

151535

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ramazan SOLMAZ

151535

**DEĞİŞİK METAL ELEKTROTLARLA ELEKTROKİMYASAL YOLLA
ASİDİK VE BAZİK ORTAMLARDA HİDROJEN GAZI ELDESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2004

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEĞİŞİK METAL ELEKTROTLARLA ELEKTROKİMYASAL YOLLA
ASİDİK VE BAZİK ORTAMLARDA HİDROJEN GAZI ELDESİ**

Ramazan SOLMAZ
YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI

**Bu tez 17.08.2004. Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği
/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza.....

Yrd.Doç.Dr .Gülfeza KARDAŞ
DANIŞMAN

İmza.....

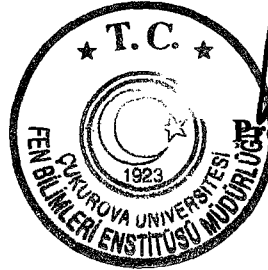
Prof.Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

İmza.....

Yrd.Doç.Dr. Belgin BAYAT
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:



Prof. Dr. Fikri AKDENİZ
Enstitü Müdürü

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Birimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından Desteklenmiştir.**

Proje No: FEF2003YL22

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

**DEĞİŞİK METAL ELEKTROTLARLA ELEKTROKİMYASAL YOLLA
ASİDİK VE BAZİK ORTAMLARDA HİDROJEN GAZI ELDESİ**

Ramazan SOLMAZ

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yılı: 2004, Sayfa:105

Jüri: Yrd.Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Yrd.Doç.Dr. Belgin BAYAT

Bu çalışmada, çıplak ve nikel kaplı gümüş, pirinç ve değişik metal bileşimlerine sahip çelik elektrotlarda asidik ve bazik ortamlarda hidrojen gazı çıkışı incelenmiştir. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği farklı potansiyellerinde 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.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, Nikel Kaplama, Aşırı Gerilim, AC İmpedans

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF HYDROGEN GAS EVOLUTION AT DIFFERENT METAL ELECTRODES IN ACIDIC AND ALKALINE SOLUTIONS

Ramazan SOLMAZ

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

Supervisor: Asst. Prof. Gülfeza KARDAŞ

Year: 2004, Pages: 105

Jury: Asst. Prof. Gülfeza KARDAŞ

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Asst. Prof. Belgin BAYAT

In this study, hydrogen gas evolution has been studied in acidic and basic solutions at bare and electrodeposited nickel on silver, brass and steels which has different metal composition electrodes. For this purpose, cathodic polarization curves and Nyquist plots at different hydrogen evolution potentials obtained using three-electrode technique. To obtain hydrogen over potentials for these electrodes, electrolysis system has been used. In addition, the hydrogen gas volume was measured evaluated from the cathode at constant 5 V potential using electrolysis systems. From obtaining results, hydrogen over potential decreased at electroplated nickel electrodes.

Key Words: Hydrogen, Nickel Coating, Over Potential, AC Impedance

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI ve Sayın Prof Dr. Mehmet ERBİL'e teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşlarım Arş Gör. Gülşen ARSLAN, Arş Gör. Hülya KELEŞ, Arş Gör. Meltem DÜDÜKÇÜ, Arş Gör. Ali Tuncay ÖZYILMAZ ve Arş Gör. Tunç TÜKEN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGE VE KISALTMALAR	XX
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji Kaynakları	2
1.2. Fosil Yakıtlar	3
1.3. Alternatif Kaynaklar	6
1.3.1. Hidrojen Enerjisi	8
1.3.1.1. Giriş	8
1.3.1.2. Hidrojenin Özellikleri	9
1.3.1.3. Kullanım Alanları	10
1.3.1.4. Hidrojen Üretimi	10
1.3.1.4. (a) . Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi	11
1.3.1.4. (b). Suyun Elektrolizi	11
1.3.1.4. (c). Isıl Kimyasal Yöntem	11
1.3.1.4. (d). Güneş-Hidrojen Sistemi	12
1.3.1.4. (e). Fotokimyasal Yöntem	12
1.3.1.4. (f) Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler	13
1.3.1.4. (g). Foto Biyolojik Sistemler	13
1.3.1.5. Hidrojenin Depolanması	14
1.3.1.6. Enerji Bakımından Hidrojen ve Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanımı	16
1.4. Elektrokataliz	20
1.4.1. Elektriksel Alanın Etkisi	22
1.4.2. Düşük Sıcaklıklarda Reaktivlik	23

