



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma Makalesi

PEM Elektrolizörler İçin Düşük Platin Yüklemeli Serya Kompozit Destekli Elektrokatalizörlerin İncelenmesi

Arda ZARRABI¹, Niyazi Alper TAPAN²

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

²Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06500, Ankara, Türkiye

*ardalan_zarrabi@yahoo.com

Makale Bilgileri

Geliş: 01.11.2018

Kabul: 05.03.2019

Online Yayınlanma: Nisan 2019

Anahtar Kelimeler

Serya,
Elektrolizör,
PEM,
Elektrokatalizör,
Hidrojen

Öz: PEM elektrolizörlerinde hidrojen gaz çıkışı (HER), hidrokarbonlardan bağımsız enerji üretiminde oldukça önemli olan bir elektrokimyasal tepkimedir. Ancak hidrojen gaz çıkışı için kullanılan platin gibi pahalı soy metaller PEM elektrolizörlerin maliyetini yükseltmektedir. Bunun yanısıra PEM elektrolizörlerde kullanılan elektrokatalizörlerin asidik ortamdaki kararlılığı da önemli bir noktadır. Dolayısıyla bu çalışmada PEM elektrolizörlerde hem Pt oranını düşürebilmek hem de asidik ortamda kararlılığı korumak için alternatif olarak kompozit elektrokatalizörlerin geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu bağlamda, düşük Pt yüklemeli ve yüksek Fe ve Ni içerikli serya kompozit destekli elektrokatalizörler ($Pt/Fe_xCe_yO_z$, $Pt/Ni_xCe_yO_z$) emdirme-hidrotermal tekniği ile sentezlenerek farklı indirgenme sıcaklıklarında (400 °C ve 800 °C) ısıl işleminden geçirilmiştir. Elde edilen elektrokatalizörlerin HER aktiviteleri, kararlılıkları döngülü voltammetri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile analiz edilip kıyaslanmıştır. Döngülü voltammetri çalışmalarında 400 °C'de indirgenmiş katalizörler 800 °C'deki katalizörlere göre daha yüksek elektrokimyasal aktivite sergilemişlerdir. Elektrokimyasal analizler sonunda hidrojen gaz çıkışı açısından en yüksek aktivite ve en düşük faradaik direnç 400 °C'de indirgenmiş $Pt/Fe_xCe_yO_z$ ile elde edilmiştir. Yapılan elektrokimyasal analizlere genel olarak bakıldığında indirgenme sıcaklığı ve pH düştüğünde yük aktarım direncinin azaldığı gözlenmiş olup indirgenme sıcaklığının yük aktarım direnci üzerinde daha baskın etkisi görülmektedir. Aynı zamanda yapılan fiziksel ve kimyasal analizler sonucunda $Fe_xCe_yO_z$ destek yapı üzerinde daha yüksek elektrokimyasal aktivite görülmesinin sebebi, parçacık boyutu dağılımının $Ni_xCe_yO_z$ 'ye göre daha düşük olmasına ve 50 nm'den daha düşük parçacık boyutlarına ve farklı iğnecikli yüzey morfolojisine bağlanabilir.

Investigation of Low Platinum Loaded Ceria Composite Supported Electrocatalysts for PEM Electrolyzers

Article Info

Received: 01.11.2018

Accepted: 05.03.2019

Online Published: April 2019

Keywords

Ceria,
Electrolyzer,
PEM,

Abstract: Hydrogen Evolution Reaction (HER) in PEM electrolyzers is an important electrochemical reaction which is very important in hydrocarbon-independent energy production. However, expensive noble metals such as platinum used for hydrogen evolution reaction increase the production cost of PEM electrolyzers. In addition, it is also important to maintain the stability of the electrocatalysts in an acidic environment used in these electrolyzers. Therefore in this study, it is aimed to develop alternative composite catalysts in PEM electrolyzers to reduce both the Pt ratio and increase the stability of electrocatalyst in an acidic environment. In this study, low Pt loading and high Fe

Electrocatalyst,
Hydrogen

and Ni content ceria composite supported electrocatalysts (Pt/Fe_xCe_yO_z, Pt/Ni_xCe_yO_z) were synthesized by the impregnation-hydrothermal technique and pretreated at different reduction temperatures (400 °C and 800 °C). HER activities of the electrocatalysts were analyzed and compared with cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). During cyclic voltammetry studies, catalysts pretreated at 400 °C showed higher activity than the catalysts at 800 °C. Highest HER activity and lowest faradaic resistance were achieved with Pt/Fe_xCe_yO_z reduced at 400 °C. In general, electrochemical analyzes indicate that charge transfer resistance decrease when reduction temperature and pH drop. In addition, reduction temperature has a dominant effect on charge transfer resistance compared to pH. Physical and chemical analyzes also demonstrate that higher electrochemical activity on Fe_xCe_yO_z support could be related with lower particle size distribution, lower particle sizes than 50 nm and nano needle surface morphology.

1. Giriş

Hidrojen, yakıtların katalitik süreçlerinde, birçok kimyasal süreçte ve yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Hidrojenin ana kullanım alanları fosil yağların üretimi (%50), amonyak sentezi (%34), diğer kimyasalların sentezi ve enerji üretimi (%16) şeklindedir. Günümüzde Toyota, Hyundai, Nissan gibi birçok araba üreticisi yakıt hücresiyle çalışan araçlarını ticarileştirmektedir (Coutanceau ve ark., 2017). Dolayısıyla, ucuz, verimli ve temiz hidrojen üretimine artan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu noktada temiz hidrojen üretim teknolojileri içinde sudan elektroliz yolu ile hidrojen eldesi düşük enerji tüketimi açısından oldukça önem taşımaktadır (Mingyong ve ark., 2014).

Günümüzde sudan elektrolizle hidrojen üretiminin daha verimli olması için hidrojen gaz çıkışı (HER) tepkimesinin aşırı gerilimini düşürecek yüksek aktivitede ve kararlılıkta elektrotlar geliştirilmektedir (Wei ve ark., 2007; Wang Zhang ve ark., 2015). Ancak, bu elektrotların geliştirilmesinde pahalı ve az bulunan Pt soy metali kullanımı ve asidik ortamda elektrokatalizörlerin kararlılığını koruyamaması PEM elektrolizörleri ile hidrojen üretiminin ticarileştirilmesini zorlaştırmaktadır (Marcelo ve ark., 2013; Van de Goor ve ark., 2013).

PEM elektrolizörleri 2 A cm⁻² gibi yüksek akım yoğunluklarında çalışabilir. Bu yüksek akım yoğunluklarına çıkabilmek ve elektrolizörlerin performansını arttırabilmek için birçok farklı çalışma yapılmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda nikel ve nadir toprak elementlerinden asetil asetonat kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin sinterleşme sıcaklıklarının hidrojen gaz çıkışına etkisi olduğu görülmüştür. Geçiş metali ile lantanit arasında farklı sinterleşme sıcaklıklarında olan etkileşim, hidrojen yüze tutunma ve hidrojen gaz çıkışı aktivitesini kuvvetli bir şekilde değiştirmektedir. Nadir toprak elementlerinin ergime noktasına yakın sıcaklıklardaki sinterleşme sıcaklıklarında daha fazla hidrojenin yüze tutunduğu belirtilmektedir (Dominguez-Crespo Torres-Huerta ve ark., 2011).

