

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yıldırım İŞCANLI

NİKEL BAKIR ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KARBON KEÇE ELEKTROTTA
HİDROJEN GAZI ÇIKIŞININ ARAŞTIRILMASI

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİKEL BAKIR ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KARBON KEÇE ELEKTROTTA
HİDROJEN GAZI ÇIKIŞININ ARAŞTIRILMASI**

**Yıldırım İŞCANLI
YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez/...../..... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği
/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

Doç.Dr.Gülfeza KARDAŞ

Prof.Dr.Birgül YAZICI

Yard.Doç.Dr.Gülşen AVCI

DANIŞMAN

ÜYE

ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİKEL BAKIR ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KARBON KEÇE ELEKTROTTA HİDROJEN GAZI ÇIKIŞININ ARAŞTIRILMASI

Yıldırım İŞCANLI

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman :Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yıl: 2010, Sayfa:83
Jüri :Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
:Prof. Dr. Birgül YAZICI
:Yrd.Doç.. Dr. Gülşen Avcı

Bu çalışmada, nikel, bakır ve nikel-bakır çöktürülmüş C Keçe elektrotlarda bazik ortamda hidrojen gazı çıkışı incelenmiştir. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrotların hidrojen aşırı gerilimlerini belirlemek amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca elektroliz yöntemi kullanılarak sisteme sabit 3 V potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel çöktürülmüş C-Keçe elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, Nikel-Bakır Elektrokimyasal Çöktürme, Aşırı Gerilim

ABSTRACT

MS THESIS

**STUDY OF HYDROGEN GAS EVOLUTION AT ELECTRODEPOSITED
NICKEL/COPPER CARBON FELT ELECTRODE**

Yıldırım İŞCANLI

**ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

Supervisor :Assoc. Prof. Dr.Gülfeza KARDAŞ

Year: 2010, Pages:83

Jury :Assoc. Prof. Dr.Gülfeza KARDAŞ

:Prof. Dr. Birgül YAZICI

:Asst. Prof. Dr. Gülşen AVCI

In this study, hydrogen gas evolution has been studied on electrodeposited copper, nickel and nickel/copper carbon felt electrodes in an alkaline solution. To carry out the study, cathodic polarization curves have been obtained by using three-electrode techniques. Electrolysis method has been used to determine over potential of those electrodes. Additionally volumes of hydrogen gas which is evolved on the cathode has been measured by applying constant 3V potential with electrolysis method. The results showed that hydrogen over potential decreased on the electrodeposited nickel carbon felt electrode.

Key Words: Hydrogen, Nickel-Copper Electrodeposition , Over Potential,

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ ve Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI' ya sonsuz teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım, Sayın Prof Dr. Mehmet ERBİL, Sayın Prof Dr. İlyas DEHRİ, Sayın Doç. Dr. Tunç TÜKEN, Sayın Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER' e teşekkür ederim. Her konuda desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşlarım Ali DÖNER, Arş. Gör. Başak DOĞRU ve fakültemizin fotokopi işletmesinden sorumlu Yusuf BEDİROĞLU' na ve bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her konuda desteğini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGE VE KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji Kullanımı	2
1.2. Enerji Kaynakları	2
1.2.1.İdeal Enerji	4
1.3. Hidrojenin Tarihçesi	5
1.4. Hidrojen Enerjisi	6
1.4.1.Hidrojen Yakıtının Özellikleri	6
1.4.2. Hidrojenin Kullanım Alanları	7
1.4.3. Hidrojen Üretimi	9
1.4.3.1.Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi	9
1.4.3.2. Suyun Elektrolizi	10
1.4.3.3. Isıl Kimyasal Yöntem.....	10
1.4.3.4. Güneş-Hidrojen Sistemi	10
1.4.3.5. Fotokimyasal Yöntem	11
1.4.3.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler.....	11
1.4.3.7. Foto Biyolojik Sistemler	12
1.4.4. Hidrojenin Depolanması	12
1.4.4.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma.....	13
1.4.4.2.Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama.....	13

1.4.4.3. Metal Hidrit Sistemi ile Depolama	14
1.4.4.4 Karbon Adsorpsiyon Tekniği	14
1.4.4.5. Cam Mikrokürelerde Depolama	15
1.4.4.6. Yerinde Kısmi Oksidasyon	15
1.4.4.7. Diğer Teknikler	15
1.4.5. Hidrojenin Taşınması	15
1.4.6. Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması	16
1.5. Elektrokataliz	17
1.5.1. Elektrodun Katalitik Etkisi (Fermi Dinamiği)	19
1.6. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi	20
1.6.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları	21
1.7. Elektroliz ile Bazık Ortamda Hidrojen Eldesi	22
1.7.1. Bazık Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER)	22
1.8. Elektrokimyasal Tepkimeler	24
1.9. Nikel-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı	24
1.9.1. İki Çözünmüş Madde	25
1.9.2. İki Katı Madde	25
1.10. Karbon Keçe	27
1.10.1 Karbon Elektrotun Elektrokimyasal Davranışı	28
1.11. Bakır-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı	30
1.11.1. İki Çözünmüş Madde	31
1.11.2. İki Katı Madde	31
1.11.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde	31
1.12. Çalışmanın Amacı	33
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	35
3. MATERYAL VE METOD	47
3.1. Materyal	47
3.2. Metod	48
3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması	48
3.2.1.1 Nikel Bakır Çöktürülmesi	48

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler	48
3.2.2.1. Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi	48
3.2.2.2. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi	48
3.2.2.3. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1. C-Keçe Elektrotta Metal Çöktürülmesi ve Çöktürme Koşullarının Belirlenmesi.....	51
4.1.1. Ni Çöktürülmüş C-Keçe Elektrot Oluşturulması.....	51
4.1.2. Cu Çöktürülmüş C-Keçe Elektrot Oluşturulması	52
4.1.3 Ni – Cu Çöktürülmüş C-Keçe Elektrot Oluşturulması	52
4.2. Ayrışma Gerilimleri	54
4.2.1. Ayrışma Gerilimi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	59
4.3. Hidrojen Hacimleri	60
4.3.1. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Değerlendirilmesi	65
4.4. 1 M KOH Çözeltisinde Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri	67
4.4.1. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirilmesi	72
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri	6
Çizelge 1.2. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması	18
Çizelge 4.1. Ni-Cu ‘ nun sodyum sitratla vermiş olduğu komplekslerin türü ve oluşan komplekslerin indirgenme potansiyelleri	53
Çizelge 4.2. 1 M KOH içerisinde, platinin anot ve çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda katotların hidrojen aşırı gerilimleri	59
Çizelge 4.3. 1 M KOH içerisinde elde edilen hidrojen aşırı gerilimleri ve hidrojen gazı hacimleri	65
Çizelge 4.4. C-Keçe ve çöktürülmüş C-Keçe elektrotlarda, 1 M KOH çözeltisi içerisinde elektroliz sisteminde 3,0 V sabit potansiyelde oluşan akım yoğunlukları	66
Çizelge 4.5. 1 M KOH çözeltisinde katodik akım-potansiyel eğrilerinden Hidrojen Gazının çıktığı değişik aşırı gerilimlerde belirlenen akım yoğunlukları	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Dünyadaki kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı	2
Şekil 1.2. Volkan Eğrisi	19
Şekil 1.3. 25 °C de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı	26
Şekil 1.4. Karbon Keçenin dış görünüşü (a) , eksen yönündeki model (b) , grafan düzlem (c)	28
Şekil 1.5. 25 °C'de karbon-su sisteminin potansiyel-pH denge diyagramı	30
Şekil 1.6. 25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı	32
Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği	49
Şekil 4.1. 1 M KOH çözeltisinde, 5 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe ve C-Keçe katotlar ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri	55
Şekil 4.2. 1 M KOH çözeltisinde, 15 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe ve C-Keçe katotlar ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri	56
Şekil 4.3. . 1 M KOH çözeltisinde, 25 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe ve C-Keçe katotlar ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri	57
Şekil 4.4. 1 M KOH çözeltisinde, 30 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe ve C-Keçe katotlar ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri	58
Şekil 4.5. 1 M KOH çözeltisinde C-Keçe ve 5 dakika Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe katotta elde edilen hidrojen hacimleri	61
Şekil 4.6. 1 M KOH çözeltisinde C-Keçe ve 15 dakika Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe katotta elde edilen hidrojen hacimleri	62
Şekil 4.7. 1 M KOH çözeltisinde C-Keçe ve 25 dakika Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe katotta elde edilen hidrojen hacimleri	63
Şekil 4.8.1 M KOH çözeltisinde C-Keçe ve 30 dakika Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe katotta elde edilen hidrojen hacimleri	64
Şekil 4.9. 1 M KOH çözeltisi içerisinde C-Keçe, 5 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrot ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri ($v = 5\text{mV/s}$)	67
Şekil 4.10. 1 M KOH çözeltisi içerisinde C-Keçe, 15dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrot ile elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5\text{mV/s}$)	69

Şekil 4.11. 1 M KOH çözeltisi içerisinde C-Keçe, 25 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrot ile elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5\text{mV/s}$)	70
Şekil 4.12. 1 M KOH çözeltisi içerisinde C-Keçe, 30 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrot ile elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5\text{mV/s}$)	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

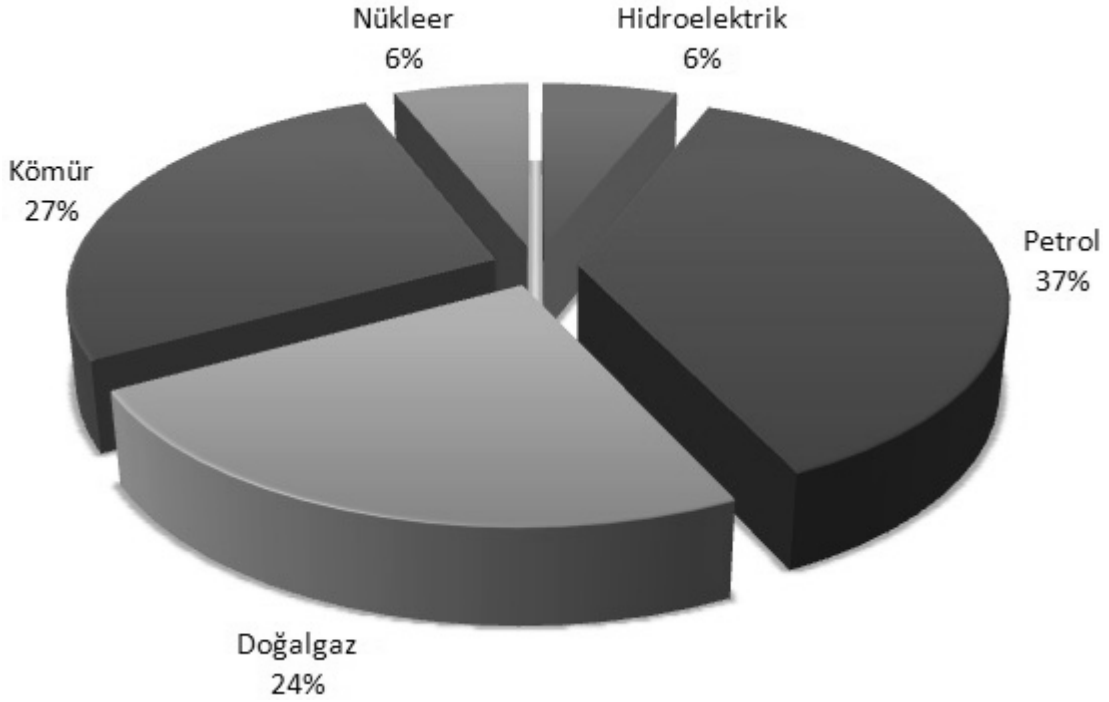
Cu	:Bakır
Ni	:Nikel
C-Keçe	:Karbon Keçe
C-Keçe /Ni	:Nikel çöktürülmüş karbon keçe
C-Keçe /Cu	:Bakır çöktürülmüş karbon keçe
C-Keçe /Cu-Ni	:Bakır nikel çöktürülmüş karbon keçe
E	:Elektrot potansiyeli (V)
F	:Faraday sabiti (956500 Cmol^{-1})
I	:Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)
η	:Aşırı gerilim (V)

1. GİRİŞ

TEKNOLOJİ insanın bilimi kullanarak doğaya üstünlük kurmak için tasarladığı rasyonel bir disiplindir. Teknolojinin gelişimi ile en gerekli şey enerji olmuştur. Enerji, toplumların gelişmesi, sanayileşmesi ve üretimi için vazgeçilmez olmuştur. Toplumsal yaşamın merkezinde yer alan enerjiye yönelik ihtiyacın belirlenmesi, karşılanması, iletilmesi kısacası enerjide planlama bir zorunluluktur. İşte bu zorunluluğun sonucu olarak da tüm ülkeler, özellikle gelişmiş ülkeler, yaşam standartlarını arttırmak için enerji üretimlerini arttırmaya çalışmaktadır.

Dünya enerji gereksiniminin büyük bölümünü fosil kaynaklı yakıtlardan karşılamaktadır. Fosil kaynaklı yakıtların aşırı kullanımı sonucu azalması ve artan çevre kirliliği, çevre bilincine uygun ve yenilenebilir alternatif kaynakların araştırılmasını gündeme getirmiştir. Çevre sorunları ve fosil yakıt kaynaklarının azalması gibi sorunlar 21.yüzyılın enerji tercihinin yenilenebilir enerji kaynakları olduğunu göstermektedir. Hidrojen taşınması ve depolanması kolay olan bir enerji kaynağı olduğundan kullanım alanı diğer enerji kaynaklarından daha geniştir. Taşınma ve depolama özelliği hidrojenin uçaklar ve motorlu taşıtlar içinde yakıt olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. Hidrojenin elektroliz ile sudan elde edilebilmesi, fiziksel ve kimyasal özellikleri, benzine göre motordan daha yüksek güç elde etme imkanı sağlaması ve çevreye olumlu etkileri hidrojeni önemli bir alternatif yakıt durumuna getirmektedir. Motor yakıtı olarak hidrojen kullanımı 1920'li yıllarda başlamış ve günümüze kadar yapılan çalışmalarla, hidrojen kullanım sınırına ulaşmıştır. Geleceğin önemli bir enerji kaynağı olarak hidrojen gazının üretiminin ve araştırılmasının özel bir önemi vardır. Uygulamanın yaygınlaştırılmasının önündeki engeller; ekonomik faktörler ve mevcut enerji sistemleri ile geleneksel motorların uyumsuzluğunun getirebileceği sakıncalardır. Ancak çevresel koşullar bir an önce kullanımın başlamasını zorunlu kılmaktadır.

1.1. Enerji Kullanımı



Şekil 1.1. Dünyada kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı

Dünya, Şekil 1.1.'de görüldüğü üzere en çok fosil yakıt kullanmaktadır. Fosil yakıt tüketimi insanların ihtiyaçlarından vazgeçemediklerinin göstergesidir. Çünkü en kolay elde edilen enerji biçimi fosil yakıtlardır. Bir gün biteceği düşünülürse yenilebilir enerji kaynaklarına yönelilmesi gerekecektir. Klasik enerji kaynaklarına alternatif olarak sunulan kaynaklar yenilenebilir enerji kaynaklarıdır.

1.2. Enerji Kaynakları

Enerji kaynakları genel olarak yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak ikiye ayırabiliriz. Yenilenemeyen enerji kaynakları bir şekilde, çok eskilerden depolanmış kaynaklardır. Bu kaynakların içine milyonlarca yılda oluşan fosil yakıtlar ile dünyanın oluşumu ile yaşıt uranyum ve toryum elementleri girer.

Fosil yakıtlar, mineral yakıtlar olarak da bilinir, hidrokarbon içeren kömür, petrol ve doğal gaz gibi doğal enerji kaynaklarıdır. Ölen canlı organizmaların oksijensiz ortamda milyonlarca yıl boyunca, çözülmesi ile oluşur. Fosil yakıtlar endüstriyel alanda çok geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Elektrik üretiminde, genelde fosil yakıtın yanması ile açığa çıkan enerji bir türbine güç olarak iletilir. Bu enerji eski jeneratörlerde genelde yakıtın yanması ile elde edilen buhar türbini döndürmek için kullanılırdı, fakat yeni enerji santrallerinde yanma ile elde edilen gazlar, direkt olarak gaz türbinini döndürmektedir. 20 ve 21. yüzyılda dünya çapındaki teknolojik gelişmelerle, fosil yakıtlardan elde edilen enerjiye olan ihtiyaç artmaktadır. Özellikle petrolden elde edilen benzin, dünya çapında büyük çatışmaların ana sebebi haline gelmektedir. Dünya çapındaki bu enerji ihtiyacının artması ile çözüm arayışları, yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru yönlendirilmelidir. Yenilenebilir enerji kaynakları, insanlık için oldukça uzun sayılacak bir gelecekte tükenmeden kalacak kaynaklardır. Yenilenebilir enerji kaynakları;

- Güneş Enerjisi
- Rüzgar Enerjisi
- Jeotermal Enerji
- Gel-git Enerjisi
- Biyoenerji
- Hidrojen Enerjisi

Bunların başında güneş gelmektedir. Güneş, bugünkü hesaplara göre 5 milyar yıl daha bugünkü durumunu koruyacaktır. Yani insanlar için bu enerji kaynağı tükenmez bir enerji kaynağıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere hemen hemen tüm enerji kaynaklarında teknolojik olarak gelişmeler mevcuttur. Enerji bu güne kadar olduğu gibi gelecekte de insanlık için temel bir sorun olma özelliğini sürdürecektir. Bununla birlikte gelecek yıllarda bugün olduğundan daha fazla enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynaklarına sahip olunması da insanlık için uzak bir ihtimal değildir.

1.2.1. İdeal Enerji

Fosil yakıt kullanımı insanlığın ihtiyaçlarına ancak 200 yıl cevap verebildiği bir dönem olarak tarihte kalacaktır. kömür ve petrol, yandığı zaman çevreyi çok fazla kirletir. Fosil yakıtlı santrallerden yılda milyonlarca ton kükürt ve azotoksit ile on binlerce ton kirletici parçacıklar meydana gelir ve bunlar atmosfere yayılır. Kükürt ve azotoksitler asit yağmuruna yol açarlar. Asit yağmurları ise bitkilerin, nehir ve göllerdeki balıkların ölümüne sebep olurken, metal sanayi ürünlerine de zarar verirler. Azotoksit, ozon tabakasının incelmeye ve delinmesine yol açar. Ozon tabakası, ultraviyole (mor ötesi) ışınları soğurarak biyosferi korur, stratosferi ısıtır. Ozon tabakasının incelmeye girmesinin insan sağlığına, ekolojik sisteme ve ekonomiye büyük zararları vardır. Fosil yakıtlardan bol miktarda CO₂ yayılması olur. CO₂ atmosferde sera etkisi yaratır, yani CO₂ güneşten gelip yere ulaşan ve tekrar yükselen ışınları dünyaya geri yansıtır. Son zamanlarda havadaki kirletici gazların artışı; bölgesel yağışlarda belirgin farklılık, deniz yüzeyinin 10 ila 20 cm arasında yükselmesi, hava ve okyanusların uzun süreli ortalama sıcaklığında artışlar, tropik bölgelerde buharlaşmanın artması ve buzulların erimeye başlaması gibi değişikliklere yol açmaktadır. Fosil yakıtlardan dolayı yayılan diğer gaz ve parçacıklar ise, solunum yolları hastalıklarına, kanserlere ve erken ölümlere sebep olmaktadır. Ayrıca, kömür dumanlarında da radyoaktivite mevcuttur. Hatta termik santraller, nükleer tesislerden daha fazla radyoaktivite yayarlar. İdeal bir enerji yakıtı aşağıdaki koşulları sağlamalıdır;

- Kolay ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli
- Taşınırken enerji kaybı hiç veya çok az olmalı
- Her yerde, örneğin, sanayide, evlerde, taşıtlarda kullanılabilmesi
- Depolanabilmesi
- Tükenmez olması
- Temiz olması
- Birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olması
- Değişik şekillerde, örneğin, doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılabilmesi
- Güvenli olması

- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli
- Çevreye hiç zarar vermemeli
- Çok hafif olmalı
- Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli
- Karbon içermemeli
- Ekonomik olmalıdır.

Yukarıda sayılan bütün bu koşulları yerine getirebilecek bir yakıt olmadığı düşünülebilir. Ancak öyle bir yakıt vardır. Hidrojen, yakıt olarak bütün bu özellikleri içeren, yalnız önümüzdeki yüzyılın değil, güneş ömrü olarak tahmin edilen 5 milyar yılın da yakıtı olarak kabul edilmektedir.

1.3. Hidrojenin Tarihçesi

Hidrojen gazını yapay olarak ilk defa T. Von Hohenheim (ayrıca Paracelsus, 1493 - 1521, olarak da bilinir) tarafından güçlü asitlerle metalleri karıştırarak elde etmiştir. Bu kimyasal reaksiyon sonucu elde edilen bu yanıcı gazın yeni bir element olduğunun farkına varamamıştır. 1671 yılında hidrojen Robert Boyle tarafından demir çubuk ve seyreltik asit çözeltilerinin reaksiyonu sonucu üretilerek yeniden keşfedilmiştir. 1766 yılında Henry Cavendish metal asit reaksiyonuyla elde edilen, havada yanan, yandığı zaman su açığa çıkaran hidrojenin ayrı bir element olduğunun farkına varmıştır. Cavendish'in hidrojenle tanışması civa ve asitlerle yaptığı deneyler zamanında olmuştur. Başlangıçta hidrojenin civayı oluşturan birimlerden biri olduğunu, civanın asitle reaksiyonundan ortaya çıktığını düşünmüş, buna rağmen hidrojenin pek çok önemli özelliğini gerçekçi şekilde tasvir edebilmiştir. 1783'te Antoine Lavoiser Laplace ile Cavendish'in bulduklarını tekrarlarken, yandığı zaman su üreten bu gaza hidrojen adını vermiştir. Hidrojenin ilk kullanım yerlerinden biri balonlar ve daha sonraları zeplinlerdir. Bu amaçlar için hidrojen metalik demir ve sülfürik asidin reaksiyona girmesiyle elde edilmiştir. Hidrojen Hindenburg adlı, havada yanarak yok olan zeplinde kullanılmıştır. Balonlarda daha sonraları oldukça patlayıcı olan hidrojenin yerine inert helyum kullanılmıştır.

1.4. Hidrojen Enerjisi

Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcısı" da denir. Hidrojen 21. yüzyıla damgasını vuracak bir enerji taşıyıcısıdır. Kolay ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınmasında çok az enerji kaybı olan, her yerde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanılabilen, tükenmez, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif olan hidrojenin yalnız 21. yüzyılın değil, güneş ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olacağı söylenebilir.

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri (Muhtesipoğlu, 2002)

Sembol	H
Atom Numarası	1
Proton ve Elektron Sayısı	1
Nötron sayısı:	0
Elektron Dizilişi	1s ¹
Erime Noktası	-259,14 °C
Kaynama Noktası (1 atm)	-252,87 °C
Yoğunluk, sıvı (b.pt)	0,071 kg/L
Spesifik Isı (b.pt)	3,41 J/gm °C
Yoğunluk, gaz (b.pt.,1 atm)(15 C, 1 atm)	0,0852 kg/m ³
Isıl kapasite	14,32 Joule/kg K
Spesifik ağırlık, gaz (Hava:1)	0,07
Kritik Sıcaklık	-239,9 °C
Kritik Basınç	12,8 atm

1.4.1 Hidrojen Yakıtının Özellikleri

Bugün yakıt seçimindeki kriterler olarak; motor yakıtı olma özelliği, dönüşebilirlik ya da çok yönlü kullanıma uygunluk, kullanım verimi, çevresel

uygunluk, emniyet ve efektif maliyet açısından yapılan değerlendirmeler, hidrojen lehine sonuç vermektedir. Yakıtın dönüşebilirliği ya da çok yönlü kullanımı, yanma işlemi dışında, diğer enerji dönüşümlerine uygunluğunu gösterir. Hidrojen alevli yanmaya, katalitik yanmaya, direkt buhar üretimine, hidridleşme ile kimyasal dönüşüme ve yakıt hücresi ile elektrik dönüşümüne uygun bir yakıt iken, fosil yakıtlar yalnızca alevli yanmaya uygundur.

