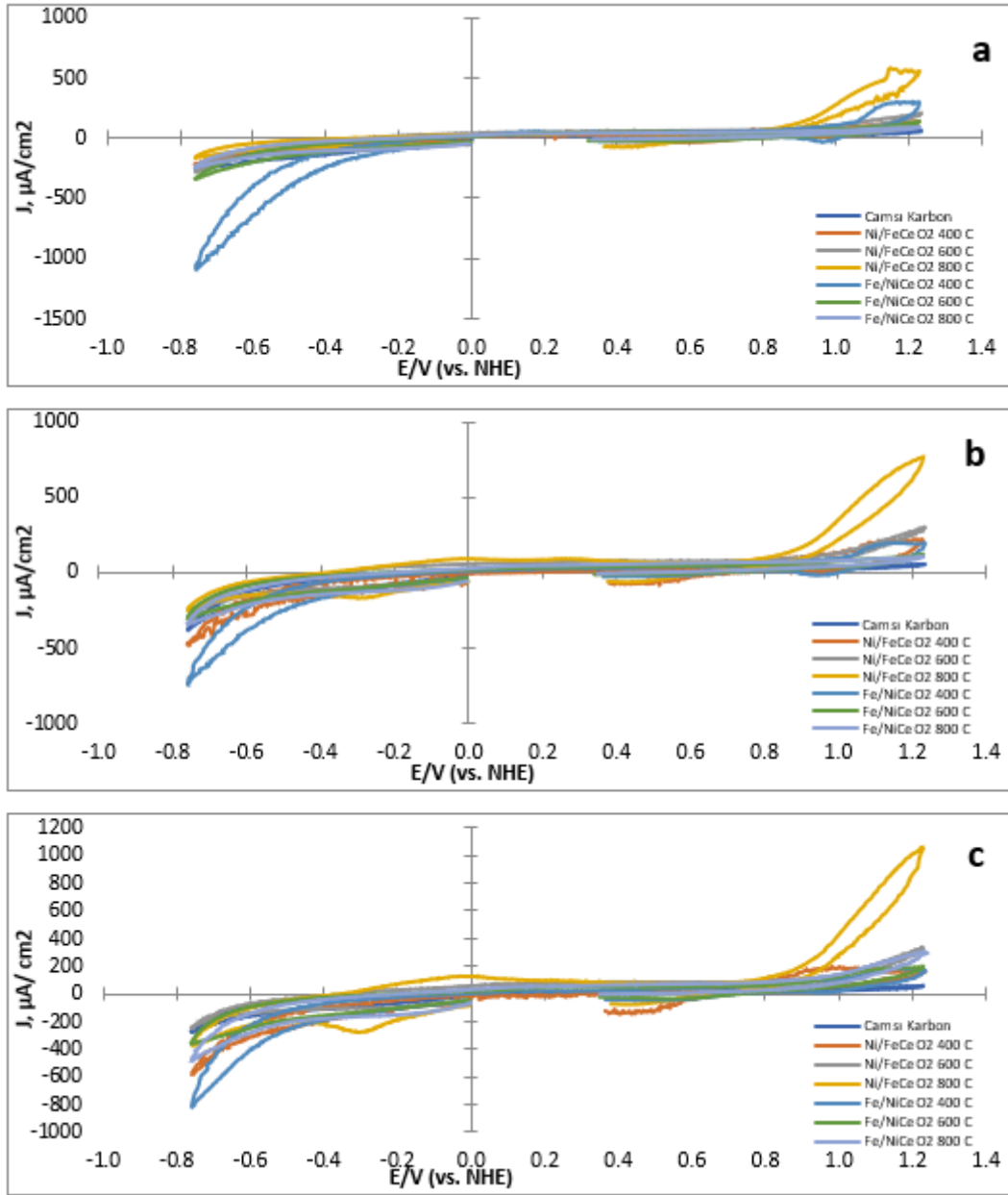
pH'ı 1,1 olan ve hidrojen gazı ile doyurulan elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen döngülü voltametri analizinde (Şekil 7.2.c) 400 °C'de indirgenmiş olan Ni/Fe_xCe_yO_z ve 600 °C'de

indirgenmiş olan $\text{Fe/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörlerinde 0'dan -0,8 V vs. NHE'ye kadar olan hidrojen oluşumunda akım yoğunluğu değeri $-2600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye ulaşmışken katalizör yüklenmemiş camsı karbon elektrotta tepe noktasının $-3200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'ye ulaştığı gözlenmiştir.

Anodik taraf incelendiğinde ise, gaz beslenmemiş ortamda yürütülen deneyde 600°C ve 800°C 'de indirgenmiş olan $\text{Fe/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörü ile 800°C 'de indirgenmiş olan $\text{Ni/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörü ile oksijen oluşumunun da gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca, 15'er dakika He ve H_2 gazı beslenmiş ortamlarda ise 600°C 'de indirgenmiş olan $\text{Ni/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ kullanıldığında oksijen oluşumunun yükseldiği görülmektedir.

Bu durum, serya türleri ile hidrojen arasındaki etkileşim ile açıklanabilir (Oksijen boşluklarının varlığında, H türlerinin, hidrit formunda Ce^{3+}Vo (oksijen boşluğu) bölgelerine bağlanması, sonrasında Ce^{3+}Vo 'ten hidrojene elektron aktarımı ile Ce^{3+} 'ün Ce^{4+} 'e yükseltgenmesi) [23].

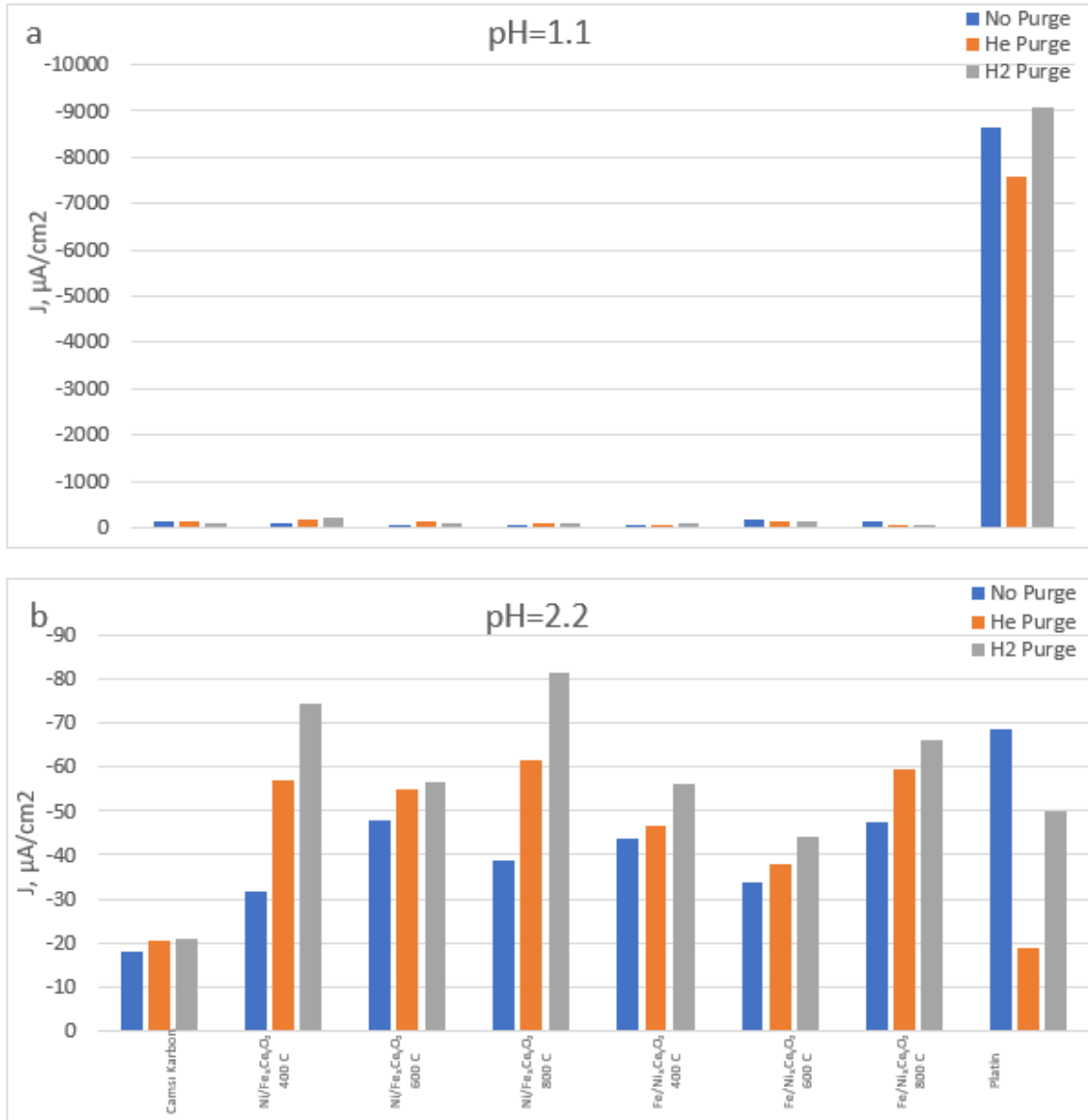
$\text{pH}=2,2$ tampon elektrolit çözeltisi ile gaz beslenmemiş ortamda elde edilen sonuçlara göre (Şekil 7.3.a) 400°C 'de indirgenmiş olan $\text{Fe/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörü ile hidrojen oluşumunun daha yüksek olduğu 0'dan -0,8 V vs. NHE arası elde edilen indirgenme akımları ile görülmektedir. He gazı beslendiğinde elde edilen voltammogramlara göre (Şekil 7.3.b) ise 400°C 'de indirgenmiş olan $\text{Ni/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ ve $\text{Fe/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörleri ile diğer malzemelerden daha fazla hidrojen oluşumu gerçekleşmiştir. Elektrolit çözeltisine 15 dk hidrojen gazı beslendiğinde elde edilen voltammogramlara göre (Şekil 7.3.c) ise, 400°C 'de indirgenmiş olan $\text{Ni/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ ve $\text{Fe/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörleri ile diğer malzemelerden daha fazla hidrojen oluşumunun gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca 800°C 'de indirgenmiş olan $\text{Ni/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizöründe anodik bölge incelendiğinde ise yine bu malzemedede, 1,2 V vs. NHE'de diğerlerine kıyasla yüksek oksijen oluşumu görülmüştür.



Şekil 7.3. Döngülü voltametri analizi sonuçları: Tampon elektrolit çözeltisi pH'ı 2,2. (a) Gaz beslenmemiş ortam (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

İki farklı pH ortamı kıyaslanırsa, düşük pH'lı elektrolit çözeltisinde her bir katalizör için akım yoğunluklarının (mutlak) daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir.

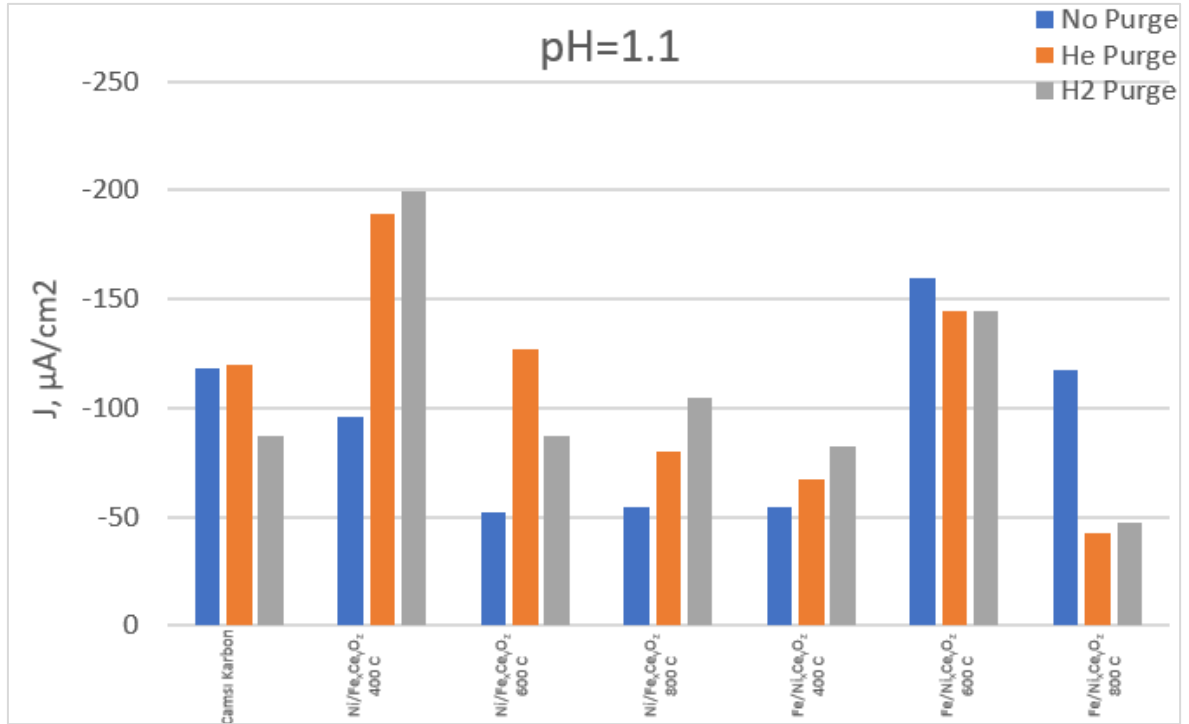
5. döngüde gerçekleştirilen döngülü voltametri analizleri ayrıca, elektrokatalizörlerin başlangıç potansiyelleri (E/V vs. NHE) ve katodik bölgede ulaştıkları maksimum akım yoğunluğu ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) değerleri bakımından da karşılaştırılmıştır (Şekil 7.4, Şekil 7.5, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7).



Şekil 7.4. Döngülü voltametri analizinde başlangıç potansiyellerindeki akım yoğunlukları. (a) pH 1,1 (b) pH 2,2 tampon elektrolit

Katalizörlerin ve platin elektrotun başlangıç potansiyellerindeki akım yoğunlukları karşılaştırılırsa, pH 1,1’de platin elektrotun sentezlenmiş katalizörlerden çok daha yüksek akım yoğunluklarına ulaştığı ve hem katalizörlerde, hem de Pt elektrot üzerinde elektrolite hidrojen gazı beslenmesinin akım yoğunluğunu artırıcı etkisi gözlemlenebilmektedir.

Platin elektrot çıkarılarak oluşturulan Şekil 7.5’te katalizörlerin akım yoğunlukları daha iyi gözlemlenebilmektedir.



Şekil 7.5. Döngülü voltametri analizinde başlangıç potansiyellerindeki akım yoğunlukları. Tampon elektrolit çözeltisi pH'ı 1,1.

pH 2,2'de ise platin elektrot haricindeki bütün katalizörler ile hidrojen gazı beslenmesiyle, diğer ortamlara kıyasla daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşılmıştır.

Başlangıç potansiyellerindeki akım yoğunluğu değerleri aşağıda Çizelge 7.1'de verilmiştir.