Bu çalışmamızda Pt oranı düşük ve kararlı alternatif katalizörlerin geliştirilmesi amacıyla düşük Pt ve yüksek Fe ve Ni içerikli serya destekli kompozit elektrokatalizörler sentezlenmiş ve farklı sıcaklıklarda ısıl işleminden geçirilerek fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmıştır. HER aktiviteleri ve kararlılıkları ise döngülü voltammetri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile analiz edilip kıyaslanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Sentez

Bu çalışmada katalizörler hidrotermal ve emdirme olarak iki aşamada hazırlanmıştır. Birinci aşamada, ağırlıkça %50 serya, %50 geçiş metali hedeflenerek serya-geçiş metal kompozit destek hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmıştır. Hidrotermal yöntem ile destek materyali hazırlamak için ideal olarak ağırlıkça %50 CeO₂ ve %50 geçiş metali temel alınmıştır. Destek materyali hazırlamak için 1,6gr amonyum seryum nitrat (NH₄(Ce(NO₃)₆)) 5ml de-iyonize suda çözülür. Ardından 6M'lık 35 ml NaOH çözeltisi çözünmüş tuza ilave edilir. 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra süt kıvamına gelen çözeltiye karıştırma sırasında daha önce de-iyonize suda çözülmüş metal tuzu

(%50 metal ağırlık yüzdesi temel alınarak) eklenir. Elde edilen çözelti 30 dakika daha manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra karışım teflon kaba alınır ve teflon kabın ağzı vidalı teflon kapak ile kapatılarak sızdırmazlığı sağlanır, vidalı teflon kapak ile kilitlenmiş teflon kap çelik otoklavın içine oturtulur. Daha sonra çelik otoklavın içine yerleştirilmiş kilitli teflon kabın üzerine ilk önce disk şeklinde bir çelik kapak yerleştirilir; bu çelik kapağın üzerine de vidalı bir çelik kapak daha yerleştirilerek vidalanır. Bu şekilde hidrotermal sentez sırasındaki sızdırmazlık garanti edilmiş olur. Kilitlenmiş çelik otoklav 100°C sıcaklığına getirilmiş etüve yerleştirilir. Hidrotermal sentez işlemi etüvede 100 °C’de 24 saat süresince yapılır. Etüv sıcaklığı oda sıcaklığına düştükten sonra çelik otoklav etüvden alınır. Daha sonra vidalı çelik kapak ve teflon kapak açılır. Bu işlem sonrası elde edilen ürün de-iyonize su ve etanol ile yıkanarak filtre edilir. Ve son olarak ürün 60 °C’de etüvede 12 saat kurutulur.

İkinci aşamada ise ıslak emdirme yöntemi ile destek materyalin üzerine düşük yüzdede (maksimum 10% ağırlık yüzdesinde) platin yüklemesi hedeflenmiştir. Islak emdirme yönteminde yüklenecek metal tuzu (PtCl₄, NiCl₂.6H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O) amonyak çözeltisi içinde çözülür ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Ardından karışıma, istenilen orana göre hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış seryum kompozit destek maddesi ilave edilir ve 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Elde edilen karışım de-iyonize su ile yıkanıp filtre edilir ve çökelti etüvede 100 °C’de bir gece boyunca kurutulur. Her bir sentez işlemi sonrasında elde edilmesi hedeflenen katalizör miktarı 1 gr civarındadır. Yüze yüklenen metal ağırlık yüzdesi %10’dan düşük olarak hedeflenmiştir.

İki aşamalı olarak hazırlanan iki tip katalizör Pt/Fe_xCe_yO_z ve Pt/Ni_xCe_yO_z daha sonra 400 °C ve 800 °C’de indirgenme işleminden geçirilmiştir. (Elektrokatalizörleri ifade ederken gösterilen alt indisler kompozit destek içindeki metal, seryum ve oksijenin stokiyometrisini ifade etmek için kullanılmıştır.)

2.2. Elektrokimyasal analizler

Elde edilen elektrokatalizörlerin elektrokimyasal performanslarının kıyaslanması için döngülü voltammetri, kronoamperometri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi teknikleri uygulanmıştır. Elektrokimyasal analizler için üç elektrotlu hücre ve bilgisayar kontrollü Gamry Reference 600 marka potentiostat/galvanostat kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak 10 mg sentezlenmiş elektrokatalizör, 10µl Nafyon çözelti ile karıştırılarak, yüzey alanı 0.196 cm² olan cam karbon elektrot üzerine tutturularak 15 ml elektrolit hacmine sahip üç elektrotlu hücre içine yerleştirilmiştir. Üç elektrotlu hücrede kullanılan referans elektrot, standart kalomel elektrottur (0.242 V vs. RHE). Bu çalışmada verilen tüm gerilim değerleri standart hidrojen elektrotuna göre verilmiştir. Karşıt elektrot ise hücreden gözenekli frit ile ayrılmış ayrı bir cam haznede bulunan platin tel elektrottur. Üç elektrotlu hücrede kullanılmak üzere pH 1,1 (0.07 M H₂SO₄ ve 0.13 M Na₂SO₄) ve pH 2,2 (0.013 M H₂SO₄ ve 0.19 M Na₂SO₄) ‘de tampon elektrolit çözeltileri hazırlanmıştır. Elektrokimyasal analizlere başlamadan önce helyum soy gazı ile elektrolit doyurulmuş ve hücre deneyler sırasında soy gaz ortamında tutulmuştur. Voltamogramlar, -0.76 ile +1.24 V (vs. SHE) arasında 50 mV/sn tarama hızında 5 döngü ardından elde edilmiştir. Kronoamperometri çalışmalarında ise potansiyel -0.2 V ve -0.76 V ‘da (SHE (standart hidrojen elektrotuna göre)) sabit tutularak 60 saniye boyunca hücre akımı gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal Empedans (EIS) çalışmaları ise 0.1 Hz-10 MHz frekans aralığında, 10 mV şiddetinde AC voltaj verilerek ve -0.2 V ve -0.76 V’da gerçekleştirilmiştir.

2.3. Fiziksel ve kimyasal karakterizasyonlar

2.3.1. Endüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

Hazırlanan katalizörlerin içindeki metallerin yığındaki ağırlık yüzdesini tespit etmek için ICP-OES analizi yaptırılmıştır. Bu teknik için Perkin Elmer Optima 4300DV marka cihaz kullanılmıştır. Emisyon sinyalleri Echelle polikromatör ve S-CCD (yükten bağımsız aygıt) dizilim detektör sistemiyle ölçülmüştür.

2.3.2. Lazer difraksiyon

Hazırlanan kompozit desteklerin genel parçacık boyutu dağılımını görebilmek için lazer difraksiyon tekniğinden faydalanılmıştır. Bu teknik için Malvern Mastersizer 2000 marka cihaz kullanılmıştır. Analiz için 200 mg destek materyal deiyonize su içinde çözülmüştür.

2.3.3. X ışını kırınım (XRD) analizleri

Katalizörlerin kristal ve kimyasal yapısını görebilmek amacıyla X ışını kırınım analizleri Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı kullanılarak yaptırılmıştır. Tarama aralığı 2-120 derece ve tarama hızı 1 derece/dakikadır. Aşağıda yapılan analizlerde demir ve demir oksit bileşenleri için JCPDS card no: 88-0315, JCPDS card no: 86-2316, JCPDS card no:87-0721, serya için JIPDS card no: 00-034-0394, nikel ve nikel oksit bileşikler için JCPDS card no: 4-850, platin için JCPDS-ICDD card no: 2000, 87-646 ve 01-1194'dan faydalanılmıştır. Bunun dışında diğer literatür kaynaklarından da faydalanılmıştır (Swarthmore, 1991; Nelson ve ark., 2001; Lawrence, 2010; Richardson ve ark., 2003; Roh ve ark., 2004; Fang ve ark., 2012; Ramos ve ark., 2012). Aşağıda Şekil 7'de gösterilen XRD desenleri üzerine referans pikler ve şiddetleri yerleştirilerek kıyaslamalar yapılmıştır. Yukarıda verdiğimiz bilgiler dışında indirgenmiş katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri indirgenmemiş katalizörlerle kıyaslanmış, oksit yapılarıdaki değişim gözlemlenmiştir.