1.4.3. Elektrokatalizörün aktifliği.....	23
1.4.4. Gözenekli Elektrot Kullanımı.....	24
1.4.5. Fermi Dinamiği	24
1.5. Metal Kaplama.....	26
1.6. Aşırı Gerilim Ve Ayrışma Gerilimi.....	27
1.6.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları.....	28
1.6.2. Hidrojen Aşırı Gerilim Teorileri.....	29
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	31
3. MATERYAL VE METOD	39
3.1. Materyal	39
3.2. Metod	40
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	40
3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler.....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1. Akım-Potansiyel Eğrileri	42
4.1.1. 1 M NaOH İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri.....	42
4.1.2. 0,5 M H ₂ SO ₄ İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri.....	51
4.2. AC İmpedans Ölçümleri.....	60
4.2.1. 1 M NaOH İçerisinde Elde Edilen AC impedans Ölçümleri.....	60
4.2.2. 0,5 M H ₂ SO ₄ İçerisinde Elde Edilen AC İmpedans Ölçümleri.....	77
4.3. Ayrışma Gerilimleri.....	91
4.4. Hidrojen Hacimleri.....	96
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	98
KAYNAKLAR.....	100
ÖZGEÇMİŞ.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlı atıklar.....	6
Çizelge 1.2. Hidrojenin özellikleri.....	9
Çizelge 1.3. Bazı hidrojen depolama sistemleri için enerji gereksinimi ve maliyet verileri.....	14
Çizelge 1.4. Metal-hidrür depolama için bazı seçenekler.....	15
Çizelge 1.5. Hidrojen ve diğer motor yakıtlarının karşılaştırmalı temel özellikleri..	17
Çizelge 1.6. Emniyet faktörüne göre yakıtların sıralanması.....	18
Çizelge 1.7. Enerji sistemleri için efektif maliyetler ve ekonomiklik faktörleri....	19
Çizelge 4.1. 1 M NaOH içerisinde çalışma elektrotlarının korozyon potansiyelleri, Tafel sabitleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik potansiyellerde sistemden geçen akım yoğunluğu değerleri.....	50
Çizelge 4.2. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde çalışma elektrotlarının korozyon potansiyelleri, Tafel sabitleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik potansiyellerde sistemden geçen akım yoğunluğu değerleri...	59
Çizelge 4.3. 1 M NaOH içerisinde değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....	76
Çizelge 4.4. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....	90
Çizelge 4.5 1 M NaOH ve 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde, platinin anot ve çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda sistemin ayrışma gerilimi elektrotların hidrojen aşırı gerilimleri.....	95

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Dünya enerji kaynakları.....	2
Şekil 1.2. Fosil yakıt üretim ve tüketiminin bölgelere göre dağılımı.....	4
Şekil 1.3. Dünya kanıtlanmış petrol rezervlerinin bölgelere göre dağılımı.....	4
Şekil 1.4. Dünya doğal gaz rezervlerinin bölgelere göre dağılımı	5
Şekil 1.5. Dünya kanıtlanmış fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri	6
Şekil 1.6. Hidrojenin birincil kaynaklarla ilişkisi.....	8
Şekil 1.7. Volkan eğrisi	25
Şekil 3.1. Deney düzeneği.....	41
Şekil 4.1. 1 M NaOH içerisinde 304 çeliği ve nikel kaplı 304 çeliği elektrotları için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	43
Şekil 4.2. 1 M NaOH içerisinde gümüş ve nikel kaplı gümüş elektrotlar için atmofere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri.....	45
Şekil 4.3. 1 M NaOH içerisinde pirinç ve nikel kaplı pirinç elektrotlar için atmofere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri	47
Şekil 4.4. 1 M NaOH içerisinde soğuk iş çeliği (SÇ) ve nikel kaplı soğuk iş çeliği elektrotları (SÇ/Ni) için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	49
Şekil 4.5. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde 304 çeliği ve nikel kaplı 304 çeliği elektrotları için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	53
Şekil 4.6. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde gümüş ve nikel kaplı gümüş elektrotlar için atmofere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	54

Şekil 4.7. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde pirinç ve nikel kaplı pirinç elektrolar için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	56
Şekil 4.8. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde soğuk iş çeliği ve nikel kaplı soğuk iş çeliği elektrotları için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	58
Şekil 4.9. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı.....	61
Şekil 4.10. 1 M NaOH içerisinde 304 çeliği için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	63
Şekil 4.11. 1 M NaOH içerisinde kaplı 304 çeliği (304/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde nikel elde edilen Nyquist eğrileri	64
Şekil 4.12. 1 M NaOH içerisinde gümüş elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri	67
Şekil 4.13. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı gümüş elektrot (Ag/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	68
Şekil 4.14. 1 M NaOH içerisinde pirinç elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	70
Şekil 4.15. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı pirinç elektrot (Pi/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	71
Şekil 4.16. 1 M NaOH içerisinde soğuk iş çeliği (SÇ) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	74
Şekil 4.17. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı soğuk iş çeliği (SÇ/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	75
Şekil 4.18. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde 304 çeliği için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	78
Şekil 4.19. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde nikel kaplı 304 çeliği (304/Ni) için hidrojen	

çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	79
Şekil 4.20. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde gümüş elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	81
Şekil 4.21. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde nikel kaplı gümüş elektrot (Ag/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	82
Şekil 4.22. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde pirinç elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	84
Şekil 4.23. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde nikel kaplı pirinç elektrot (Pi/Ni) için değişik potansiyellerde hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren elde edilen Nyquist eğrileri.....	85
Şekil 4.24. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde soğuk iş çeliği (SÇ) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	88
Şekil 4.25. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde nikel kaplı soğuk iş çeliği (SÇ/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde için elde edilen Nyquist eğrileri.....	89
Şekil 4.26. 1 M NaOH içerisinde platinin anot, çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım- potansiyel eğrileri.....	93
Şekil 4.27. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde platinin anot, çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım- potansiyel eğrileri.....	94
Şekil 4.28. 1 M NaOH içerisinde, platinin anot olduğu durumda katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde 30 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.....	97
Şekil 4.29. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde, platinin anot olduğu durumda katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde 30 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.....	97

SİMGELER VE KISALTMALAR

304 : 304 Çeliği

304/Ni: Nikel kaplı 304 çeliği

Pi:Pirinç

Pi/Ni:Nikel kaplı Pirinç

SÇ:Soğuk iş çeliği

SÇ/Ni:Nikel kaplı soğuk iş çeliği

E: Elektrot potansiyeli (V)

F: Faraday sabiti ($956500 \text{ Asmol}^{-1}$)

I: Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)

η : Aşırı gerilim (V)

1. GİRİŞ

Toplumun refahını arttıran, ekonomik büyümeyi sağlayan temel girdilerin başında “ENERJİ” gelmektedir. Bir ülkenin yaşam standardı tükettiği enerji ile orantılı olmaktadır. Tüm ülkeler, özellikle gelişmiş ülkeler, yaşam standartlarını arttırmak için enerji üretimlerini arttırmaya çalışmaktadır.