Hidrojen alevli yanma özelliği ile içten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde ve ocaklarda yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin direkt buhara dönüşüm özelliği, buhar türbinleri uygulamasında kolaylık sağlamaktadır. Bu özelliği ile endüstriyel buhar üretimi de kolaylaşmaktadır. Hidrojenin katalitik yanma özelliğinden mutfak ocaklarında, su ısıtıcılarında ve sobalarda yararlanılmaktadır. Hidridleşme özelliği, emniyetli hidrojen depolaması açısından önemlidir. Hidrojen Carnot çevriminin sınırlayıcı etkisi altında kalmadan, yakıt pillerinde elektrokimyasal çevrimle direkt elektrik üretiminde de kullanılabilir.

Hidrojen, en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütesinin ısı değeri 141,9 MJ/kg olup, petrolden 3,2 kat daha fazladır. Sıvı hidrojenin birim hacminin ısı değeri ise 10,2 MJ/m³ tür ve petrolün % 28'i kadardır. Gaz hidrojenin birim kütesinin ısı değeri sıvı hidrojenle aynı olup, doğal gazın 2,8 katı kadarken, birim hacminin ısı değeri 0,013 MJ/m³ ile doğal gazın % 32,5'i olmaktadır. Metal hidridlerin kütesel enerji içeriği 2-10 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hidridlerin hacimsel enerji içeriği 12,6-14,3 MJ/m³ ile gaz ve sıvı hidrojenden büyüktür.

Bir yakıtın motor yakıtı olma özelliği yalnızca ısı değerine bağlı değildir. Ayrıca devindirme-tahrik etme (motivity) faktörü önemli olup, bu faktör yakıtın kütlesi ve buna karşılık olan hacmine bağlı biçimde, en yüksek ısı değerli yakıtla analitik karşılaştırması sonucu hesaplanır.

1.4.2.Hidrojenin Kullanım Alanları

Ulaşımda, endüstride ve evlerde hidrojen kullanımı aslında sanıldığı kadar yeni değildir. Dünyanın pek çok yerinde hala evlerde kullanılmakta olan havagazı

asında hidrojen ve karbon monoksitin bir karışımıdır. Zeplin ve bazı balonlar gibi hava taşıtlarında hidrojen kullanılmıştır. Sanayide petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörlerinde kullanılmaktadır. Uzay mekiğinin roketlerinin yakıtı da hidrojendir. Evlerde, sanayide ve ulaşımda elektrik üretimi ve yakıt olarak hidrojen kullanımı için araştırmalar devam etmektedir (Şahin, İ., 2009).

Uygun şekilde depolanabildiği takdirde, hidrojen, ister gaz ister sıvı halde bulunsun yakıt olarak kullanılabilir. Motorlu araçlar ve fırınlar hidrojen yakacak şekilde modifiye edilebilirler. 1950'lerden beri bazı hava taşıtlarında yakıt olarak hidrojen kullanılmıştır. Otomobil üreticileri hidrojenle çalışan otomobiller geliştirmişlerdir. Hidrojen benzinden %50 daha verimli yanar ve daha az kirliliğe yol açar. Kirliliğin azaltılması için benzin, etanol, metanol ve doğal gazla karıştırılabilir. Benzin/hava karışımına sadece %5 oranında hidrojen eklenmesiyle azot oksit salınımı %30-40 arasında azaltılabilir. Tamamıyla hidrojen yakan bir motor sadece su ve az miktarda azot oksit üretecektir. Hidrojen daha yüksek ateşleme hızına, daha geniş ateşleme sınırlarına, daha yüksek patlama sıcaklığına sahiptir, daha yüksek sıcaklıkta yanar ve benzinden daha düşük ateşleme enerjisine ihtiyaç duyar. Bu hidrojenin daha hızlı yandığı ama erken ateşleme tehlikesi taşıdığını gösterir. Hidrojenin taşıtlarda yakıt olarak kullanılması için önemli avantajları olsa da benzinin yerini alabilmesi için daha pek çok araştırma yapılmalıdır. Hidrojenle çalışan taşıtların yaygınlaşması için en azından 20 yıllık bir sürenin geçmesi gerektiği öngörülmektedir (Şahin, İ., 2009). Hidrojenin birim ağırlık başına enerji kapasitesi çok yüksek olduğu için hidrojenle çalışan hava taşıtları daha fazla yük taşıyabilirler ya da menzilleri önemli ölçüde artabilir.

Yakıt pilleri hidrojenden enerji elde edilmesi için geliştirilen bir teknolojidir. Yakıt pillerinde elektroliz prosesi tersine çevrilerek hidrojenle oksijen elektro-kimyasal bir prosesle birleştirilir. Bunun sonucunda elektrik, su ve ısı açığa çıkar. ABD'nin uzay programında uzay araçlarına enerji sağlamak için onlarca yıldır yakıt pilleri kullanılmaktadır. Otomobil ve otobüsleri çalıştıracak güçte yakıt pilleri geliştirilmiştir ve geliştirilmeye devam edilmektedir. Çeşitli şirketler yerleşik enerji üretimi için yakıt pilleri geliştirmek üzere çalışmalar yapmaktadır.

Hidrojen, sürekli üretim yapamayan (güneş, rüzgar) ya da enerji tüketim merkezlerinin çok uzağında inşa edilen (hidro-elektrik, jeo-termal) enerji üretim tesislerinde üretilen enerjinin tamamının ya da o an için kullanılmayan kısmının depolanması için kullanılabilir. Örneğin; Humboldt State Üniversitesinin Schatz Enerji Araştırma Merkezinde tasarlanan ve inşa edilen bir güneş enerjisi - hidrojen sistemi güneş enerjisi ile bir akvaryumun havalandırılmasını sağlayan kompresörleri çalıştırılmakta, artan enerji ile de bir elektroliz cihazı ile hidrojen üretilmektedir. Güneş enerjisinin yetersiz olduğu zamanlarda üretilen hidrojen bir yakıt pilinde yakılarak enerji ihtiyacı karşılanmaktadır (Şahin, İ., 2009). Hidrojenin büyük elektrik santrallerinde yakılıp enerji üretilmesine yönelik çalışmalar bulunmakla beraber maliyetlerin çok yüksek olması sebebiyle yakın zamanda bu mümkün görülmemektedir. Ancak, doğal gazla hidrojen eklenerek doğal gaz santrallerinin yarattığı kirlilik azaltılabilir. ABD 2030 yılından sonra toplam enerji ihtiyacının %10'unu hidrojenden karşılamayı düşünmektedir.

1.4.3. Hidrojen Üretimi

Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Bunlar arasında su, hava, kömür ve doğal gaz sayılabilir. Ancak, sayılan bu kaynaklardan kömür ve doğal gaz fosil yakıt olup, sınırlı rezerve sahiptir. Ayrıca, bu gerek birincil enerji kaynağı, gerekse hidrojen üretim kaynağı olarak kullanması çok büyük çevre zararlarına yol açmaktadır. Bu nedenle, hidrojenin temiz enerji kaynakları ile sudan üretilmesi en doğru seçim olacaktır.

1.4.3.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Günümüzde sanayide kullanılan hidrojen büyük miktarlarda, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. En çok kullanılan yöntemler, doğal gazın katalitik buhar ıslahı, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömür gazlaştırılması şeklindedir. Bunlardan başka, temel amacı hidrojen üretimi olmakla birlikte başka sanayi maddelerinin üretimi sırasında, yan

ürün olarak hidrojen elde edilen yöntemler arasında, klor-alkaliden karışık klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayinde kimyasal hidrojenasyon işlemleri sayılabilir.

1.4.3.2. Suyun Elektrolizi

Hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak bilinmektedir. Su elektroliz edildiğinde elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır. Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0,037 gr H_2 ve 0,298 gr O_2 açığa çıkar. Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1,23 Volt yeterlidir. Ancak aşırı gerilimden dolayı daha büyük bir potansiyel uygulanmalıdır.

1.4.3.3. Isıl Kimyasal Yöntem

Suyun ısı enerjisi ile ayrıştırılması için en az 2500 °C lik bir sıcaklık gerekmektedir. Burada, tek basamakta termo-kimyasal işlem yerine, birkaç basamaklı işlemler ön görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı ısı kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950 °C ye kadar indirilmiş, toplam verim ise %50 olarak bulunmuştur. Isıl-kimyasal yöntem üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

1.4.3.4. Güneş-Hidrojen Sistemi

Hidrojenin güneş enerjisi kullanımı ile üretilmesi, hem çevre yönünden hem de ekonomik yönden büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükeneceği gerçeği de göz önüne alındığında, son yıllarda çalışmalar güneş-hidrojen sistemi üzerinde yoğunlaşmıştır. Güneş-Hidrojen sistemi son derece temiz ve güvenli bir enerji üretim yoludur. Güneş enerjisinin faydalı enerji şekline dönüşümü, ısı (termal) ve foton salma olarak iki kısma ayrılabilir. Isıl işlemler,

güneş enerjisi önce ısıya çevrilerek ya bu ısı enerjisinden yararlanılır veya enerji değişik çevrimleri ile mekanik ya da elektrik enerjisine dönüştürülür. Başka bir seçenek de, bu enerjiyi çeşitli şekilde depolamadır. Foton salma işleminde ise, fotonlar bir yutucu madde tarafından doğrudan soğurulur. Bu soğurucu maddeler foton enerjisinin bir kısmını ya doğrudan elektrik enerjisine çevirir veya suyu hidrojen ve oksijenlerine ayırıştırır. Güneş enerjisi fotonlarının başka bir çevrimi de, fotosentez ile biyokütle oluşumudur. Burada önce foton enerjisinden hidrojen eldesi ve bunun enerji kaynağı olarak kullanımındaki kuramsal ve deneysel verimleri incelemek gerekir. Bütün çevrim işlemlerinde olduğu gibi, güneş enerjisinde hidrojen üretimi için de, yüksek verim sağlayabilmek maliyeti düşüreceğinden, bu konuda sınırlamalar ve kayıpların neler olduğunu iyi bilmek önem taşımaktadır.

1.4.3.5. Fotokimyasal Yöntem

Bu tür yapılarda ışık soğurucu yarı-iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içinde yer alabilirler. Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijene ayırştırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen UV ışınimleri suyun doğrudan ayırştırılması için yeterli enerjiye sahip olmakla birlikte, atmosferdeki ozon tabakası tarafından büyük miktarlarda tutulduklarından çok az bir kısmı dünyaya gelebilmektedir. Gerçekte tüm canlılar için oldukça zararlı olan UV ışınımının, incelen ozon tabakasından daha fazla miktarda geçmesi, fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir öge olarak görülse de, dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Ancak fotokimyasal yöntem için bu ışınımın güçlendirilmesi veya su tarafından soğrulmasının arttırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi arttırılmaktadır.

1.4.3.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler

Güneş pilleri, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı

iletken sistemlerdir. Paneller birçok fotovoltaiik hücreden meydana gelir ve sistemler bazen tek başlarına, bazen de diğer alışıla gelmiş kaynaklarla benzer kullanılabilirler. Bu sistemlerde güneş enerjisi ile hidrojen üretimi iki basamaklı olarak gerçekleştirilir. Burada ilk basamakta, genelde silisyumdan yapılan güneş pili aracılığı ile DC elektrik akımı elde edilir. Daha sonra bu akım, bir elektroliz hücresinin elektrotlarına verilerek suyun oksijen ve hidrojenlerine ayrıştırılmaları gerçekleştirilir.

1.4.3.7. Foto Biyolojik Sistemler

Fotosentetik organizmalar, güneş enerjisini bütün dünyada çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturulmaktadır. Normal olarak, fotosentetik sistemler karbondioksiti karbonhidratlara indirger fakat doğrudan hidrojen vermez. Bugüne kadar H_2/O_2 üretebilen en verimli foto biyolojik sistemlerin, yeşil alg ve ciyano-bakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır.

1.4.4. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen dağıtım sisteminde depolanması gaz veya sıvı şekilde olabilir. Gaz hidrojen depolanması genellikle doğal gazın tükendiği yer altı mağaralarında yapılmaktadır. Hidrojenin diğer gazlara göre sızma özelliği daha çok olmasına karşın bu teknik ile depolamada sızıntı problem oluşturmamaktadır. Bu teknik ile depolamaya örnek şehir gazının (hidrojen içeren karışım) mağarada başarı ile depolandığı Fransa verilebilir. Ayrıca, hidrojenden daha fazla sızma eğilimli olan helyum gazı Teksas, Amarillo yakınında tükenmiş doğal gaz mağarasında depolanmaktadır. Bu teknikte gazın mağara içerisine ve sonra da mağaradan dışarıya pompalanması için kullanılan enerji önem taşımaktadır. Bu tip depolama alternatif yüksek basınçlı tanklarda depolamadır.

Hidrojenin sıvı olarak depolanmasında, sıvı hidrojen taşıyım tanklarına benzer tanklar kullanılır. Örneğin Kennedy Uzay Merkezinde fırlatma alanının yanında $3217 m^3$ hacminde küre kullanılır ve bu tanktan uzay mekiğine $38 m^3/dk$

hıza kadar aktarım olabilmektedir. Sıvılaştırma tesislerinde ise depolama genellikle 1514 m^3 hacminde vakum-izole küresel tankta yapılır.

Araçlarda hidrojen kullanımında başlıca engel hidrojenin depolanmasıdır. Hidrojen gaz formunda oda sıcaklığı ve basıncında aynı eşdeğer enerji miktarına sahip bir gazdan 3000 kat daha fazla yer kaplar. Bu nedenle de hidrojenin araçta kullanımı için sıkıştırma, sıvılaştırma veya diğer teknikler gereklidir. Dört ana teknik mevcuttur. Bunlar sıkıştırılmış gaz, karyojenik sıvı, metal hidrit ve karbon adsorpsiyonudur. Kısa dönemde en uygulanabilir olanları ilk ikisidir. Metal hidrit yöntemi gelişmiş bir yöntem olsa da rekabet edebilir olması için daha fazla araştırma gereklidir. Karbon adsorpsiyonu ise henüz olgunlaşmış bir teknik değildir, ancak araştırma-geliştirme çalışmalarının sonunda hedefler gerçekleştirilirse uygulanabilir yöntem olarak görülmektedir. Hidrojenin son kullanımda depolama teknikleri her bir uygulama için farklıdır.

1.4.4.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma

Bu depolama oda sıcaklığında yüksek basınca dayanıklı tankta yapılmaktadır. Sıkıştırılmış gaz depolamada tankın ağırlığına dolayısıyla tankın tipine bağlı olarak ağırlıkça %1-7 hidrojen depolanmaktadır. Daha hafif, dayanıklı ve ağırlıkça daha fazla hidrojen depolayabilen tanklar daha pahalıdır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin %20'si kadarı harcanır.

1.4.4.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama

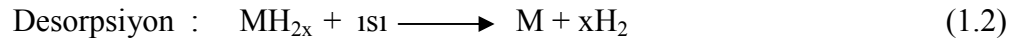
Bu teknikte hidrojen atmosfer basıncında, 20 K'de oldukça iyi izole edilmiş tankta depolanmaktadır. Hidrojen sıvı şekilde olduğu için, eşdeğer ağırlıktaki gazolinden 3 kat fazla enerji içerir ve eşdeğer enerji içerdiği durumda da 2,7 kat fazla hacim gerektirir. Bu teknik tank ve izolasyon dahil ağırlıkça %16 hidrojen depolar. Ayrıca, sıvılaştırma yakıtın enerji içeriğinin %40'ı kadarını gerektirir. Diğer bir dezavantaj izolasyona rağmen tanka ısının sızmasıdır. Bu sızma

sonucunda hidrojen kaynar. Ancak basınçlı tank kullanılarak bu problem çözülebilir ama bu da ağırlığı ve boyutu artırır.

1.4.4.3. Metal Hidrit Sistemi ile Depolama

Bu teknikte hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Bu amaçla çeşitli metaller kullanılmaktadır. Kullanım sırasında da ısıtma ile hidrojen salınır. Metal hidrit sistemleri güvenilir ve az yer kaplar, ancak ağırdır ve pahalıdır. Araştırma aşamasında olan uygulamalarda ağırlıkça %7 hidrojen depolanabilmektedir. Sıkıştırılmış gaz veya karyojenik sıvı depolamanın aksine metal hidrit yeniden doldurulmada çok az enerji gerektirir. Ancak yakıtın dışarıya salınımı için enerji harcanır. Düşük sıcaklıkta metal hidrit depolanmasında bu enerji yakıt hücresinin veya motorun atık ısısından sağlanabilir.

Yüksek sıcaklık metal hidrit depolaması daha ucuz olmasına rağmen, aracın enerji tüketiminin yarısı metalden hidrojeni açığa çıkarmak için harcanır. Tepkimeler



şeklinde. Burada M, metal, element veya metal alaşımını temsil etmektedir.

1.4.4.4 Karbon Adsorpsiyon Tekniği

Bu teknik hidrojeni basınç altında oldukça gözenekli süperaktif grafit yüzeyine depolar. Bazı uygulamalarda soğuk ortam, bazılarında oda sıcaklığı gereklidir. Mevcut sistem ağırlıkça %4 hidrojen depolar. Bu verimin %8'e çıkması beklenmektedir. Bu teknik sıkıştırılmış gaz depolamaya benzer, ancak burada basınçlandırılmış tank, grafit ile doldurulur. Grafitler ek ağırlık getirmesine rağmen aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolanabilmektedir.

1.4.4.5. Cam Mikrokürelerde Depolama

Küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 mm arasında değişen ve duvar kalınlıkları ~1mm olan cam küreler kullanılır. Bu mikroküreler 200-400 °C'de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerin içine dolar. Cam oda sıcaklığına soğutulduğunda, hidrojen kürelerin içine hapsolür. Kullanılacağı zaman kürelerin ısıtılması ile hidrojen tekrar açığa çıkar.

1.4.4.6. Yerinde Kısmi Oksidasyon

Gazolin veya dizel gibi geleneksel yakıt kullanılan kısmi oksidasyon süreci doğrudan %30 hidrojen gazı ve %20 karbonmonoksit verir. Daha sonra karbonmonoksit su buharı ile tepkimeye girerek yakıt hücresinde kullanıma hazır hidrojen ve karbondioksit gazı oluşturur.

1.4.4.7. Diğer Teknikler

Araştırılan diğer teknikler gelişme aşamasındadır. Toz demir ve suyun kullanıldığı bir teknikte yüksek sıcaklıkta pas ve hidrojen üretilmektedir. Metal hidrit tekniğine benzer şekilde metal yerine sıvı hidrokarbon veya diğer kimyasalların kullanıldığı teknikte mevcuttur.

1.4.5. Hidrojenin Taşınması

Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ve/veya tankerlerle taşınabilmektedir. Doğal gaz boru hatlarının gelecekte hidrojen taşınması için kullanılabileceği belirtilmektedir. Hidrojenin üretilmesinden sonra ihtiyaç olan yerlere ulaştırılması, kullanılması ve kullanımının azaldığı durumlarda da hidrojenin depolanmasına ihtiyaç vardır. Genel olarak hidrojenin kullanıldığı her yerde depolanmasına ihtiyaç vardır. Taşıtlarda hidrojenin kullanılması durumunda depolama daha fazla önem kazanmaktadır. Bu nokta da hidrojenin depolanmasını

makro ve mikro olmak üzere ikiye ayırabiliriz. Makro düzeyde merkezi bir jeneratör, güneş hidrojen enerji sistemi, rüzgar hidrojen enerji sistemi vb. merkezi olarak üretilen hidrojenin depolanmasıdır. Mikro düzey ise kullanım yeri (pişirme, ısınma vb.) veya hidrojen yakıtlı taşıtlarda hidrojenin depolanmasıdır. Kullanım yerine ve yöntemine bağlı olarak farklı tipte depolama yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Depolama sistemlerinin maliyet verimliliği geleceğin enerji seçeneklerinden biri olan hidrojen gazının kullanımı için en kritik faktördür. Bu günün depolama yöntemleri çok pahalıdır ve çeşitli uygulamaların gereksinim gösterdiği performansları karşılamamaktadır. Yüksek enerji yoğunluğuna ve düşük ağırlığa sahip taşınabilir (araç üstü) depolara ihtiyaç duyulmaktadır. Normal sıcaklık ve basınç şartlarında, hidrojen çok düşük enerji yoğunluğuna (benzine göre yaklaşık 1/3300) sahiptir. Bu sebeple depolama konusunda uzun vadede amaç, ağırlık ve hacimsel olarak depolama yoğunluğu açısından benzinle karşılaştırılabilir teknolojilerin gerçekleştirilmesidir. Ekonomik ve pratik hidrojen depolama sistemi kapasiteye, depo malzemelerinin yapısal bileşenine toplam maliyet ve hidrojen emniyetli kullanım için gerekli olan basınç ve sıcaklık şartlarına bağlıdır.

1.4.6. Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması

Ulaşımda kullanılan enerji türlerinde hızlı bir değişim yaşanmaktadır. Hidrojen Yakıt Pili ile çalışan yeni taşıtlar geleceğin farklı yolcu taşımacılığı hakkında köklü bakış sunmaktadır. Çünkü geleceğin yakıtı yenilenebilir ve çevre kirliliğinden bağımsız olarak çalışabilir. Batarya ile çalışan elektrikli otomobiller gibi diğer yakıt ve otomobil teknolojileri yanında hidrojenle çalışan taşıtlar ulaşım yakıtı olarak kullanılan petrolün alternatifidir. Bu alternatif çevre ve enerji problemlerine çözümler sunmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen fazla miktarda üretilebilir olması ve kirliliğin çok az olması sebebi ile gelecek için desteklenebilecek bir yakıttır. Hidrojen teknolojisi birkaç yıl sonra kullanılabilir duruma gelecektir. Doğal gaz bu sürecin daha kısa ve kolay olmasını sağlayabilir. Hidrojen; doğalgaz, petrol ve diğer enerji taşıyıcılarına oranla daha kullanışlıdır. Doğalgaz benzine oranla karbon monoksit ve toksit hava kirleticilerinde %95,

hidrokarbon emisyonunda %80, azot oksit emisyonunda %30' luk bir azalma sağlar. Böylece küresel iklim değişimlerini azaltıcı özelliktedir. Hidrojen ve doğalgaz ortak özelliklere sahiptir. Bunlar:

- Doğal gaz ve hidrojen içten yanmalı motorlarda kullanılabilir.
- Hidrojen doğalgazla birlikte temiz kullanım imkanı sağlayabilir.
- Her ikisinde de benzer depolama ve doldurma teknolojileri kullanılabilir.
- Doğalgazdan hidrojen üretimi yapılabilir.

Hidrojeni üretim, dağıtım, kullanım ve güvenlik bakımından benzinle karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. Öncelikle temizdir, yenilenebilir şekilde üretilebilir, sağlıklıdır. Güvenlik açısından da tehlikeli olduğu düşünülüyorsa da uzay çalışmalarından elde edilen tecrübelerle böyle olmadığı anlaşılmıştır. Fakat günümüz dünya şartlarında hidrojenin araçlarda kullanılması halinde karakteristiğinin net olarak belirlenmesine ihtiyaç vardır. Böylece teknolojik çözümler geliştirilebilir. Hidrojenin kullanımının amacı olan çevre sorunları ve enerji problemlerinin çözümünde önemli olan konu hidrojenin üretim, dağıtım, kullanımında seçilecek olan yöntem ve teknolojilerdir. Hidrojenin üretimi göz önüne alındığında; elektroliz, elektrik üretimindeki maliyetlerin yüksek olması sebebiyle yeterince uygun değildir. Ayrıca elektrik üretimindeki yöntemde önemlidir. Amaç hava kirliliğinin azaltılması iken termik santrallerin kullanılması, güvenilir olmasından bahsederken nükleer enerjiden elektrik üretimi uygun değildir. Kömür ve doğalgazdan hidrojen üretiminde ise emisyon faktörlerinin etkileri az olsa da önemini koruyacaktır. Bu etkilerin minimizasyonu için foto voltaik piller doğrudan güneş enerjisi, biyokütle gibi üretim yöntemleri kullanılabilir.