2.3.4. Transmisyon elektron mikroskop (TEM) analizleri

TEM analizleri Jeol 2100 HRTEM, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu ve Orius SC1000 Model 832 11 Megapixel CCD kamera kullanılarak yapılmıştır. Alkol içinde süspansiyona alınan toz örnekler 30 dakika süreyle ultrasonik temizleyicide karıştırılmayı takiben HC300-Cu Holey Karbon ızgara ve CF300-Cu Karbon Film ızgara üzerine şırıngayla bir damla damlatılarak en az bir gece süreyle kurumaya bırakılmıştır.

2.3.5. Taramalı elektron mikroskop analizleri (SEM)

Hazırlanan elektrokatalizörlerin yüzey morfolojisi QUANTA – 400F Model elektron mikroskopisi ile 1,2 nm çözünürlükte incelenmiştir.

3. Bulgular

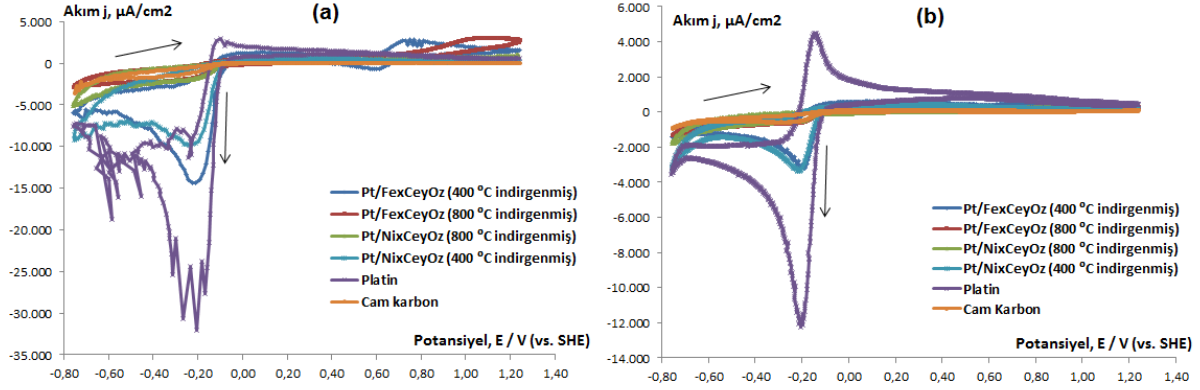
Hidrotermal-empirme tekniği ile hazırlanan katalizörler, belirlenen uygun sıcaklık olan 400 °C ve 800 °C'de indirgendikten sonra metal ağırlık yüzdeleri ICP-OES tekniği ile tespit edilmiştir. Çizelge 1.'de görüldüğü gibi ICP-OES analizleri sonucunda destek yüzeyine tutturulan metal ağırlık yüzdeleri genel olarak %7 ile %14 arasında değişmektedir. Destekteki metal yüzdeleri ise %29 ile 48 arasında, seryum yüzdesi ise %27 ile %33 arasındadır.

Çizelge 1. 400 °C ve 800 °C'de indirgenmiş katalizörlerin ICP-OES tekniği ile belirlenmiş metal ağırlık yüzdeleri

Katalizör	İndirgenme sıcaklığı, °C	Ni%	Pt%	Fe%	Ce%
Pt/Ni _x Ce _y O _z	400	29.8 ±0,2	14.1 ±0,1		29.3 ±0.3
Pt/Fe _x Ce _y O _z	400		11.6 ±0,1	34.1 ±0,2	27.1 ±0.2
Pt/Ni _x Ce _y O _z	800	48.0 ±1	7.2 ±0,1		32.8 ±0.4
Pt/Fe _x Ce _y O _z	800		8.0 ±0,1	41 ±0,1	32.2 ±0.2

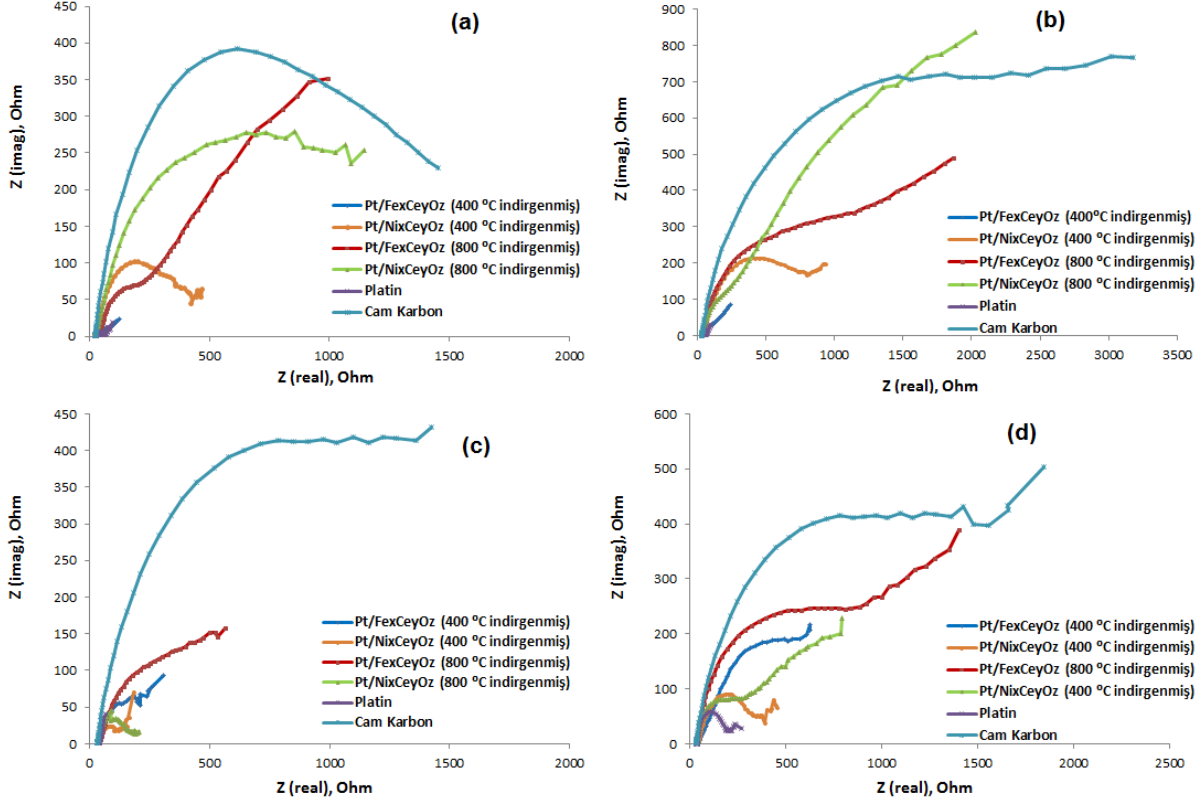
Şekil 1'de voltamogramlarda negatif yönde taramalarda belirgin olarak hidrojenin yüzeyden ayrılması/hidrojen gaz çıkışı ve suyun indirgenmesine ait üç bölgeye rastlanmaktadır (-0.12 V, -0.2 V ve -0,76 V vs. SHE) (Liao ve ark., 2013). -0.12 V'da hidrojen ayrılma piki platin elektrot üzerinde belirgin bir şekilde gözlenirken sentezlenen katalizörler ve cam karbon elektrot üzerinde bu pik belirgin değildir. pH'ın düşmesi ile hidrojen gaz çıkışına ait (-0.2 V vs. SHE) piklerde büyüme

gözlenmiştir. pH 1.1 'de hidrojen gaz çıkışı ve suyun indirgenme piklerinin büyüklüğü pH 2.2'ye göre neredeyse iki kat artmıştır. pH 1.1'de çok kristalli platin elektrot ile yapılan analizlerde yoğun hidrojen gaz çıkışı dolayısıyla ve elektrot yüzeyinde engellenemeyen kabarcık oluşumu sebebiyle elektrot-elektrolit ara yüzeyinin kesintiye uğramasından dolayı voltammogramda gürültüler oluşmaktadır. İndirgenme sıcaklıklarına göre voltammogramlar incelendiğinde 400 °C'de indirgenmiş elektrokatalizörler 800 °C derecede indirgenmiş elektrokatalizörlere göre daha yüksek HER aktivitesi sergilemektedir. Bu durum, farklı indirgenme sıcaklıklarında farklı parçacık büyüklüklerinin ve bileşiklerin oluşmasına bağlanabilir.