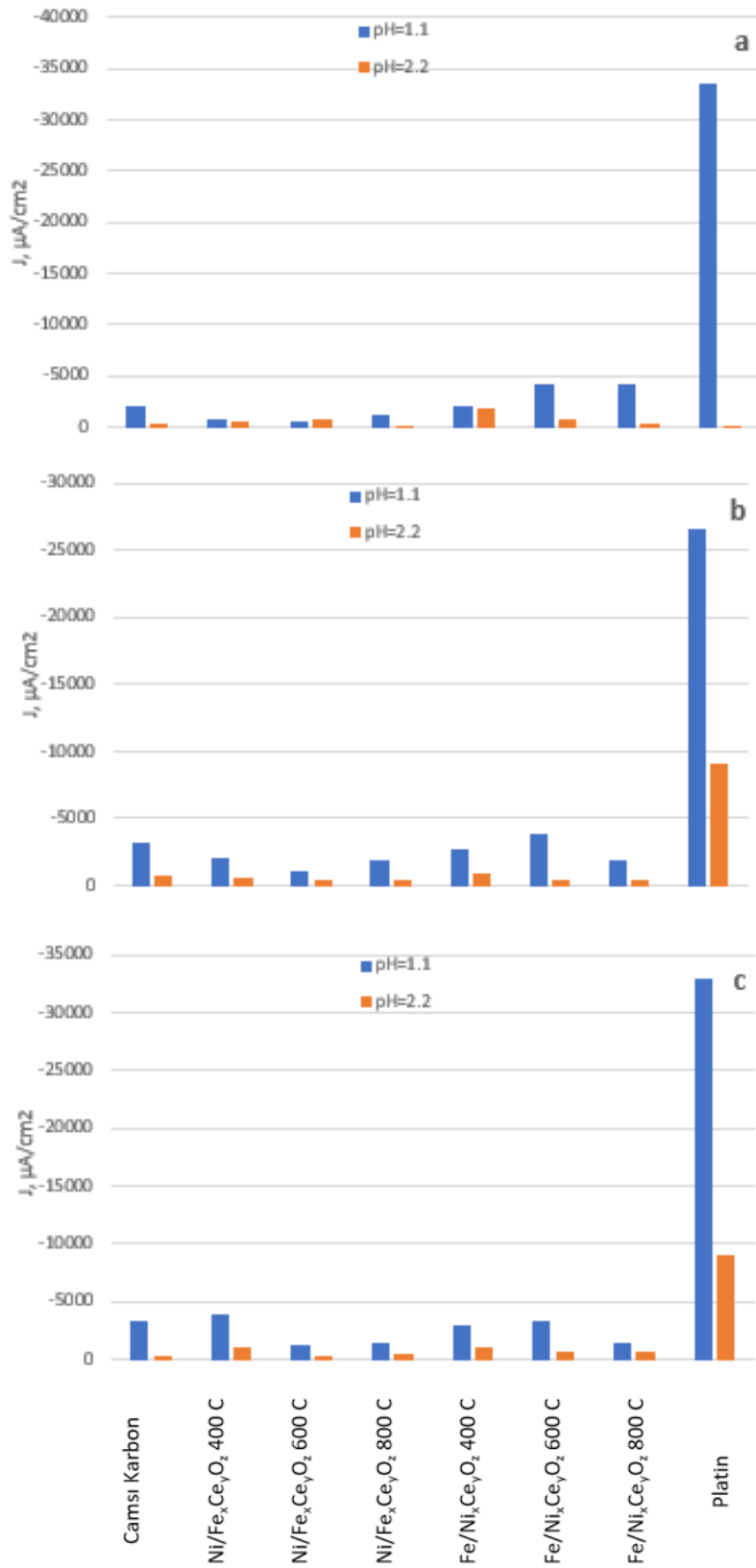
Çizelge 7.1. Başlangıç potansiyellerindeki akım yoğunlukları, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

		Gaz beslemesi yok	He gazı beslenen	H ₂ gazı beslenen
Camsı Karbon	pH=1,1	-118,3673	-119,5791	-87,1931
	pH=2,2	-18,1	-20,5612	-20,6633
Ni/FexCeyOz 400 °C	pH=1,1	-95,9124	-189,3334	-199,2985
	pH=2,2	-31,7857	-57,1429	-74,4898
Ni/FexCeyOz 600 °C	pH=1,1	-51,6930	-127,0528	-87,1931
	pH=2,2	-47,9562	-54,8071	-56,5509
Ni/FexCeyOz 800 °C	pH=1,1	-54,8071	-79,7194	-104,6317
	pH=2,2	-38,6224	-61,7347	-81,6327
Fe/NixCeyOz 400 °C	pH=1,1	-54,8071	-67,2632	-82,2106
	pH=2,2	-43,5965	-46,7106	-56,0527
Fe/NixCeyOz 600 °C	pH=1,1	-159,4388	-144,4914	-144,4914
	pH=2,2	-33,6316	-37,9913	-44,2193
Fe/NixCeyOz 800 °C	pH=1,1	-117,0879	-42,35092	-47,3334
	pH=2,2	-47,5825	-59,5404	-66,0176
Platin	pH=1,1	-8657,0272	-7598,2541	-9092,9927
	pH=2,2	-68,5088	-18,6842	-49,8246

Yatışkın durum akım yoğunlukları değerleri ise Çizelge 7.2’de verilmiş olup, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7’de kıyaslama kolaylığı açısından sütun grafik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 7.2. Yatışkın durum akım yoğunlukları, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

		Gaz beslemesi yok	He gazı beslenen	H ₂ gazı beslenen
Camsı Karbon	pH=1,1	-2091,84	-3161,37	-3333,27
	pH=2,2	-255	-673,469	-366,837
Ni/FexCeyOz 400 °C	pH=1,1	-825,843	-2015,41	-3917,46
	pH=2,2	-525,51	-642,857	-959,184
Ni/FexCeyOz 600 °C	pH=1,1	-582,948	-1086,18	-1195,79
	pH=2,2	-706,887	-396,729	-317,383
Ni/FexCeyOz 800 °C	pH=1,1	-1261,81	-1928,21	-1467,33
	pH=2,2	-192,347	-426,02	-556,122
Fe/NixCeyOz 400 °C	pH=1,1	-2057,76	-2747,83	-2986,99
	pH=2,2	-1834,79	-867,571	-1042,58
Fe/NixCeyOz 600 °C	pH=1,1	-4180,29	-3831,51	-3300,88
	pH=2,2	-771,659	-442,193	-755,466
Fe/NixCeyOz 800 °C	pH=1,1	-4073,16	-1955,62	-1469,83
	pH=2,2	-276,776	-409,558	-637,755
Platin	pH=1,1	-33507,1	-26531,6	-32884,2
	pH=2,2	-155,702	-9130,36	-9111,68



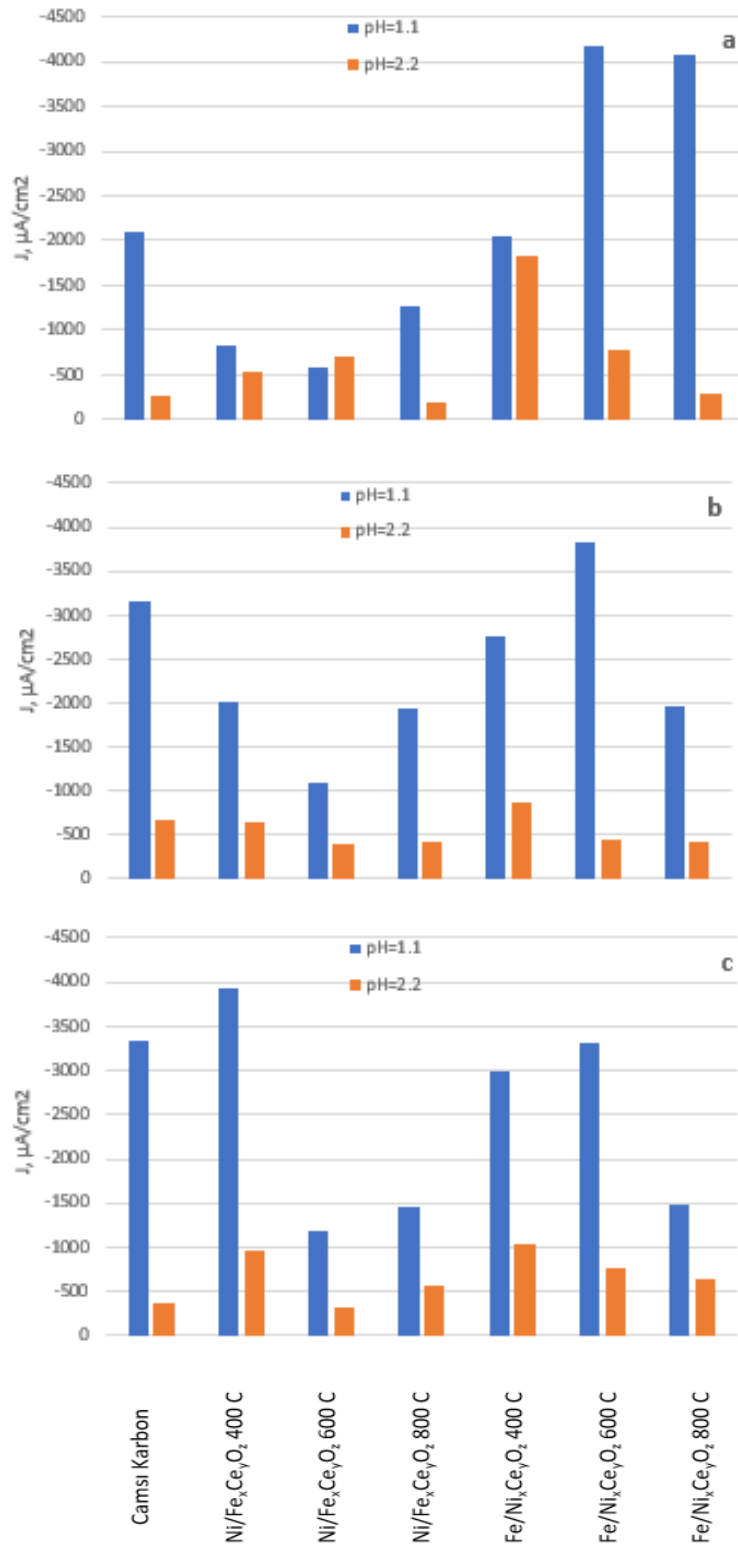
Şekil 7.6. Döngülü voltametri analizinden elde edilen akım yoğunluklarının kıyaslanması.
(a) Gaz beslenmemiş ortam (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

5. döngüde katodik bölgede ulaşılan akım yoğunlukları kıyaslandığında ise, pH 1,1 olan, 15 dk hidrojen gazı beslenmiş elektrolitte daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşılmıştır.

Bu durum, serya türleri ile hidrojen arasındaki etkileşim ile açıklanabilir (Oksijen boşluklarının varlığında, H türlerinin, hidrit formunda $\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo}}$ (oksijen boşluğu) bölgelerine bağlanması, sonrasında $\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo}}$ 'ten hidrojene elektron aktarımı ile Ce^{3+} 'ün Ce^{4+} 'e yükseltgenmesi) [23].

Sentezlenen malzemelerden elde edilen akım yoğunlukları, platin elektrota ile elde edilenden yaklaşık 7 kat daha düşüktür.

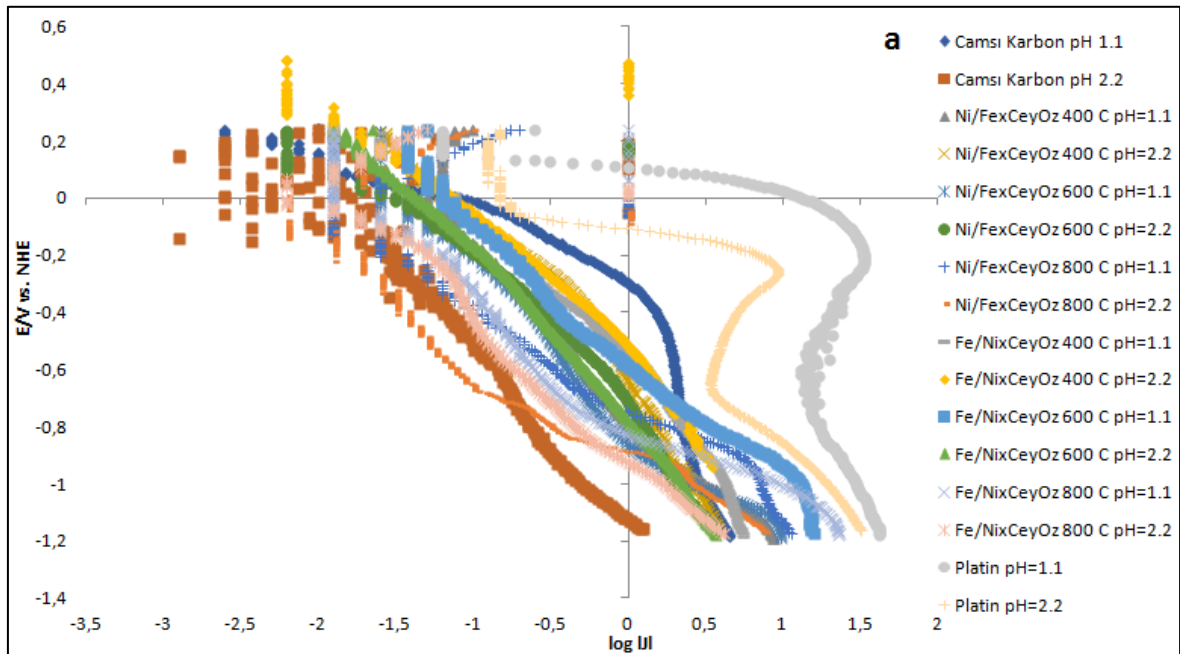
Şekil 7.7'de ise platin elektrot dışında, camsı karbon elektrot ve camsı karbon elektrot üzerine yüklenmiş elektrokatalizörlerin 5. döngüde ulaştıkları maksimum akım yoğunlukları kıyaslanmıştır.



Şekil 7.7. Döngülü voltametri analizinden elde edilen akım yoğunluklarının kıyaslanması (Platin elektrot dışında). (a) Gaz beslenmemiş ortam (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

7.2. Tafel Analizleri

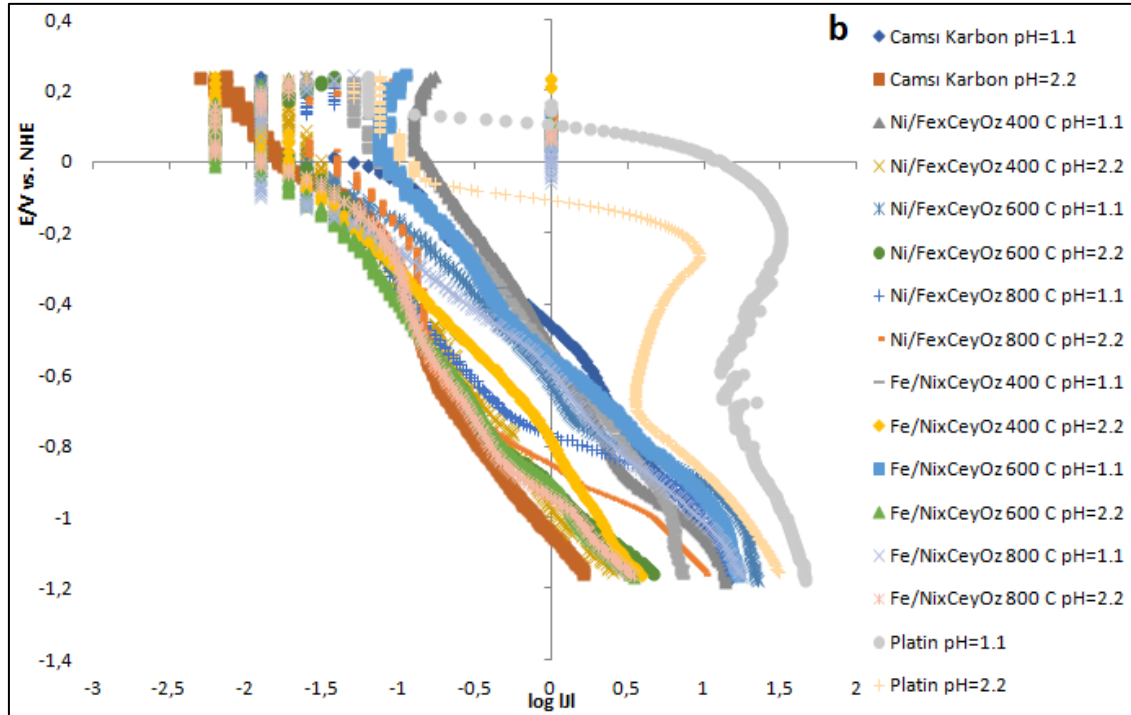
Bölüm 3.1.1’de hidrojen oluşum reaksiyonunun bilinen üç reaksiyon basamağından ve reaksiyon mekanizmasını belirlemede Tafel eğiminden (b değeri) faydalanıldığından bahsedilmişti. Bu çalışmada Tafel eğrileri deneysel olarak elde edilmiş ve EK-4’te sunulmuştur. Bulunan b değerleri ise Çizelge 7.3’te verilmiştir. Eğrilerin $\log(\text{akım yoğunluğu})$ eksenini kestiği noktalardan ise olası $\log(\text{değişim akım yoğunluğu})$ ($\log(J_0)$) değerleri bulunmuş ve Çizelge 7.4’te verilmiştir.