1.5. Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizörün fiziksel hali değişse de kimyasal yapısında hiçbir değişiklik olmaz. Elektrokimyasal tepkimelerde bu rolü elektrot üstlenir. Çözünmeye uğramıyor ya da üzerinde bir birikme olmuyor ise tepkime sonunda elektrotta bir değişme söz konusu değildir. Böylece bir elektrot yük transfer reaksiyonlarında

katalizördür, buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir. Sabit bir aşırı gerilimde (η) tepkime, bir elektrot üzerinde, diğer bir elektrotta göre daha hızlı gerçekleşiyorsa, bu elektrot diğer elektrotta göre daha elektro katalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i' yi sabit tutmak koşulu ile katalitik etkinlik aşırı gerilim (η) cinsinden karşılaştırılabilir. Bazen de denge akım yoğunluğu i_0 ($\eta = 0$ iken tepkime hızı) kıyaslanabilir. Ancak bu uygulama tepkime mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i' nin ve E' nin de logi ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir. Bazı elektrotlar, denge akımına (i_0) göre iyi bir elektrokatalizör olmaması beklenirken, Tafel değerleri, b , çok küçükse düşük aşırı gerilimlerde gayet iyi elektrokatalitik etkinlik gösterebilirler. Bir elektrokatalizörü karakterize etmek için en iyi parametre onun zaman ile olan kararlılığıdır. Bir elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre çalışması düşük aşırı gerilimlerde kısa süre çalışmasına tercih edilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyon hızının bağlı olduğu parametrelerden potansiyel, reaksiyon hızında büyük bir etkinlik kullanımına izin vermektedir. Ara yüzeyde potansiyel farkının değişimiyle bazı katalizörler reaksiyon hızını 10 kattan daha fazla değiştirebilmektedir. Bir kimyasal reaksiyon hızında aynı değişim yoktur. Elektrokimyasal ve kimyasal kataliz karakteristikleri Çizelge 1.3.' te verilmektedir (Bockris,1977).

Çizelge 1.2. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması

	Kimyasal Kataliz	Elektrokataliz
Hız Bağlılığı	$e^{-\Delta G^* / RT}$	$e^{-\Delta G^* / RT} e^{-\alpha F \Delta \phi / RT}$
Potansiyel Bağlılığı	Yok	Var ($\Delta \phi$)*
Sıcaklık Bağlılığı	Var	Var
Çalışma Sıcaklık Aralığı	150 °C>	150 °C<
Aktivasyon Enerjisi (Kcal/mol)	10-100	5-35

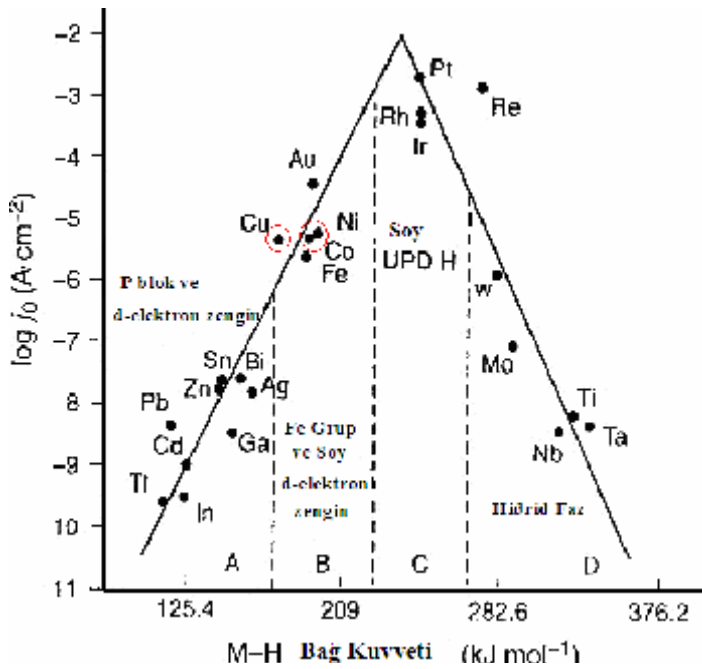
($\Delta \phi$)* : Elektrodun iç potansiyeli olarak tanımlanan birim yükün aktivasyon engelini aşabilmesi için gereken enerjidir.

1.5.1. Elektrodun Katalitik Etkisi (Fermi Dinamiği)

Elektrokimyasal tepkimede elektrot metali önemli bir yer tutmaktadır. Metallerin elektrokatalitik özellikleri genel olarak fermi dinamiği ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemle, metallerin volkan eğrisi yardımıyla katalitik etkileri gösterebilecek özellikleri hakkında genel bir bilgi edinilebilir. Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği kinetik enerjileridir. Metallerdeki hareketli elektronların enerjisi fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden çözeltiliye transfer olan iyonların enerjisidir (Petri ve ark. 1994).

Elektrot metallerin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenebilmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir.

Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 1.2.). Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafiğe göre, görüldüğü gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu (i_o) önce artmakta sonra azalmaktadır. Üzerinde en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh v.b metallerdir. Bu metallerin elektrokatalitik özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.



Şekil 1.2. Volkan Eğrisi (Petri ve ark, 1994)

Amorf alaşımlar dahil, homojen katı çözeltiler yüksek katalitik etkinlikli maddelerin hazırlanması için oldukça uygundurlar.

1.6. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ($\eta = E_i - E_d$). Katodun aşırı gerilimi η_k her zaman negatif, anodun, η_a ise her zaman pozitifdir. Aşırı geriliminin birçok nedeni vardır. En önemlileri; aktivasyon ya da yük transferi gerilimi, derişim (konsantrasyon) gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimidir (Bockris, 1977, Üneri, 1978). Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot/elektrolit faz sınırında yük aktarımının engellenmesinden kaynaklanır. Bir elektrot/elektrolit faz sınırındaki elektriksel çift katman içinde elektrot tepkimesinin aktivasyon enerjisini değiştirerek elektrot tepkimesinin hızına etkileyen aşırı gerilime “aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi”, η_A denir. Çözeltinin neden olduğu aşırı gerilime “direnç aşırı gerilimi”, η_Ω denir. Çözeltinin direncinin büyük ya da devreden geçen akımın büyük olduğu ya da elektrot yüzeyinde akım geçişini güçleştiren bir katman oluştuğu zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olayına katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması yeterli değilse, bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime “difüzyon aşırı gerilimi”, η_D denir. Genellikle indirgenme olayları için önemlidir ve karıştırma ile azaltılabilir. Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin belirli bir örgüye uyumu, ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklukların neden olduğu aşırı gerilime “kristal aşırı gerilimi”, η_k denir. Elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden olduğu aşırı gerilime ise “reaksiyon aşırı gerilimi”, η_r denir. Toplam aşırı gerilim bunların toplamıdır (Üneri, 1998);

$$\eta = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega \quad (1.3)$$

Aşırı gerilim metale elektrolite, elektrolitin derişimine, metal ve elektrolit içerisindeki katkı maddelerine, uygulanan akım yoğunluğuna, sıcaklığa vb. gibi etkenlere bağlıdır. Elektrolit içerisinde sürekli bir ayrışmayı sağlamak üzere iki elektrot arasına uygulanması gereken minimum potansiyele “ayrışma gerilimi” denir. Ayrışma geriliminin değeri tersinir pil potansiyelinden aşırı gerilim kadar daha fazladır. Aşırı gerilim ne kadar az ise ayrışma gerilimi de o kadar az olur.

1.6.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları

Aşırı potansiyel veya aşırı gerilimin etkisi birçok elektrot üzerinde araştırılmıştır. Hidrojen oluşumunda, bu elektrotların etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Sistemlerdeki aşırı gerilim, gazın oluşma akımına engel olur. Bir ara yüzeyde net akım yoğunluğunun geçişi aşırı gerilim ile ilgilidir. Sıfır aktivasyon aşırı gerilimine sahip olan bir sistemde akım yoğunluğu sonsuz olmalıdır. Konsantrasyon aşırı gerilimi olmamalı, sınır akım yoğunluğu ve böylece taşıma sınırsız olmalıdır. Hidrojen oluşturma tepkimeleri asit çözeltisi içerisinde,



ve alkali çözeltelerde,



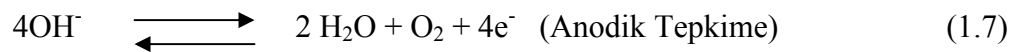
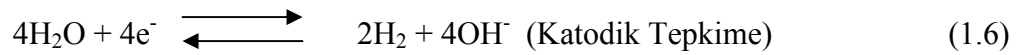
Hidrojen oluşum reaksiyonları elektrotların cinsine büyük oranda bağlı olarak değişmektedir. Nikel veya krom gibi elektrotlar kullanıldığında hidrojen oluşum reaksiyonunu önemli ölçüde hızlandırırılar. Hidrojen oluşturma tepkimesinin önemi teknolojik işlemlerde kullanılmasıdır. Standart metotlarla üretilen hidrojen gazı yalnızca elektroda bağlı olarak değişmemekte başka etkenlere de bağlıdır. Örneğin ağır suyun (D_2O) endüstriyel üretimde hidrojen gazı döteryum gazından (D_2) daha hızlı elektron vererek elektrot üzerinden çıkabilmektedir. Çözelti bu nedenle D_2O (ağır su) ile zenginleşir. Elektrot üzerinde metalin cinsine göre çeşitli gazlar çıkabilir.

Hidrojen oluşumunu arttıran elektrokatalizör metal çözünebilir veya üzerinde oksit filmi oluşabilir.

1.7. Elektroliz ile Bazık Ortamda Hidrojen Eldesi

Hidrojen elde etme yöntemlerinden birisi olan suyun elektrolizinde yüksek saflıkta ve temiz hidrojen gazı üretilmektedir. Suyun elektrolizi sırasında çok fazla elektrik enerjisi harcanması, katalitik aktifliği yüksek materyaller üzerinde araştırma yapılmasını gündeme getirmiştir. Volkan eğrisinden de görüldüğü gibi (Şekil 1.2) Pt, Ni, Rh gibi elementler çok yüksek katalitik aktifliğe sahip olmasının yanında fiyatlarının yüksek olması nedeniyle elektrolizde pek kullanılmamaktadır. Bunun yerine bu elementlerin eser miktarları ile diğer metallerin alaşımları oluşturularak elektrolizde kullanılmaktadır. Katalizör olarak kullanılan metal/alaşımlar, asidik veya bazık ortamlarda hidrojen gazı eldesinde kullanılırlar. Suyun elektroliziyle hidrojen eldesi, hidrojen çıkış reaksiyonu (HER) olarak adlandırılıp birden fazla ara basamaklardan oluşmaktadır. Hidrojen çıkış reaksiyonu (HER) en çok araştırılan elektrokimyasal reaksiyonlardan bir tanesi olup, 18. yy' dan beri bilinmektedir. HER, asidik ortamda ve bazık ortamda, ortamda bulunan türlerin farklılaşması nedeniyle farklılık göstermektedir. Suyun elektroliziyle katotta $H_2(g)$, anotta $O_2(g)$ çıkmaktadır (Krstajit ve ark, 2001).

1.7.1. Bazık Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER)



Bazık çözeltide 1.6. ve 1.7. tepkimelerinin standart potansiyelleri 25 °C'de normal hidrojen elektrotuna karşı sırasıyla $E^\circ_{H_2O} = -0,828 \text{ V}$, $E^\circ_{O_2} = 0,402 \text{ V}$ tur.

Bu durumda toplam tepkimenin tersinir potansiyeli; $E_{tr} = 1,229 \text{ V}$ olur. $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$ den

$$\Delta G^{\circ} = -2F(-E_{tr}) = 237,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{değerine sahiptir.} \quad (1.9)$$

$$\Delta G^{\circ} = 237,178 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1.10)$$

$$\Delta H^{\circ} = 285,83 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1.11)$$

$$\Delta S^{\circ} = 163,18 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (1 \text{ mol H için}) \quad (1.12)$$

Böyle bir sistemde elektroliz için tersinir elektrot potansiyel termal enerjisi $\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ} = 48,652 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olur ve suyun elektrolizinin gerçekleşmesi için bu kadar enerji sağlanmalıdır. Sadece elektrik enerjisi uygulandığında $\Delta H^{\circ} = 285,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ iken $E^{\text{O,en}}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,481 \text{ V}$ ($E^{\text{O,en}}_{\text{H}_2\text{O}}$: Entalpik elektroliz potansiyeli) olur ve su izotermal olarak elektroliz olur. Suyun elektrolizi için gerekli potansiyel ($1,481 \text{ V}$) termodinamik olarak hesaplanan potansiyelden ($1,229 \text{ V}$) daha büyüktür. (Ananthachar, ve ark, 2004).

Bu durum aşağıdaki denklem ile açıklanır.

$$E = E^{\text{tn}}_{\text{H}_2\text{O}} + \eta_a + \eta_k + iR \quad (1.13)$$

η_a ve η_k sırasıyla anodik ve katodik aşırı gerilimleridir. i devreden geçen akım, R ise çözeltinin ve elektrotların elektriksel direncini göstermektedir. ($E^{\text{tn}}_{\text{H}_2\text{O}}$: Suyun termonötral elektroliz potansiyeli) Yani sistemde bulunan aşırı gerilimler ve çözelti ve elektrotların direnci, uygulanması gereken potansiyeli arttırmaktadır. Elektrolizde amaç aşırı gerilimleri düşürmektir. Bunun için yüksek performanstaki elektrotların kullanımı ile bu sorunu ortadan kaldırmak gerekir. Elektrot potansiyelini arttırmak için 2 yol vardır:

1. Yüksek akım yoğunluğu ile karakterize edilen elektrot materyallerinin kullanımı.
2. Gerçek yüzey alanı ile karakterize edilen elektrot materyallerinin kullanımı.

Elektrotlar çoğunlukla Tafel parametreleriyle karakterize edilirler. Bunlar yük değişimi akım yoğunluğu (j) ve Tafel eğimi (b)' dir. Tüm aktif elektrotlar için j değeri en büyük ve b değeri en küçük olması istenir.

1.8. Elektrokimyasal Tepkimeler

Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlara elektrokimyasal tepkimeler denir ve elektron alış-verişi metal yüzeyine sıfır mesafede gerçekleşmez. Ancak elektronlar ara yüzey adı verilen bölgede transfer edilir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrooksidasyon ve katotta gerçekleşen olaylara ise elektroredüksiyon adı verilmektedir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi için metal-çözelti ara yüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal tepkimeye girmesi gerekir. Ara yüzeyde gerçekleşen olaylarda metalin özellikleri ve hemen dolayını etkileyen etkenler önemlidir. Bu etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- 1- Elektrot yüzeyine adsorpsiyon
- 2- Elektrokataliz
- 3- Elektrodun türü (Fermi dinamiği)
- 4- Elektrot potansiyeli
- 5- Ortamın bileşimi
- 6- Ortamın pH' ı vb.

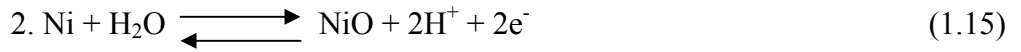
1.9. Nikel-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı

Nikel elektrotun sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışı Pourbaix (Pourbaix, 1974) tarafından oluşturulan 25 °C de nikel-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramı aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.

1.9.1. İki Çözünmüş Madde

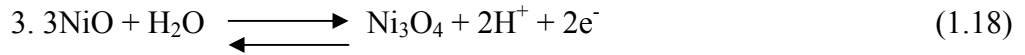


1.9.2. İki Katı Madde



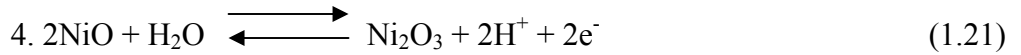
$$\text{a) } E^\circ = 0,110 - 0,0591 \text{ pH} \quad (1.16)$$

$$\text{b) } E^\circ = 0,116 - 0,0591 \text{ pH} \quad (1.17)$$



$$\text{a) } E^\circ = 0,897 - 0,0591 \text{ pH} \quad (1.19)$$

$$\text{b) } E^\circ = 0,876 - 0,0591 \text{ pH} \quad (1.20)$$

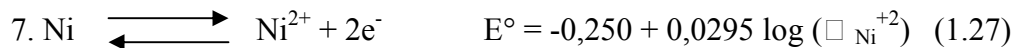


$$\text{a) } E^\circ = 1,032 - 0,0591 \text{ pH} \quad (1.22)$$

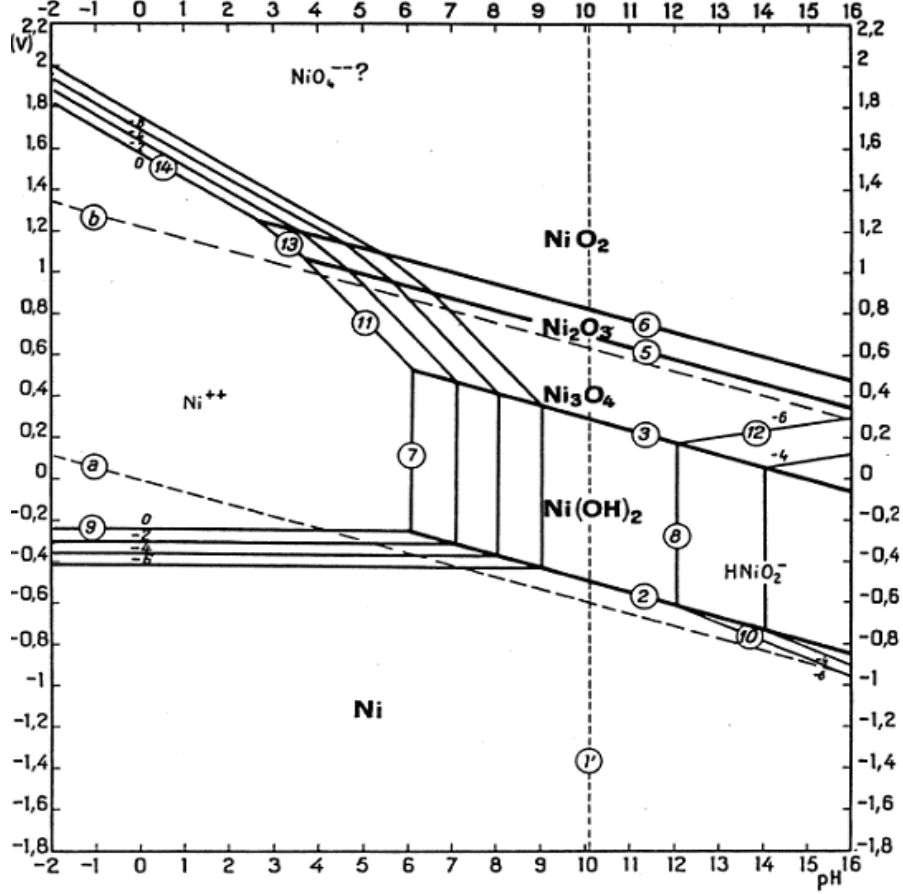
$$\text{b) } E^\circ = 1,020 - 0,0591 \text{ pH} \quad (1.23)$$



$$E^\circ = 1,434 - 0,0591 \text{ pH} \quad (1.25)$$



$$E^{\circ} = 0,648 - 0,088 \text{ pH} + 0,0295 \log (\square_{\text{HNO}_2^-}) \quad (1.28)$$



Şekil 1.3. 25 °C de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1974)

Şekil 1.4’de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi nikel asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazık ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 3’ te Ni elektrot 0,25’ V un üzerinde Ni^{2+} şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH = 8’ de ise elektrot yüzeyi -0,36 V’ tan itibaren oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla Ni(OH)_2 , Ni_3O_4 , Ni_2O_3 ve NiO_2 oluşabilmektedir. Nikel elektrot bazık bölgelerde daha negatif potansiyellerde oksitlerle örtülmektedir.

1.10. Karbon Keçe

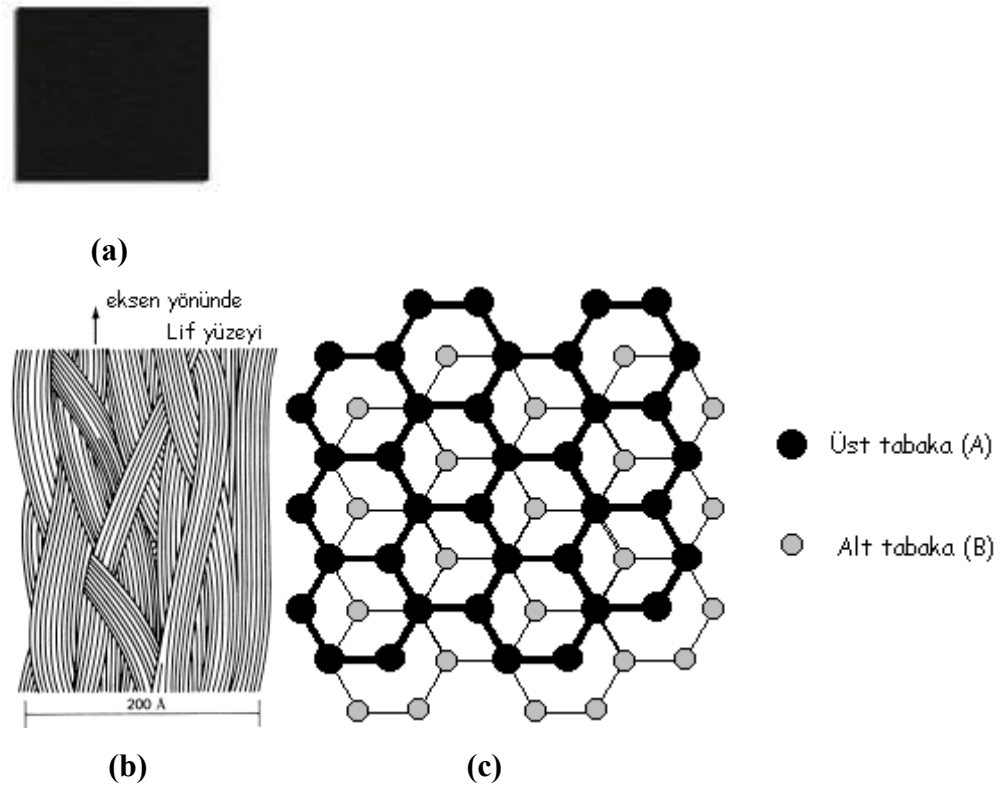
Performans ve fiyat oranının değişimi ile karbon lifleri hızla kompozit materyallerde kullanılan metallerin yerini almaya başlamıştır. Daha hafif, dayanıklı ve daha etkili ticari ürün olan karbon liflerin kompozisyonları artık sadece uzay araçlarında değil otomotiv, inşaat ve kağıt endüstrisi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Karbon liflerinin üretiminde, organik kökenli hammaddelerin ısıtılması sonucu karbon dışındaki diğer atomlar uzaklaşmakta böylece karbon atomlarından oluşmuş filamentler elde edilmektedir. Bu filamentlerin kristalizasyonundan sonra yüksek mukavemetli lifler elde edilmektedir.

Karbon liflerinin yoğunluğu kullanılan hammadde ve işlem sıcaklığına bağlı olarak $1,6-2,2 \text{ g/cm}^3$ arasında değişiklik göstermektedir. Karbon lif üretiminde kullanılan hammadde yoğunluğu $1,14-1,19 \text{ g/cm}^3$ arasında değişmektedir. Elde edilen lif modülündeki artış grafitizasyon sıcaklığının artışı ile artmaktadır. Karbon liflerinden yapılmış kompozitler 1020 çelik konstruksiyonlarda 5 kat daha dayanıklı ve $1/5$ ağırlığındadır. Aynı şekilde 6061 alüminyum konstruksiyonlarda 7 kat daha dayanıklı iken, 2 kat daha sert ve $1,5$ kat daha hafiftir. Karbon liflerinin yorulma davranışı bilinen tüm metallerden daha iyidir. Uygun reçine ile kaplandığı zaman elde edilen kompozitin korozyona karşı dayanımı iyi olmaktadır. Katran esaslı karbon liflerinin elektriksel iletkenliği bakırdan 3 kat daha fazladır. Karbon lifleri kolaylıkla erimedikleri için yüksek sıcaklıkların olduğu uçak frenlerinde ve roketlerde kullanılmaktadır.

Her bir kristalit, çoklu tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka, grafen tabaka olarak isimlendirilen hegzagonal yapı şeklinde düzenlenmiş karbon atomlarından meydana gelmektedir. Tabaka içindeki güçlü C-C bağları life, yüksek dayanım ve sertlik verirken, tabakalar arasındaki zayıf van der Waals bağları kayma direncinin artmasına sebep olurken, ısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Kristalitlerin kalınlığı ve uzunluğu karbon liflerinin elektriksel, ısıl özelliklerini ve modülünü etkilemektedir. Daha büyük ve daha oryante olmuş grafen düzlemi daha yüksek termal ve elektriksel iletkenlik sağlamaktadır. Mikro yapının oryantasyonu plastik deformasyon veya ısıl işlemler ile değiştirilebilmektedir.