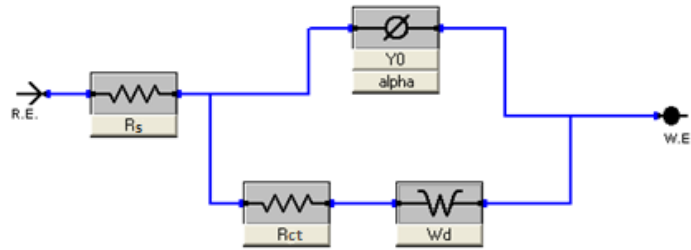
Şekil 1. Döngülü voltametri analiz sonuçları. Tarama hızı 50mV/sn. (a) pH 1.1 (b) pH 2.2 tampon elektrolit.

Şekil 2'de Nyquist eğrilerine bakıldığında farklı pH değerlerinde, farklı indirgenme sıcaklıklarında ve potansiyellerde farklı empedans karakterleri görülmektedir. Eğer Nyquist eğrilerini kıyaslayacak olursak tartışmasız olarak çok kristalli platin elektrotun diğer katalizörlere göre empedans yay çapının çok küçük olduğu göze çarpmaktadır. Ayrıca hazırlanan elektrokatalizörlerde artan indirgenme sıcaklığı ile beraber de empedans yay çapının arttığı görülebilir. Bu durum yük aktarım direncinin indirgenme sıcaklığı ile yükseldiğinin göstergesidir. İndirgenme sıcaklığı ile beraber kapasitif ve rezistif değişimlerin oluşması, destek fazdaki morfolojik ve boyutsal değişimlerden kaynaklanmaktadır (Magdic ve ark., 2015). Bu parametrelerin yanı sıra daha yüksek negatif aşırı gerilimlerde ve düşük pH değerinde yay çapları beklendiği gibi düşmektedir. Empedans yaylarının dışında gözlemlenen lineer bölgeler Warburg direncinin varlığına da işaret etmektedir. Farklı şartlarda incelenen empedans eğrilerine bakıldığında 400 °C'de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z en küçük empedans yayına sahiptir.



Şekil 2. Nyquist diyagramları, (a) pH 1.1 -0.2 V, (b) pH 2.2 -0.2 V, (c) pH 1.1 -0.76 V, (d) pH 2.2 -0.76 V.

Platin elektrot ve sentezlenen katalizörlerin Nyquist eğrileri Şekil 3'teki eşdeğer devre ile simüle edilmiştir. Bu eşdeğer devre yardımıyla kinetik parametreler hesaplanmıştır. Eşdeğer devre elemanları sırasıyla; R_s : Elektrolit direncini; CPE: Sabit faz elementi (kapasitansı); R_{ct} : Yük aktarım direncini ve W_d : Warburg direncini ifade etmektedir (El-Taib Heakal, Tantawy, Shehata, 2012). Çizelge 2.'de, çok kristalli platin, cam karbon elektrot ve sentezlenen katalizörler için farklı ortamlarda hesaplanmış kinetik veriler görülmektedir. Çizelge 2.'de eşdeğer devre modelinden elde edilen elektrolit direnci (R_s), kapasitans (Y_0), yük transfer direnci (R_{ct}) ve warburg direnci (W_d) değerleri verilmiştir. Platin elektrot üzerinde düşük pH'da, aşırı gürültü ve çok yüksek oranda hidrojen gaz çıkışı nedeniyle veri elde edilememiştir.



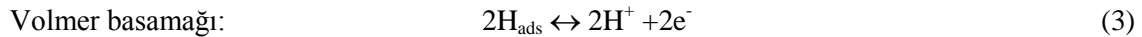
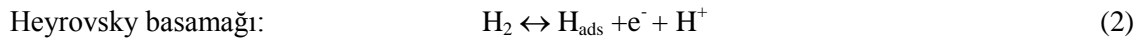
Şekil 3. Hazırlanan katalizörler ve çok kristalli platinden elde edilen Nyquist eğrilerinin simülasyonu ile oluşturulan eşdeğer devre.

Çizelge 2. Eşdeğer devre kullanılarak elde edilen kinetik veriler

Katalizör	pH	İndirgenme sıcaklığı, °C	Potansiyel. V vs. SHE	Rs. ohm	Yo. S*s ^α	Wd. S*s ^{1/2}	Rct. ohm
Pt/Fe _x Ce _y O _z	1.1	800 °C	-0.20	37.75	64.77x10 ⁻⁶	1.075x10 ⁻³	328.9
Pt/Fe _x Ce _y O _z	1.1	800 °C	-0.76	35.62	106.8x10 ⁻⁶	3.325x10 ⁻³	612.5
Pt/Fe _x Ce _y O _z	1.1	400 °C	-0.20	25.46	771.1x10 ⁻⁶	12.60x10 ⁻³	76.59
Pt/Fe _x Ce _y O _z	1.1	400 °C	-0.76	35.04	75.74x10 ⁻⁶	1.972x10 ⁻³	193.7
Pt/Fe _x Ce _y O _z	2.2	400 °C	-0.20	41.78	1.160x10 ⁻⁶	2.255x10 ⁻³	339.2
Pt/Fe _x Ce _y O _z	2.2	400 °C	-0.76	43.44	242.8x10 ⁻⁶	3.761x10 ⁻³	925.4
Pt/Fe _x Ce _y O _z	2.2	800 °C	-0.20	34.23	18.48x10 ⁻⁶	827.6x10 ⁻⁶	1036
Pt/Fe _x Ce _y O _z	2.2	800 °C	-0.76	33.63	10.84x10 ⁻⁶	789x10 ⁻⁶	841.9
Pt/Ni _x Ce _y O _z	2.2	800 °C	-0.20	38.36	52.89x10 ⁻⁶	420.8x10 ⁻³	662.1
Pt/Ni _x Ce _y O _z	2.2	800 °C	-0.76	31.45	28.35x10 ⁻⁶	1.628x10 ⁻³	334.1
Pt/Ni _x Ce _y O _z	2.2	400 °C	-0.20	38.97	32.45x10 ⁻⁶	2.689x10 ⁻³	704.6
Pt/Ni _x Ce _y O _z	2.2	400 °C	-0.76	37.98	51.90x10 ⁻⁶	7.044x10 ⁻³	314.7
Pt/Ni _x Ce _y O _z	1.1	800 °C	-0.20	28.74	30.38x10 ⁻⁶	1.89x10 ⁻³	999.6
Pt/Ni _x Ce _y O _z	1.1	800 °C	-0.76	34.02	20.11x10 ⁻⁶	15.03x10 ⁻³	140.5
Pt/Ni _x Ce _y O _z	1.1	400 °C	-0.20	30.39	193.4x10 ⁻⁶	7.961x10 ⁻³	105.3
Pt/Ni _x Ce _y O _z	1.1	400 °C	-0.76	23.72	63.30x10 ⁻⁶	8.797x10 ⁻³	370.7
Platin	1.1	-	-0.20	29.24	81.61x10 ⁻⁶	28.26x10 ⁻³	25.71
Platin	1.1	-	-0.76	-	-	-	-
Platin	2.2	-	-0.20	33.3	146.8x10 ⁻⁶	18.63x10 ⁻³	23.1
Platin	2.2	-	-0.76	36.32	27.47x10 ⁻⁶	12.62x10 ⁻³	154.6
Cam karbon	1.1	-	-0.20	24.51	8.180x10 ⁻⁶	1.37x10 ⁻³	1241
Cam karbon	1.1	-	-0.76	24.29	787.1x10 ⁻³	12.39x10 ⁻³	320.3
Cam karbon	2.2	-	-0.20	30.69	21.46x10 ⁻⁶	609.4x10 ⁻⁶	1936
Cam karbon	2.2	-	-0.76	31.43	19.36x10 ⁻⁶	836.9x10 ⁻⁶	1283