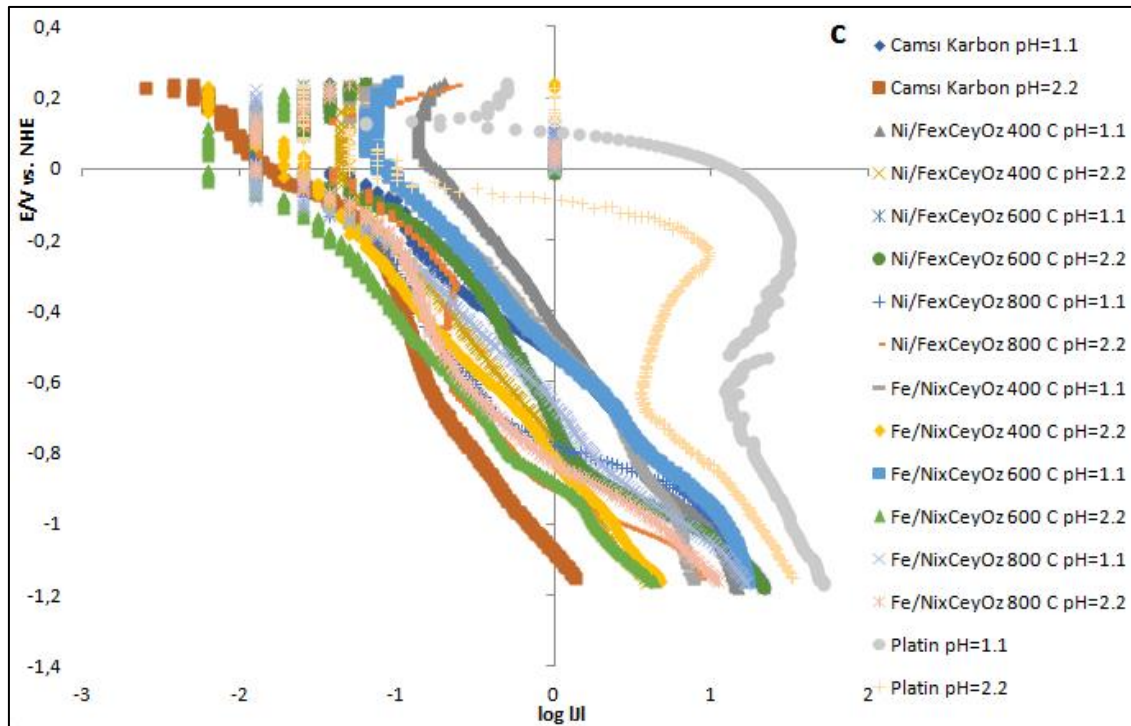
Şekil 7.8. Gaz beslenmemiş ortamda elde edilen Tafel eğrileri

Herhangi bir gaz beslenmeyen ortamda elde edilen Tafel eğrilerine göre (Şekil 7.8), en az katodik polarizasyonun gözlemlendiği Pt elektrota yakın davranışı, pH 1,1’de camsı karbon elektrot ile pH 2,2’de 400 °C’de indirgenmiş malzemeler göstermiştir.

Elektrolite 15 dakika boyunca He veya H₂ gazı beslendiğinde ise (Şekil 7.9 ve Şekil 7.10) yine pH 1,1’de düşük sıcaklıkta sentezlenen malzemeler ve camsı karbon elektrot ile Pt’e daha yakın sonuçlar görülmüştür.



Şekil 7.9. Helyum gazı beslenmiş ortamda elde edilen Tafel eğrileri



Şekil 7.10. Hidrojen gazı beslenmiş ortamda elde edilen Tafel eğrileri

Tafel eğrilerinin katodik bölgede kalan ilk doğrusal eğri bölgesinin denkleminde her bir malzeme için elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 7.3. Tafel eğrilerinden elde edilen b değerleri (mV/dec)

		Gaz beslemesi yok	He gazı beslenen	H ₂ gazı beslenen
Camsı Karbon	pH=1,1	303,7	215,3	274,1
	pH=2,2	526,2	227,2	165,9
Ni/FexCeyOz 400 °C	pH=1,1	504	648,5	540,6
	pH=2,2	374	594,6	640,1
Ni/FexCeyOz 600 °C	pH=1,1	378,4	261,3	91
	pH=2,2	401	563,3	400,2
Ni/FexCeyOz 800 °C	pH=1,1	290,8	267,1	353,1
	pH=2,2	428,1	424	337,9
Fe/NixCeyOz 400 °C	pH=1,1	444,5	391,1	353,7
	pH=2,2	458,2	382,5	523,9
Fe/NixCeyOz 600 °C	pH=1,1	404,8	429,6	436,1
	pH=2,2	461,9	408,8	341,8
Fe/NixCeyOz 800 °C	pH=1,1	273,3	184,5	229,2
	pH=2,2	317,2	363,4	368,8
Platin	pH=1,1	376,5	353,2	374,2
	pH=2,2	84,7	76,5	60,3

Literatürde de 40-120 mV/dec aralığındaki değerlerde hız belirleyici adımın Volmer-Heyrovsky basamağı olarak belirtildiği [28, 29, 30] göz önüne alınarak, pH=2,2’de Pt elektrot için elektrolite gaz beslemesi yok iken 84,7, He gazı beslendiğinde 76,5 ve H₂ gazı beslendiğinde 60,3 mV/dec olarak bulunan b değerleri, her üç ortam için de reaksiyon hız belirleyici adımın Volmer-Heyrovsky adımı olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen malzemelerden sadece 600 °C’de indirgenmiş Ni/FexCeyOz ile pH=1,1 olan ve 15 dk boyunca hidrojen beslenmiş elektrolitte b değeri 91 3 mV/dec’dir ve hız belirleyici adımın Volmer-Heyrovsky basamağı olduğu söylenebilir.

Çizelge 7.4’te ise doğrusal Tafel eğrilerinin akım yoğunluğu eksenini kestiği noktaların değerleri $|J_0|$ verilmiştir.

Çizelge 7.4. Değişim akım yoğunlukları (J_0), mA/cm²

		Gaz beslemesi yok	He gazı beslenen	H ₂ gazı beslenen
Camsı Karbon	pH=1,1	10^{-1}	10^{-1}	$10^{-1,3}$
	pH=2,2	$10^{-1,7}$	$10^{-1,6}$	$10^{-1,5}$
Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C	pH=1,1	$10^{-1,35}$	$10^{-0,8}$	$10^{-0,75}$
	pH=2,2	$10^{-1,2}$	$10^{-1,6}$	$10^{-1,4}$
Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C	pH=1,1	$10^{-1,55}$	$10^{-1,65}$	$10^{-2,1}$
	pH=2,2	$10^{-1,45}$	$10^{-1,55}$	$10^{-1,6}$
Ni/Fe _x Ce _y O _z 800 °C	pH=1,1	$10^{-2,25}$	$10^{-1,95}$	$10^{-1,725}$
	pH=2,2	$10^{-2,3}$	$10^{-1,4}$	$10^{-1,45}$
Fe/Ni _x Ce _y O _z 400 °C	pH=1,1	$10^{-1,2}$	10^{-1}	$10^{-0,95}$
	pH=2,2	$10^{-1,6}$	$10^{-1,5}$	$10^{-1,65}$
Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C	pH=1,1	$10^{-1,2}$	$10^{-1,2}$	$10^{-1,1}$
	pH=2,2	$10^{-1,3}$	$10^{-1,7}$	$10^{-1,8}$
Fe/Ni _x Ce _y O _z 800 °C	pH=1,1	$10^{-1,5}$	$10^{-1,8}$	$10^{-1,5}$
	pH=2,2	$10^{-1,9}$	$10^{-1,6}$	$10^{-1,725}$
Platin	pH=1,1	$10^{1,2}$	$10^{1,15}$	$10^{1,15}$
	pH=2,2	$10^{-1,35}$	$10^{-1,5}$	$10^{-1,525}$

En yüksek değişim akım yoğunluğu değerlerinin görüldüğü pH=1.1’de platin elektrot ile gerçekleştirilen deneylerde, değişim akım yoğunluğunun en fazla olduğu söylenebilir. Yine bu pH koşulunda 400 °C’de indirgenmiş Ni/Fe_xCe_yO_z ve Fe/Ni_xCe_yO_z ile daha yüksek değişim akım yoğunluğu değerleri görülmektedir.

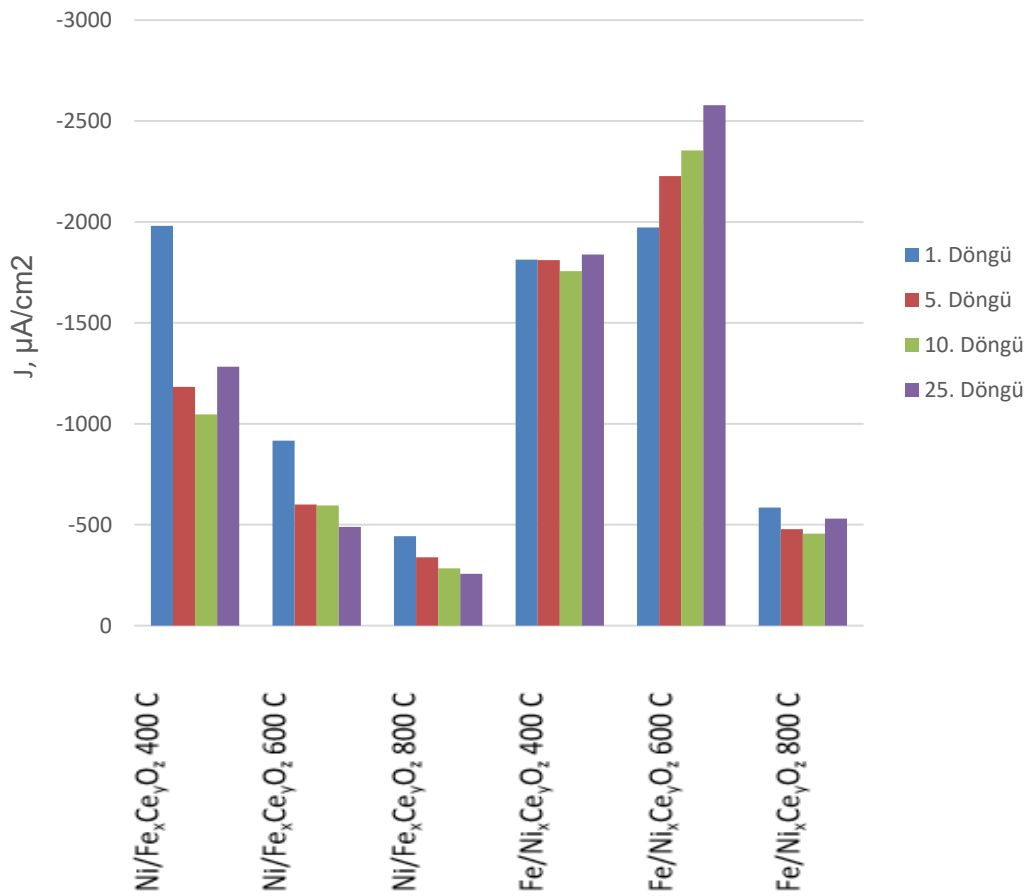
Tafel analizi sonucunda elde edilen Tafel eğimi (b) değerleri ve değişim akım yoğunlukları (J_0) değerleri en iyi olan (düşük Tafel eğimi ve yüksek değişim akım yoğunluğu değerlerine sahip olan) katalizörler Çizelge 7.5’te sıralanmıştır.

Çizelge 7.5. Tafel analizi sonuçları

Katalizör	J_0 , mA/cm ²	Katalizör	b , mV/dec
Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 H ₂	$10^{-0,75}$	Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 H ₂	91
Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 He	$10^{-0,8}$	Fe/Ni _x Ce _y O _z 800 °C pH=1,1 He	184,5
Fe/Ni _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 H ₂	$10^{-0,95}$	Fe/Ni _x Ce _y O _z 800 °C pH=1,1 H ₂	229,2
Fe/Ni _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 He	10^{-1}	Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 He	261,3
Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 H ₂	$10^{-1,1}$	Ni/Fe _x Ce _y O _z 800 °C pH=1,1 He	267,1
		Fe/Ni _x Ce _y O _z 800 °C pH=1,1 yok	273,3
		Ni/Fe _x Ce _y O _z 800 °C pH=1,1 yok	290,8

Katalizörlerin aşınmalarının incelenmesi

Katalizörlerin 1., 5., 10. ve 25. döngüde ulaştıkları akım yoğunlukları değerleri Şekil 7.11’de kıyaslanmıştır. Katalizörlerin aşınmalarına ilişkin, 600 ve 800°C’de indirgenmiş Ni/Fe_xCe_yO_z katalizörlerinin döngü sayısı arttıkça aşınmaya uğradıkları söylenebilir. 400 °C’de indirgenmiş Ni/Fe_xCe_yO_z ve 800 °C’de indirgenmiş Fe/Ni_xCe_yO_z katalizörlerinin akım yoğunluğu değerlerinin döngü sayısı arttıkça azaldığı, ancak son döngüde ara döngülere kıyasla daha yüksek akım yoğunluklarına ulaştıkları görülmektedir.

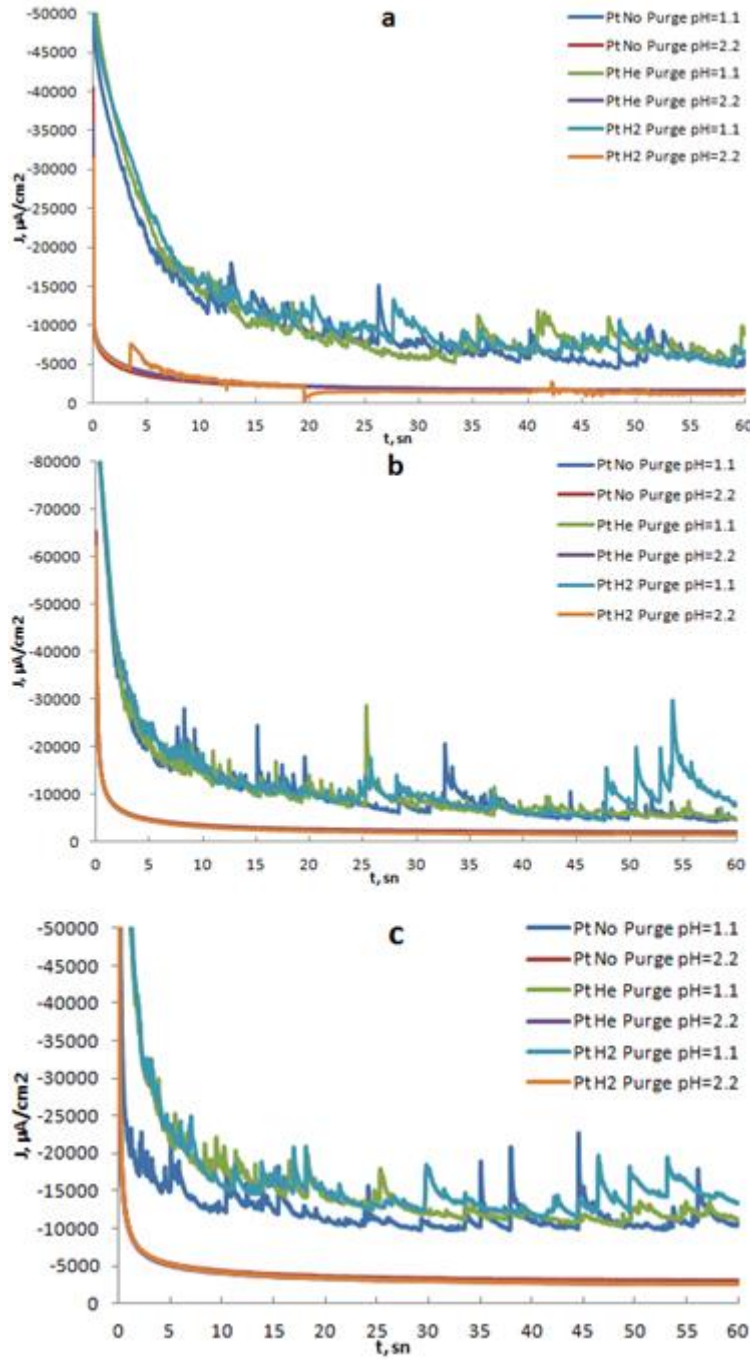


Şekil 7.11. Katalizörlerin 25 döngüde gerçekleştirilen kronoamperometri analizi sonuçları

400 °C’de indirgenmiş Fe/Ni_xCe_yO_z katalizörü için akım yoğunluğunun her döngüde aynı olduğu ve 600 °C’de indirgenmiş Fe/Ni_xCe_yO_z katalizörünün akım yoğunluğunun döngü sayısı arttıkça arttığı gözlenmektedir.