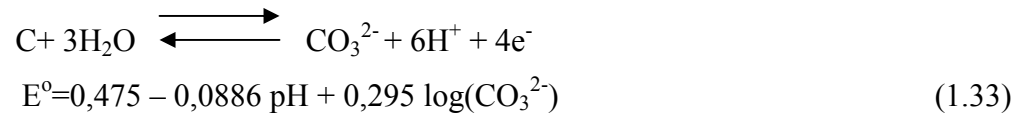
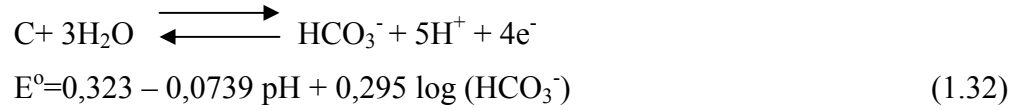
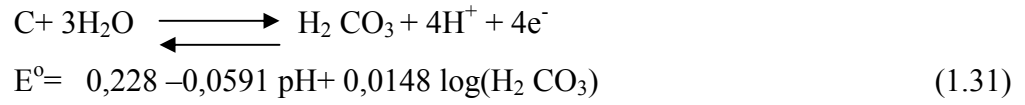
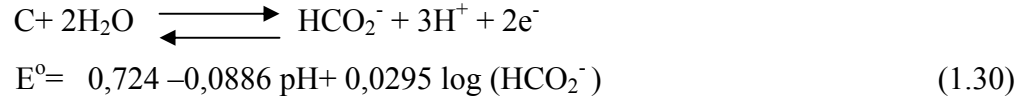
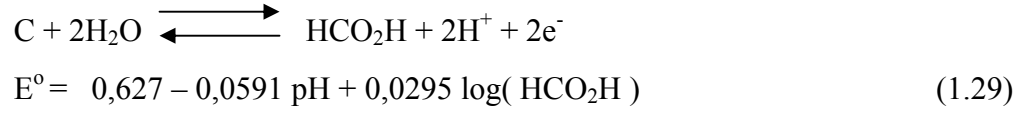
Yoğunluğu 0,05-0,2 g/cm³, ısı iletkenliği 20°C’de 6.10-5-3.10-4 W/m.K olan karbon keçeleri ısı izolasyon maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Karbon kumaşlar elektrik fırınlarında 3000°C’a kadar elektrik izolasyonunda kullanılmaktadır (Yaman, N. ve ark, 2007).



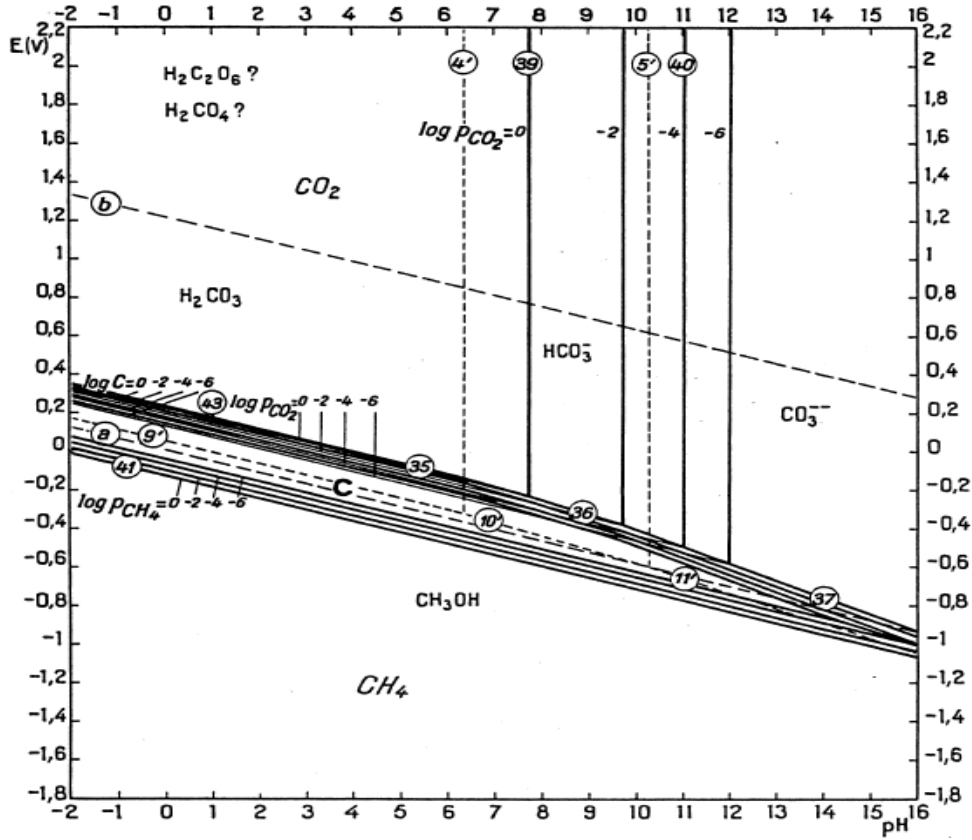
Şekil.1.4. Karbon keçenin dış görünüşü (a), eksen yönündeki model (b), grafen düzlem (c) (Yaman, N. ve ark, 2007)

1.10.1 Karbon Elektrotun Elektrokimyasal Davranışı

Karbon elektrotun elektrokimyasal davranışını anlayabilmek için Pourbaix tarafından oluşturulan 25°C de karbon-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramlarını incelemekte yarar vardır. Karbon-su sisteminde yürüyebilecek tepkimeler ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri aşağıda verilmiştir (Pourbaix, 1974).



Pourbaix'nin sulu çözeltilerde karbonun termodinamik kararlılığı ile ilgili potansiyel-pH diyagramlarına göre, 35. 36. ve 37. çizgilerin üzerindeki elektrot potansiyellerinde, karbondioksit CO_2 , karbonik asit H_2CO_3 , bikarbonat HCO_3^- ve CO_3^{2-} ların oksidasyon reaksiyonları, 41. çizginin altındaki elektrot potansiyellerinde metan CH_4 , metanol CH_3OH ve diğer organik maddelerin indirgenme reaksiyonları görülür.

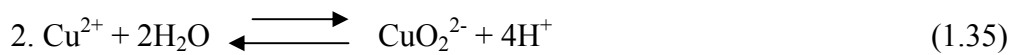


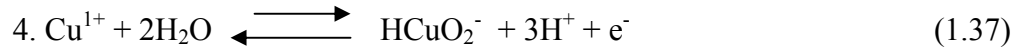
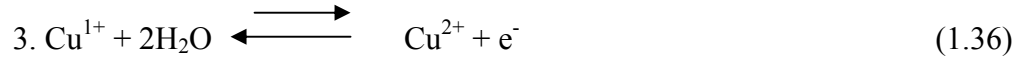
Şekil 1.5. 25 °C’de karbon-su sisteminin potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1974)

1.11. Bakır-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı

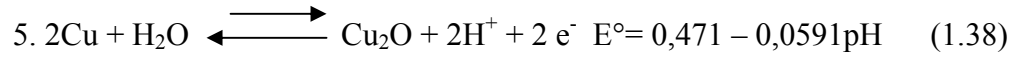
Elektrotta oluşan oksit katmanı elektrotun elektrokatalitik özelliğine katkıda bulunmaktadır. Elektrot metalinin yüzeyinde oksit oluşumları ile pH ilişkilidir. Bakır elektrotun sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışı Pourbaix tarafından oluşturulan 25 °C de bakır-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramı aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir. (Pourbaix, 1974).

1.11.1. İki Çözünmüş Madde

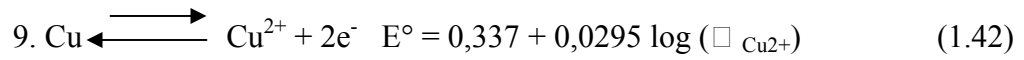
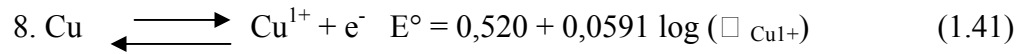
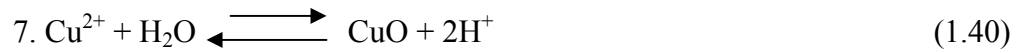


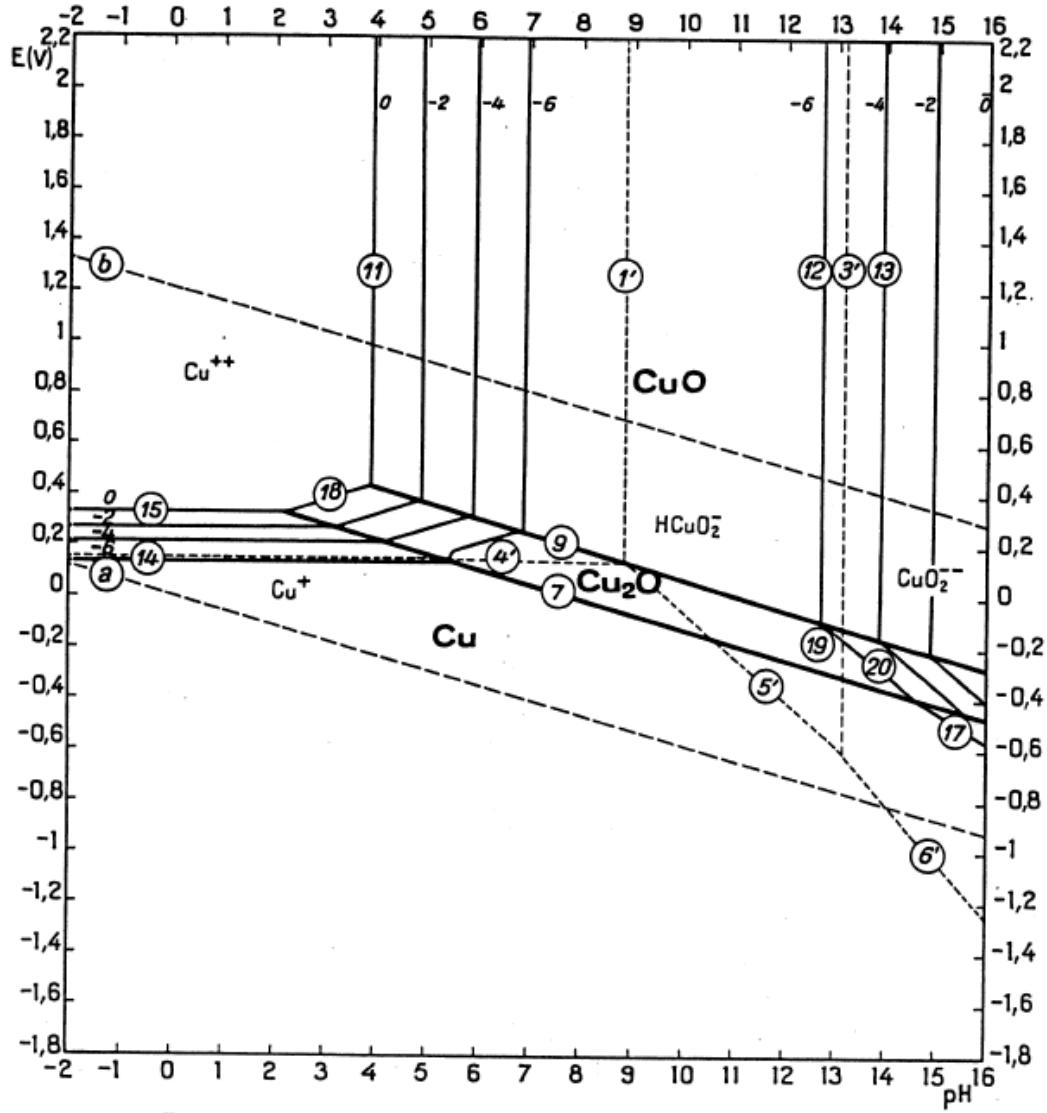


1.11.2. İki Katı Madde



1.11.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde





Şekil 1.6. 25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1974)

Şekil 1.6.'da bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bakırın farklı pH ve potansiyellerdeki oksit tabakası hakkında bilgi edinilebilmektedir (Pourbaix, 1974). Bakır asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 4' te Cu elektrot 0,1 V' ta Cu^{1+} ve pH = 2 de 0,3 V' ta Cu^{2+} şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH = 9' da 0,15 V da ise elektrot yüzeyi oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla Cu_2O , CuO oluşabilmektedir. Bazık bölgede

oluşan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'ler çözeltide daha kararsız olup, CuO ' e dönüşme eğilimleri oldukça yüksektir.

1.13. Çalışmanın Amacı

Dünyada bulunan tüm ülkeler yüzyıllardır enerji gereksinimlerini birincil enerji kaynağı olan fosil yakıtlardan sağlamaktadır. Bu nedenle fosil yakıtlarının kullanımı sonucu azalması ve buna bağlı olarak fiyatlarının artması, yenilenebilir olmaması, yanma ürünü olarak başta CO_2 gibi sera gazlarının yayılması buna bağlı olarak küresel ısınma, ozon tabakasının delinmesi, bölgesel ölçekte meydana gelen asit yağmurları nedeniyle ormanların tahribi, göllerin asitlik değerinin artması sonucu ekolojik dengenin bozulması gibi nedenlerden dolayı; fosil yakıtlarının yerini alabilecek alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasını gündeme getirmiştir. Bu alternatif enerji kaynaklarının başında ise güneş-hidrojen sistemi bulunmaktadır. Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, diğer enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Ancak en uygun yöntem elektroliz ile hidrojen eldesidir. Bu yöntemde kullanılan elektrik enerjisi H_2 birim fiyatını artırmaktadır. Ayrıca elektrot ve elektrolitlerden oluşan aşırı gerilimlerde ilave enerji gerektirdiğinden birim fiyatı daha da artırmaktadır. Bu olumsuzlukların giderilmesi için elektrokatalitik aktifliği yüksek elektrotlar hidrojen gazı üretimi için araştırılmış ve uygun kaplama koşulları belirlenmiştir. Bunun için Pt anot, katot olarak Cu, Ni, Ni-Cu , ile kaplanmış C-Keçe elektrotlar kullanılmış ve bazik ortamda hidrojen gazı oluşumu araştırılmıştır. Çalışmadaki amaç hidrojen eldesi için aşırı gerilimi en düşük, elektrokatalitik özelliği en yüksek ve en kararlı elektrotun belirlenmesidir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

J.O' M.Bockris ve T.N.Veziroğlu (1983), Hidrojen yakıtının A.B.D. ekonomisine katkılarını belirterek; ordu, endüstri, ulaşım, evlerde, binalarda, arabalarda vb. gibi değişik alanlarda kullanılabilirliği ve oturulabilecek sistemlerin dizaynları üzerinde çalışmalar yapmışlardır.

Arul Raj ve Vasu (1990), Ni-Mo, Ni-Zn, Ni-Co, Ni-W, Ni-Fe ve Ni-Cr alaşımlarının alkali çözeltideki elektrokatalitik aktiflikleri belirlemişlerdir. Sonuçta; Ni-Mo>Ni-Zn (Zn KOH içerisinde çözülmüş) >Ni-Co>Ni-W>Ni-Fe>Ni-Cr >Çelikte kaplanmış Ni, hidrojen oluşumunda Ni-Mo'in elektrokatalitik etkisinin yüksek olduğu saptanmıştır. İleri çalışmalarında elektrokatalizin katodik aşırı geriliminin, diğer katotlarla karşılaştırıldığında 0,3 V düşük olduğu belirlenmiştir. En uzun dayanan elektrodun Ni-Mo alaşımı olduğunu belirlemişler, ayrıca kaplamaların, fiziksel özellikleri gibi, kimyasal bileşim, alaşım yüzeyinin kristal yapısı ve katalitik aktivasyon metodunun değişik etkileri hidrojen adsorpsiyon prosesiyle kaplamanın mikro-yapısal karakteristikleri arasındaki ilişkilerini analiz etmişlerdir.

Jenseit, Khalil, Wendt (1990), Raney nikeline eklemeler yaparak Ni-Al alaşımıyla elektrot hazırlayarak, her proses adımında, Ni-Al alaşımının katalitik ve fiziksel özelliklerini değerlendirmişlerdir. Uzun süreli denemelerde Ni-Al alaşımının aşırı geriliminin 60 mV'tan daha yüksek olacağını belirlemişlerdir.

G. Tatlı (1993), Bu çalışmada, platin, alüminyum, demir, civa çeliği, ve krom-nikel paslanmaz çeliği elektrotlarla 25 °C'de pH=5'te NaCl çözeltisinde hidrojen gazı eldesi çalışılmıştır. Bu koşullarda, akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve oluşan hidrojen gazı hacmi ölçülmüştür. Hidrojen oluşum potansiyelleri tersinir koşullarda belirlenip, farklı metaller ve metal alaşım elektrotlarının ölçülen potansiyelleriyle karşılaştırılmıştır. Deney koşullarında en iyi elektrotun alüminyum ve civa çeliği olduğu belirlenmiştir. Aynı aşırı gerilimlerde en yüksek hidrojen gazı alüminyum ve civa çeliğinde elde edilmiştir

B. Yazıcı, G. Tatlı, H. Galip ve M. Erbil (1995), Çalışmalarında alüminyum, demir, civa çeliği (HgÇ), krom-nikel çeliği (CrNi) ve platinin 2 N NaCl elektrolitinde (pH=5) elektroliz yöntemiyle anodik ve katodik davranışlarını araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, en uygun elektroliz sistemi için 2 N NaCl (pH=5) elektrolitinde Pt'in anot ve Al veya HgÇ'nin katot olduğu eşlemeler ve Al'un anot ve Pt'in katot olduğu eşlemelerin yapılması önerilmiştir.

M.U. Kleinke ve ark (1997), Alkali suyun elektrolizi için Fe-Ni-Si-B ve Fe-Ni-Co-B alaşımlarının anodik ve katodik davranışlarını incelemişlerdir. Bu alaşımlar üzerinde OER ve HER çalışılmıştır. Alaşımların saf nikel oranla daha aktif oldukları belirlenmiştir. Fe-Ni-Si-B alaşımında Fe oranının artmasıyla aktiflik artmış, Fe-Ni-Co-B alaşımında, alaşım içerisindeki Co miktarının aktifliğe etkisi ihmal edilebilecek kadar azdır. Alaşımın IR düşüşü oldukça fazladır. Amorf yapının ve saf nikelin kristal yapıları birbirine oldukça benzemektedir. Farklı etkinlikten sorumlu mekanizma büyüyen oksidin yapısı olabilir. Farklı alaşım mikro yapıları, amorf ve kristalli maddelerde farklı oksidasyon kinetikleri ve oksit büyüme mekanizmalarına neden olur. Denenen maddelerin elektrokatalitik etkinlikleri, oksidasyon işlemi sırasında, aktif bir yüzey tabakasının oluşumu için daha iyi olan, amorf yapı üzerinde geniş bir demir oksit tabakasının oluşumuna bağlanmıştır. Sonuç olarak amorf alaşımların aktif bir yüzey tabakasının oluşumu için iyi birer madde oldukları belirlenmiştir. Fakat elektrokatalizör olarak bu amorf alaşımların uygulamaları; şekilleri, ölçüleri dayanıklılıkları ile sınırlanmıştır.

Weikang Hu, Xuejun Cao, Fupeng Wang ve Yunshi Zhang (1997), Alkali suyun elektrolizi için çok tabaka yapılı yeni bir elektrot geliştirmişlerdir. Bu elektrotta Ni üzerine ince bir şekilde elenmiş $\text{MnNi}_{3,6}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,42}\text{Al}_{0,27}$ alaşım tuzları kaplanmış (katotta hidrojen adsorplayıcı olarak), en üst yüzeyi ise Ni-Mo alaşımı (HER için elektro katalizör olarak) ile kaplamıştır. Alkali ortamda elektrodun katodik aktivitesini, yaklaşık 4000 saat boyunca sürekli elektroliz ve aralıklı elektroliz sırasında zamanla karalılığını incelemişlerdir. Yeni katodun HER için yüksek aktiflik gösterdiği, uzun süreli sürekli elektroliz ve uzun süreli akımın kesilmesi ile yapılan aralıklı elektrolizde son derece kararlı ve dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

Asahi Kawashima, Eiji Akiyama, Hiroki Habazaki, Koji Hashimoto (1997), NaOH içerisinde Ni üzerine kaplanmış Ni-Mo ve Ni-W alaşımlarının hidrojen çıkış reaksiyonu için elektrokatalitik özelliklerini incelemişlerdir. Bu kaplamaların 30 °C’de 1 M NaOH içerisinde HER için aktif elektrokatalizörler olduğu bulunmuştur ve her bir alaşım için en iyi yüzey bileşiminin yaklaşık olarak % 10 Mo veya W olarak belirlenmiştir. Bu oranın artması ile aktiflik azalmaktadır. Ni-Mo alaşımları daha yüksek aktiflik göstermiştir ve bunların hidrojen yük değişimi akım yoğunlukları Ni metalinden daha fazladır. 80 °C’de 1 M NaOH içerisine daldırılarak leaching (uzaklaştırma) uygulaması yapılmış, etkili yüzey alanının artması ve Mo içeriğinin en iyi yüzey bileşimine düşmesiyle Ni-Mo alaşımlarının aktifliği önemli derecede geliştiğini belirlemişlerdir.

M. V. Ananth ve N. V. Parthasaradhy (1997), Yumuşak çelik üzerine kaplanmış Ni-Zn-Fe kaplamalarının % 30 KOH içerisinde hidrojen çıkışı davranışlarını incelemişlerdir. Bu çalışmada kaplamanın çöktürme akım yoğunluğu, banyo sıcaklığı ve banyo içerisindeki çinko içeriği gibi bazı değişkenlerin etkisini incelemişlerdir. Çöktürme akım yoğunluğunun arttırılması ile hidrojen çıkışı artmış, 50 mA/cm²’de maksimuma ulaşmış ve daha sonra azalmıştır. Aynı şekilde banyo sıcaklığının artması ile hidrojen çıkışı artmış, 73 °C’de maksimuma ulaşmış ve daha sonra azalmıştır. Banyo içerisindeki çinko sülfat miktarının arttırılması ile etkinlik azalmıştır. Ancak çinkonun az miktarda uygun miktarı için en iyi etkinlik elde edilmiştir. Bu çalışmalarında ayrıca banyo içerisine Zn eklemeyen Ni-Fe çöktürerek Ni-Fe alaşımının etkisi incelenmiş ve bu alaşım içinde aynı şekilde çöktürme akım yoğunluğunun arttırılması ile hidrojen çıkışında bir artma belirlemişlerdir. SEM ile değişik sıcaklıklarda yapılan yüzey incelemesinde, kaplamanın homojen ve pürüzlü bir şekilde oluştuğu ve sıcaklığın artması ile kararlılığını sürdürdüğünü belirlemişlerdir.

Andrzej Lasia (1998), Hidrojenin nikelin gözenekleri içerisinde dağılımı ile ilgili eşitlikleri geliştirmiş ve belirli akımlarda hidrojen çıkışını incelemişlerdir. Çok dar gözeneklere sahip elektrotların son derece aktif olduklarını ve düşük bir Tafel eğiminin elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Bununla beraber böyle bir etkinin sadece çok aktif metallerde ve düşük aşırı gerilimlerde kabarcıklar çıkmadan önce

veya ihmal edilebilecek durumda iken elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Geliştirdiği eşitlikleri oksijen çıkış reaksiyonuna ayrıca uygulamıştır.

Trygve Burchardt (2000), Ni plakalar üzerine elektrokimyasal olarak çöktürülmüş NiP_x alaşımları üzerinde hidrojen çıkışı reaksiyonunu incelemiştir. Çöktürme potansiyeli değiştirilerek % 15-27 oranında P içeren kaplamalar elde edilmiştir. Elektrotların etkinliğinin kaplama içerisindeki P içeriğine bağlı olduğu belirlenmiş ve % 17,1 P içeren elektrotta maksimum etkinlik elde edilmiştir. Daha düşük ve daha yüksek P içeriğinde ise etkinlik azalmaktadır. Sabit akımda çöktürme süresi değiştirilerek farklı kalınlıklarda kaplamalar elde edilmiş, kaplama kalınlığının artması ile etkinliğin arttığı bulunmuştur. Elde edilen kaplamalarda adsorplanan hidrojen miktarı belirlenmiş ve adsorplanmış hidrojen miktarındaki değişimin yaklaşık olarak katalitik etkinlikteki değişime eşit olduğu belirlenmiş, en aktif elektrodun aynı zamanda en fazla hidrojen adsorplayan elektrot olduğu bulunmuştur. Adsorplanmış hidrojen, metalin elektronik yapısını değiştirmekte, bu nedenle de hidrojen çıkışı reaksiyonunun mekanizmasını değiştirerek elektrotların elektro katalitik özelliklerini değiştirmektedir. Çalışmada ayrıca 14 gün boyunca elektrotların kararlılığı da çalışılmıştır. Başlangıçtan itibaren etkinlik azalmış (yaklaşık % 50 oranında), yaklaşık iki gün sonra dengeye gelmiştir. 10. günde elektrot çözeltiden çıkarılıp çözeltiye tekrar daldırılmış, elektrot etkinliği, çözeltiden çıkarılmadığı duruma göre biraz fazla olduğu gözlenmiş fakat etkinlik tekrar eski durumuna düşmüş ve dengeye gelmiştir.