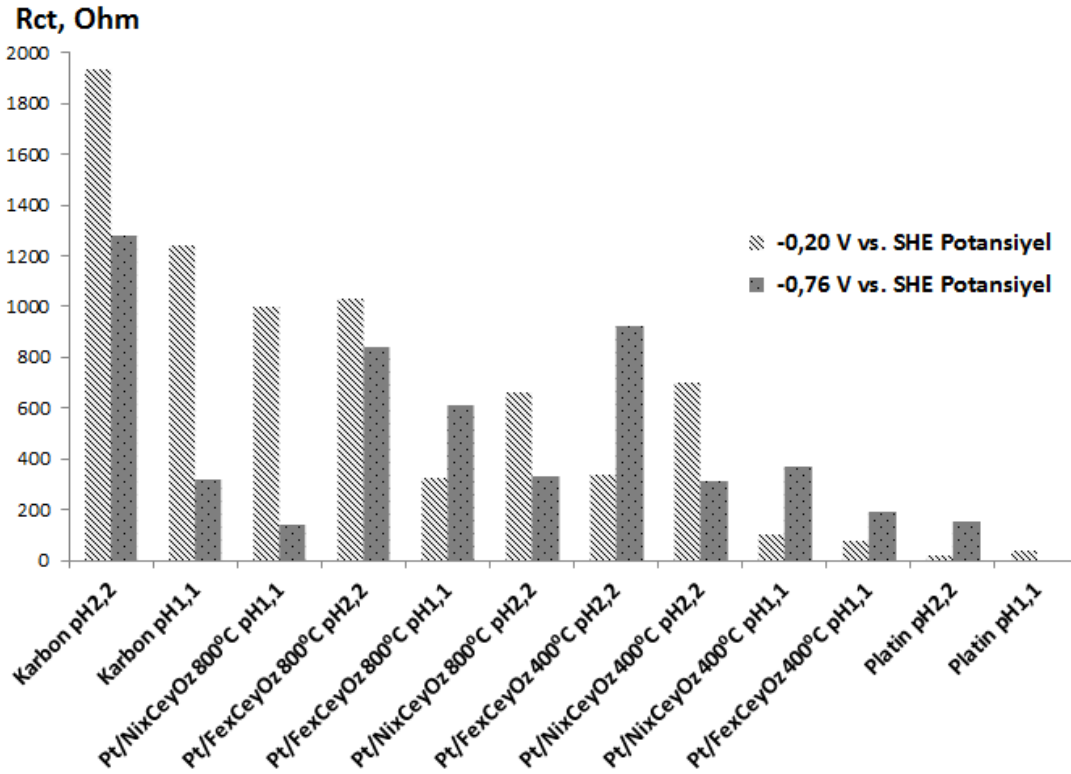
Kinetik parametreler incelendiğinde, yük aktarım direnci (Rct) farklı ortamlarda yüksek bir değişim göstermiştir ve model parametrelerinin içerisinde en belirleyici faktör olduğu düşünülmektedir. Şekil 4’de -0.2 V ve -0.76 V potansiyellerine ait yük aktarım direnç değerleri görülmektedir. -0.2 V potansiyelinde platin elektrotta yük aktarım direnci sentezlenen katalizörlere göre daha düşük olarak gözlenmiştir. Aynı zamanda düşük indirgenme sıcaklığında ve düşük pH’da yük aktarım direncinin azaldığı ve yük aktarım direnci üzerinde indirgenme sıcaklığının daha belirleyici olduğu gözlenmektedir. Sentezlenen katalizörler içerisinde en düşük yük aktarım direnci pH 1,1’de hidrojen ortamında 400 °C’de indirgenen Pt/Fe_xCe_yO_z’de gözlenmiştir.

Düşük pH’da hidrojen gaz çıkışı aktivitesinin (HER) yükselmesi ve kinetik mekanizmasındaki belirleyici basamakları ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. HER’ de şu ana kadar ele alınan aşağıda görüldüğü gibi kimyasal (Tafel) ve iki elektrokimyasal (Heyrovsky & Volmer) olarak temel üç basamak vardır (Bockris & Potter, 1952).



Yukarıdaki asidik ortam için önerilen tepkimelere göre H⁺’in varlığındaki artış hidrojen gaz çıkışı tepkimesi hızını arttırmaktadır. Farklı belirleyici basamaklar ele alınarak yapılan deneyler ve teorik çalışmalara ve yapılan Tafel analizlerine göre birçok metal elektrot üzerinde Tafel, Volmer ya da Heyrovsky basamaklarının belirleyici basamaklar olabileceği gözlemlenmiştir (Chen, Cummins, Reinecke, Clark, Sunkara, & Jaramillo, 2011; Thomas, 1961). Bu çalışmalara rağmen pH’ın HER aktivitesi üzerine tartışmalar sürmektedir. Durst ve ark., (2014) tarafından farklı elektrokatalizörler üzerinde (Pt/C, Ir/C, Pd/C) kütle aktarımından bağımsız olarak yapılan kinetik bir çalışmada, Volmer basamağının alkalın ortamda da belirleyici basamak olduğu durumlarda alkalın ortamda elde edilen Volmer basamağına bağlı düşük katodik akım değerlerinin alkalın ortamdaki kuvvetli H-katalizör bağına bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu durumda da hidrojen gaz çıkış hızının düştüğü ve dolayısıyla yüksek bağ kuvvetinin H-UPD tepkimesi için de düşük yük transfer direnci anlamına ve hidrojen yüze

tutunma potansiyelinin de daha pozitif yöne kaydığı düşünülmektedir. Yine bu çalışmada bazik elektrolit ortamında OH⁻ yüze tutunması ya da H₂O parçalanmasının meydana getirdiği düşünülen hidrojen gaz çıkış mekanizmasının okzofilik metallere daha yüksek olduğu düşünülerek Ir üzerinde yapılan deneylerde bile, yüksek pH'ta Pt'a göre daha yüksek akımlar elde edilememiştir. Bu sonuçla, hidrojen gaz çıkış mekanizmasının her halükarda protona dayalı şekilde yürüdüğü düşünülmektedir. Bu çalışmada vurgulanan bir diğer önemli nokta da asidik ya da bazik elektrolitlere bakıldığında suyun derişiminin proton ya da OH⁻ iyonuna oranla oldukça yüksek olduğu (örneğin 0.1 M HCl 'da 550/1 oranında su içermektedir) ve H₂O'nun aynı zamanda çok yüksek hızda proton bırakma kabiliyetine de sahip olduğundan Volmer ya da Heyrovsky kinetik mekanizmaları pH ile değişmemekte yani bu basamaklardaki OH⁻ varlığının sadece teoride kaldığı belirtilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada düşük pH değerlerinde yük aktarım direnç değerlerinin düşük olmasının nedeni, klasik açıklamalarda belirtilen proton derişiminin yüksekliğinden ziyade kuvvetli hidrojen-yüzey etkileşiminin zayıflamasına bağlı olabilir.