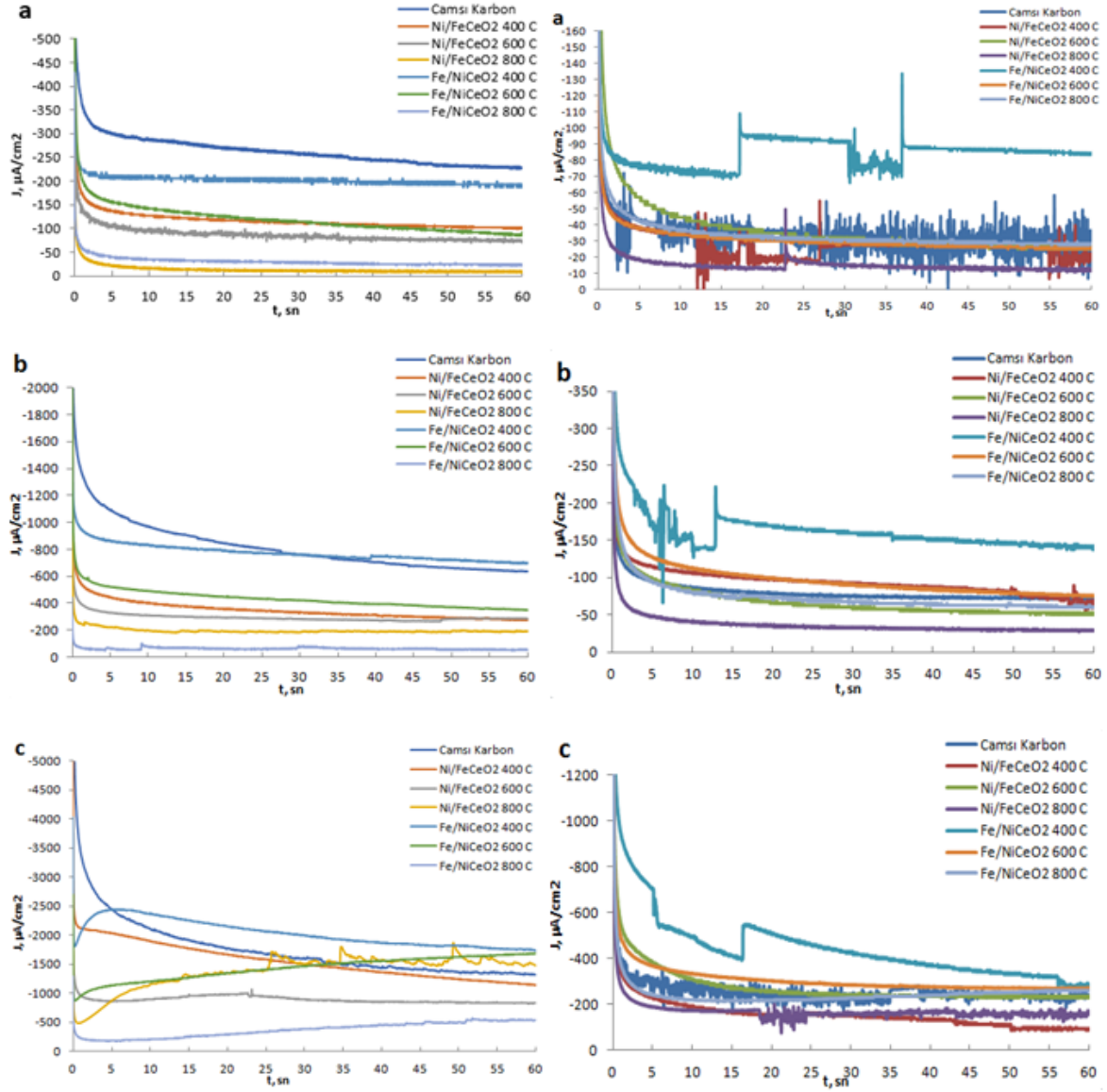
7.3. Krontamperometri Analizi Sonuçları

60 saniye boyunca platin elektrot ile gerçekleştirilen krontamperometri deneyleri ile elde edilen sonuçlara göre (şekil 7.12), pH=1,1'de daha yüksek akım yoğunlukları görülmektedir.



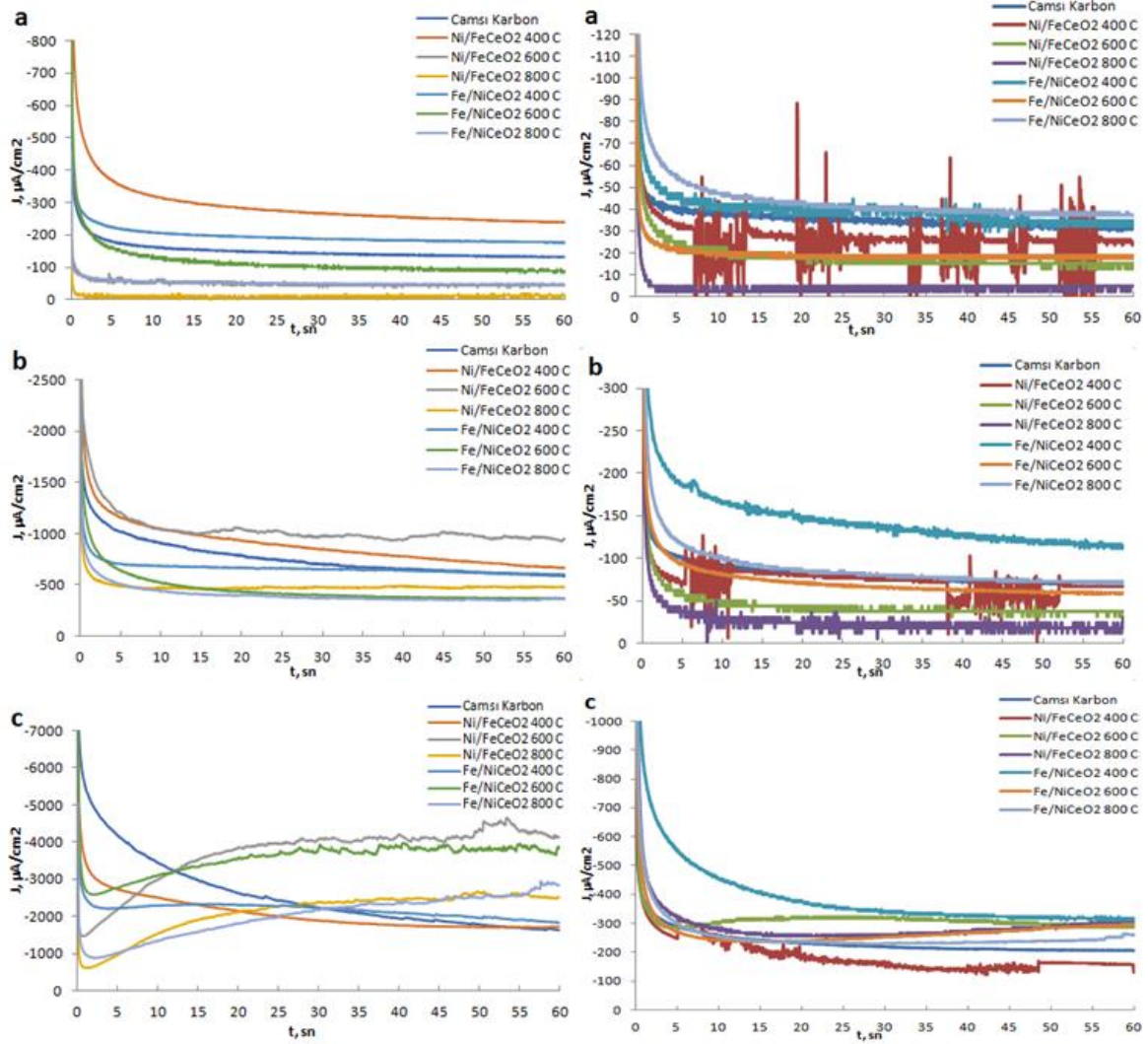
şekil 7.12. Platin elektrot ile gerçekleştirilen krontamperometri analizi sonuçları (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE

Camsı karbon elektrot ve sentezlenen katalizörlerin camsı karbon elektrota yüklenmesiyle, gaz beslemesi olmayan elektrolitte elde edilen sonuçlar da (Şekil 7.13), pH'ı 1,1 olan elektrolit çözeltisi kullanıldığında daha yüksek akım yoğunluklarına ulaşıldığını (yine bu pH'ta camsı karbon elektrot tek başına akım yoğunluğu açısından malzemelerin önüne geçmiştir) göstermiştir.



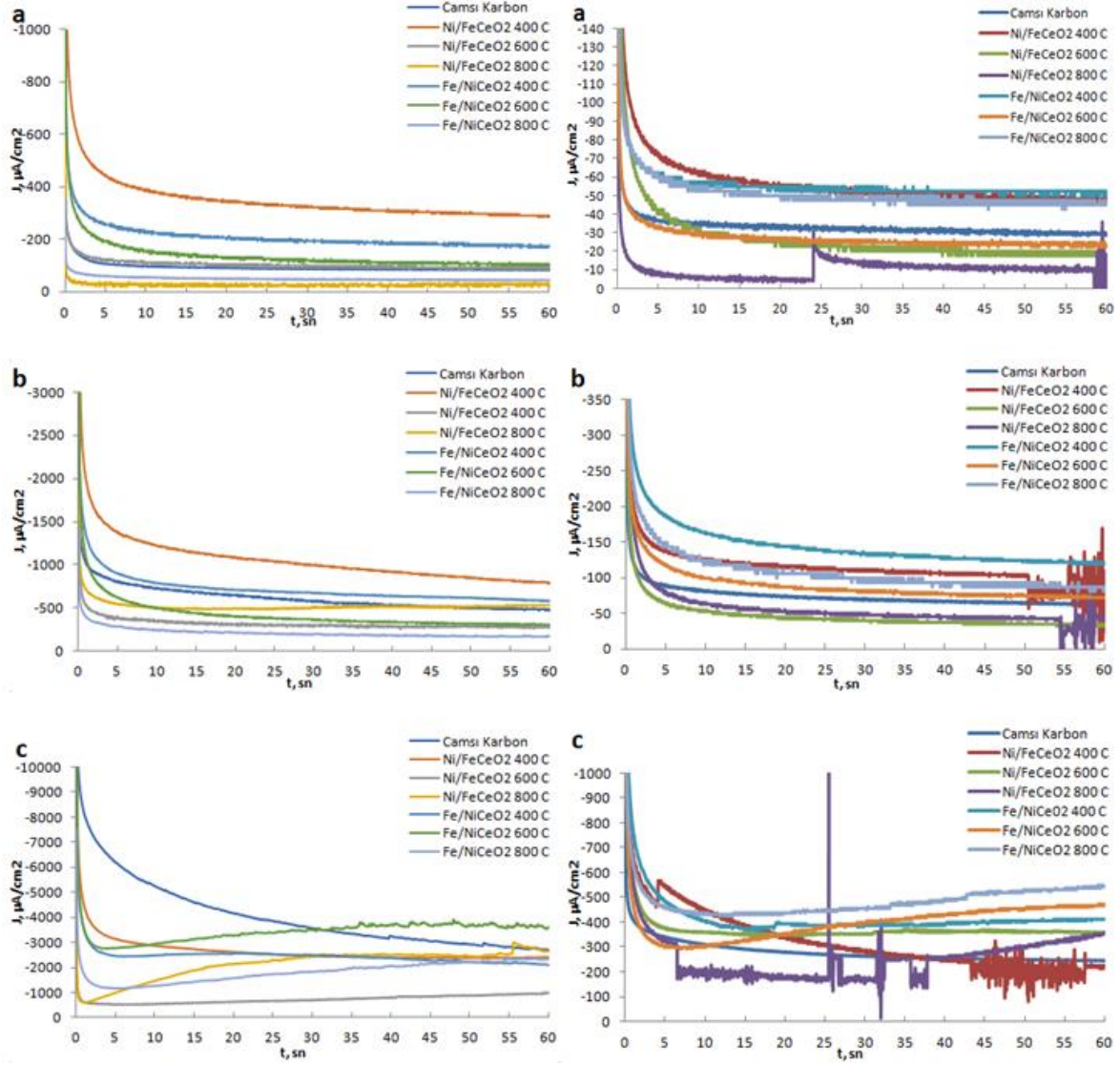
Şekil 7.13. Sentezlenen elektrokatalizörler ile gaz beslenmemiş elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen krontamperometri analizi sonuçları. Sol: pH=1,1 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE, Sağ: pH=2,2 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE

pH=2,2'de ise düşük sıcaklıklarda indirgenmiş malzemelerin camsı karbon elektrota göre daha yüksek akım yoğunluğunda oldukları söylenebilir.



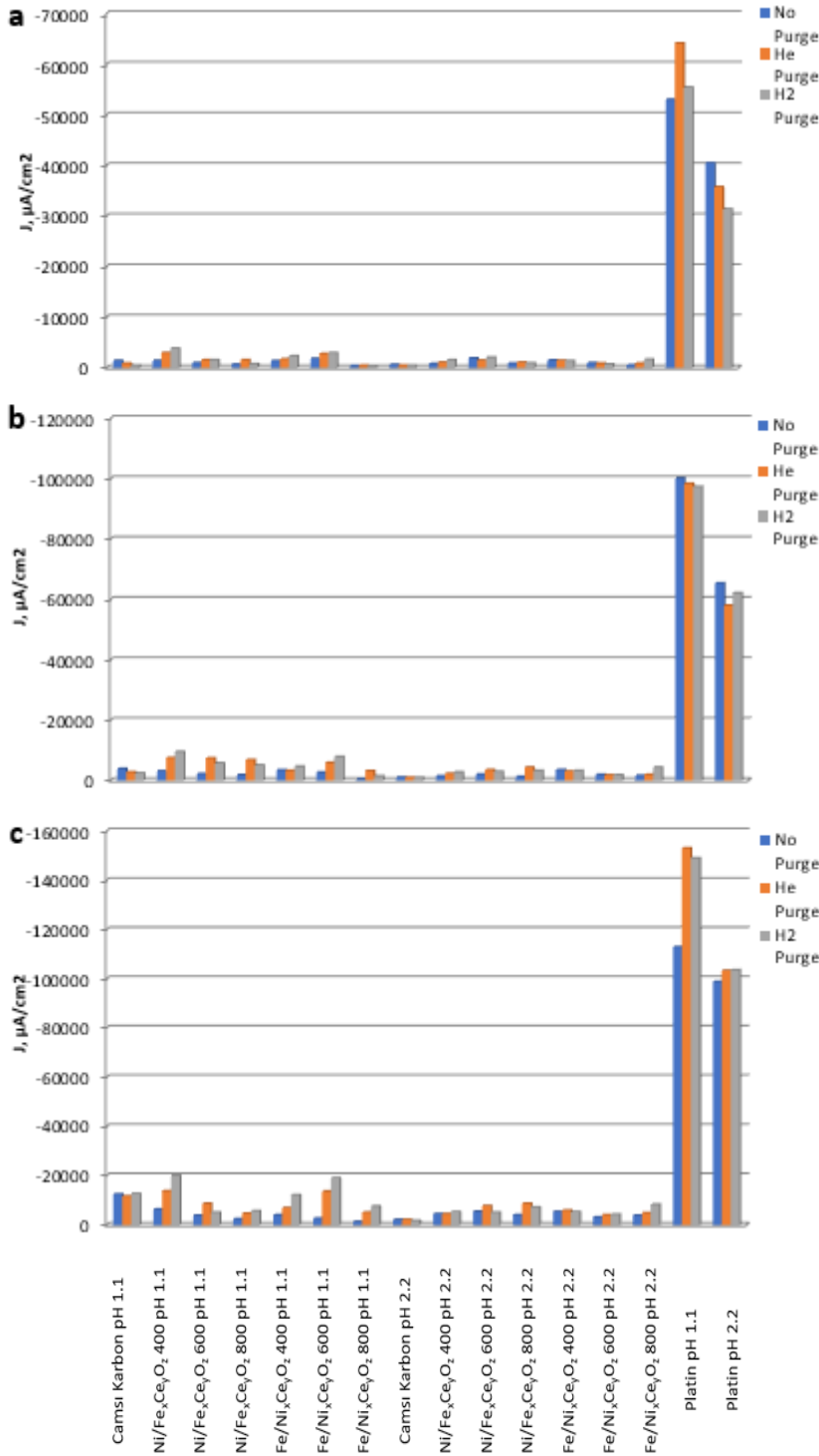
Şekil 7.14. Sentezlenen elektrokatalizörler ile 15 dakika boyunca He gazı beslenmiş elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen kronoamperometri analizi sonuçları. Sol: pH=1,1 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE, Sağ: pH=2,2 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE

Elektrolit çözeltisi 15 dakika He gazı ile beslendiğinde ise (Şekil 7.14) pH=2,2’de 400 °C’de indirgenmiş Fe/Ni_xCe_yO_z katalizörünün diğer katalizörlere kıyasla yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu söylenebilir. Diğer katalizörler hakkında hem pH, hem indirgendikleri sıcaklık, hem de sabit tutulan potansiyel bakımından değerlendirildiklerinde belirgin bir davranış olduğu söylenememektedir.