A.Attube. A.R. Pierna, F.F. Marza (2001), Potansiyodinamik ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi yöntemlerini kullanarak Fe-Co alaşımı içerisine Co eklenmesinin hidrojen çıkışı reaksiyonuna etkisini incelemişlerdir. Alaşım içerisine kobalt eklenmesi ile hidrojen çıkış reaksiyonunun yük değişimi akım yoğunluğunu arttırdığı ve bunun da reaksiyonun katalitik etkinliğini arttırdığını belirlemişlerdir.

Krolikowski A., Wiecko A. (2002), Elektrokimyasal olarak çöktürülmüş % 7, 20 ve 28 oranında P içeren Ni-P alaşımlarında potansiyodinamik, potansiyostatik ve impedans yöntemleri ile 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde hidrojen çıkış reaksiyonunu, (HER) incelemişlerdir. Hidrojen çıkış reaksiyonunun kinetik parametreleri

polarizasyon ve impedans verilerinden elde etmişlerdir. Kristal Ni-7P alaşımları için HER, amorf Ni-20P ve Ni-28P alaşımlarından daha hızlıdır. Fakat bu fark fazla değildir. Deney öncesinde bazı kristal Ni-7P alaşımları anodik olarak polarize etmiş ve bu alaşımlar için HER’de belirgin bir artış gözlemişlerdir. Bu şartlarda HER’in türü değiştirilmiş, çok yüksek ara yüzey kapasitans değerleri ve çok daha düşük Tafel eğimleri bulunmuştur. Bu etki, alaşım yüzeyinin HER için aktif bir tür olarak belirlenen fosfat filmi ile kaplanmasına bağlanmıştır.

G. Kardaş, B.Yazıcı, M. Erbil (2003), Platin elektrotta 0,1 M NaCl + 1 M x alkol (x=metil, etil ve propil alkol) çözeltisinde, farklı pH’larda (3,5 ve 8) ve sıcaklıklarda (25 °C, 50 °C ve 75 °C), sabit 5V potansiyel altında birincil alkollerin hidrojen gazı çıkışına etkisini incelemişlerdir. Alkollü çözeltilerde, alkol platin üzerine adsorplanmakta ve anodik ve katodik reaksiyonların aşırı gerilimlerini düşürmektedir. Bütün pH’larda alkollü çözeltilerde hidrojen verimlerinin arttığını, bütün çözeltilerde sıcaklığın artmasıyla hidrojen veriminin azaldığını belirlemişlerdir. Böyle bir sistem için 25 °C’de hidrojen üretiminin daha ekonomik olduğu önerilmiştir.

A.A. Gürten ve ark (2003), Elektroliz yöntemi ile 0,01 M NaCl ve değişik konsantrasyonlarda primer alkoller içeren çözeltilerde gümüşün katodik davranışlarını incelemişlerdir. Pt ve Ag elektrotlar arasındaki teorik ve deneysel ayrışma gerilimi değerlerini belirlemişlerdir. Sisteme sabit 5,0 ve 10,0 V sabit potansiyel uygulayarak Ag katot yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimlerini ayrıca belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre NaCl çözeltisi içerisine alkol ilavesinin anodik aşırı gerilimi düşürdüğünü ve hidrojen verimini arttırdığını belirlemişlerdir.

R. Solmaz (2004), Bu çalışmada, çıplak ve nikel kaplı gümüş, pirinç ve değişik metal bileşimlerine sahip çelik elektrotlarda asidik ve bazik ortamlarda hidrojen gazı çıkışını incelemiştir. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği farklı potansiyellerde Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrotların hidrojen aşırı gerilimlerini belirlemek amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca elektroliz yöntemi kullanılarak sisteme sabit 5 V potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen

gazı hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel kaplı elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

F.C. Crnkovic, S.A.S. Machado, L.A. Avaca (2004), Yumuşak çelik elektrot üzerine kaplanmış Ni-Fe-Mo-Zn alaşımının 6 M KOH içerisinde hidrojen gazı çıkışını incelemişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları elektrotu iki yolla hazırlamışlardır. Birincisinde 10 dk boyunca 4 metali de bir arada kaplamış ve daha sonra elektrot % 28 KOH içerisinde 80 °C’de 4 saat boyunca tutularak yüzeydeki Zn metali uzaklaştırılıp elektrotun yüzey alanı arttırılmıştır (tip a). İkincisinde ise Zn dışındaki 3 metal 60 dk kaplandıktan sonra üzerine Zn’yuda içeren 4 metal kaplanmış ve aynı şekilde yüzeydeki Zn uzaklaştırılmıştır (tip b). Elde ettikleri sonuçlara göre her iki elektrotta da HER için oldukça yüksek etkinlik göstermektedir Buna karşın tip b elektrotu daha yüksek etkinlik göstermekte ve zamanla daha kararlı olmaktadır.

Geoffroy R.P. Malpass Maher Kalaji, Everaldo C. Venancio Artur J. Motheo (2004), EIS (Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi) kullanılarak pH değeri 3 olan sülfat ve klorür elektrolit çözeltileri içinde karbon keçe üzerinde nikel kaplaması çalışılmıştır. Sonuçlar daha önceki çalışma sonuçlarına uygun olarak, nikel kaplama mekanizmasının, konsantrasyon ve uygulanan voltaja bağlı olduğu görülmüştür. Tüm impedans spektrumları yüksek frekanslarda yarım daire, düşük frekanslarda kompleks indüktans özelliği varlığı ile karakterize edilmiştir. İmpedans çalışmaları sülfat ve klorür elektrolit içerisinde gerçekleştirilen impedans çalışmalarında Nikel kaplamasına karşılık gelmeyen potansiyellerde iyon etkisi gözlemlenmiştir. Bu etki ön kaplama ara bileşiklerinin oluşumu nedeni ile gerçekleşmiştir. Bu ana bileşikler sülfatta ve klorür elektrotlarında hidrojen, klorür elektrotta ise yalnızca $NiCl_{(ads)}$ olduğu gözlemlenmiştir.

E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic (2005), Bakır üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmış Ni, NiMo, NiW ve NiFe kaplamalarının sülfürik asit içerisinde Tafel ve impedans tekniklerini kullanarak hidrojen gazı çıkışını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre Ni’in Fe, Mo ve W ile alaşım haline getirildiğinde hidrojen gazı eldesi için sadece nikel kullanıldığı duruma göre daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Bu sonucu, kaplanan metallerin elektrokatalitik

etkinlikleri ve elektrotların daha geniş yüzey alanlarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Çalışılan elektrotlar içerisinde $Ni_{7,3}Mo$ elektrodu daha gözenekli olmasından dolayı en yüksek elektrokatalitik etkinliğe sahiptir. Elektrokatalitik etkinliği yüksek katalizörler geçiş metallerinin sağındaki ve solundaki grupların alaşım haline getirilerek elde edilebileceğini göstermişlerdir.

M.E. Mert (2005), Bu çalışmada, çıplak ve nikel kaplı gümüş, bakır ve çinko elektrotlarda bazik ortamda hidrojen gazı çıkışını incelemiştir. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği farklı potansiyellerde Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrotların hidrojen aşırı gerilimlerini belirlemek amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca elektroliz yöntemi kullanılarak sisteme sabit 3 V potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel kaplı elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

Solmaz ve ark (2005), Yumuşak çelik (YÇ), nikel kaplanmış yumuşak çelik (YÇ/Ni) ve nikel-çinko kaplanmış yumuşak çelik (YÇ/NiZn) elektrotlarda alkali ortamda hidrojen çıkışı çalışılmıştır. Elektrotların etkinliklerinin ve kararlılıklarının elektroliz süresince değişimi ayrıca incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar yumuşak çeliğin yüzeyinin ince bir nikel filmi ile kaplanmasının hidrojen eldesi için elektrotun etkinliğini arttırdığını ve özellikle YÇ/NiZn elektrotunun oldukça aktif, düşük aşırı gerilimli ve elektroliz süresince kararlı olduğunu göstermiştir.

Solmaz ve ark (2005), Yumuşak çelik (YÇ), ince nikel filmi ve bu filmin üzerine kobalt-çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrotlarda (YÇ/Ni/CoZn) 1 M NaOH çözeltisi içerisinde 25 °C’de hidrojen gazı eldesi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ince nikel kaplanmış yumuşak çeliğin yüzeyinin CoZn ile kaplandıktan sonra yüzeydeki daha aktif çinko metalinin çözülmesi ile elde edilen YÇ/Ni/CoZn elektrotunun hidrojen gazı eldesi için etkinliğinin oldukça arttığını ve elektroliz sisteminde kullanıldığında sistemdeki aşırı gerilimi düşürdüğünü göstermiştir.

Kardaş ve ark (2006), İnce Co filmi kaplanmış yumuşak çelik (YÇ/Co), ince kobalt filmi ve bu filmin üzerine kobalt-çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrotlarda (YÇ/Co/CoZn) hidrojen gazı eldesi araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar ince kobalt kaplanmış yumuşak çeliğin yüzeyine CoZn ile kaplandıktan sonra yüzeydeki daha

aktif çinko metlinin çözünmesiyle elde edilen YÇ/Co/CoZn elektrotunun hidrojen gazı eldesi etkinliğini oldukça arttığı ve elektroliz sisteminde kullanıldığında sistemdeki aşırı gerilimini düşürdüğünü göstermiştir.

Domingues-Crespo ve ark (2006), Değişik oranlarda Ni, Co, Mo ve Fe tozlarını karıştırılarak CoNiMoFe alaşımını elde etmiş ve alaşım içerisindeki Fe elektrotun katalitik etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre Fe'in alaşım içerisine ilave edilmesinin elektrotun etkisini arttırmaktadır. Alaşım içerisindeki Mo özellikle yüksek sıcaklıklarda önemli olmaktadır. Ni-P alaşımı hidrojen gazı eldesinde kullanılmış ve bu alaşımların hidrojen gazı çıkışı için etkin olduğu belirtilmiştir.

R. Solmaz, G. Kardaş (2007), Bu çalışmada B (pirinç), B/NiZn, B/Ni/NiZn elektrotlarını kullanarak 1 M KOH çözeltisinde elektroliz yöntemi kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri ve impedans ölçümleri elde edilmiş, buna bağlı olarak hidrojen çıkışı reaksiyonu (HER) incelenmiştir. Uzun süren testlerde bu alaşımların elektrokatalitik aktivitesi ve korozyon performansı belirlenmiş olup, elde edilen sonuçlara göre (leaching) uzaklaştırma yapılan elektrotlarda özellikle B/Ni/NiZn elektrodunun diğer elektrotlara göre daha düşük aşırı gerilime, HER için daha iyi elektrokatalitik aktiviteye ve korozyona karşı daha iyi korumaya sahip olduğu bulunmuştur.

K. Cho, H. Kwon (2007), İnce Cu levha üzerine Co ve Co-P kaplanarak % 1'lik NaOH, % 10'luk NaBH₄ çözeltisinde HER ve katodik akım yoğunluğunu araştırmışlar ve ayrıca banyo kaplama süresinin HER'una nasıl etki edeceğini belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre katodik akım yoğunluğunun ve kaplama süresinin artmasıyla Co-P alaşımının, diğer alaşımlara göre HER performansının daha fazla arttığını bulmuşlardır. Katodik akım yoğunluğunun ve kaplama süresinin çok fazla artması HER performansının azalmasına sebep olmaktadır. Bunun nedeni ise alt tabakada bulunan Cu levhanın HER performansını azaltıcı yönde etki etmesidir. Ayrıca Co-P alaşımındaki % P oranı arttıkça HER'da hızlanmaktadır.

M. Jafarian, O. Azizi, F. Gobal, M.G. Mahjani (2007), Nanokristal CoNiFe alaşımının 1 M NaOH çözeltisinde kinetik ve elektrokatalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Bu koşullarda akım potansiyel eğrileri elde etmişlerdir.

Çalışmalarına göre; nanokristal CoNiFe'in düşük aşırı gerilim, küçük Tafel eğimi ve yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğunu belirlemişler ve HER için elektrokimyasal aktivitesinin arttığını bulmuşlardır. Ayrıca çözelti içine KCN' ün eklenmesiyle elektrokatalitik etkiye nasıl etkilediğini araştırmışlar ve KCN' ün nanokristal CoNiFe alaşımının elektrokatalitik aktivitesini azaltıcı yönde etki edeceğini bulmuşlardır.

V. D. Jovic, B. M. Jovic, V. Maksimovic, M. G. Pavlovic (2007), Camı karbon elektrot üzerinde Ni, Co ve Ni-Co alaşımlarının amonyum klorür çözeltisindeki HER performansını ve yüzey morfolojisini araştırmışlardır. Değişik Ni^{+2}/Co^{+2} oranlarındaki Ni-Co alaşımını kaplamışlar ve elde edilen süngere, eğrelti otuna ve karnabahara benzeyen morfolojilere (SEM) göre en az orandaki Ni-Co alaşımının hidrojen gaz çıkışı, en fazla olduğu gözlemlenilmiştir. Daha sonra Ni ve en azda Co 'ta olduğu belirlenmiştir.

N.V.Krstajic, V.D. Jovic , Lj.Gajic Krstajic, BM. Jovic, A.L. Antozzi and G.N. Martelli (2008), NaOH çözeltisinde hidrojen üretimi için katot olarak kullanılan Ni-Mo alaşım kaplamalarının elektrokimyasal kaplaması ve özellikleri incelenmiştir. NaOH çözeltisindeki elektrokimyasal özellikleri yanında elektrokimyasal çöktürme ile kaplanmış alaşım üzerindeki hidrojen üretim reaksiyonları polarizasyon ölçümleri siklik voltametri ve EIS teknikleri ile çalışılmıştır. NaOH çözeltisinde pirofosfat – sodyumbikarbonat banyosundan elektrokimyasal çöktürme ile kaplanan nikel – molibden alaşımları hidrojen üretimi için oldukça yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. 25 °C 'de ve ters polarizasyon şartlarında 1M NaOH çözeltisindeki kararlılıkları oldukça iyi olduğu görülmüştür. %33 NaOH, 85 °C 'de yüksek aktivite göstermiştir, ancak kararlılıkları düşmüştür.

R.K. Shervedani ve ark (2008), 1M NaOH çözeltisinde 298K sıcaklıkta $Ni_{81}-P_{16}-C_3$ kompozit elektrodu üzerinde hidrojen oluşum reaksiyonunun kinetiği çalışıldı. Tafel eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve siklik voltametre yöntemleri ile elektrot aktivitesi değerlendirildi. Tafel eğrileri ile elde edilen kinetik parametreler, elektrokimyasal kaplama prosesi sırasında L-lisin kaynaklı karbon katılımı ile modifiye edilen Ni-P kompozitlerin, hidrojen oluşum reaksiyonu yönünde aktif olduğunu göstermiştir. İyi elektrokatalitik faaliyet yanı sıra,

mükemmel kimyasal ve elektrokimyasal istikrar HER' de $Ni_{81}-P_{16}-C_3$ kompozit elektrotta gözlemlendi.

Ramazan Solmaz, Ali Döner, Gülfeza Kardaş (2008), Bu çalışmada NiCu kompozit malzemesi, bakır (Cu/NiCu) elektrotu üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır ve hidrojen oluşum reaksiyonunda (HER) elektrokatalitik malzemesi olarak kullanılabilirliği atomik absorpsiyon (AAS), elektron mikroskobu (SEM) ve elektrokimyasal mikroskop teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçta Cu/NiCu elektrodunun HER aktivitesi kaplanmamış Cu ve Ni kaplanmış Cu/Ni elektroduna göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Yine Cu/Ni elektrodunun katalitik aktivitesinin Ni ve Cu arasındaki etkileşim kadar poröz yapısı ile de alakalı olduğu ortaya konulmuştur.

A.A. El-Meligi Ismail (2009), Hidrojen üretim kaynağı olarak hidroklorik asit içine daldırılmış zayıf karbon çelik elektrotunun hidrojen oluşum reaksiyonu çalışılmıştır. Hidroklorik asit konsantrasyonundaki artış ile birlikte korozyon ve üretim hızı ile akım yoğunluğu artışı gözlemlenmiştir. Teorik ve pratik olarak her 1 gram demire karşılık 0,036 gram hidrojen elde edilmiştir. Bundan dolayı deney süresince hidrojen üretim verimliliği %100 olarak gerçekleşmiştir. Verimliliğin bu düzeyde yüksek çıkması, demirdeki azalma ile hidrojen oluşum miktarı arasında güçlü bir bağ olduğunu göstermiştir. Buradaki demir miktarı ile hidrojen oluşum miktarı bağımlı değişkenler, HCl konsantrasyonu deney zamanı bağımlı değişkenler olduğu saptanmıştır. Zayıf karbon çelik elektrot tarafından üretilen hidrojen depolama malzemesi üzerine uygulanmıştır. Test edilen malzeme oda sıcaklığı ve normal atmosfer basıncında hidrojenin %6 'sını topladığı gözlemlenmiştir.

Yanhui Xu (2009), Bu çalışmada, hidrojenin, gelecek için önemli bir enerji kaynağı olduğu ve üretimi ile araştırılmasının önemli olduğu fikrinden yola çıkılmıştır. Safsızlıkların hidrojen oluşum reaksiyonu üzerindeki etkilerine vurgu yapılmıştır. EIS ile tek kristal altın elektrot üzerinde hidrojen oluşum reaksiyonları çalışılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal performans ile adsorpsiyon yapısı arasındaki ilişki kurmanın önemli olduğu ve bazı katkı maddelerinin (özellikle nitrik asit) hidrojen oluşumuna önemli ölçüde katkı sağladıkları ortaya konulmuştur.

Atıf Koca (2009), Bu çalışmada, hidrojen oluşum reaksiyonu için siklik voltametre ve kronoampermetre yöntemlerini kullanarak camsı karbon elektrot (GCE) üzerine kaplanmış titanil ftalosiyaninin elektrokatalitik aktivitesini araştırmıştır. Sonuç olarak çalışmada konusu geçen komplekslerin çoklu elektron, difüzyon kontrollü ve metal bazlı indirgen özellikleri sulu çözeltide, hidrojen oluşum reaksiyonu için elektrokatalitik uygulama alanı oluşturduğunu ortaya konulmuştur.

Fang-qin XUE, Hong-tao ZHANG, Chun-xu WU, Tao NING, Xuan XU(2009), Karbon keçe elektrokimyasal aktivitesinin geniş yüzey alanına sahip ve iyi mekanik dayanımı olan yaygın kullanılan geçirgen elektrottur. Buna rağmen kötü yanları vardır. Kinetik zayıf tersinirdir. Tersinirliği arttırmak için karbon keçe üzerinde kimyasal ve elektrokimyasal değişikliğe gitmişlerdir. Karbon keçeyi, Prusya mavisi film ile kaplamışlar. Bu da elektrotu daha verimli hale getirmiştir. Şarj edilebilir pillerin elektrokatalizlerinde ve ikincil pillerde kullanılmıştır. Prusya mavisi ile kaplanmış karbon keçenin elektrokimyasal davranışları siklik voltametri ve EIS 'ta sabit akımda deneyleri gözlemlenmiştir. Prusya mavisi ile kaplanmış karbon keçe elektrot şarj transfer direncini düşürdüğü ve % 12 oranında elektrotun voltaj etkinliğini arttırdığı gözlemlenmiştir.

L. J.Song and H.M.Meng. (2010), Deniz suyunda hidrojen üretiminde kullanılan Ni-Fe-C elektrotu üzerinde C içeriğinin etkisi incelemişlerdir. Ph =12, % 3,5 NaCl, 90 °C 'de 100 ile 300 A/ m² akım yoğunluğu aralığında Ni-Fe-C elektrotu üzerinde gerçekleştirilen hidrojen oluşum reaksiyonları EIS tekniği ve polarizasyon ölçümleri yapılarak çalışılmıştır. Ölçümler neticesinde akım yoğunluğunun Ni-Fe-C kaplamasının C içeriği ve parçacık büyüklüğü ile belirlendiği görülmüştür. Bunun yanında Ni-Fe-C hidrojen oluşumunda oluşan aşırı gerilimin C içeriği ve parçacık büyüklüğü ile ilişkili olduğu görülmüştür. Hidrojen oluşum reaksiyonunun optimum katalitik aktiviteli Ni-Fe-C elektrotunun % 1.59 C içerdiği ve minumum parçacık büyüklüğü 3,4 nm olması gerektiği bulunmuştur.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Elektrolit: Deneysel çalışmalar 1 M KOH çözeltisi içerisinde yapılmıştır.

Çöktürme Banyoları: Çöktürme banyoları içerisine kaplanacak metallerin tuzlarından uygun miktarlarda ilave edilerek hazırlanmıştır.

Nikel Banyosu : % 30 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, % 1 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, % 1,25 H_3BO_3
pH = 5,6 – 6,2

Bakır Banyosu : % 26,67 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, % 1,25 H_3BO_3 , pH = 3,5

Nikel-Bakır Banyosu: Çöktürme banyosuna $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$:20/1 oranlarını içerecek şekilde Ni banyosuna % 5 sodyum sitrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eklenerek hazırlanmıştır.

Çöktürmelerde her oran için ortalama molekül ağırlıkları ve yoğunluklar kullanılarak çöktürme süreleri Faraday yasalarından yararlanılarak teorik olarak hesaplanmıştır.

Çalışma Elektrotları: 7 cm^2 yüzey alanına sahip 1) C-Keçe elektrot 2)Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrot 3) Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrot 4) Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrotlarda çalışılmıştır.

Karşı Elektrot: 2 cm^2 yüzey alanına sahip platin elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Referans Elektrot: Gümüş - gümüş klorür elektrot (Ag , AgCl/Cl^-) referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Potansiyostat/Galvanostat: Üç elektrot tekniği ile elektrotlar, çöktürme banyolarında sabit akım uygulayarak Princeton Applied Research Model 362 EG&G Potansiyostat&Galvanostat cihazı kullanılarak çöktürülmüştür.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (IVIUMSTAT Electrochemical Interface, (seri no:A06063): Akım-potansiyel diyagramlarının elde edilmesinde kullanılmıştır.

Avometre: Çöktürme sırasında hücreden geçen akımı okumak amacıyla kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotları C-Keçe' den yaklaşık 5 cm uzunluğunda kesilmiş, iletkenliği sağlamak için C-Keçe'nin içerisinden bakır tel geçirilmiştir. Açıkta kalan C-Keçe alanı 7 cm^2 olarak hesaplanmıştır.

3.2.1.1 Nikel Bakır Çöktürülmesi

Karbon keçe üzerine; Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüştür. Elektrotlar oda koşullarında (25°C ' de) hazırlanıp, elektroliz sisteminde Ni ve Ni-Cu çöktürme işleminde anot olarak nikel levha, Cu çöktürmelerde anot olarak Cu levha kullanılmıştır. Metal çöktürme işlemi 20 mA akım yoğunluğunda 5, 15, 25 ve 30 dakikalık sürelerde C-Keçe üzerine Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülmüştür.

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

3.2.2.1. Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi

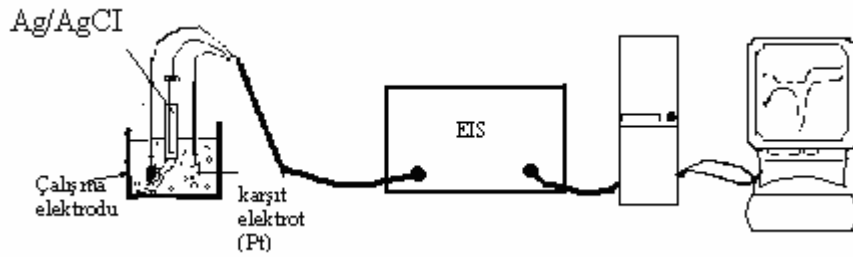
Çalışılan ortamda çalışma elektrodu katot, platin elektrot anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak 0,1 V aralıklarla 3 V' a kadar karşılık gelen akımlar belirlenerek, elektrotların ayrışma gerilimleri ve akım-potansiyel eğrileri çizilerek hesaplanmıştır.

3.2.2.2. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi

Çalışılan ortamda çalışma elektrodu katot, platin elektrot anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak, 3 V sabit potansiyelde, 60 dakika boyunca, katotta çıkan hidrojen gazının hacmi, çözelti içine ters daldırılmış büretten okunarak belirlenmiştir.