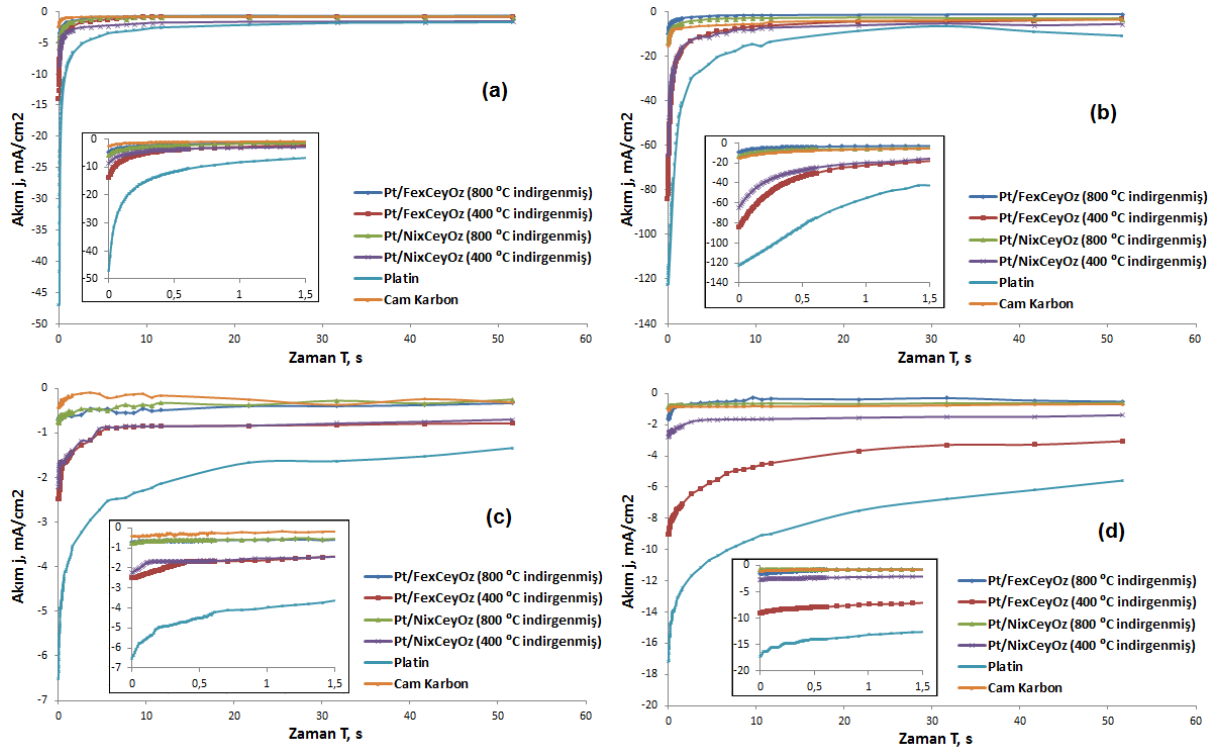


Şekil 4. -0.2 V ve -0.76 V'da yük aktarım direnç değerleri.

Şekil 5'de sentezlenen elektrokatalizörlerin hidrojen gaz çıkışı kararlılıklarını tespit edebilmek için yine aynı şekilde farklı indirgenme sıcaklıklarında ve pH ortamında kronoamperometrik analizler yapılmıştır. Beklendiği gibi düşük pH değerlerinde, yüksek negatif aşırı gerilimlerde ve düşük indirgenme sıcaklığında yatışkın durum akım değerleri artmıştır. Kronoamperometrik analizlerden elde edilen yatışkın durum akım değerleri Çizelge 3.'de kıyaslanmıştır. Çizelge 3. incelendiğinde beklendiği gibi artan negatif aşırı gerilimlerde yatışkın durum akım değerleri artmaktadır. Bunun yanı sıra artan indirgenme sıcaklığı ile görünür bir şekilde yatışkın durum akım değerleri düşmektedir. Göze çarpan bir diğer nokta ise 400 °C'de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z 'in yatışkın durum akımlarının pH'ın düşmesiyle belirgin bir şekilde Pt/Ni_xCe_yO_z'in önüne geçtiğidir. Platin elektrota en yakın en yüksek yatışkın durum akım değerleri -0,76V'da 400 °C'de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z'ye aittir.

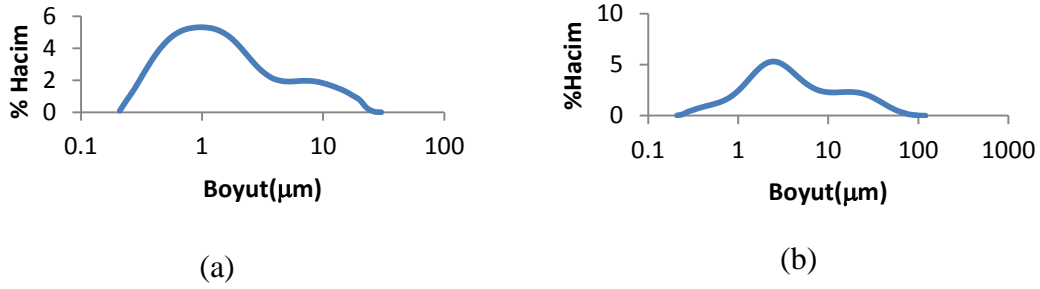
Çizelge 3. Kronoamperometri analiz sonuçları

Katalizör	pH	İndirgenme sıcaklığı °C	V vs. SHE	Im ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Pt/Ni _x Ce _y O _z	2.2	400	-0.20	-2268
Pt/Ni _x Ce _y O _z	2.2	400	-0.76	-8735
Pt/Ni _x Ce _y O _z	1.1	400	-0.20	-2471
Pt/Ni _x Ce _y O _z	1.1	400	-0.76	-64439
Pt/Ni _x Ce _y O _z	2.2	800	-0.20	-777
Pt/Ni _x Ce _y O _z	2.2	800	-0.76	-5714
Pt/Ni _x Ce _y O _z	1.1	800	-0.20	-849
Pt/Ni _x Ce _y O _z	1.1	800	-0.76	-12026
Pt/Fe _x Ce _y O _z	2.2	400	-0.20	-1705
Pt/Fe _x Ce _y O _z	2.2	400	-0.76	-13883
Pt/Fe _x Ce _y O _z	1.1	400	-0.20	-9005
Pt/Fe _x Ce _y O _z	1.1	400	-0.76	-83878
Pt/Fe _x Ce _y O _z	2.2	800	-0.20	-622
Pt/Fe _x Ce _y O _z	2.2	800	-0.76	-4661
Pt/Fe _x Ce _y O _z	1.1	800	-0.20	-1641
Pt/Fe _x Ce _y O _z	1.1	800	-0.76	-9551
Platin	2.2	-	-0.20	-6505
Platin	2.2	-	-0.76	-47000
Platin	1.1	-	-0.20	-17148
Platin	1.1	-	-0.76	-122398
Cam karbon	2.2	-	-0.20	-439
Cam karbon	2.2	-	-0.76	-2474
Cam karbon	1.1	-	-0.20	-1128
Cam karbon	1.1	-	-0.76	-15500



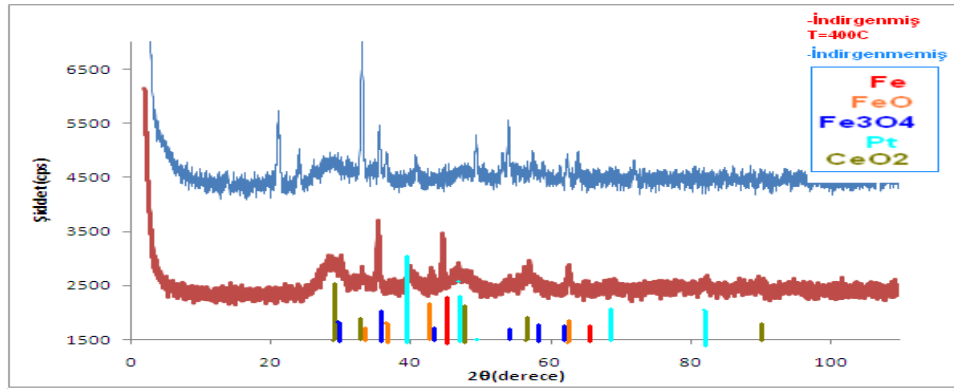
Şekil 5. Kronoamperometrik çalışmalar, (a) pH 2.2 -0.76 V, (b) pH 1.1 -0.76 V, (c) pH 2.2 -0.2 V, (d) pH 1.1 -0.2 V.