Şekil 7.15. Sentezlenen elektrokatalizörler ile 15 dakika boyunca H_2 gazı beslenmiş elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilen kronoamperometri analizi sonuçları. Sol: pH=1,1 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE, Sağ: pH=2,2 (a) -0,2 V (b) -0,46 V (c) -0,76 V vs. NHE

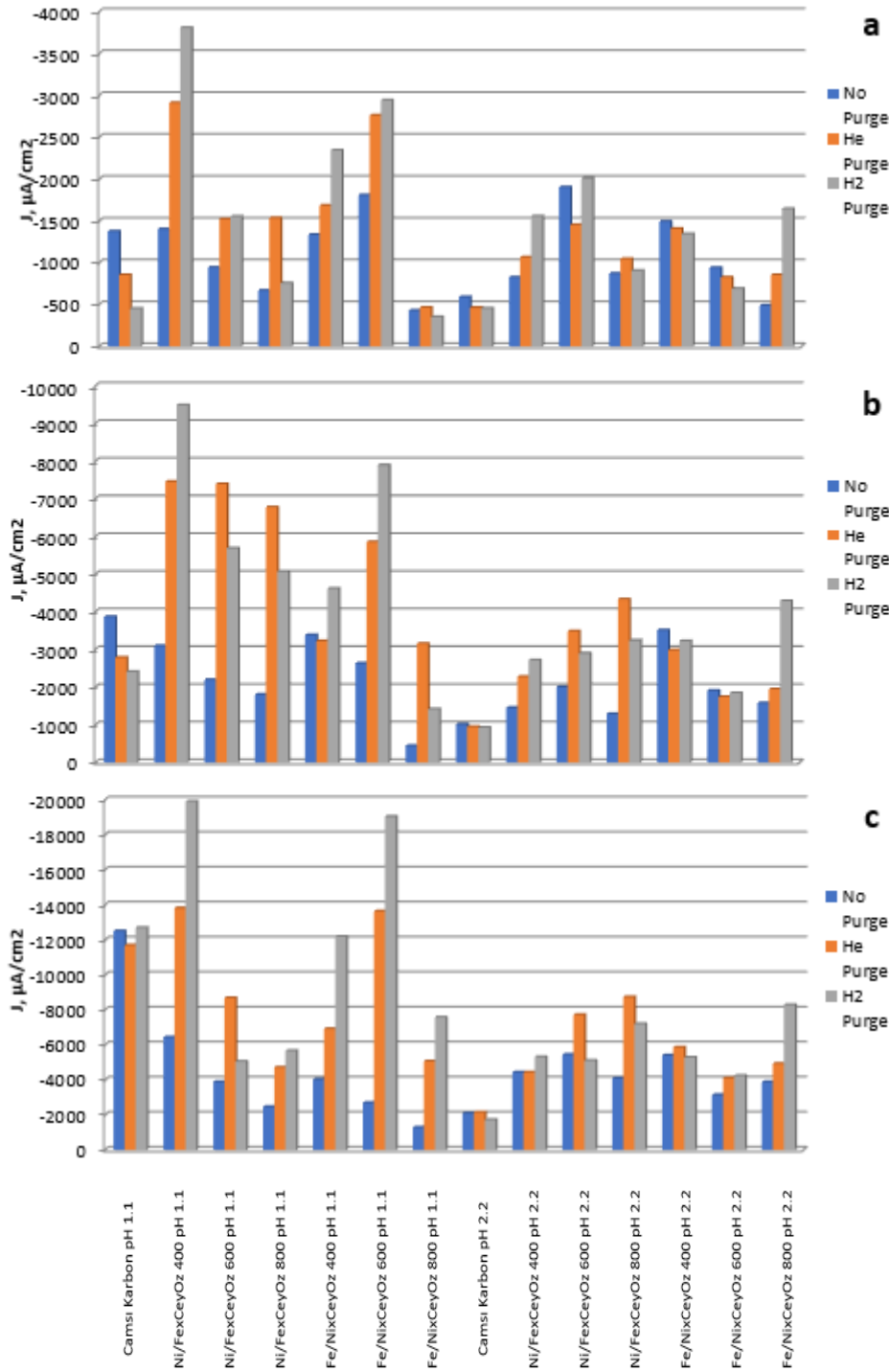
Elektrolit çözeltisi 15 dakika H_2 gazı ile beslendiğinde (Şekil 7.15) pH=1,1’de -0,2 V ile -0,46 V vs. NHE’de, 400 °C’de indirgenmiş malzemelerin; pH=2,2’de ise yine -0,2 V ile 0,46 V vs. NHE’de, 400 °C’de indirgenmiş malzemeler ile 800 °C’de indirgenmiş $Fe/Ni_xCe_yO_z$ malzemesinin diğerlerine nazaran yüksek akım yoğunluklarında olduğu görülmektedir.



Şekil 7.16. Kronoamperometriden elde edilen yatışkın durum akım yoğunluklarının kıyaslanması. (a) -0,2 V vs. NHE (b) -0,46 V vs. NHE (c) -0,76 V vs. NHE

60 saniye boyunca gerçekleştirilen kronoamperometri deneyleri sonucunda elde edilen katodik akım yoğunlukları karşılaştırıldığında (Şekil 7.16), en yüksek akım yoğunluğu değerleri -0,76 V vs. NHE’te, en düşük akım yoğunluğu değerleri ise -0,2 V vs. NHE’te görülmektedir.

Katalizörlerin akım yoğunlukları Şekil 7.17’de daha kolay gözlemlenebilmektedir.



Şekil 7.17. Kronoamperometriden elde edilen yatışkın durum akım yoğunluklarının kıyaslanması. (a) -0,2 V vs. NHE (b) -0,46 V vs. NHE (c) -0,76 V vs. NHE

Kronoamperometriden elde edilen yatışkın durum akım yoğunlukları incelendiğinde, her bir sabit potansiyelde akım yoğunluklarının dağılımlarının benzer olduğu görülebilmektedir.

Elektrolit çözeltisinin He gazı ile beslenmesiyle elde edilen akım yoğunluklarının, gaz beslenmediğinde elde edilen akım yoğunluklarına kıyasla yaklaşık 2,5 kat ve H₂ gazı ile beslenmesiyle elde edilen akım yoğunluklarının ise yaklaşık 5 kat daha yüksek olduğu söylenebilir. pH 1,1 elektrolitte 400 °C’de indirgenmiş Ni/Fe_xCe_yO_z, 400 ve 600 °C’de indirgenmiş Fe/Ni_xCe_yO_z katalizörlerinde ve pH 2,2 elektrolitte 400 °C’de indirgenmiş Ni/Fe_xCe_yO_z ve 800 °C’de indirgenmiş Fe/Ni_xCe_yO_z katalizörlerinde ise H₂ gazı beslenmesi ile elde edilen akım yoğunlukları, He gazı beslenmesi ile elde edilen akım yoğunluklarından yüksektir.

Çizelge 7.6. Kronoamperometri analizi ile elde edilen yatışkın durum akım yoğunlukları (pH=1,1 elektrolitte, 60 saniye boyunca), $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Ortam V vs. NHE	Gaz beslemesi yok			15 dk He gazı beslenen			15 dk H ₂ gazı beslenen		
	-0,2	-0,46	-0,76	-0,2	-0,46	-0,76	-0,2	-0,46	-0,76
Camsı Karbon	-1373,91	-3861,41	-12493,5	-852,001	-2783,95	-11683,9	-450,913	-2404,04	-12680,4
Platin	-53000,9	-100085	-112853	-64149,2	-98403,6	-153086	-55429,9	-97282,6	-148976
Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C	-1400,07	-3095,35	-6427,38	-2907,27	-7448,78	-13801,4	-3805,36	-9479,13	-19904,9
Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C	-941,685	-2192,28	-3886,32	-1519,65	-7386,5	-8669,48	-1550,79	-5680,01	-5044,74
Ni/Fe _x Ce _y O _z 800 °C	-666,404	-1801,16	-2461,34	-1532,11	-6769,92	-4708,43	-753,597	-5063,43	-5655,09
Fe/Ni _x Ce _y O _z 400 °C	-1332,81	-3381,85	-4023,34	-1681,58	-3219,92	-6900,71	-2341,76	-4615,01	-12182,1
Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C	-1806,14	-2630,74	-2690,53	-2759,04	-5848,16	-13627	-2939,65	-7884,75	-19033
Fe/Ni _x Ce _y O _z 800 °C	-428,492	-442,193	-1282,98	-463,369	-3151,41	-5057,2	-351,264	-1413,77	-7560,89

pH=1,1 elektrolitte, 60 saniye boyunca gerçekleştirilen kronoamperometri analizi ile elde edilen yatışkın durum akım yoğunluklarının, malzemelerin indirgenme sıcaklıkları arttıkça azaldığı, uygulanan negatif potansiyel değerinin artması ve elektrolit çözeltisinin hidrojene doyurulması ile arttığı görülmektedir. Bu durum, serya türleri ile hidrojen arasındaki etkileşim ile açıklanabilir (Oksijen boşluklarının varlığında, H türlerinin, hidrit formunda $\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo(oksijen boşluğu)}}$ bölgelerine bağlanması, sonrasında $\text{Ce}^{3+}_{\text{Vo}}$ ’ten hidrojene elektron aktarımı ile Ce^{3+} ’ün Ce^{4+} ’e yükseltgenmesi) [23]. Platin elektrottaki katodik akımlara en yakın sonuçlar 400 °C’de indirgenmiş Ni/Fe_xCe_yO_z ile elde edilmiştir.

Çizelge 7.7. Kronoamperometri analizi ile elde edilen yataşkın durum akım yoğunlukları (pH=2,2 elektrolitte, 60 saniye boyunca), $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

Ortam V vs. NHE	Gaz beslemesi yok			15 dk He gazı beslenen			15 dk H ₂ gazı beslenen		
	-0.2	-0.46	-0.76	-0.2	-0.46	-0.76	-0.2	-0.46	-0.76
Camsı Karbon	-587.93	-1008.95	-2087.65	-460.878	-941.685	-2141.21	-453.404	-923.001	-1720
Platin	-40457.6	-65332.5	-98777.3	-35749.2	-57983.4	-103262	-31327.2	-62093.9	-103573
Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C	-822.729	-1448.65	-4434.39	-1063.76	-2272	-4424.43	-1554.53	-2712.95	-5306.32
Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C	-1900.81	-2000.46	-5437.11	-1449.9	-3481.5	-7716.59	-2005.44	-2892.32	-5102.04
Ni/Fe _x Ce _y O _z 800 °C	-868.194	-1287.97	-4083.13	-1043.83	-4328.51	-8731.76	-902.448	-3236.11	-7193.43
Fe/Ni _x Ce _y O _z 400 °C	-1489.76	-3505.16	-5393.51	-1405.05	-2977.02	-5854.39	-1342.77	-3218.67	-5281.41
Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C	-936.703	-1905.79	-3133.97	-823.352	-1738.88	-4103.06	-687.58	-1838.53	-4235.09
Fe/Ni _x Ce _y O _z 800 °C	-488.281	-1571.97	-3881.34	-852.001	-1940.67	-4920.18	-1641.72	-4284.92	-8270.89

pH=2,2 elektrolitte 60 saniye boyunca gerçekleştirilen kronoamperometri analizi ile elde edilen yataşkın durum akım yoğunluklarından, akım yoğunluğu değerlerinin uygulanan negatif potansiyel değerinin artması ve elektrolit çözeltisinin hidrojene doyurulması ile arttığı görülmüştür.

Çizelge 7.8’de de her bir sabit potansiyeldeki yataşkın durum akım yoğunlukları yüksek olan katalizörler sıralanmıştır.

Burada da pH 1,1 elektrolitte, 400 ve 600 °C’de indirgenmiş katalizörlerin elektrolite H₂ gazı beslendiğinde daha yüksek yataşkın durum akım yoğunluklarına ulaştığı görülmektedir.

Çizelge 7.8. Kronoamperometri analizi sonuçları

Katalizör, İndirgenme Sıc., Elektrolit pH'ı, Gaz beslemesi	-0,2 V vs. NHE	Katalizör, İndirgenme Sıc., Elektrolit pH'ı, Gaz beslemesi	-0,46 V vs. NHE	Katalizör, İndirgenme Sıc., Elektrolit pH'ı, Gaz beslemesi	-0,76 V vs. NHE
Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 H ₂	-3805,36	Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 H ₂	-9479,13	Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 H ₂	-19904,9
Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 H ₂	-2939,65	Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 H ₂	-7884,75	Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 H ₂	-19033
Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 He	-2907,27	Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 He	-7448,78	Ni/Fe _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 He	13801,4
Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 He	-2759,04	Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 He	-7386,5	Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 He	-13627
Fe/Ni _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 H ₂	-2341,76	Ni/Fe _x Ce _y O _z 800 °C pH=1,1 He	-6769,92	Fe/Ni _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 H ₂	-12182,1
Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C pH=2,2 H ₂	-2005,44	Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 He	-5848,16	Ni/Fe _x Ce _y O _z 800 °C pH=2,2 He	-8731,76
Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C pH=2,2 yok	-1900,81	Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 H ₂	-5680,01	Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 He	-8669,48
Fe/Ni _x Ce _y O _z 600 °C pH=1,1 yok	-1806,14	Ni/Fe _x Ce _y O _z 800 °C pH=1,1 H ₂	-5063,43	Fe/Ni _x Ce _y O _z 800 °C pH=2,2 H ₂	-8270,89
Fe/Ni _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 He	-1681,58	Fe/Ni _x Ce _y O _z 400 °C pH=1,1 H ₂	-4615,01	Ni/Fe _x Ce _y O _z 600 °C pH=2,2 He	-7716,59

8. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Hidrojen oluşum reaksiyonu için verimli olan platin grubu metallere alternatif daha düşük maliyetli elektrokatalizörlerin davranışlarını incelemek amacıyla yapılan bu çalışmada, 400, 600 ve 800 °C sıcaklıklarda indirgenen $\text{Ni/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ ve $\text{Fe/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ malzemelerinin döngülü voltametri ve kronoamperometrik tekniklerle elektrokimyasal aktiviteleri incelenmiş ve platin elektrot ile karşılaştırmaları yapılmıştır.