3.2.2.3. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Katodik polarizasyon eğrileri üç elektrot tekniğinden yararlanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde Iviumstat Electrochemical Interface elektrokimyasal analiz cihazı ile açık devre potansiyelinden -1,8 V' tan akımın sıfır olduğu potansiyele kadar 5 mV/s tarama hızıyla katodik akım potansiyel eğrileri elde edilmiş ve kendi aralarında kıyaslanmıştır. Platin karşıt ve Ag/AgCl,Cl⁻ (doy.) referans elektrot olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. C- Keçe Elektrotta Metal Çöktürülmesi ve Çöktürme Koşullarının Belirlenmesi

C-Keçe elektrotun aktifliğini arttırmak için C-Keçe üzerine elektrokatalitik aktifliği yüksek olan Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüştür. Çöktürme işlemi elektroliz sistemi ile bu metallerin tuzları ile hazırlanmış banyolarda yapılmıştır. Çöktürmeye maruz kalacak olan C-Keçe, katot olarak elektroliz sistemine bağlanmıştır. Banyolarda yapılan çöktürme işlemi genelde şu şekilde gerçekleşmektedir. Banyo çözeltisinde bulunan pozitif yüklü iyonlar Helmholtz katmanındaki solvate halinden sıyrılarak ara yüzeyin metal fazına geçip karbon keçe yüzeyinde poröz ve delikli yapıya absorbe olurlar. Metal atomları karbon keçe elektrot yüzeyine sıkıca tutunurlar. Böylelikle karbon keçe elektrot boşlukları diğer metal ile dolmuş olur. Karbon keçe üzerinde öncelikle nikel değişik zaman aralıklarında (5,15,25 ve 30 dakika) çöktürüldü. Sonraki aşamalarda C-Keçe elektrotları üzerine aynı sürelerde bakır çöktürüldü. Aynı işlem C-Keçe üzerine nikel ile birlikte bakır (Ni-Cu) çöktürüldü. Nikel, bakır, nikel- bakır çöktürülmüş C-Keçe elektrotların bu şekilde elektrokatalitik etkinliği artırılmıştır.

4.1.1 Ni Çöktürülmüş C-Keçe Elektrot Oluşturulması

C-Keçe üzerine nikel çöktürmek için nikel banyosu kullanılmıştır. Nikel Çöktürme Banyosunun bileşimi: %30 NiSO₄.6H₂O, %1 NiCl₂.6H₂O, %1,25 H₃ BO₃, pH = 5,6 – 6,2

Bu şekilde hazırlanmış banyoda anot olarak nikel, çalışma elektrotu C-Keçe katot ve referans elektrot kullanılarak değişik zaman aralıklarında (5, 15, 25 ve 30 dakika) çöktürme işlemleri yapılmıştır.

Yukarıdaki şekilde hazırlanan nikel banyosunda yapılan çöktürme esnasında katotta ve anotta meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir.





4.1.2. Cu Çöktürülmüş C-Keçe Elektrot Oluşturulması

Karbon keçe üzerine bakır çöktürmek için bakır banyosu kullanılmıştır.

Bakır Banyosu: % 26,67 CuSO₄.5H₂O, % 1,25 H₃BO₃, pH = 3,5

Bu şekilde hazırlanmış banyoda anot olarak bakır, çalışma elektrotu C-Keçe ve referans elektrot kullanılarak, değişik zaman aralıklarında (5, 15, 25 ve 30 dakika) çöktürme işlemleri yapılmıştır.

Yukarıdaki şekilde hazırlanan bakır banyosunda yapılan çöktürme esnasında katotta ve anotta meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir.



4.1.3 Ni – Cu Çöktürülmüş C-Keçe Elektrot Oluşturulması

Çöktürme banyosunda [Ni²⁺] ve [Cu²⁺] iyonlarını içerecek şekilde Ni banyosuna %5 sodyum sitrat ve 20:1 oranında CuSO₄.5H₂O eklenerek hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanmış banyoda anot olarak nikel, çalışma elektrotu karbon keçe katot ve referans elektrot kullanılarak değişik zaman aralıklarında (5, 15, 25 ve 30 dakika) çöktürme işlemi yapılarak nikel bakır çöktürülmüş karbon keçe elektrot elde edilmiştir.

Nikel ile birlikte bakır çöktürme esnasında banyoda gerçekleşen anot ve katot tepkimeleri aşağıda verilmiştir.



İndirgenme potansiyel farkının artmasıyla özellikle C-Keçe/NiCu elektrotu oluşturabilmek için çöktürme (4.1 ve 4.3 eşitlikleri) nikel oranı fazla alınarak çöktürme banyosu oluşturulmuştur. Bakırın indirgenmesi nikel göre çok daha kolay olduğundan Ni-Cu çöktürme banyosundaki $[Ni^{2+}] / [Cu^{2+}]$ oranları birbirine yakın tutulduğunda çöktürme içerisindeki Ni miktarının çok az olduğu görülmüştür. Bu nedenle Ni-Cu çöktürme banyosu içerisindeki bakır miktarı nikel oranla çok daha düşük tutulmuştur. Bu dezavantajın giderilmesi için ayrıca banyo içerisine sodyum sitrat ilave edilerek bakır kompleksleştirilmiştir. Böylece bakır daha kararlı hale getirilmiş ve indirgenme potansiyeli daha negatif değerlere çekilerek nikelin indirgenme potansiyeline daha da yaklaştırılmıştır (Solmaz, 2009).

Bakır çöktürme banyosunda bakırın sodyum sitratla vermiş olduğu komplekslerin türü genel olarak aşağıdaki denklemde verildiği gibidir (Supicova ve ark, 2005).



Bakır ve nikelin sodyum sitratla vermiş olduğu komplekslerin türü ve oluşan komplekslerin indirgenme potansiyelleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ni-Cu'nun sodyum sitratla vermiş olduğu komplekslerin türü ve oluşan komplekslerin indirgenme potansiyelleri (Supicova ve ark, 2005)

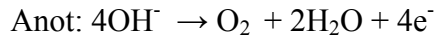
Oluşan Kompleks	$\Delta E / V$
$(Cu[H_2cit]^{-1})^{+1}$	-0,113
$(Cu[Hcit]^{-2})^0$	-0,185
$(Cu[cit_2]^{-6})^{-2}$	-0,237
$(Cu[cit_2]^{-3})^{-1}$	-0,146
$(Ni[H_2cit]^{-1})^{+1}$	-0,093
$(Ni[Hcit]^{-2})^0$	-0,148
$(Ni[cit_2]^{-6})$	-0,332

Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi banyo içerisinde bulunan Cu^{2+} ve Ni^{2+} iyonları sitrat iyonu ile kararsız kompleks oluşturmaktadır. Cu^{2+} iyonu ile oluşan komplekslerin indirgenme potansiyelleri, nikelin indirgenme potansiyeline oldukça yakın olduğu görülmüştür. Bu nedenle bakır banyosuna sitrat eklenerek bakırın indirgenme potansiyeli ile nikelin indirgenme potansiyeli arasındaki fark düşürülmüş ve kaliteli çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

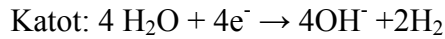
4.2. Ayrışma Gerilimleri

Platin anot ve çalışma elektrotları da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerin doğrusal kısımları ekstrapole edilerek kesim noktalarından her bir sistemin ayrışma gerilimleri belirlenmiştir.

Alkali suyun elektrolizi sırasında anotta oksijen ve katotta da hidrojen gazı açığa çıkar.

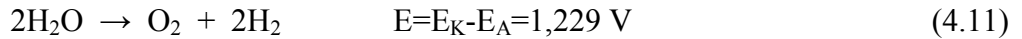


$$E_A = -0,828 - 0,0592 \text{ pOH} \quad (\text{PO}_2=1,0 \text{ atm}) \quad (4.9)$$



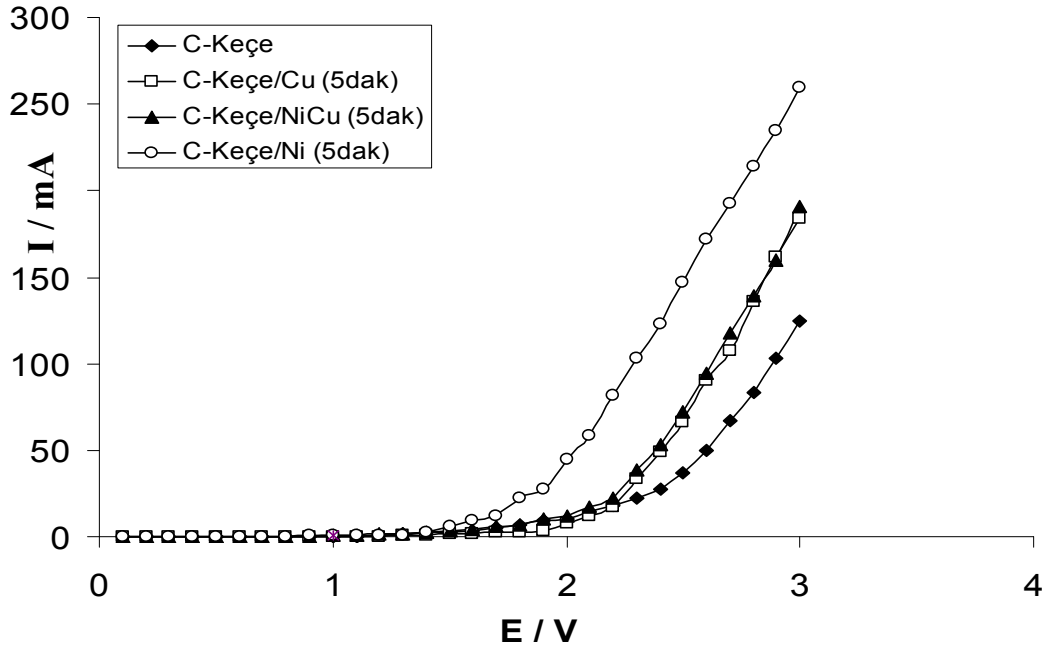
$$E_K = 0,401 - 0,0592 \text{ pOH} \quad (\text{PH}_2=1,0 \text{ atm}) \quad (4.10)$$

Net reaksiyon;



Teorik olarak 25 °C' de suyun ayrışması için gerekli potansiyel 1,229 V' tur. Anot olarak Pt üzerinde O_2 aşırı gerilimi (0,47 V) bu değere ilave edildiğinde, hidrojen gazı çıkışının başlaması için en az 1,70 V' luk bir potansiyelin sisteme uygulanması gerekmektedir. Fakat çözelti ve elektrot metalinden kaynaklanan aşırı gerilimler nedeniyle daha yüksek potansiyel uygulanması gerekmektedir (Yazıcı ve ark, 1995) .

1 M KOH çözeltisi içerisinde platin elektrotun anot, C-Keçe ve 5 dakika bakır, nikel, nikel-bakır çöktürülmüş C-Keçe elektrotların katot olduğu iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.1.' de verilmiştir.

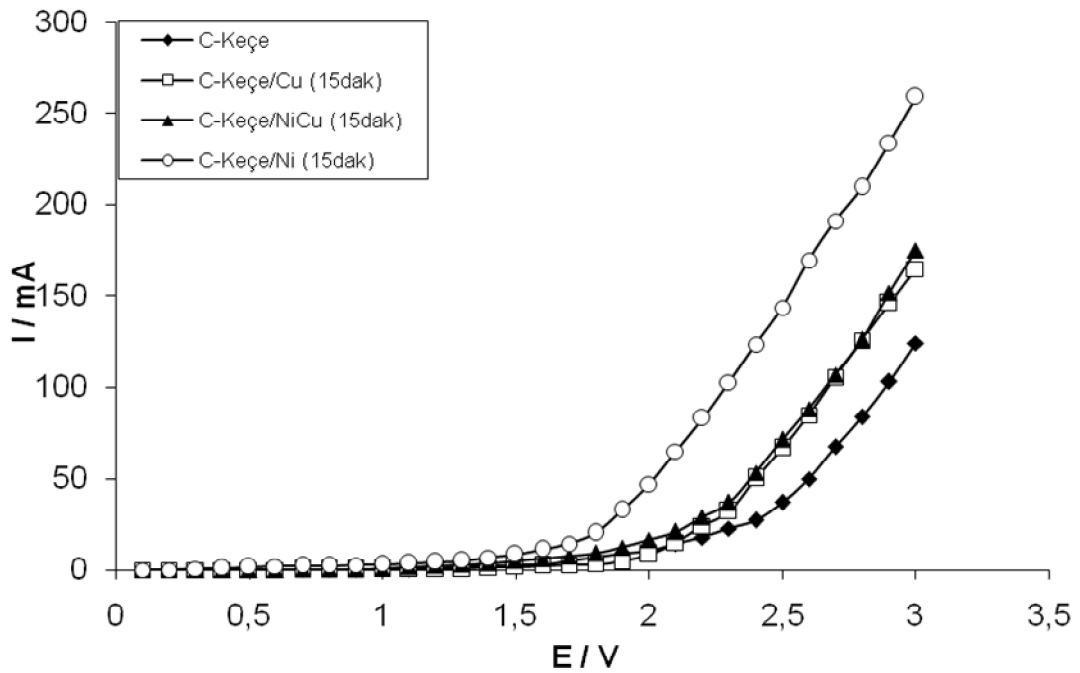


Şekil 4.1. 1 M KOH çözeltisinde, 5 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe ve C-Keçe katotlar ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.1. incelendiğinde elektroliz sistemine uygulanan potansiyel arttıkça sistemden geçen akım miktarı da artmıştır. Elektroliz sisteminde C-Keçe elektrot kullanıldığında 0,0 V' tan başlayarak sistemin potansiyeli 0,1 V aralığında 3,0 V' a kadar arttırıldığında 1 M KOH çözeltisinde ayrışma gerçekleşmiş ve katotta hidrojen gazı açığa çıkmıştır. 2,4 V potansiyele kadar sistemden önemli bir akım geçememekte, bu potansiyelden itibaren akımda ani artış gözlemlenmiştir. 2,4 V potansiyelde sistemden geçen akım 0,27 mA olmuştur. 5 dakika bakır çöktürülmüş elektrot için 2,3 V potansiyelde anodik ve katodik tepkimeler başlamış, bu potansiyelden 3 V' a kadar akımda ani artış olmuştur. 2,3 V potansiyelde sistemden geçen akım 0,33 mA olarak gerçekleşmiştir. 5 dakika nikel-bakır çöktürülmüş elektrot için 2,3 V potansiyelde çözeltide ayrışma gerçekleşmekte ve sistemden geçen akım 0,39 mA olmuştur. 5 dakika nikel çöktürülmüş elektrot 2,2 V potansiyelde ayrışmaya

başlamış ve sistemden geçen akım 0,82 mA olmuştur. Ayrışmanın başladığı potansiyellerdeki akım değerleri kıyaslandığı zaman en yüksek akım nikel çöktürülmüş C-Keçe elektrotta olduğu görülmüştür. Elektroliz sisteminde bakır, nikel-bakır ve nikel çöktürülmüş C-Keçe elektrot kullanımı C-Keçe'nin aşırı gerilimini düşürmekte ve elektrotun elektrokatalitik aktifliğini arttırmıştır.

1 M KOH çözeltisi içerisinde platin elektrotun anot, C-Keçe ve 15 dakika $2,86 \text{ mA.cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda bakır, nikel-bakır ve nikel çöktürülmüş C-Keçe elektrotların katot olduğu elektroliz sisteminden elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.2.'de verilmiştir. Bu eğrilerden elektrotların ayrışma ve aşırı gerilimleri belirlenmiştir.

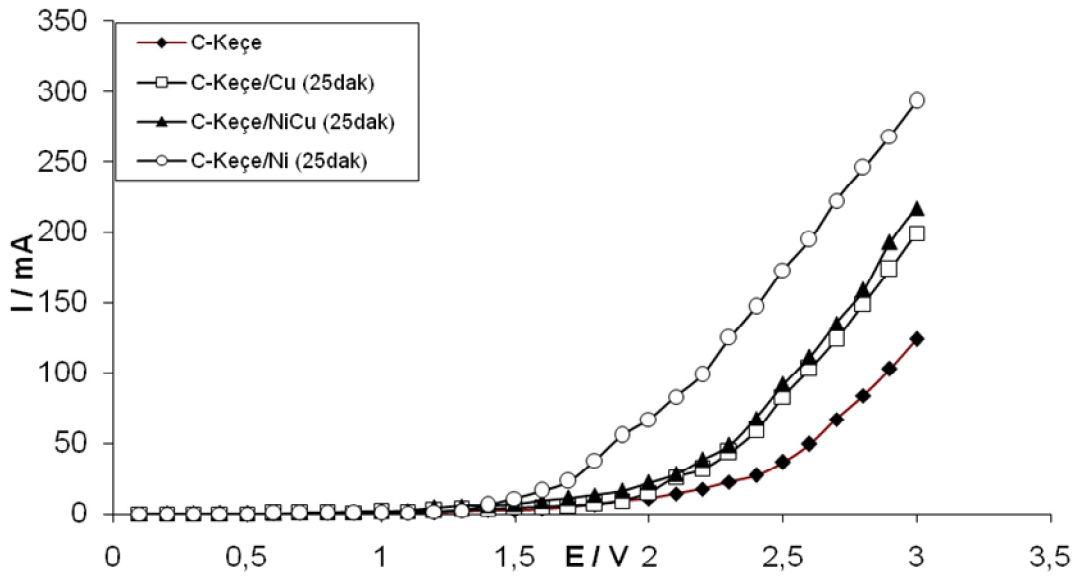


Şekil 4.2. 1 M KOH çözeltisinde, 15 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe ve C-Keçe katotlar ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.2. incelendiği zaman 15 dakika bakır çöktürülmüş elektrot için 2,4 V potansiyelde ayrışma gerçekleşmiş ve sistemden geçen akım 0,51 mA olmuştur. 15 dakika nikel-bakır çöktürülmüş elektrotta 2,4 V potansiyelde ayrışma olmuş ve sistemden geçen akım değeri 0,53 mA olarak gerçekleşmiştir. 15 dakika nikel çöktürülmüş elektrot için ayrışma işlemi 2,2 V potansiyelde oluşmuş ve sistemden

geçen akım 0,83 mA olmuştur. C-Keçe, 15 dakika metal çöktürme yapılmış elektrotlarla kıyaslandığı zaman ayrışma daha erken olmuş ve akım değerleri C-Keçe ve 5 dakika metal çöktürülmüş elektrotlara göre fazla gerçekleşmiştir.

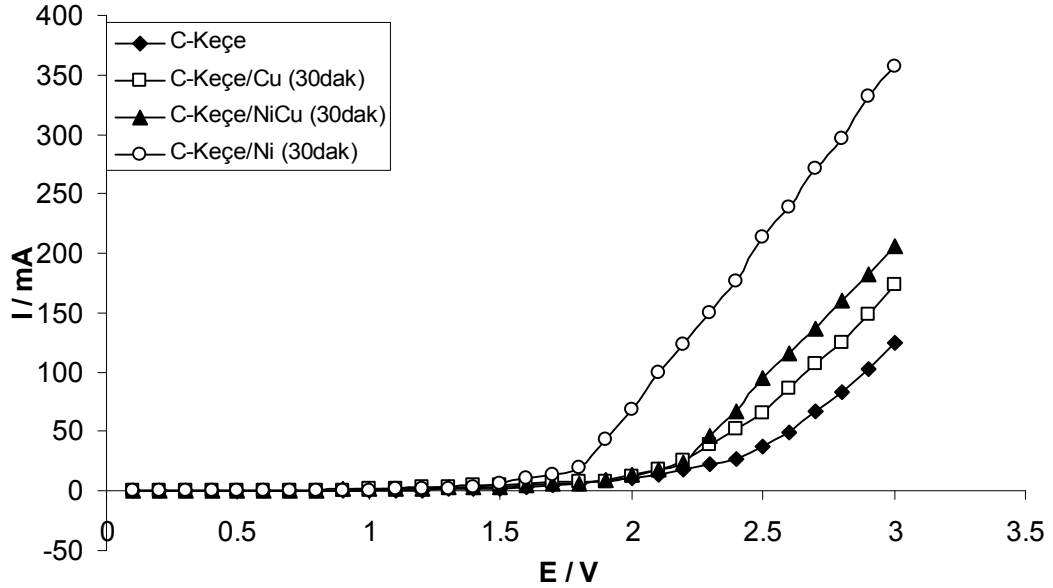
Şekil 4.3.'de 1 M KOH çözeltisi içerisinde platin anot, katot olarak C-Keçe ve 25 dakika $2,86 \text{ mA.cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda bakır, nikel-bakır ve nikel çöktürülmüş C-Keçe elektrotların kullanıldığı elektroliz sisteminde elde edilen akım-potansiyel eğrileri verilmiştir. Elde edilen bu eğrilerden elektrotların ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimleri belirlenmiştir. Şekilde verilen akım-potansiyel eğrileri incelendiğinde 25 dakika bakır çöktürülmüş C-Keçe elektrotta 2,3 V potansiyelde çözelti ayrılmaya başlamıştır. Sistemden geçen akım 0,44 mA olarak gerçekleşmiştir. 25 dakika nikel-bakır çöktürülmüş elektrot için 2,3 V ve sistemden geçen akım 0,49 mA ve nikel çöktürülmüş elektrot için 2,3 V ve sistemden geçen akım 1,25 mA olmuştur.



Şekil 4.3. 1 M KOH çözeltisinde, 25 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe ve C-Keçe katotlar ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Platin elektrotun anot, C-Keçe ve 30 dakika $2,86 \text{ mA.cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda bakır, nikel-bakır ve nikel çöktürülmüş C-Keçe elektrotların katot

olduğu elektroliz sisteminden elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.4. 1 M KOH çözeltisinde, 30 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe ve C-Keçe katotlar ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.4. incelendiği zaman 30 dakika bakır çöktürülmüş C-Keçe elektrotta 2,3 V potansiyelde ayrışma olmuş ve sistemden geçen akım 0,39 mA olarak elde edilmiştir. 30 dakika nikel-bakır çöktürülmüş C-Keçe elektrotta çözeltide 2,3 V potansiyelde ayrışmış ve sistemden geçen akım 0,46 mA olmuştur. 30 dakika nikel çöktürülmüş elektrot için ise 2,0 V'ta ayrışma işlemi gerçekleşmiş, akım değeri 0,68 mA olarak ölçülmüştür. Eğrilerden de görüldüğü gibi 30 dakika nikel çöktürülmüş elektrotta çözeltinin ayrışması daha düşük potansiyelde olmuş ve akım değeri daha fazla ölçülmüştür. 30 dakika çöktürülmüş elektrotlarda 25, 15 ve 5 dakika metal çöktürülmüş elektrotlara göre sistemin aşırı geriliminin düştüğü ve katalitik etkinliğin arttığı görülmüştür.

Hidrojen aşırı gerilimleri deneysel olarak belirlenen ayrışma gerilimlerinden teorik olarak hesaplanan değerin çıkarılması ile elde edilmiştir.

$$\eta = E_{d.a.g.} - 1,229 \quad (4.12)$$

Şekillerden belirlenen deneysel ayrışma gerilimleri denklem 4.12' de yerine konularak hesaplanan aşırı gerilimler (η) Çizelge 4.2' te verilmiştir.