$Fe_xCe_yO_z$, $Ni_xCe_yO_z$ destek fazların parçacık boyutu dağılımları Şekil 6'da gösterilmektedir. Parçacık boyutu dağılımı açısından destek materyaller en düşükten en büyüğe göre sıralandığında $Fe_xCe_yO_z < Ni_xCe_yO_z$ şeklindedir.

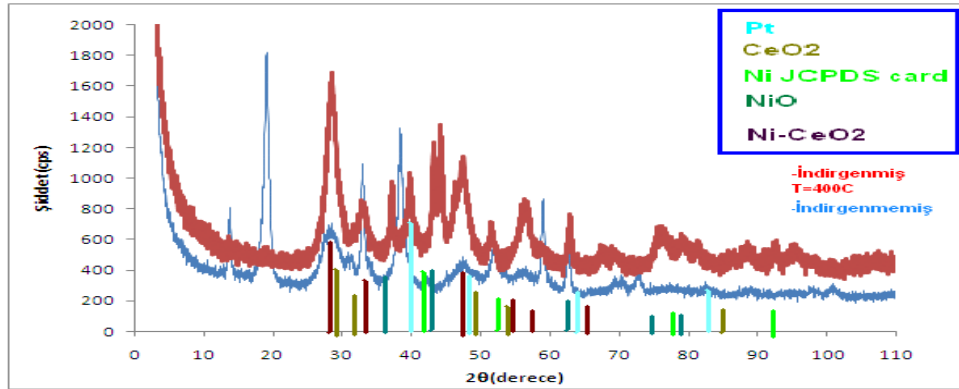


Şekil 6. $Fe_xCe_yO_z$ (a) ve $Ni_xCe_yO_z$ (b) destek fazların lazer difraksiyon analizleri.

Şekil 7a'daki XRD kırınım desenine göre indirgenme öncesinde Fe_3O_4 karakteristik pikleri görülmektedir. Pt'a ait kristal pik şiddetleri belirgin ölçüde düşmüştür. CeO_2 pik şiddetleri ise belirgin ölçüde artmıştır. İndirgenme sonrasında ise Pt ve CeO_2 şiddetlerinde belirgin bir değişim görülmemesine rağmen Fe_3O_4 pik şiddetinde belirgin bir azalış ve Fe pikinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Oksit yapı indirgenme sonrasında $Fe_2O_3 + CeO_2$ 'dan oluşmakta aynı zamanda katalizörde Pt ve Fe'de bulunmaktadır. Şekil 7b'de görüldüğü gibi indirgenme sonrasında aynı şekilde nikel destek yapı üzerinde Pt pikleri yükselmiştir. Aynı zamanda Ni- CeO_2 ve Ni pik şiddetleri de indirgenme sonrasında yükselmiştir. İndirgenme sonrası artan Ni- CeO_2 pik şiddetleri nikelin CeO_2 yapısına yerleştirilmesinin mümkün olduğunu ve yüzeye tutturulan Pt'in indirgenmesinin mümkün olduğunu göstermektedir.



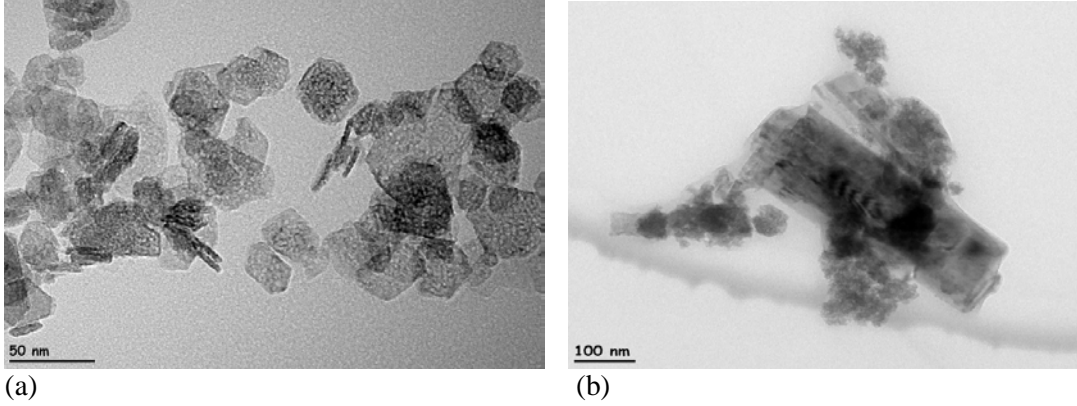
(a)



(b)

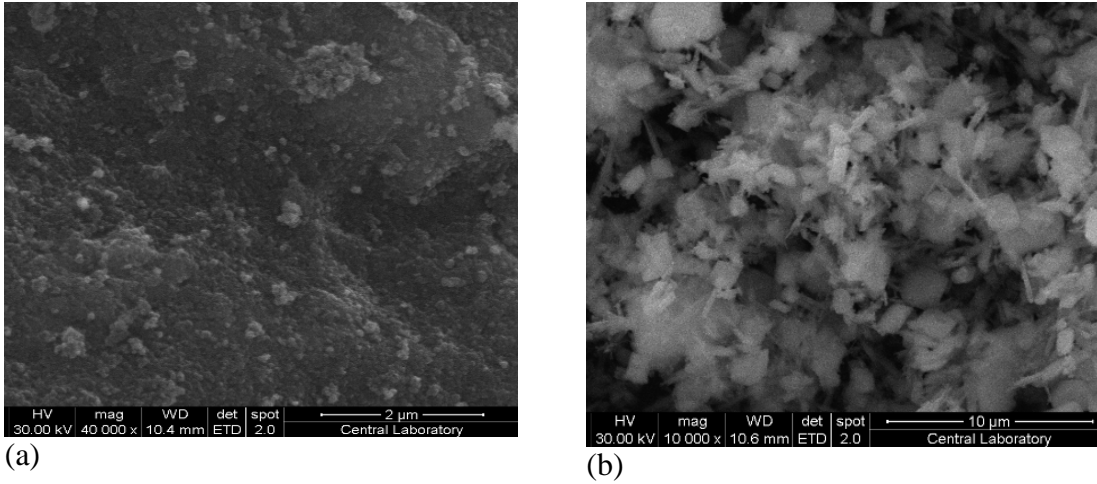
Şekil 7. Pt/ $Fe_xCe_yO_z$ (a) ve Pt/ $Ni_xCe_yO_z$ (b) elektrokatalizörlerin X ışını kırınım analizleri.

Şekil 8a'da görüldüğü gibi $Ni_xCe_yO_z$ destek fazına bakıldığında 50 nm boyutunda yüksek oranda çok yüzeyli nano-kristal yapılarla beraber, çubuk yapılar da görülmektedir. Çok yüzeyli nano-kristal yapılar yüksek ihtimalle NiO bileşiğine, çubuk yapılar ise seryum oksite aittir (Feygenson ve ark., 2010; Mai ve ark., 2005). Şekil 8b'ye bakıldığında $Fe_xCe_yO_z$ üzerinde, büyük nano-çubuk yapıların yanında 50 nm ve daha küçük partiküler yapılar da görülmektedir. Yapılan incelemelerimiz sonucunda çubuksu yapıların Fe_2O_3 oksit bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Şekil 7a'daki XRD deseni, TEM görüntülerini desteklemektedir. Şekil 7a'daki 35° civarındaki XRD piki Fe_2O_3 (110) plakasına aittir (Sun ve ark., 2009).



Şekil 8. $Ni_xCe_yO_z$ (a), $Fe_xCe_yO_z$ (b) elektrokatalizörlerin TEM analizleri.