*Hidrojen oluşumunun en fazla olduğu katalizörlerin 400 °C’de indirgenmiş $\text{Ni/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ ve $\text{Fe/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörleri olduğu görülmüştür. Ayrıca pH=1,1’de 600 °C’de indirgenmiş olan $\text{Fe/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ katalizörü ile de yüksek katodik akım gözlemlenmiştir.

*Tafel eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre, platine benzer davranış gösteren malzemelerin 400 °C’de indirgenmiş katalizörler olduğu görülmektedir.

*Deneyssel olarak elde edilen Tafel eğrilerinden, pH=2,2’de Pt elektrot için her üç ortamda reaksiyon hız belirleyici adımın Volmer-Heyrovsky adımı olduğu görülmektedir. Beklenilenin aksine, pH 1,1’de hidrojen gazının çok hızlı çıkmasından, difüzyon direncinden kaynaklı b değerleri yüksek çıkmış olabilir.

Sentezlenen malzemelerden sadece 600 °C’de indirgenmiş $\text{Ni/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ ile pH=1,1 olan ve 15 dk boyunca hidrojen beslenmiş elektrolitte b değeri 91 mV/dec olarak bulunmuştur ve hız belirleyici adımın Volmer-Heyrovsky basamağı olduğu söylenebilmiştir.

*Tafel eşitliğinden elde edilen değişim akım yoğunlukları incelendiğinde, 400 °C’de indirgenmiş $\text{Ni/Fe}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ ve $\text{Fe/Ni}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ ile diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek değişim akım yoğunluğu değerleri elde edilebilmiştir (sırasıyla $10^{-0,75}$ ve $10^{-0,95}$ mA/cm²). Platin için ise aynı koşullar altında (pH=1,1 ve H₂ beslenmiş elektrolitte) elde edilen değer $10^{1,15}$ mA/cm²’dir.

*-0.76 V (NHE’a karşı)’ta gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda elektrolite H₂ gazı beslendiğinde daha yüksek akım yoğunlukları elde edildiği görülmüştür. Bu durum, serya türleri ile hidrojen arasındaki etkileşim ile açıklanabilir (Oksijen

boşluklarının varlığında, H türlerinin, hidrit formunda Ce^{3+}Vo (oksijen boşluğu) bölgelerine bağlanması, sonrasında Ce^{3+}Vo 'ten hidrojene elektron aktarımı ile Ce^{3+} 'ün Ce^{4+} 'e yükseltgenmesi).

KAYNAKLAR

1. Veras, T., Mozer, T.S., Santos, D., Cesar, A. (2017). Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 2018-2033.
2. Eftekhari, A. (2017). Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-25.
3. Zheng, Z., Li, N., Wang, C-Q., Li, D-Y., Meng, F-Y., Zhu, Y-M., Li, Q., Wu, G. (2013). Electrochemical synthesis of Ni-S/CeO₂ composite electrodes for hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 230, 10-14.
4. Dominguez-Crespo, M.A., Torres-Huerta, A.M., Brachetti-Sibaja, B., 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, 135-151.
5. Rosalbino, F., Maccio, D., Saccone, A., Angelini, E., Delfino, S. (2011). Fe-Mo-R (R=rare earth metal) crystalline alloys as a cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1965-1973.
6. Wang, J., Xu, F., Jin, H., Chen, Y., Wang, Y. (2017). *Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications*. Advanced Materials, 29.
7. İnternet: <http://besergil.cbu.edu.tr/hidrojen.pdf> , Son Erişim Tarihi: 12.12.2019
8. İnternet: Naimi, Y., Antar, A. Hydrogen Generation by Water Electrolysis. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.76814> , Son Erişim Tarihi: 12.12.2019
9. Zhang, J. (2008). *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications*. Springer, 548-560.
10. Ayers, K.E., Anderson, E.B., Capuano, C.B., Carter, B.D., Dalton, L.T., Hanlon, G., Manco, J., Niedzwiecki, M. (2010) *Research Advances Towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis*. Proton Energy Systems, USA.
11. Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production Technologies. *Catalysis Today*, 139, 244-260.
12. İnternet: <https://pinerresearch.com/> , Son Erişim Tarihi: 12.12.2019
13. Rosalbino, F., Maccio, D., Angelini, E., Saccone, A., Delfino, S. (2005). Electrocatalytic properties of Fe-R crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 403, 275-282.

14. Safizadeh, F., Ghali, E., Houlachi, G. (2015). Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions-A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 256-274.
15. Hwang, G-J., Gil, B-M., Ryu, C-H. (2017). Preparation of the electrode using NiFe_2O_4 powder for the alkaline water electrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 242-248.
16. Haynes, W. M. (2014). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press.
17. Chen, Z., Shao, G., Ma, Z., Song, J., Wang, G., Huang, W. (2015). Preparation of Ni-CeO₂ composite coatings with high catalytic activity for hydrogen evolution reaction. *Materials Letters*, 160, 34-37.
18. Rosalbino, F., Delsante, S., Borzone, G., Angelini, E. (2008). Electrocatalytic behaviour of Co-Ni-R (R=Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6696-6703.
19. Rashid, M., Naseem, H., Al Mesfer, M.K., Danish, M. (2015). Hydrogen production by water electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*. 4(3), 2249-8958.
20. İnternet: Asan, A. Korozyon Hızı Ölçüm Metodları. <http://web.hitit.edu.tr/dosyalar/duyurular/abdurrahmanasan@hititedutr231220163T0E203Q.pdf> , Son Erişim Tarihi: 12.12.2019.
21. Jin, H., Guo, C., Liu, J., Vasileff, A., Jiao, Y., Zheng, Y., Qiao, S-Z. (2018). Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis. *Chemical Reviews*, 118, 13, 6337-6408.
22. Jayabal, S., Saranya, G., Wu, J., Liu, Y., Geng D., Meng, X. (2017). Understanding the high-electrocatalytic performance of two-dimensional MoS₂ nanosheets and their composite materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 24540-24563.
23. Li, Z., Werner, K., Qian, K., You, R., Plucienik, A., Jia, A., Wu, L., Zhang, L., Pan, H., Kühlenbeck, H., Shaikhutdinov, S., Huang, W., Freund, H-J. (2019). Oxidation of Reduced Ceria by Incorporation of Hydrogen. *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 14686-14693.
24. Zhiani, M., Kamali, S. (2017). Synergistic effect of ceria on the structure and hydrogen evolution activity of nickel nanoparticles grown on reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 8108-8116.
25. Morales-Guio, C. G., Stern, L-A., Hu, X. (2014). Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 6555-6569.

26. Zhang, Y., Xiao, J., Lv, Q., Wang, S. (2018). Self-supported transition metal phosphide based electrodes as high-efficient water splitting cathodes. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 12(3), 494-508.
27. Quaino, P., Juarez, F., Santos, E., Schmickler, W. (2014). Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 5, 846-854.
28. Yang, Y., Zhu, X., Zhang, B., Yang, H., Liang, C. (2019). Electrocatalytic properties of porous Ni-Co-WC composite electrode toward hydrogen evolution reaction in acid medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 19771-19781.
29. Jayabal, S., Jian, W., Govindarajan, S., Liu, Y. (2017) Understanding High-Electrocatalytic Performance of Two-Dimensional MoS₂ Nanosheets and Their Composite Materials. *Journal of Materials Chemistry A*.
30. Qiu, Z. (2019). *Transition Metal-Based Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting and CO₂ Reduction* (Doctoral dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis).

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		[16]

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

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

Hedeflenen pH = 1,6 olarak alınmıştır.

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

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

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

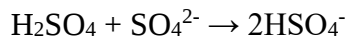
$$(\text{HSO}_4^- = k, \text{SO}_4^{2-} = 0,410204k)$$

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

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

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

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



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

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

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

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

EK-1. (devam) Hesaplamalar

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1,9684 mL H_2SO_4 ve 9,168682 g Na_2SO_4 500 mL'lik balon jöjeye alınarak kalan kısım deiyonize su ile tamamlanmıştır. Elde edilen çözeltinin pH'ı 1,5 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.

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

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

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

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

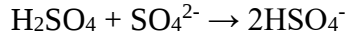
$$\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^- = 0,2 \text{ M (H}_2\text{SO}_4)$$

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 2,35 olarak ölçülmüştür.

EK-2. Deneylerde kullanılan programa ait ekran görüntüleri

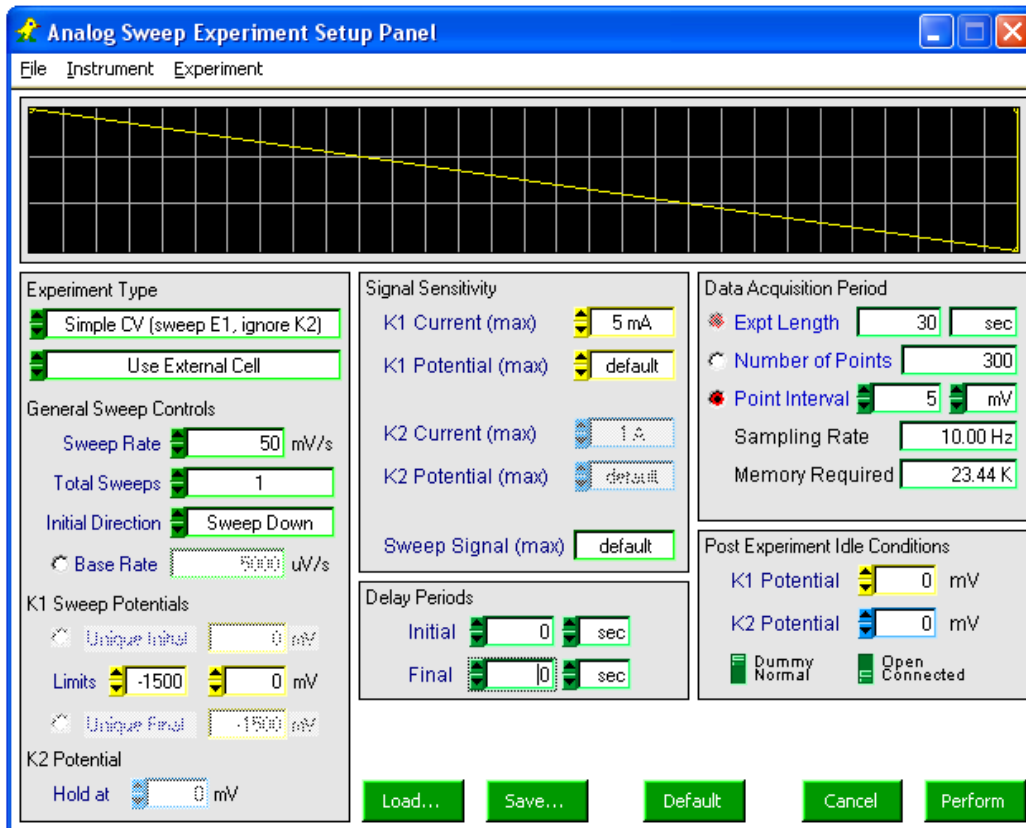
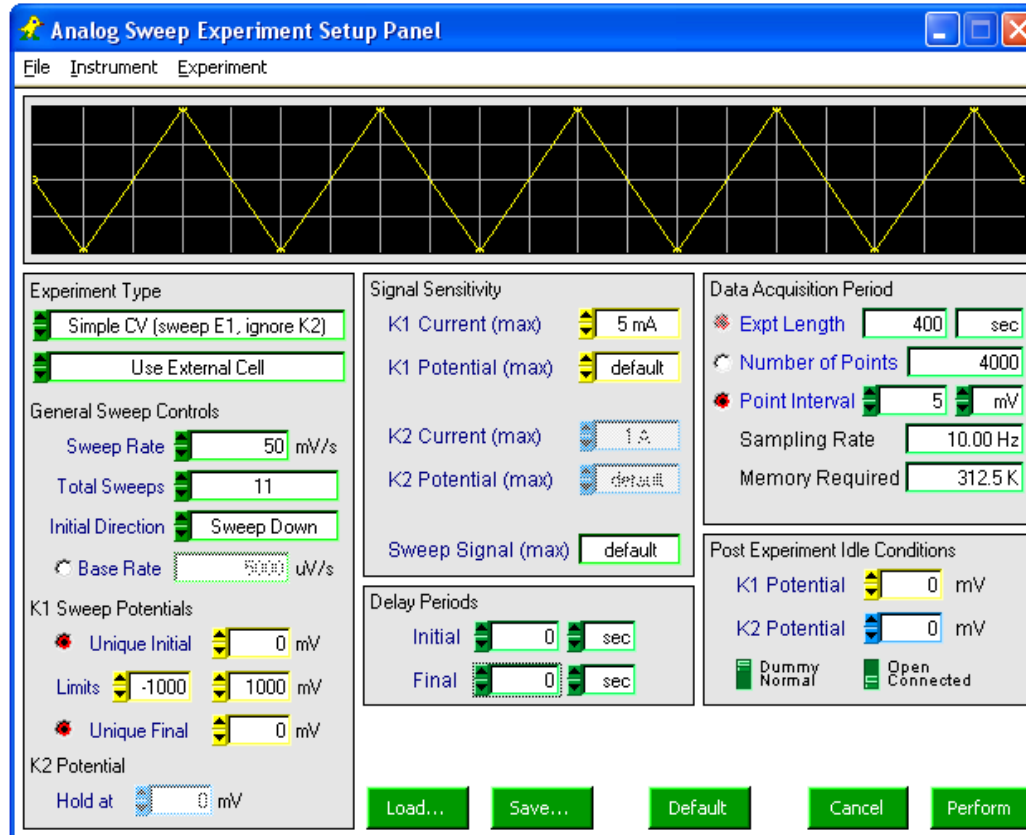
The screenshot shows the 'Electrolysis Experiment Setup Panel' window. It has a menu bar with 'File', 'Instrument', and 'Experiment'. The main area is divided into several sections:

- Experiment Type:** A dropdown menu set to 'Use External Cell'.
- Initial Potentials:** Two sliders for 'K1 Electrode' (set to -440 mV) and 'K2 Electrode' (set to 0 mV).
- Electrolysis Potentials:** Two sliders for 'K1 Electrode' (set to -440 mV) and 'K2 Electrode' (set to 0 mV).
- Data Acquisition Period:**
 - Expt Length:** A slider set to 1 min.
 - Number of Points:** A slider set to 2000.
 - Point Interval:** A slider set to 30 msec.
 - Sampling Rate:** A text box showing 33.33 Hz.
 - Memory Required:** A text box showing 156.2 K.
- Signal Sensitivity:**
 - K1 Current (max):** A slider set to 5 mA.
 - K1 Potential (max):** A slider set to default.
 - Ignore K2 Signals:** A checkbox that is unchecked.
 - K2 Current (max):** A slider set to 1 A.
 - K2 Potential (max):** A slider set to default.
- Post Experiment Idle Conditions:**
 - K1 Potential:** A slider set to 0 mV.
 - K2 Potential:** A slider set to 0 mV.
 - Dummy Normal:** A checkbox that is checked.
 - Open Connected:** A checkbox that is unchecked.
- Delay Periods:**
 - Initial:** A slider set to 0 sec.
 - Final:** A slider set to 0 sec.

At the bottom, there are five buttons: 'Load...', 'Save...', 'Default', 'Cancel', and 'Perform'.