Çizelge 4.2. 1 M KOH içerisinde, platinin anot ve çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda katotların hidrojen aşırı gerilimleri

Katot	Kaplama Süresi	$\eta = Ed.a.g. -1,229$
C-Keçe		1,04
C-Keçe/Cu	5 dakika	0,96
C-Keçe /Cu	15 dakika	0,93
C-Keçe /Cu	25 dakika	0,92
C-Keçe /Cu	30 dakika	0,91
C-Keçe/NiCu	5 dakika	0,95
C-Keçe/NiCu	15 dakika	0,90
C-Keçe/NiCu	25 dakika	0,89
C-Keçe/NiCu	30 dakika	0,87
C-Keçe /Ni	5 dakika	0,60
C-Keçe /Ni	15 dakika	0,58
C-Keçe /Ni	25 dakika	0,56
C-Keçe /Ni	30 dakika	0,54

4.2.1. Ayrışma Gerilimi Sonuçların Değerlendirilmesi

C-Keçenin 1 M KOH çözeltisi içerisinde elektrokatalitik etkinliğini arttırmak, ayrışma ve aşırı gerilimleri azaltmak için C-Keçe elektrot, 2.86 mA.cm^{-2} akım

yoğunluğunda 5, 15, 25 ve 30 dakika bakır, nikel ve nikel-bakır ile çöktürülerek hazırlanan çalışma elektrotları elektroliz sisteminde katot olarak kullanılmıştır. C-Keçe elektrotların bakır, nikel-bakır ve nikel çöktürme süreleri uygun olacak şekilde belirlenmiştir (5, 15, 25 ve 30 dakika). C-Keçe üzerine bakır çöktürülmesi çıplak elektrotun aşırı gerilimini düşürmektedir. Farklı sürelerde bakır çöktürülmüş C-Keçe elektrotlar kendi arasında kıyaslığında, bakır çöktürme süresi arttıkça çöken bakırın keçe üzerinde miktarı artacağından dolayı aşırı gerilim düşmüştür. Ni ve Cu bir arada C-Keçe üzerinde çöktürüldüğünde nikelin katalitik etkinliğinin iyi olması nedeniyle C-Keçe ve Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrota göre aşırı gerilim düşmüştür. C-Keçe üzerine yalnız Ni çöktürüldüğünde ise katalitik etkinlik en fazla olmakta sistemin aşırı gerilimi, diğer çöktürme yapılmış elektrotlara oranla çok daha düşmektedir. Çöktürme süresinin artırılması, C-Keçe üzerine çöken Ni miktarını arttıracığından en düşük aşırı gerilim 30 dakika Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotta olmuştur. 30 dakika çöktürülmüş elektrotlar arasındaki katalitik etkinlik sırası büyükten küçüğe doğru C-Keçe/Ni, C-Keçe/Ni-Cu ve C-Keçe/Cu şeklinde gerçekleşmiştir. Elde edilen bulgulardan C-Keçe elektrota oranla, çöktürme uygulanmış elektrotlarda ayrışma gerilimlerinin ve sistemin aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

4.3. Hidrojen Hacimleri

Platin anot ve çalışma elektrotları da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak sisteme sabit 3,0 V potansiyel uygulayarak elektroliz yapılmış ve 60 dakika boyunca katot üzerine ters çevrilmiş bir mezür içerisinde toplanan hidrojen gazı hacimleri belirlenmiştir. Aynı ortamda mezür içerisinde su buharının da toplanacağı göz önüne alınarak aşağıda verildiği gibi hacim düzeltilmesi yapılmıştır (Kardaş ve ark., 2003).

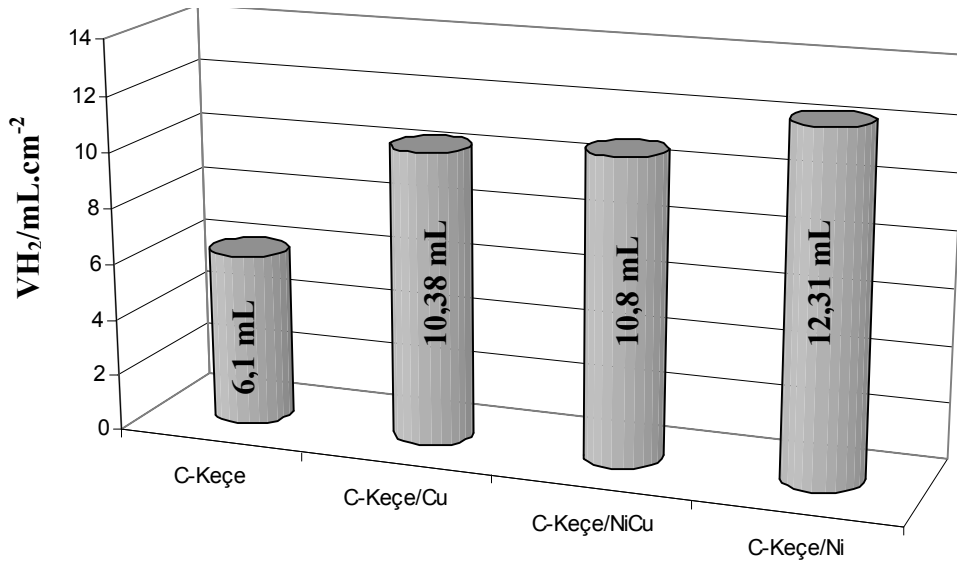
$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O} \quad (4.13)$$

Suyun bu koşullardaki buhar basıncı 23,756 mmHg ve toplam atmosfer basıncı 752 mmHg yerine konduğunda hidrojen gazının bu koşullardaki basıncı 728,244 mmHg olarak belirlenmiştir. Hidrojen hacmi ise;

$$V_{H_2} = \left(\frac{728,244}{752} \right) \times V_{ölçülen} \quad (4.14)$$

bağıntısı ile belirlenmiştir. Burada $V_{ölçülen}$, deneysel olarak mezür içerisinde toplanan toplam gaz hacmidir.

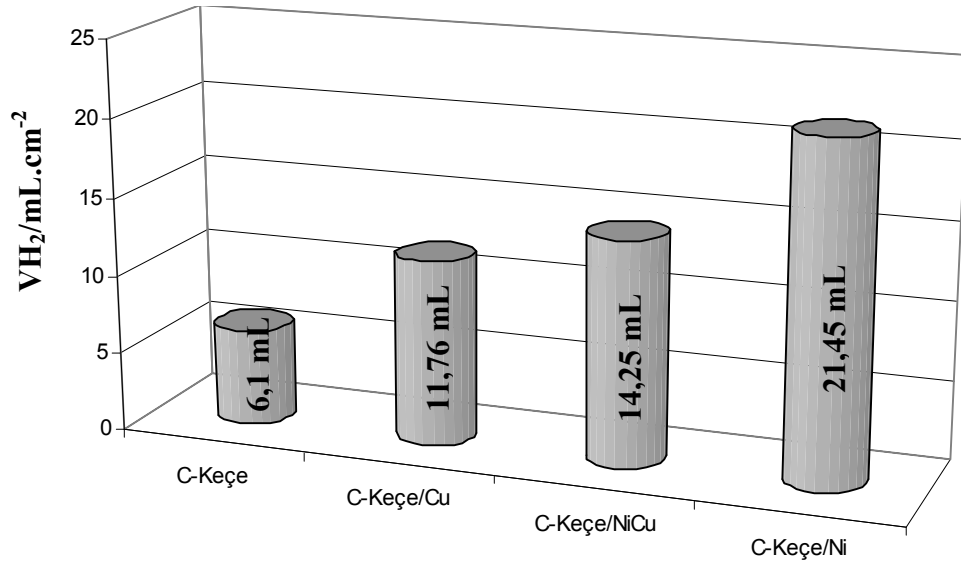
Şekil 4.5.'de anot olarak platin, katot olarak C-Keçe elektrot ve 5 dakika süre ile Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrotların kullandığı elektroliz sisteminde 1 M KOH çözeltisi içerisinde katotlar üzerinde 60 dakika süre sonunda elde edilen hidrojen gazı hacimleri verilmiştir.



Şekil 4.5. 1 M KOH çözeltisinde C-Keçe ve 5 dakika Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe katotta elde edilen hidrojen hacimleri

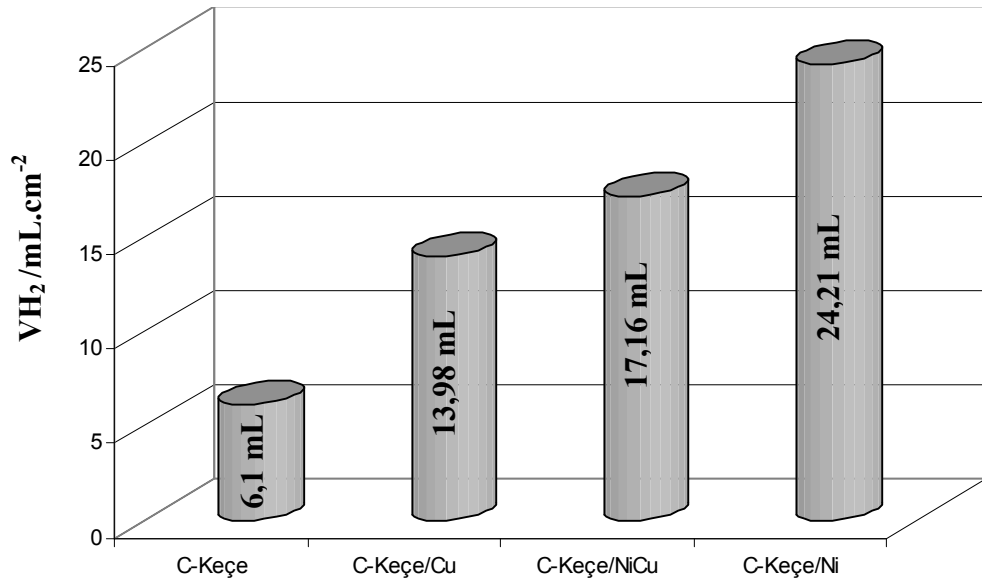
Şekil 4.5.'te C-Keçe ile 5 dakika çöktürülmüş olan elektrotlar kıyaslandığında en yüksek verimle hidrojen çıkışını sağlayan elektrotun, C-Keçe/Ni elektrot, 1,51ml.cm⁻² C-Keçe/Ni-Cu elektrottan, 1,93 ml.cm⁻² C-Keçe/Cu elektrottan, 6,21ml.cm⁻² C-

Keçe elektrottan fazla ve $12,31 \text{ ml.cm}^{-2}$ hidrojen gazı hacmine sahiptir. Bu durum 5 dakika çöktürülmüş C-Keçe/Ni elektrotun sahip olduğu yüksek katalitik etkiden kaynaklanmıştır.



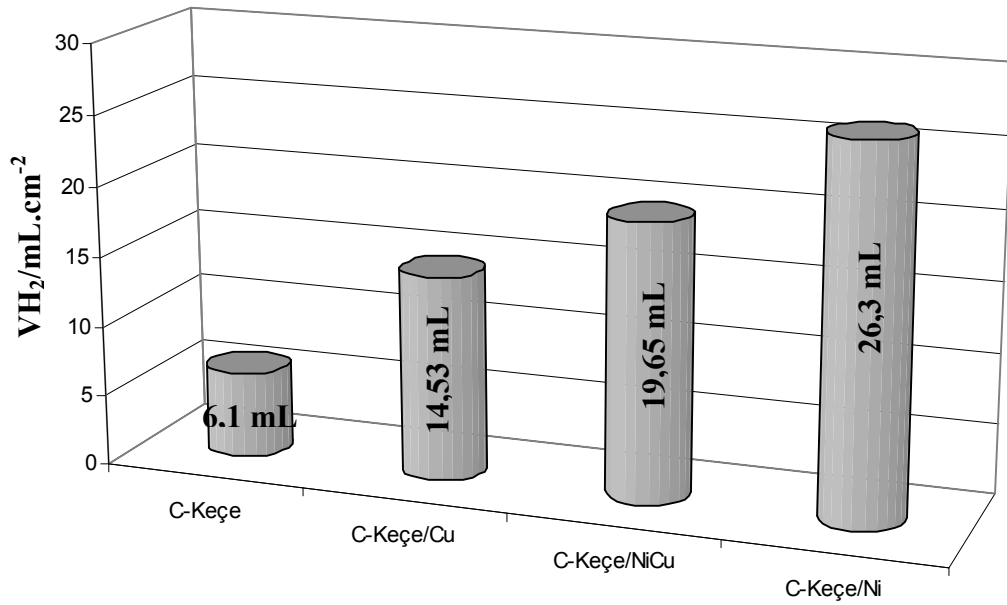
Şekil 4.6. 1 M KOH çözeltisinde C-Keçe ve 15 dakika Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe katotta elde edilen hidrojen hacimleri

Şekil 4.6’da 15 dakika çöktürülmüş C-Keçe/Ni’ nin hidrojen hacmi $21,45 \text{ ml.cm}^{-2}$, 5 dakika çöktürülmüş C-Keçe/Ni elektrotta hidrojen hacmi $12,31 \text{ ml.cm}^{-2}$ ve aradaki farkın $9,14 \text{ ml.cm}^{-2}$ olduğu görülmüştür. 15 dakika çöktürülmüş C-Keçe/Ni-Cu elektrotta $14,25 \text{ ml.cm}^{-2}$, 5 dakika çöktürülmüş C-Keçe/Ni-Cu elektrotta $10,8 \text{ ml.cm}^{-2}$ hidrojen hacmi oluştuğu ve aradaki farkın $3,45 \text{ ml.cm}^{-2}$ olduğu görülmüştür. 15 dakika çöktürülmüş C-Keçe/Cu elektrotta $11,76 \text{ ml.cm}^{-2}$, 5 dakika çöktürülmüş C-Keçe/Cu elektrotta $10,38 \text{ ml.cm}^{-2}$ hidrojen hacmi oluştuğu ve aradaki farkın $1,38 \text{ ml.cm}^{-2}$ görülmüştür. Açığa çıkan hidrojen gazı hacim farklarına bakılırsa, 15 dakika çöktürülmüş elektrotlarda açığa çıkan hidrojen hacimlerinin, 5 dakika çöktürülmüş elektrotlarda açığa çıkan hidrojen hacimlerinden fazla olduğu görülmüştür. 5, 15 dakika çöktürülmüş elektrotların her ikisinde de en yüksek hidrojen gazı hacmi C-Keçe/Ni elektrotta gözlenmiştir.



Şekil 4.7. 1 M KOH çözeltisinde C-Keçe ve 25 dakika Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe katotta elde edilen hidrojen hacimleri

Şekil 4.7’ de C-Keçe ve 25 dakika Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrotlar kıyaslandığında metal çöktürülmüş elektrotların C-Keçe elektrottan daha fazla hidrojen gaz hacmine sahip oldukları görülmüştür. 25 dakika çöktürülmüş C-Keçe/Ni elektrotunda oluşan hidrojen gazı hacmi $24,21 \text{ mL.cm}^{-2}$, C-Keçe/Ni-Cu elektrotta $17,16 \text{ mL.cm}^{-2}$, C-Keçe/Cu elektrotta $13,98 \text{ mL.cm}^{-2}$ olduğu ve en yüksek hidrojen gazı hacmi oluşumu C-Keçe/Ni elektrotta gözlenmiştir.



Şekil 4.8. 1 M KOH çözeltisinde C-Keçe ve 30 dakika Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe katotta elde edilen hidrojen hacimleri

Şekil 4.8' de oluşan hidrojen gazı hacimleri 30 dakika C-Keçe/Ni elektrotta 26,3 ml.cm⁻², 25 dakika C-Keçe/Ni elektrotta 24,1 ml.cm⁻², 15 dakika C-Keçe/Ni elektrotta 21,45 ml.cm⁻², 5 dakika C-Keçe/Ni elektrotta 12,31 ml.cm⁻² olarak ölçülmüştür. Çöktürme süresinin artması ile hidrojen gazı hacmi de artmaktadır. 30 dakikalık çöktürülmüş elektrotlar ile 5, 15 ve 25 dakikalık çöktürülmüş elektrotlarda elde edilen hidrojen hacimleri karşılaştırıldığında 30 dakika C-Keçe/Ni, C-Keçe/Ni-Cu ve C-Keçe/Cu elektrotlarında açığa çıkan hidrojen gazı hacimlerinin üst değerlere sahip olduğu görülmüştür. C-Keçe/Ni elektrotları kullanılarak elde edilen hidrojen gazı hacimlerinin aynı sürede çöktürülmüş C-Keçe/Ni-Cu ve C-Keçe/Cu elektrotlarından daha yüksek değerlerde olduğu görülmüştür.

İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH içerisinde elde edilen hidrojen aşırı gerilimleri ve 60 dakika sonunda katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimlerinin sayısal verileri Çizelge 4.3' te verilmiştir.

Çizelge 4.3. 1 M KOH içerisinde elde edilen hidrojen aşırı gerilimleri ve hidrojen gazı hacimleri

Katot	Çöktürme Süresi	η /Volt	VH_2 (mL. cm ⁻²)
C-Keçe		1,04	6,09
C-Keçe/Cu	5 dakika	0,96	10,38
C-Keçe /Cu	15 dakika	0,93	11,76
C-Keçe /Cu	25 dakika	0,92	13,98
C-Keçe /Cu	30 dakika	0,91	14,53
C-Keçe/NiCu	5 dakika	0,95	10,80
C-Keçe/NiCu	15 dakika	0,90	14,25
C-Keçe/NiCu	25 dakika	0,89	17,16
C-Keçe/NiCu	30 dakika	0,87	19,65
C-Keçe /Ni	5 dakika	0,60	12,31
C-Keçe /Ni	15 dakika	0,58	21,45
C-Keçe /Ni	25 dakika	0,56	24,21
C-Keçe /Ni	30 dakika	0,54	26,30

4.3.1. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Değerlendirilmesi

Katotta çıkan hidrojen gazı hacmi katodun elektrokatalitik aktifliğine yani sistemde oluşturduğu akım yoğunluğuna bağlı olduğu görülmüştür. C-Keçe elektrot katodunun 1 M KOH çözelti içerisinde hidrojen gazı hacmi fazla olmamıştır. Ancak C-Keçe yüzeyine nikel çöktürülürse elektrokatalitik etkinlik artmış ve daha fazla hidrojen gazı çıkışı görülmüştür. Çizelge 4.4’ de C-Keçe ve belirli sürelerde (5,15, 25 ve 30 dakika) Cu, Ni, Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrotların katot, platinin

anot, 1 M KOH çözeltisi içerisinde 3,0 V sabit potansiyelde elektroliz sisteminde oluşan akım yoğunlukları verilmiştir.

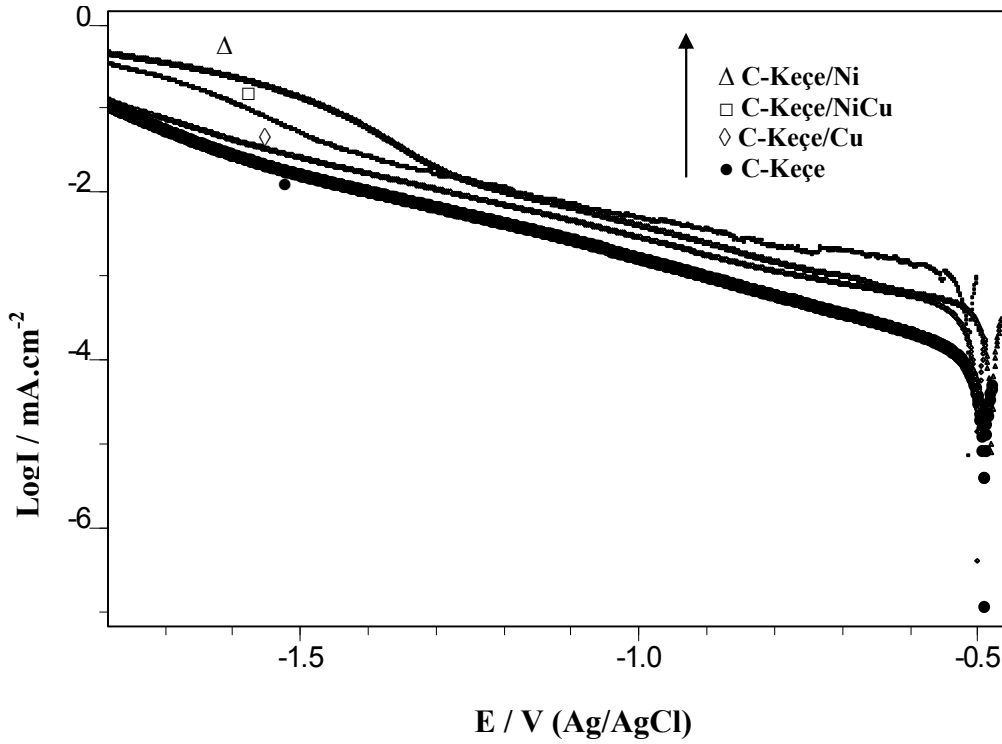
Çizelge 4.4. C-Keçe ve çöktürülmüş C-Keçe elektrotlarda, 1 M KOH çözeltisi içerisinde elektroliz sisteminde 3,0 V sabit potansiyelde oluşan akım yoğunlukları

Katot	Akım yoğunluğu (mA. cm ⁻²)
C-Keçe	20
C-Keçe/Cu (5 dk)	24,29
C-Keçe /Cu (15 dk)	27,14
C-Keçe /Cu (25 dk)	32,86
C-Keçe /Cu (30 dk)	35,71
C-Keçe/NiCu (5 dk)	32,86
C-Keçe/NiCu (15 dk)	38,57
C-Keçe/NiCu (25 dk)	42,86
C-Keçe/NiCu (30 dk)	47,14
C-Keçe /Ni (5 dk)	42,86
C-Keçe /Ni (15 dk)	51,43
C-Keçe /Ni (25 dk)	55,71
C-Keçe /Ni (30 dk)	65,71

Çizelge 4.4' de görüldüğü gibi en yüksek akım yoğunlukları Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotlarda olmuştur. Akım yoğunlukları ile hidrojen gazı hacim değerleri birbirine paralellik göstermiştir. Akım yoğunluğu yüksek olan elektrotlarda oluşan hidrojen gazı hacimlerinin de fazla olduğu görülmüştür. Elektroliz yöntemiyle metal çöktürülerek hazırlanan C-Keçe elektrotlarda hidrojen gazı çıkışı katalitik etkilerinin, C-Keçe elektrota göre daha fazla olduğu sonucu elde edilmiştir.

4.4. 1 M KOH Çözeltisinde Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri

Üç elektrot tekniği kullanılarak, 1 M KOH çözeltisi içerisinde platin karşı elektrot, Ag/AgCl,Cl⁻ (doy.) referans elektrot, hazırlanan elektrotların çalışma elektrotu olduğu koşullarda 5 mV/s tarama hızı ile katodik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. -1,80 V potansiyelden, akımın sıfır olduğu potansiyel aralığında çalışılmıştır.