SEM analizlerine bakıldığında, Şekil 9b'de $Pt/Fe_xCe_yO_z$ üzerinde nano iğnecikli ve çubuk benzeri yapılar görülmektedir. Daha önce belirttiğimiz gibi bu nano iğnecikli ya da çubuksu yapılar demir oksit fazına aittir. Şekil 9a'da görüldüğü gibi $Pt/Ni_xCe_yO_z$ ise daha düzgün bir tanecikli yapıya sahiptir. Her iki katalizör içinde 1 mikron ve daha düşük parçacık boyutları gözlenebilmektedir.



Şekil 9. $400^\circ C$ 'de indirgenmiş $Pt/Ni_xCe_yO_z$ (a), $Pt/Fe_xCe_yO_z$ (b) elektrokatalizörlerin SEM analizleri.

4. Tartışma ve Sonuç

Döngülü voltammetri çalışmalarında $400^\circ C$ 'de indirgenmiş düşük Pt yüklemeli Ni veya Fe içerikli serya kompozit katalizörler $800^\circ C$ 'deki katalizörlere göre daha yüksek aktivite sergilemiştir. pH 1,1 'de hidrojen gaz çıkışı ve suyun indirgenme piklerinin büyüklüğü pH 2,2'ye göre neredeyse iki kat artmıştır. Kinetik parametreler incelendiğinde, indirgenme sıcaklığına ve pH'a bağlı olarak yük aktarım direnci (R_{ct}) yüksek bir değişim göstermektedir ve model parametrelerinin içerisinde en belirleyici faktör olduğu düşünülmektedir. İndirgenme sıcaklığının pH'a göre yük aktarım direnci üzerinde daha belirleyici olduğu gözlenmiştir. Elektrokimyasal analizler sonunda hidrojen gaz çıkışı

açısından en yüksek aktivite ve en düşük faradaik direnç 400 °C’de indirgenmiş Pt/Fe_xCe_yO_z üzerinde elde edilmiştir. 400 °C’de indirgenme sonrası elektrokatalizörler ve destek yapılar üzerinde yapılan fiziksel ve kimyasal analizlerde Fe_xCe_yO_z’nın daha düşük parçacık boyutu dağılımına sahip olması, 50 nm’den daha düşük parçacık boyutlarının ve farklı içgöçümlü yüzey morfolojisinin görülmesi, Pt/Ni_xCe_yO_z’ye göre daha yüksek aktivite göstermesinin sebepleri arasında olabilir.

Teşekkür

Bu çalışma boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Niyazi Alper TAPAN’a teşekkürü bir borç bilirim. Finansal açıdan bu çalışmayı destekleyen Gazi Üniversitesi ve ODTÜ-Merkez Laboratuvarına ICP-OES analizlerin gerçekleştirilmesi için çok teşekkür ediyorum. Bu çalışma, BAP 06-2016-03 ve TÜBİTAK 111M474 nolu proje ile desteklenmiştir. Ayrıca bu çalışmada bilimsel tartışmalarda desteklerini ve katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN ve Doç. Dr. Emrah ÖZENSOY ’ya çok teşekkür ediyorum.

Kaynakça

- Bockris, J. M., & Potter, E. C. (1952). The mechanism of the cathodic hydrogen evolution reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, 99 (4), 169-186.
- Chen, Z., Cummins, D., Reinecke, B. N., Clark, E., Sunkara, M. K., & Jaramillo, T. F. (2011). Core-shell MoO₃-MoS₂ nanowires for hydrogen evolution: a functional design for electrocatalytic materials. *Nano Letters*, 11 (10), 4168-4175.
- Coutanceau, C., Baranton, S., & Audichon, T. (2017). *Hydrogen Electrochemical Production*. Poitiers, France: Academic Press.
- 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 (1), 135-151.
- Durst, J., Siebel, A., Simon, C., Hasche, F., Herranz, J., & Gasteiger, H. A. (2014). New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy & Environmental Science*, 7 (7), 2255-2260.
- El-Taib Heakal F., Tantawy N. S., & Shehata O. S. (2012). Influence of cerium (III) ions on corrosion and hydrogen evolution of carbon steel in acid solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37, 19219-19230.
- Fang, W., Pirez, C., Capron, M., Paul, S., Raja, T., Dhepe, P. L., & Jalowiecki-Duhamel, L. (2012). Ce-Ni mixed oxide as efficient catalyst for H₂ production and nanofibrous carbon material from ethanol in the presence of water. *RSC Advances*, 2 (25), 9626-9634.
- Feyngenson, M., Kou, A., Kreno, L. E., Tian, A. L., Patete, J. M., Zhang, F. & Aronson, M. C. (2010). Properties of highly crystalline NiO and Ni nanoparticles prepared by high-temperature oxidation and reduction. *Physical Review B*, 81 (1), 014420.
- Lawrence, N. J. (2010). *Synthesis and Catalytic Activity of Nanostructured Cerium Oxide*. University of Nebraska, Chemistry Department: Lincoln Student Research Projects, Dissertations, and Theses.
- Liao, L. W., Li, M. F., Kang, J., Chen, D., Chen, Y., & Ye, S. (2013). Electrode reaction induced pH change at the Pt electrode/electrolyte interface and its impact on electrode processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 688, 207-215.
- Magdic, K., Kvastek, K., & Horvat-Radošević, V. (2015). Impedance approach to activity of hydrogen evolution reaction on spatially heterogeneous GC electrode surfaces: metal free vs. Ru catalysed case. *Electrochimica Acta*, 167, 455-469.
- Mai, H. X., Sun, L. D., Zhang, Y. W., Si, R., Feng, W., Zhang, H. P., & Yan, C. H. (2005). Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (51), 24380-24385.
- Marcelo, C., Fritz, D. L., Mergel, J., & Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 38, 4901-4934.

- Mingyong, W., Zhi, W., Xuzhong, G., & Zhancheng, G. (2014). The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production, review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 573–588.
- Nelson, A. E., Yip, J., & Schulz, K. H. (2001). Effects of SO₂/redox exposure on the microstructure of cerium–zirconium mixed metal oxides. *Applied Catalysis B Environmental*, 30 (3-4), 375-387.
- Ramos, I. A. C., Montini, T., Lorenzuti, B., Troiani, H., Gennari, F. C., Graziani, M., & Fornasiero, P. (2012). Hydrogen production from ethanol steam reforming on M/CeO₂/YSZ (M= Ru, Pd, Ag) nanocomposites. *Catalysis Today*, 180 (1), 96-104.
- Richardson, J. T., Scates, R., & Twigg, M. V. (2003). X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. *Applied Catalysis A General*, 246 (1), 137-150.
- Roh, H. S., Potdar, H. S., & Jun, K. W. (2004). Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni–CeO₂, Ni–ZrO₂ and Ni–Ce–ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 93, 39-44.
- Sun, X., Liu, W., & Ouyang, D. (2009). Synthesis of iron oxide nanoneedles and their field emission properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 478 (1-2), 38-40.
- Swarthmore, P. A. (1991). Joint Committee on Powder Diffraction Standards Diffraction data file. JCPDS International Center for Diffraction Data.
- Thomas, J. G. N. (1961). Kinetics of electrolytic hydrogen evolution and the adsorption of hydrogen by metals. *Transactions of the Faraday Society*, 57, 1603-1611.
- Van de Goor, C., Li, Z., & Mul, G., (2013). *Influence of temperature and pH on the hydrogen evolution reaction (HER) on platinum*. The Photocatalytic Synthesis (Pcs) Group, University of Twente.
- Wang, J. X., Zhang, Y., Capuano, C. B., & Ayers K. E. (2015). Ultralow charge-transfer resistance with ultralow Pt loading for hydrogen evolution and oxidation using Ru@Pt core-shell nanocatalysts. *Nature, Scientific Reports*. 5, 12220.
- Wei, Z. D., Yan, A. Z., Feng, Y. C., Li, L., Sun, C. X., Shao, Z. G., & Shen P. K. (2007). Study of hydrogen evolution reaction on Ni-P amorphous alloy in the light of experimental and quantum chemistry. *Electrochem Commun*. 9, 2709-2715.