Resim 2a. Kronoamperometri deneyine ait program girdileri

EK-2. (devam) Deneylerde kullanılan programa ait ekran görüntüleri

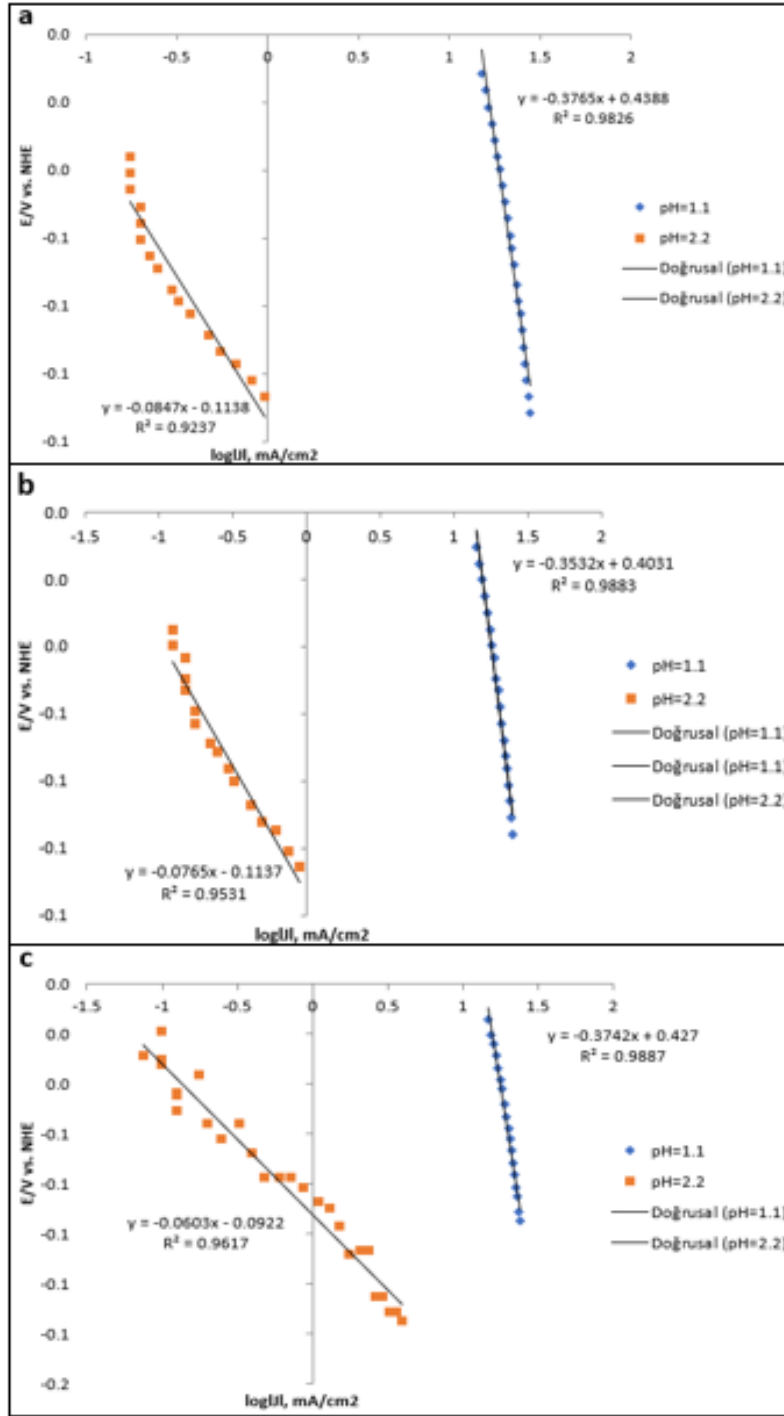


Resim 2b. Döngülü voltametri deneyine ait program girdileri

EK-3. Hazırlanan katalizör içeriğindeki metallerin özellikleri

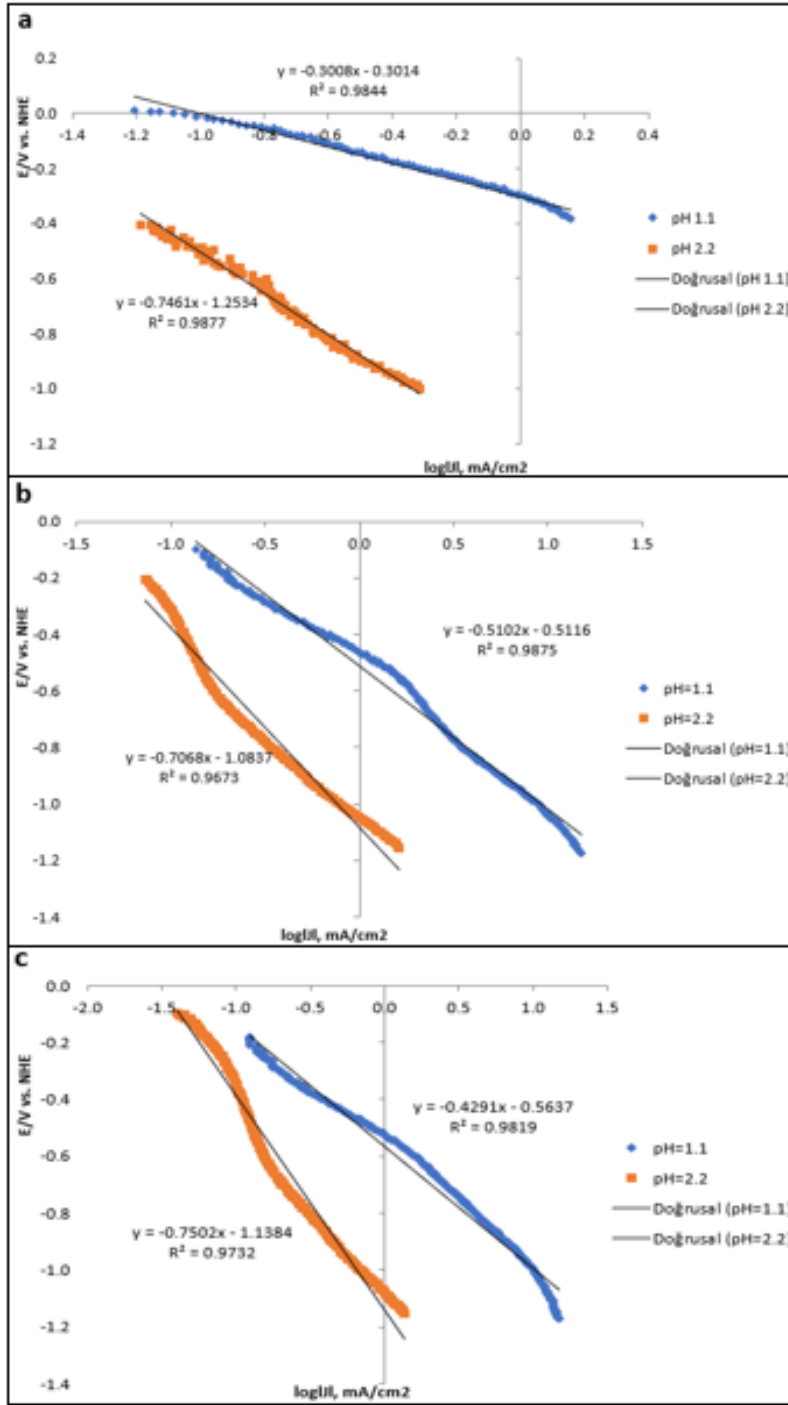
	<u>Nikel</u>	<u>Demir</u>	<u>Seryum</u>	<u>Hidrojen</u>	
<u>Atomik Kütle (g/mol):</u>	58,6934	55,845	140,115	1,00794	
<u>Erime Noktası:</u>	1455°C	1538°C	798°C	-259,34°C	
<u>Kaynama Noktası:</u>	2913°C	2861°C	3424°C	-252,87°C	[16]

EK-4. Tafel Eğrileri



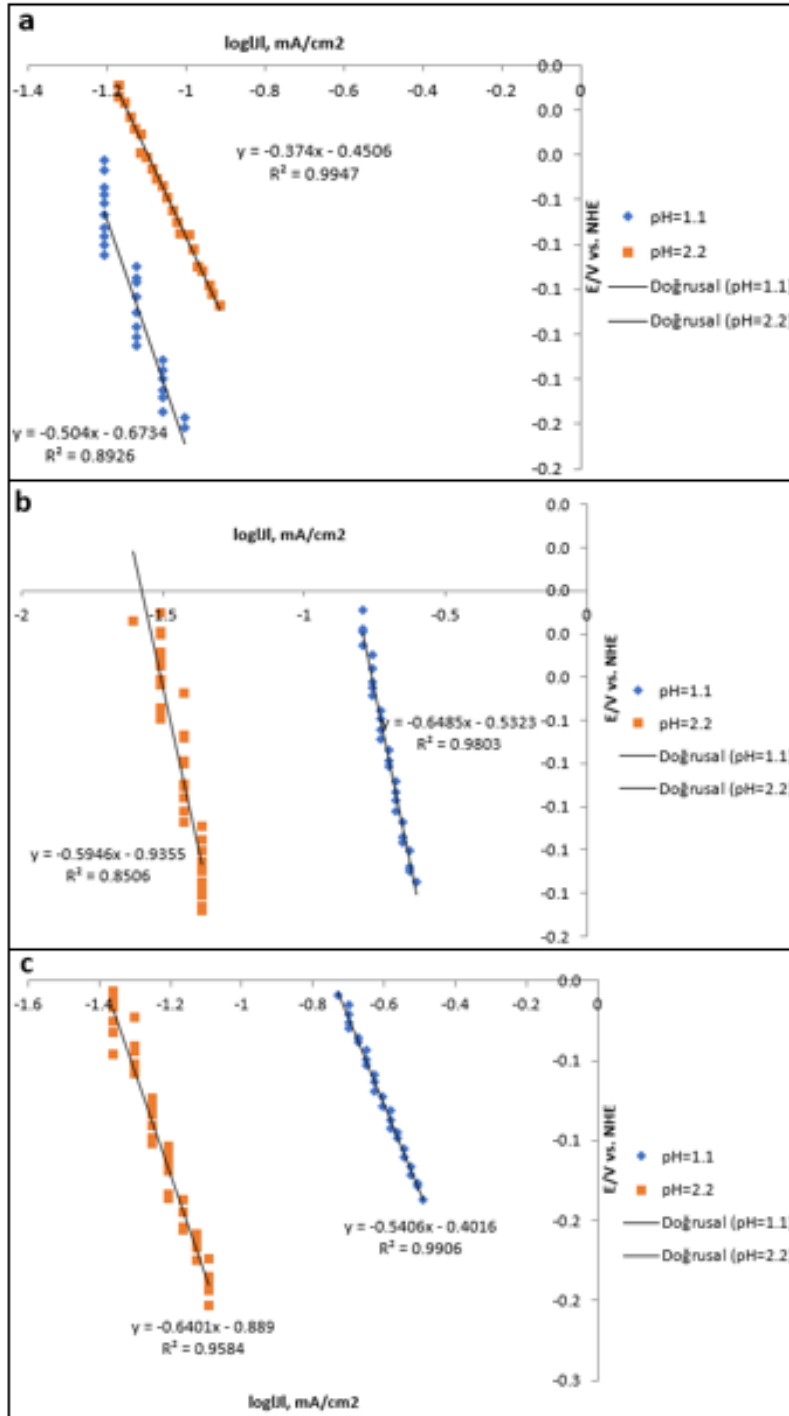
Şekil 1. Platin Elektrot için Tafel Eğrileri (a) Gaz beslenmemiş ortam, (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam, (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

EK-4. (devam) Tafel Eğrileri



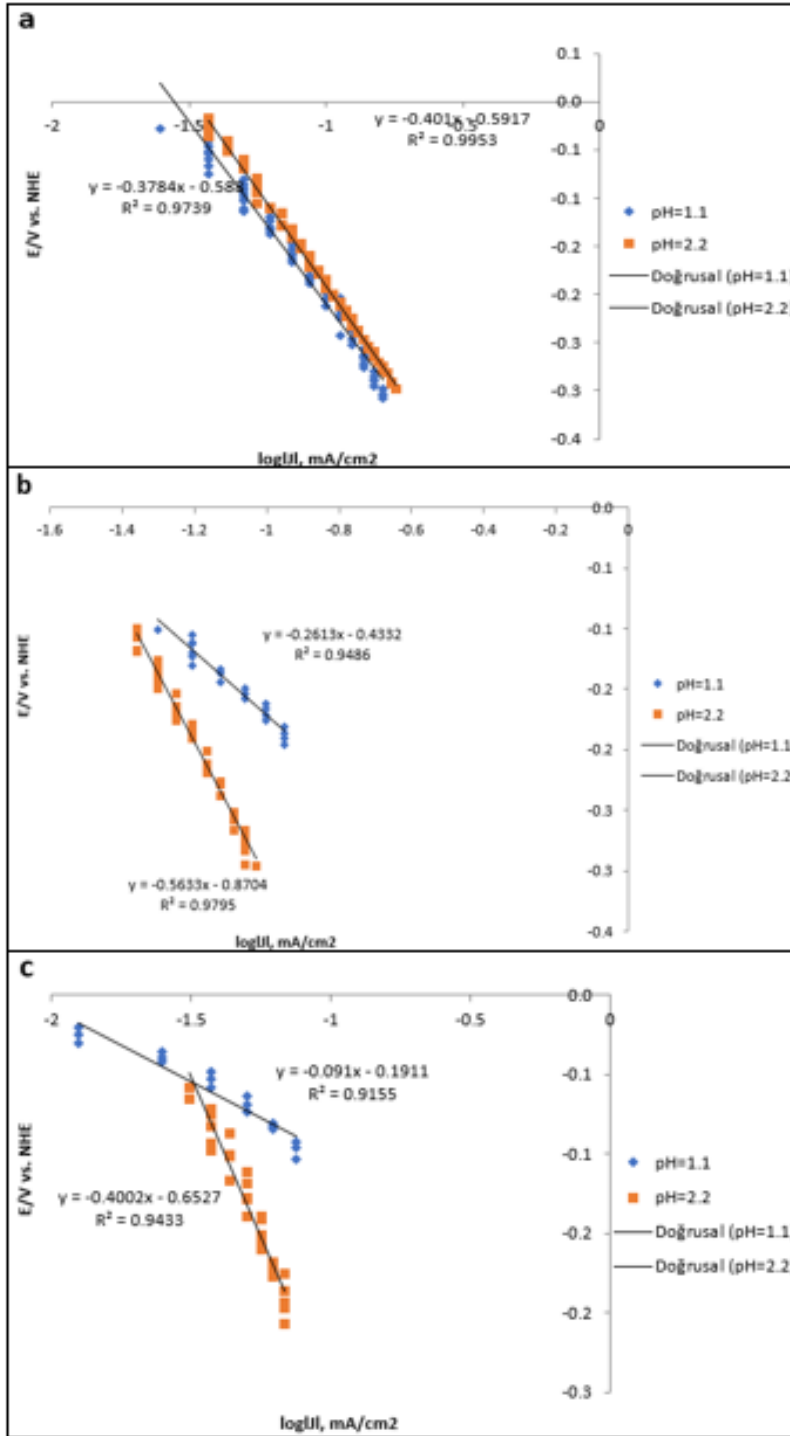
Şekil 2. Camış karbon elektrot için Tafel Eğrileri (a) Gaz beslenmemiş ortam, (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam, (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