Şekil 4.9. 1 M KOH çözeltisi içerisinde C-Keçe, 5 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrot ile elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5 \text{ mV/s}$)

Şekil 4.9' da bütün elektrotlarda görüldüğü gibi -0,5 V potansiyelden itibaren oksijen indirgenmesi, daha sonra hidrojen indirgenmesi görülmüştür. Oksijen indirgenmesine karşılık gelen tepkime ve potansiyel bağıntısı aşağıda verilmiştir;



$$E = +0,401 - 0,0592 \log[\text{OH}^-] / P_{\text{O}_2} \quad (P_{\text{O}_2}=1 \text{ atm}) \quad (4.16)$$

Şekil 4.9.'da C-Keçe elektrotta hidrojen indirgenmesi daha yüksek potansiyelerde gerçekleştiğinden net şekilde görülmemektedir. Diğer eğriler incelendiğinde C-Keçe/Ni (5 dakika) elektrotta net bir şekilde hidrojen katalitik etkisi görülmektedir. 5 dakika Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrot eğrisinde $\sim -1,229 \text{ V}$ potansiyelden sonra daha yüksek akım yoğunluğuna ulaştığı görülmektedir. Daha yüksek akım yoğunluklarının oluşması hidrojen aşırı geriliminin düşmesi ile ilgilidir. Katodik akım-potansiyel eğrisinde oksijen indirgenmesinin bitiminden itibaren hidrojen indirgenmesi gerçekleştiğinden, bu indirgenmeye karşılık gelen tepkime aşağıda verilmiştir;



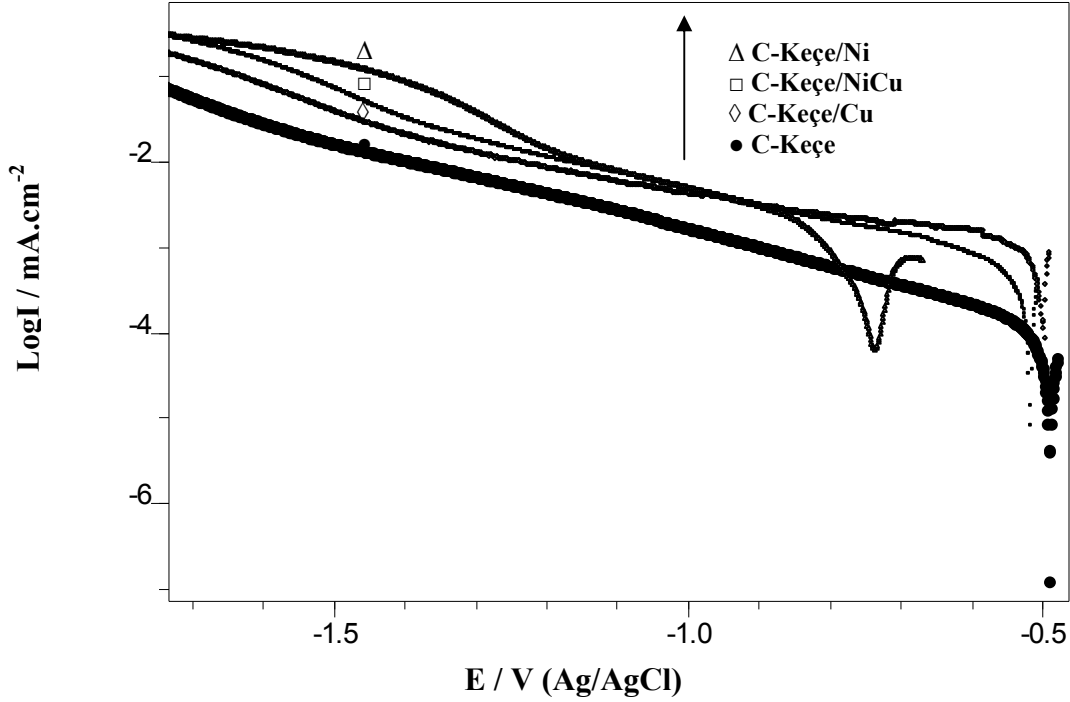
bu tepkimeyi karşılayan potansiyel,

$$E = 0 - 0,0592 / \log[\text{OH}^-] / P_{\text{H}_2} \quad (P_{\text{H}_2}=1 \text{ atm}) \quad (4.18)$$

$$E = -0,052 \text{ pH} \quad (4.19)$$

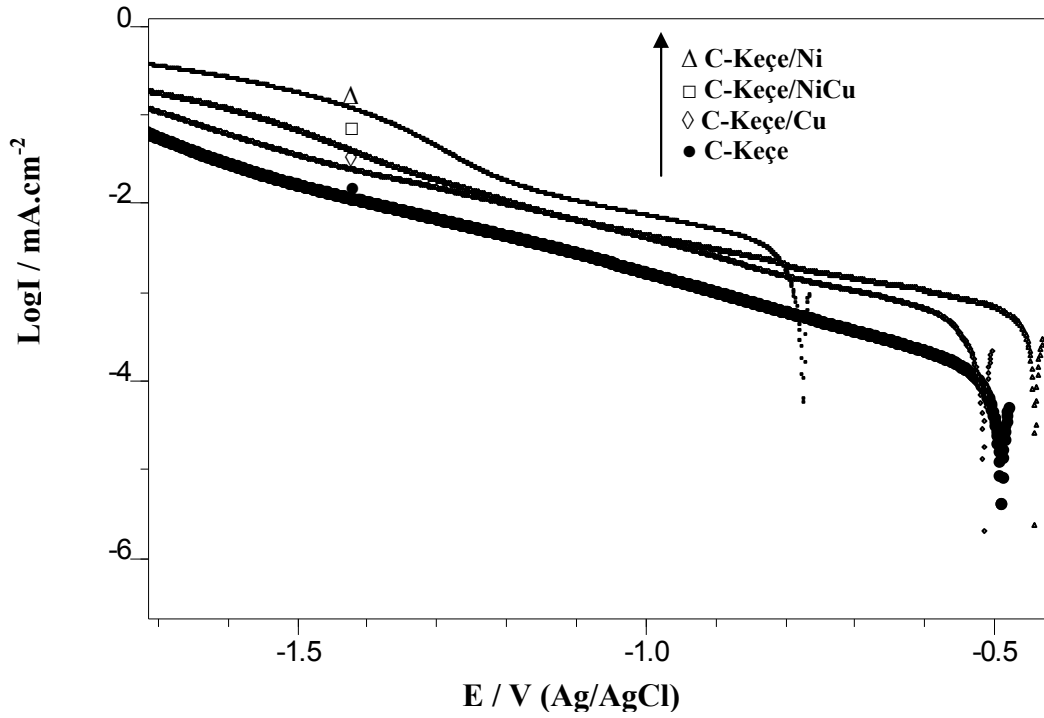
4.19 bağıntısına göre, $\text{pH}=14$ iken $E=-0,828 \text{ V}$ (Ag/AgCl , Cl^-) olmaktadır. Oksijen indirgenmesinin bittiği potansiyelden sonra hidrojen çıkışı başlamıştır. Hidrojenin, C-Keçe üzerindeki aşırı gerilimi nedeniyle hidrojen $-1,300 \text{ V}$ civarında gerçekleşmektedir (Şekil 4.9). Ancak 5 dakika Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotta hidrojen gaz çıkışı, C-Keçe elektrottan daha erken başlamaktadır. Çöktürülen Ni miktarı arttırıldıkça akımın sıfır olduğu potansiyellerin daha negatif değerlere kaydığı görülmüştür. Hidrojen gaz çıkışı bölgesindeki aynı potansiyelde Ni

çöktürülmüş C-Keçe elektrotta, diğer 5 dakika C-Keçe/NiCu ve 5 dakika C-Keçe/Cu elektrotlara göre daha yüksek akım yoğunluğu olduğu görülmüştür.



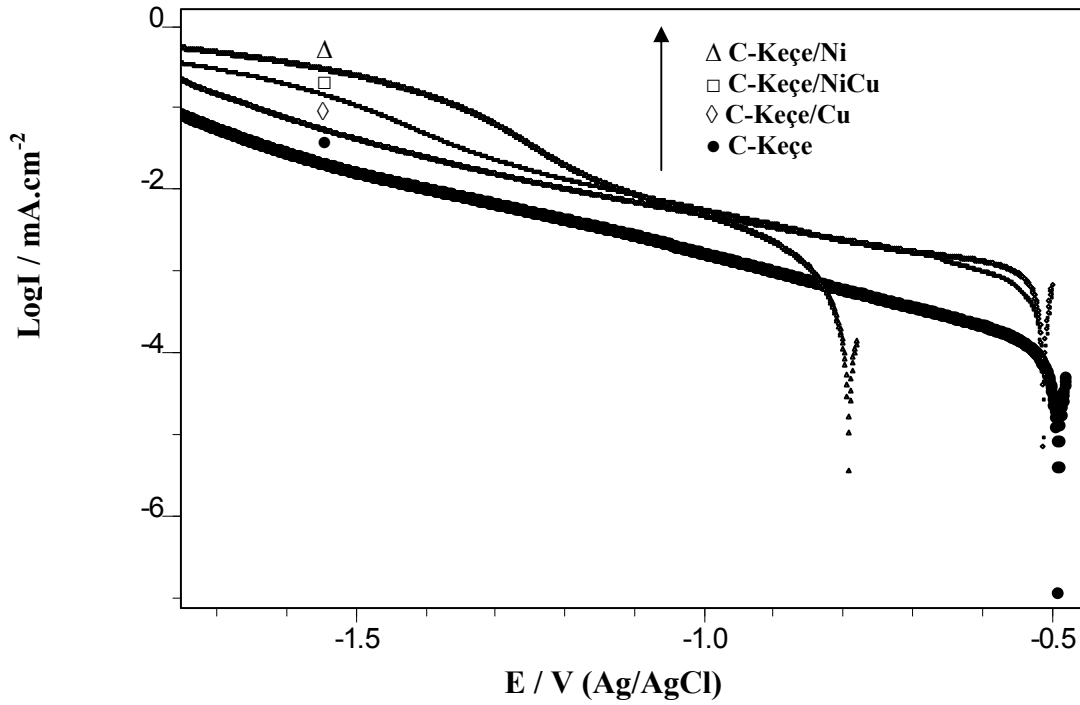
Şekil 4.10. 1 M KOH çözeltisi içerisinde C-Keçe, 15 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrot ile elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5\text{mV/s}$)

Şekil 4.10' da 15 dakika Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrotlarda hidrojen indirgenmesi olduğu bölgede Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrottan daha düşük akım yoğunluklarının olduğu gözlemlenmiştir. Nikel çöktürülmüş C Keçe elektrotta $\sim -1,147\text{ V}$ ' tan itibaren hidrojen indirgenmesi başladığı görülmüştür.



Şekil 4.11. 1 M KOH çözeltisi içerisinde C-Keçe, 25 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrot ile elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5 \text{ mV/s}$)

Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi bütün elektrotlarda aynı potansiyelde en yüksek akım yoğunluğunu gösteren 25 dakika Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotunda, $\sim -1,121 \text{ V}$ ' tan itibaren hidrojen indirgenmesi başladığı görülmüştür.



Şekil 4.12. 1 M KOH çözeltisi içerisinde C-Keçe, 30 dakika Ni, Cu ve Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elektrot ile elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5\text{mV/s}$)

Şekil 4.12' de 30 dakika çöktürmelerde Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotta, diğer elektrotlara göre daha düşük potansiyelde hidrojen çıkışı olduğu açıkça görülmüştür. 30 dakika Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotta $\sim -1,053\text{ V}$ ' tan itibaren hidrojen indirgenmesinin başladığı görülmüştür. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde ($-1,2\text{ V}$, $-1,3\text{ V}$, $-1,4\text{ V}$) oluşan akım yoğunlukları Çizelge 4.5.' te verilmektedir.

			-1,2 V	-1,3 V	-1,4 V
C-Keçe			0,60	0,93	1,44
C-Keçe /Cu	5 dakika		1,02	1,57	2,40
C-Keçe /Cu	15 dakika	2,86	1,23	1,98	3,06
C-Keçe /Cu	25 dakika		1,41	2,14	3,15
C-Keçe /Cu	30 dakika		1,47	2,23	3,56
C-Keçe/NiCu	5 dakika		1,60	2,29	3,77
C-Keçe/NiCu	15 dakika		1,64	2,65	4,69
C-Keçe /NiCu	25 dakika		1,53	2,66	4,85
C-Keçe/NiCu	30 dakika		1,88	3,25	6,78
C-Keçe /Ni	5 dakika	2,86	1,48	2,87	8,45
C-Keçe /Ni	15 dakika		2,10	5,58	12,74
C-Keçe /Ni	25 dakika		2,52	6,26	14,51
C-Keçe /Ni	30 dakika		2,87	9,17	21,00

Çizelge 4.5. 1 M KOH çözeltisinde katodik akım-potansiyel eğrilerinden hidrojen gazının çıktığı değişik potansiyellerde belirlenen akım yoğunlukları

Çizelge 4.5.' te C-Keçe elektrotun akım yoğunlukları, hazırlanan elektrotlara kıyasla daha düşük olmaktadır. -1,2 V' ta C-Keçe elektrotun akım yoğunluğu 0,60 mA.cm⁻² iken 30 dakika Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotun akım yoğunluğu 2,87 mA.cm⁻² dir. -1,4 V' ta Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotun akım yoğunluğu 21 mA.cm⁻² dir. Akım değerlerinden görüldüğü üzere çöktürme miktarı arttıkça oluşan akım yoğunlukları da artmıştır. Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotlarda katalitik etkinin diğer elektrotlara göre arttığı sonucu elde edilmiştir.

4.4.2. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirilmesi

1 M KOH çözeltisi içerisinde metal çöktürülmüş C-Keçe elektrotların katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunluklarına bakılmış, C-Keçe üzerine değişik sürelerde değişik metaller çöktürülmesi sistemin akım değerlerini artırdığı tespit edilmiştir. C-Keçe üzerine; Ni, Cu ve Ni-Cu ile çöktürüldüğünde elektrokatalitik etkinliğin arttığı gözlemlenmiştir. 5, 15, 25 ve 30 dakika Ni, Cu, ve Ni-Cu metal banyoları ile çöktürme yapılmış C-

Keçe elektrotların tümünün hidrojen çıkış bölgesinde; Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrot ile diğer elektrotlar kıyaslandığında, aynı potansiyelde C-Keçe/Ni elektrotun daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Ni' nin elektrokatalitik etkinliğinin diğerlerinden daha yüksek olması, elektrokatalitik artışın en fazla Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotta gerçekleşmesini sağlamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. C-Keçe üzerine değişik sürelerde (5, 15, 25 ve 30 dakika) Ni, Cu, Ni-Cu çöktürülerek katotlar oluşturulmuştur. Çöktürme işlemi üç elektrot tekniği ile Ni ve Ni-Cu'nun çöktürülmesinde Ni anot, bakırda ise Cu anot kullanılarak yapılmıştır.

- C-Keçe/Ni-Cu elektrotlarda; Çöktürme banyosuna uygun miktarda sodyum sitrat (%5) eklenerek Ni-Cu çöktürülmüş C-Keçe elde edilmiştir.

2. 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, Ni, Cu, Cu-Ni, çöktürülmüş C-Keçe elektrotların katot olduğu elektroliz sisteminde iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Eğrilerden deneysel ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler belirlenmiştir.

- Elde edilen sonuçlara göre hidrojen aşırı gerilimi en düşük Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotlarda olmaktadır. Aşırı gerilimler elektrotlarda C-Keçe/Ni, C-Keçe /Ni-Cu, C-Keçe /Cu ve C-Keçe sırasıyla arttığı belirlenmiştir.

- Hidrojen aşırı gerilimi çöktürülen Ni miktarının artması ile azalmaktadır. En düşük aşırı gerilim 30 dakika Ni çöktürülmüş C-Keçe katotta oluşmaktadır.

3. Elektroliz yöntemi ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde çalışma elektrotlarının katot, platin elektrotun anot olduğu elektroliz sisteminde katotta değişik miktarlarda hidrojen gazı hacimleri elde edilmiştir.

- C-Keçe elektrot yüzeyine nikel çöktürülmesi ile oluşturulan C-Keçe/Ni katotlarda elde edilen hidrojen gazı hacimleri C-Keçe/Ni-Cu ve C-Keçe/Cu elektrotlarda elde edilen hidrojen gazı hacimlerinden daha fazla olmaktadır.

- Hidrojen gazı en fazla Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotlardan 30 dakika Ni çöktürülmüş olan elektrotta oluşmaktadır.

4. 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak platin karşı ve Ag/AgCl,Cl⁻ (doy.) referans elektrot, çalışma elektrotları olarak çöktürme yapılmış elektrotlar atmosfere açık koşullarda , 5 mV/s tarama hızı ile katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden yararlanılarak tüm elektrotlar için hidrojen çıkışından itibaren -1,2 V, -1,3 V, -1,4 V aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları belirlenmiştir.

•Elde edilen sonuçlardan hidrojen gazı çıkışı daha düşük potansiyelerde gerçekleşmekte ve akım yoğunluğu Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotta daha yüksek olmaktadır. Akım yoğunluğunun artması, hidrojen iyonlarının elektron alarak daha fazla indirgendiğini ve buna bağlı olarak da hidrojen gazı çıkışının arttığını göstermektedir.

• Akım yoğunlukları artışına göre; C-Keçe, C-Keçe/ Cu, C-Keçe /Cu-Ni, C-Keçe /Ni elektrotlar şeklinde olmaktadır. Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotlarda aynı potansiyelerde daha yüksek akım yoğunluğu olduğu görülmüştür.

• Ayrışma gerilimleri, hidrojen hacimleri ve katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlardan, C-Keçe üzerine nikel, bakır ve nikel-bakır çöktürülmesi hidrojen aşırı gerilimini düşürerek, gaz çıkışını arttırmaktadır. Ni çöktürülmüş C-Keçe elektrotun diğer elektrotlara göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. C-Keçe üzerine çöktürülen Ni miktarının artması ile elektrotun etkinliği artmaktadır. Gözenekli C-Keçe üzerine Ni çöktürülerek hazırlanan yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar suyun elektrolizinde katot materyali olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ANANTH, M.V., PARTHASARADHY, N. D. 1997. Hydrogen Evolution Characteristics of Electrodeposited Ni-Zn-Fe Coatings in Alkaline Solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22 (8), 747–751.
- ANANTHACHAR, V., DUFFY, J. E., 2004. Efficiencies of Hydrogen Storage Systems on Board Fuel Cell Vehicles.
- ARUL RAJ, I., VASU, K.I. 1990. Transition Metal-Based Hydrogen Electrodes In Alkaline Solution- Electrocatalysis On Nickel Based Binary Alloy Coating. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20 (1), 32-38.
- ATTUBE, A., PIERNA, A.R., MARZA, F.F., 2001. Hydrogen Evolution Reaction with Fimenet-Co Amorphous Alloys in Acidic Solution, 287, 297-301.
- BOCKRIS, J.O'M., REDDY A.K.N., 1977. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1432.
- BOCKRIS, J.O'M., VEZIROGLU, T.N., 1983. A Solar Economy For U.S.A. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8, 323-340.
- BURCHARDT, T., 2000. The Hydrogen Evolution Reaction on NiPx Alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 627-634.
- CHO, K. W., KWON, H. S., 2007. Effects of Electrodeposited Co And Co-P Catalysts on the Hydrogen Generation Properties from Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution. *Catalysis Today*, 120, 298-304
- CRNKOVIC, F. C., MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A., 2004. Electrochemical and Morphological Studies of Electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn Alloys Tailored for Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 3, 249-254.
- DOMINGUEZ-CRESPO, M.A., PLATA-TORRES, M., TORRES-HUERTA, A.M., ORTIZ-RODRIGUEZ, I.A., RAMIREZ-RODRIGUEZ, C., ARCE-ETRADA, E.M., 2006. Influence of Fe Contamination and Temperature on Mechanically Alloyed Co-Ni-Mo Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Water. *Materials Characterization*, 56, 2, 138-146
- EL-MELIGI, A. A., ISMAIL, N., 2009. Hydrogen Evolution Reaction of Low

- Carbon Steel Electrodes in HCL Acid as a Source for Hydrogen Production. *Inretnational Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1, 91-97.
- GURTEN A.A., KAYAKIRILMAZ, K., YAZICI, B., ERBIL, M., 2003. The Primary Study on the Effect of Primer Alcohols on the Hydrogen Evolution Reaction on Silver Electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1083-1088.
- HU, W., CAO, X., WANG, F., ZHANG, Y., 1997. A Novel Cathode For Alkaline Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22, 6, 621-623.
- JAFARIAN, M., AZIZI, O., GODAL, F., MAHJANI, M. G., 2007. Kinetics and Electrocatalytic Behavior of Nanocrystalline CoNiFe Alloy in Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, in pres.
- JENSEIT, W., KHALIL, A., WENDTH, H., 1990. Materails Properties and Processing in the Production of Fuel Cell Compenents: 1. Hydrogene Anodes from Raney Nickel for Light Weight Alkaline Fuel Cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20, 839-900.
- JOVIC, V. D., JOVIC, B. M., MAKSIMOVIC, V., PAVLOVIC, M. G., 2007. Electrodeposition And Morphology Of Ni, Co And Ni-Co Alloy Powders Part 2. Ammonium Chloride Supporting Electrolyte. *Electrochimica Acta*, in pres.
- KARDAS G., YAZICI. B. VE ERBIL M., 2003. Effect of Some Primary Alcohols on Hydrogen Yield on Platinum Cathode in Chloride Solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (11), 1213-1218.
- KAWASHIMA, A., AKIYAMA, E., HABAZAKI, H., HASHIMOTO, K., 1997. Characterization of Sputter-Deposited Ni-Mo and Ni-W Alloy Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Aolution. *Materials Science and Engineering*, 226-228, 905-909
- KLEINKE, M., KNOBEL, M., BONUGLU, L.O., TESCHKE, O., 1997. Amorphous Alloys as Anodic and Cathodic Materials for Alkaline Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22, 759–762.

- KOCA, A., 2009. Hydrogen Evolution Reaction on Glassy Carbon Electrode Modified with Titanyl Phthalocyanines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5, 2107-2112.
- KROLLIKOWSKI, A., WIECKO, A., 2002. Impedance Study of Hydrogen Evolution on Ni-P Alloys. *Electrochimica Acta*, 217, 2065–2069.
- KRSTAJIC, N. POPOVIC, M., GRGUR, B., VOJNOVIC, M., SEPA, D., 2001. On the Kinetics of the Hydrogen Evolution Reaction on Nickel in Alkaline Solution Part I. The Mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 512, 16–26.
- KRSTAJIC, N.V., JOVIC, V.D., GAJIC- KRSTAJIC, Lj., JOVIC, B.M., ANTOZZI, A.L., MARTELLI, G.N., 2008. Electrodeposition of Ni–Mo Alloy Coatings and Their Characterization as Cathodes for Hydrogen Evolution in Sodium Hydroxide Solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 14, 3676-3687
- LASIA, A., 1998. Hydrogen Evolution/Oxidation Reactions on Porous Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 454, 1-2, 115-121.
- MALPASS, G.R.P., KALAJI, M., VENANCIO, E.C., MOTHEO, A.J., 2004. Electrodeposition of Nickel on Carbon Felt. *Electrochimica Acta*, 49, 27, 4933-4938.
- MERT, M.E., 2005. Nikel Kaplı Gümüş, Bakır ve Çinko Elektrotlarda Bazik Ortamda Hidrojen Eldesi, Y.L. Tezi.
- MUHTESİPOĞLU, 2002. Elektrik Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, Eylül 2002 Bülteni
- NAVARRO-FLORES, E., CHHONG Z., OMANOVIC, S., 2005. Characterization of Ni, NiMo, NiW, And NiFe Electroactive Coatings as Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in an Acidic Medium. *Journal of Molecular Cat. A:Chemical*, 226: 179-197.
- PETRII VE ARK. 1994. Electrocatalytic Activity Prediction For Hydrogen Electrode Reaction. *Electrochimica Acta*, 39, 1739-1747.

- POURBAIX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, s.330-457
- Rosalbino F., Delsante S., Borzone G., Angelini, E., (2007).
- SHERVEDANI, R. K., MADRAM A., R., 2008. Electrocatalytic Activities of Nanocomposite $\text{Ni}_{81}\text{P}_{16}\text{C}_3$ Electrode for Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 10, 2468-2476
- SOLMAZ, R., 2004. Değişik Metal Elektrotlarla Elektrokimyasal Yolla Asidik Ve Bazik Ortamlarda Hidrojen Gazı Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- _____, 2005. Elektroliz Yöntemiyle Hidrojen Gazı Eldesi, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Ulusal Sempozyumu, Mersin.
- SOLMAZ, R., KARDAS, G., 2007. Hydrogen Evolution And Corrosion Performance Of NiZn Coatings. Energy Conversion And Management, 48, 583-591.
- SOLMAZ, R., DONER, A., KARDAS, G., 2008. Electrochemical Deposition and Characterization of NiCu Coatings as Cathode Materials for Hydrogen Evolution Reaction. Electrochemistry Communications, 10, 12, 1909-1911
- SOLMAZ, R., KARDAS, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. Nikel-Çinko Kaplı Yumuşak Çelik Elektrotlarda Alkali Ortamda Hidrojen Gazı Eldesi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Enerji Yönetimi Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Kayseri, s.153-158
- SONG, L.J., MENG, H.M., 2010. Effect of Carbon Content on Ni-Fe-C Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction in Seawater. International Journal of Hydrogen Energy, In Press, Corrected Prof.
- SUPICOVA, M., ORINAKOVA, R., KUPKOVA, M., KABATOVA M., 2005. Electrolytical Modification of Fe Hollow Spheres by Cu, Ni and Ni-Cu Binary Coatings. Surface and Coatings Technology, 195, 2-3, 130-137.

- ŞAHİN, İ., 2009. Geleceğin Temiz Enerjisi Hidrojen Gazının Elektrolizle Eldesinde Tiyoüre ve Nikel Katodun Etkilerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- TATLI G, 1993. Güneş Enerjisinden Hidrojen Yakıtı Eldesi İçin Sistem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- ÜNERİ, S., 1978. Elektrokimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara
- XUE, F.G., ZHANG, H.T., WU, C. Z., NING, T., XU, X., 2009. Performance and Mechanism of Prussian Blue (PB) Modified Carbon Felt Electrode. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19,3, 594-599.
- XU, Y., 2009. The Hydrogen Evolution Reaction on Single Crystal Gold Electrode. International Journal of Hydrogen Energy, 34, 1, 77-83.
- YAMAN, N., ÖKTEM, T., SENETEKİN, N., 2007. Karbon Liflerinin Özellikleri ve Kullanım Olanakları. Tekstil ve Konfeksiyon 2/2007, 90-95
- YAZICI, B. TATLI G., 1995. Bazı Metallerin 2N NaCl İçindeki Katodik Davranışları. Türk Kimya Dergisi, 19, 12-19.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Adana'nın Seyhan ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini İnkılap İlkokulu ve Ziyapaşa İlkokulu'nda, orta öğrenimini Seyhan Meryem Abdurrahim Gizer Ortaokulu'nda, lise öğrenimini Adana Erkek Lisesi'nde bitirdi. 1995 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu. 2002 yılında başladığı öğretmenlik mesleğine Niğde Anadolu İmam Hatip Lisesi Kimya Öğretmeni olarak devam ettirmektedir. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.