EK-4. (devam) Tafel Eğrileri



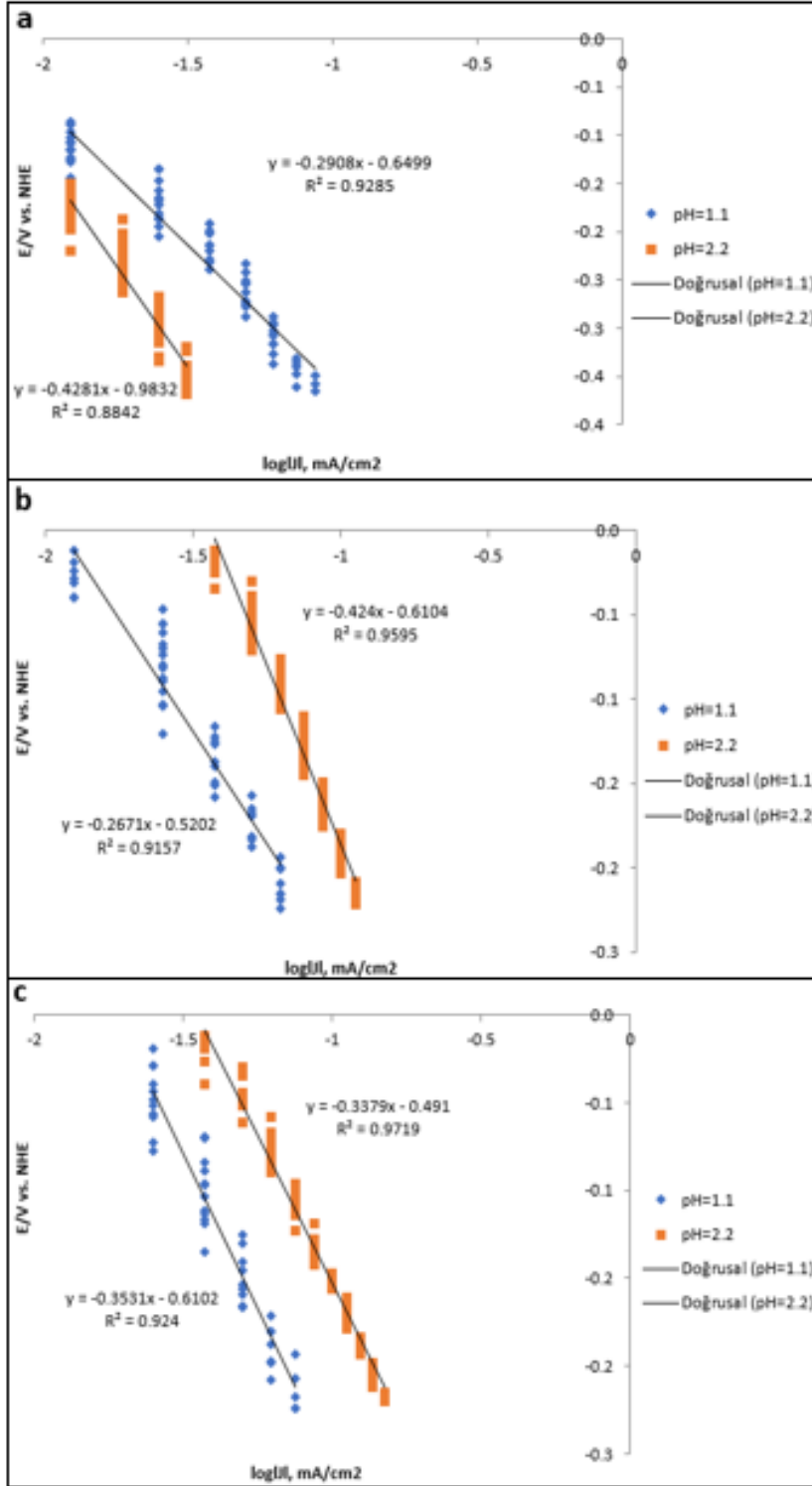
Şekil 3. Camısı karbon elektrot üzerine yüklenmiş 400 °C’de indirgenmiş Ni/Fe_xCeyO_z için Tafel Eğrileri (a) Gaz beslenmemiş ortam, (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam, (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

EK-4. (devam) Tafel Eğrileri



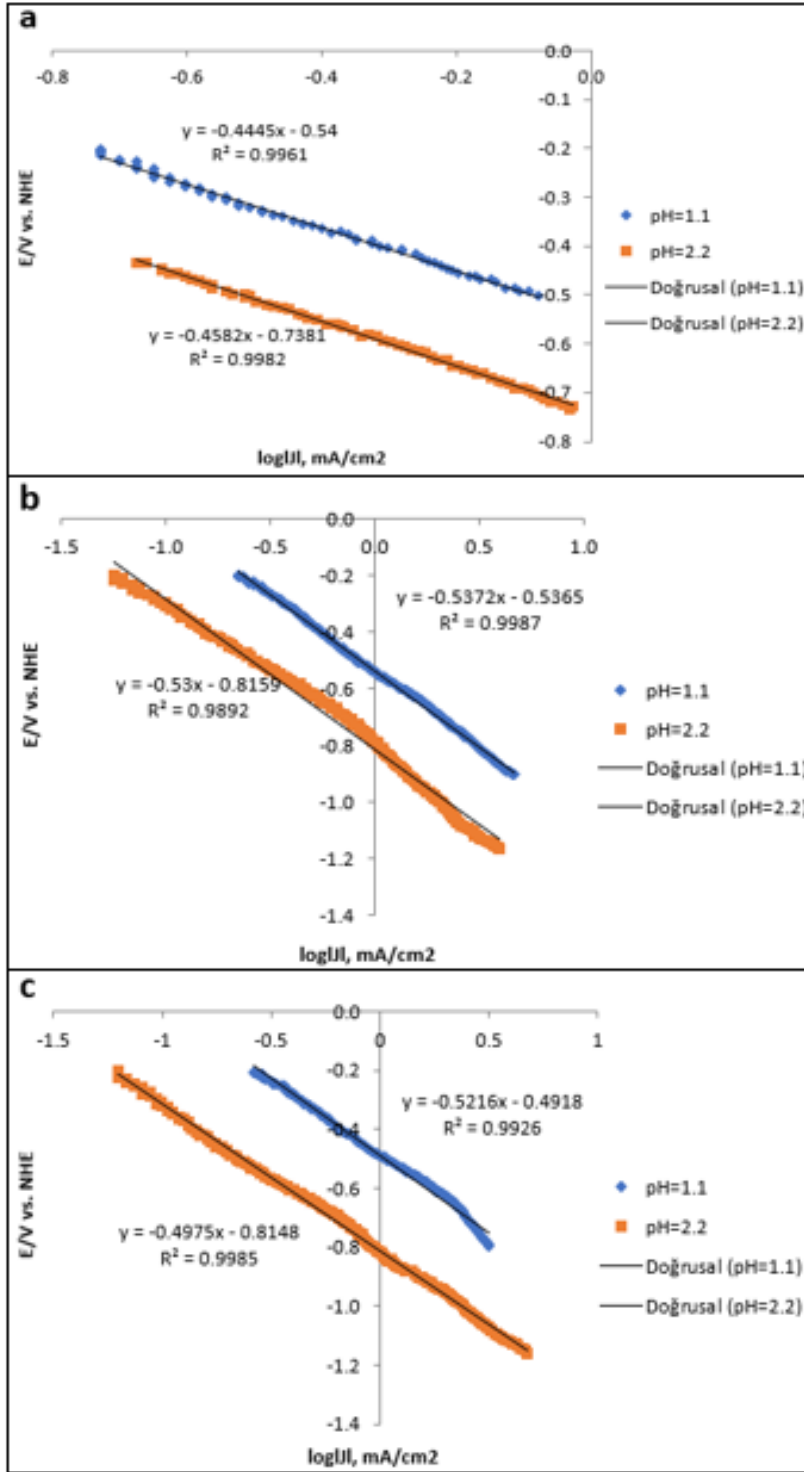
Şekil 4. Camısı karbon elektrot üzerine yüklenmiş 600 °C’de indirgenmiş Ni/Fe_xCe_yO_z için Tafel Eğrileri (a) Gaz beslenmemiş ortam, (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam, (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

EK-4. (devam) Tafel Eğrileri



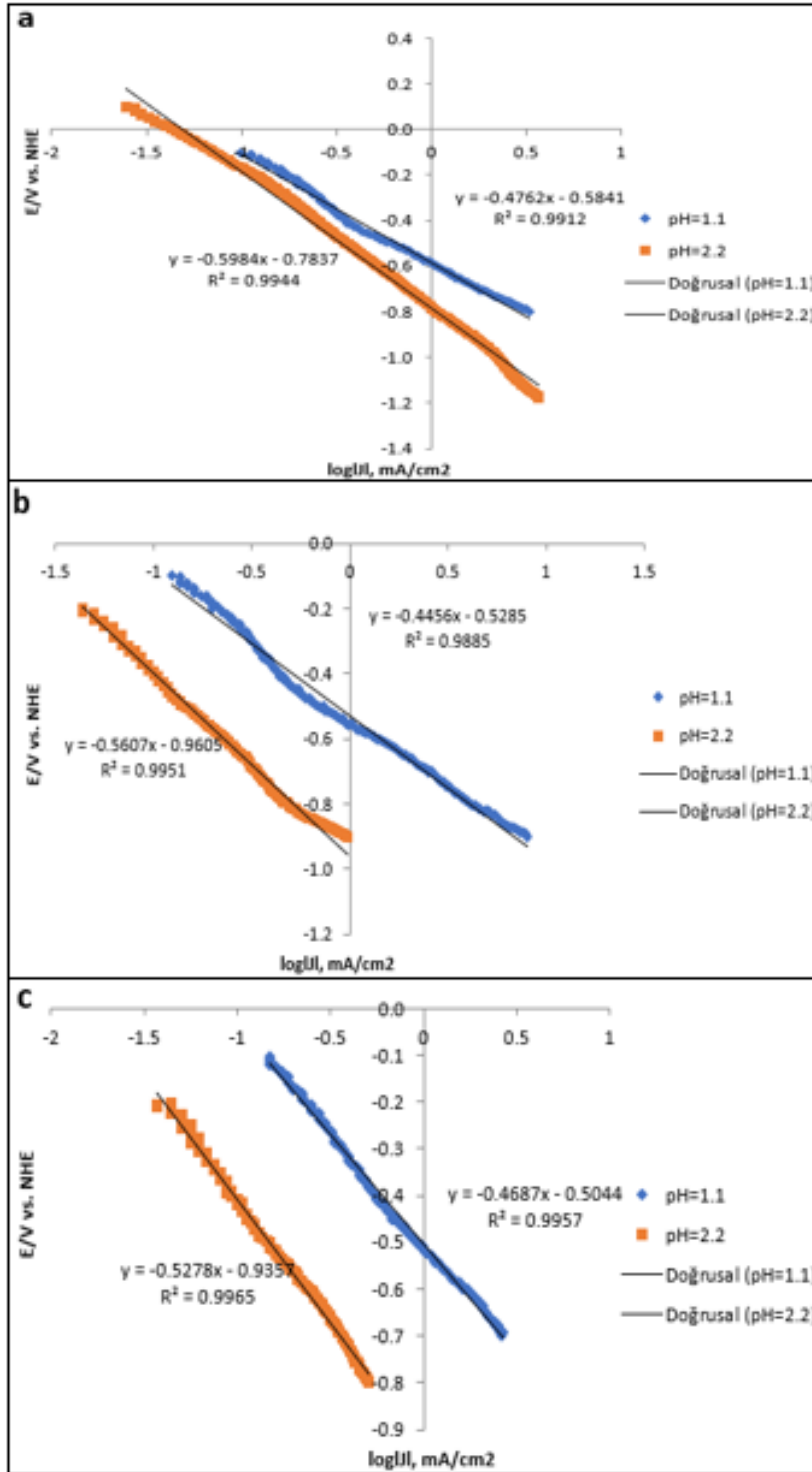
Şekil 5. Camsı karbon elektrot üzerine yüklenmiş 800 °C’de indirgenmiş Ni/Fe_xCe_yO_z için Tafel Eğrileri (a) Gaz beslenmemiş ortam, (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam, (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

EK-4. (devam) Tafel Eğrileri



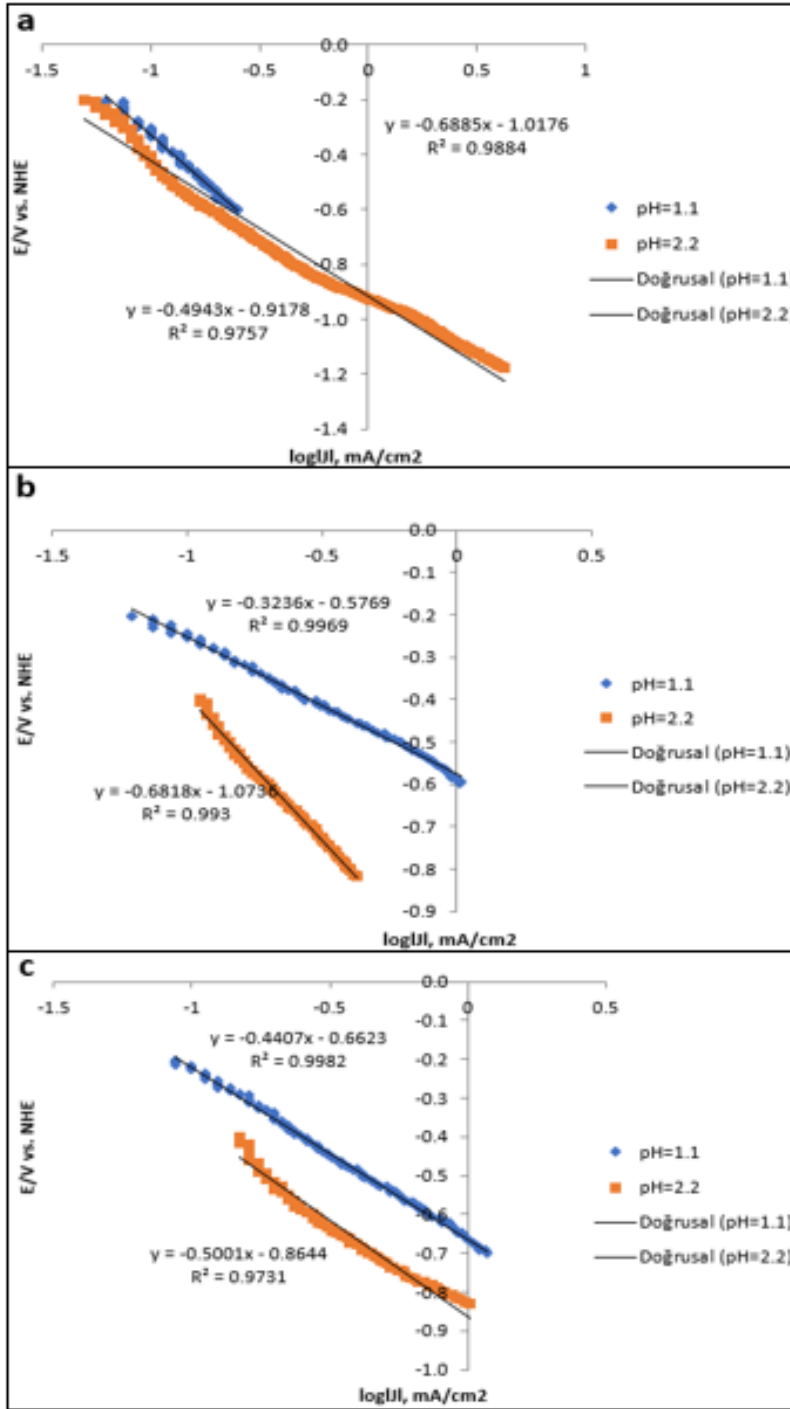
Şekil 6. Camısı karbon elektrot üzerine yüklenmiş 400 °C’de indirgenmiş Fe/Ni_xCe_yO_z için Tafel Eğrileri (a) Gaz beslenmemiş ortam, (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam, (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

EK-4. (devam) Tafel Eğrileri



Şekil 7. Camısı karbon elektrot üzerine yüklenmiş 600 °C’de indirgenmiş Fe/Ni_xCe_yO_z için Tafel Eğrileri (a) Gaz beslenmemiş ortam, (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam, (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

EK-4. (devam) Tafel Eğrileri



Şekil 8. Camısı karbon elektrot üzerine yüklenmiş 800 °C’de indirgenmiş Fe/Ni_xCe_yO_z için Tafel Eğrileri (a) Gaz beslenmemiş ortam, (b) 15 dk He gazı beslenmiş ortam, (c) 15 dk H₂ gazı beslenmiş ortam

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TARAKÇI, Beliz
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.09.1994, İzmir
Medeni hali : Bekar
Telefon : +90 (530) 309 33 05
e-mail : beliztarakci@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2016
Lise	Bornova Anadolu Lisesi	2012

İş Deneyimi

-

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Tarakçı, B., Tapan, N. A. (2019). *Nadir Toprak Element İçerikli Elektrokatalizörler Üzerinde Elektrokimyasal Hidrojen Üretiminin İncelenmesi*. 4. Uluslararası Malzeme Bilimi ve Teknolojisi Konferansı (IMSTEC), Ankara. 960.

Hobiler

Masa tenisi, Yüzme



GAZİ GELECEKTİR..