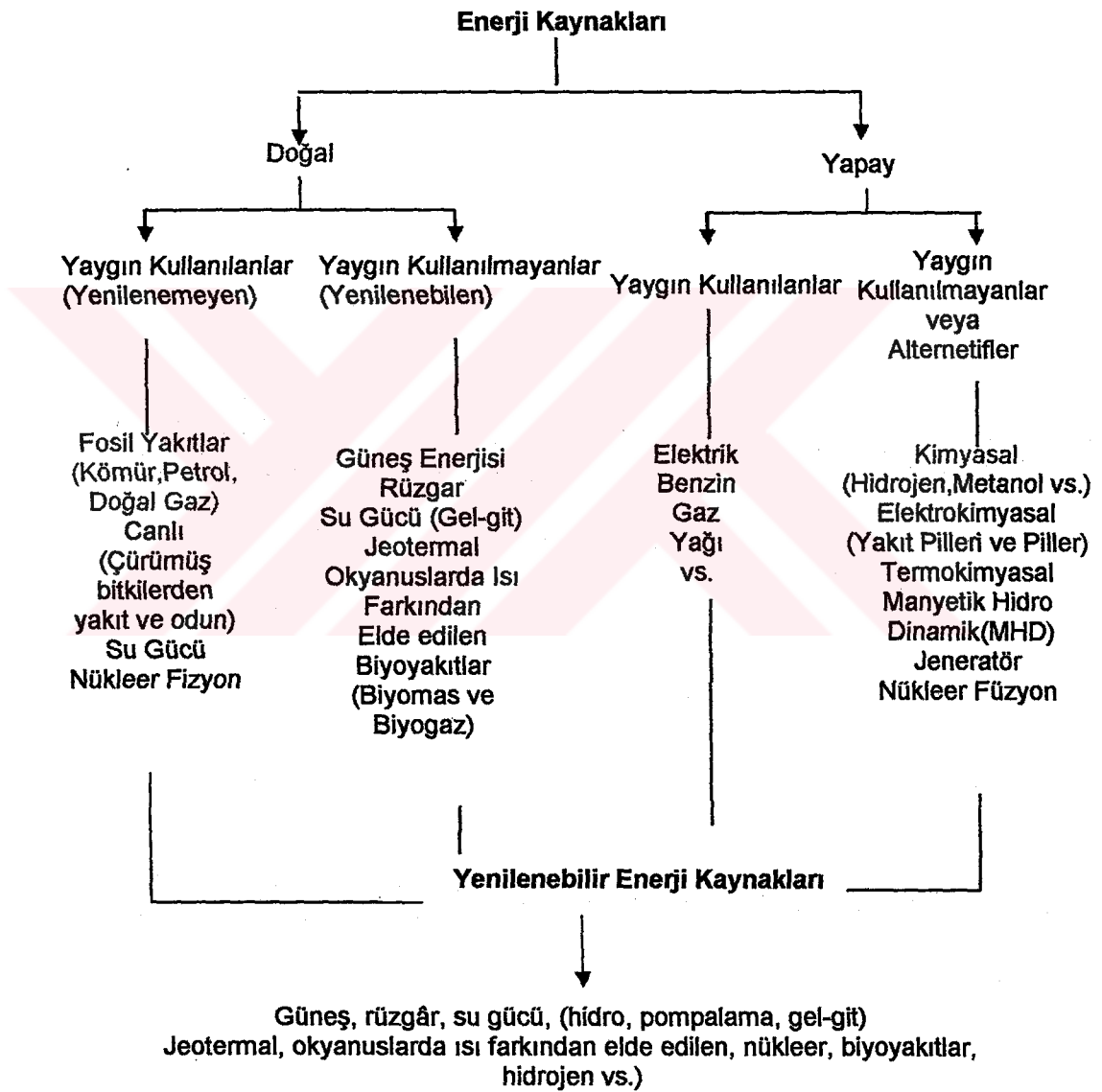
Çevre kirliliğine yol açmadan çeşitli alanlarda kullanılabilecek bir enerji kaynağı olan hidrojen, 21. yüzyılın yakıtı olarak düşünülmektedir. İdeal bir yakıt konumunda olan hidrojenin, üretim, uygulama ve ekonomik yönlerinde karşılaşılan sorunların çözülmesi ile bütün dünyada yaygın bir şekilde kullanılabilecektir. Hidrojen doğada serbest olarak bulunmadığından doğal bir enerji kaynağı değildir. Bununla birlikte hidrojen birincil enerji kaynakları ile sudan üretilmekte ve yanma ürünü su olmaktadır. Bu nedenle geleceğin alternatif kaynağı olarak bakılan bir enerji taşıyıcısıdır. Yanma ürünü su olduğundan, fosil yakıtların neden olduğu çevresel sorunlar oluşturmaz. Isınmadan elektrik üretimine kadar çeşitli alanlarda ihtiyaçlarımıza cevap verebilecektir.

Fosil yakıtların çok hızlı tüketilmesi ile ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma gibi etkiler, dünyayı çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmıştır. Burada önemli bir başka faktörde, fosil yakıtların belli bir rezerve sahip olması ve bu şekilde sorumsuzca kullanım sürerse, gelecek yüzyılın ikinci yarısında bu yakıtların tükeneceği gerçeğidir. Bunun sonucunda da, sel baskınları, küresel ısınma sonucu denizlerin yükselmesi, asit yağmurları, ozon tabakasının koruyucu etkilerinin ortadan kalkması vb. olaylarla ciddi sorunlarla karşı karşıya kalınacaktır.

Bu koşullar altında, dünyanın giderek artan enerji ihtiyacına yanıt verebilecek çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek enerji kaynağı güneş-hidrojen sistemi olacağı bilim adamları tarafından belirtilmektedir. (Bockris, 1983; Catania, 1992; Barbir ve ark., 1990; Eljrus ve Veziroğlu, 1990, Selvam; 1991) Hidrojenin sudan ekonomik eldesi gerçekleştirilmesiyle dünya enerji ihtiyacı çevreye zarar vermeden sağlanabilecektir.

1.1. Enerji Kaynakları

Dünya enerji kaynakları Şekil 1.1'de görüldüğü gibi olup gelecekte tüm enerji ihtiyacının yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması beklenmektedir (Selvam, 1991).



Şekil 1.1. Dünya enerji kaynakları (Selvam, 1991)

Enerji kaynakları genel olarak yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olmak üzere sınıflandırılabilir. Yenilenemeyen enerji kaynakları bir şekilde, çok eskilerden depolanmış kaynaklardır. Bu kaynakların içine milyonlarca yılda oluşan fosil yakıtlar ile dünyanın oluşumuyla yaşıt uranyum ve toryum elementleri girer. Yenilenebilir enerji kaynakları, insanlık için oldukça uzun sayılacak bir gelecekte tükenmeden kalacak kaynaklardır. Bunların başında güneş gelmektedir. Güneş, bu günkü hesaplara göre 5 milyar yıl daha bu günkü 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.

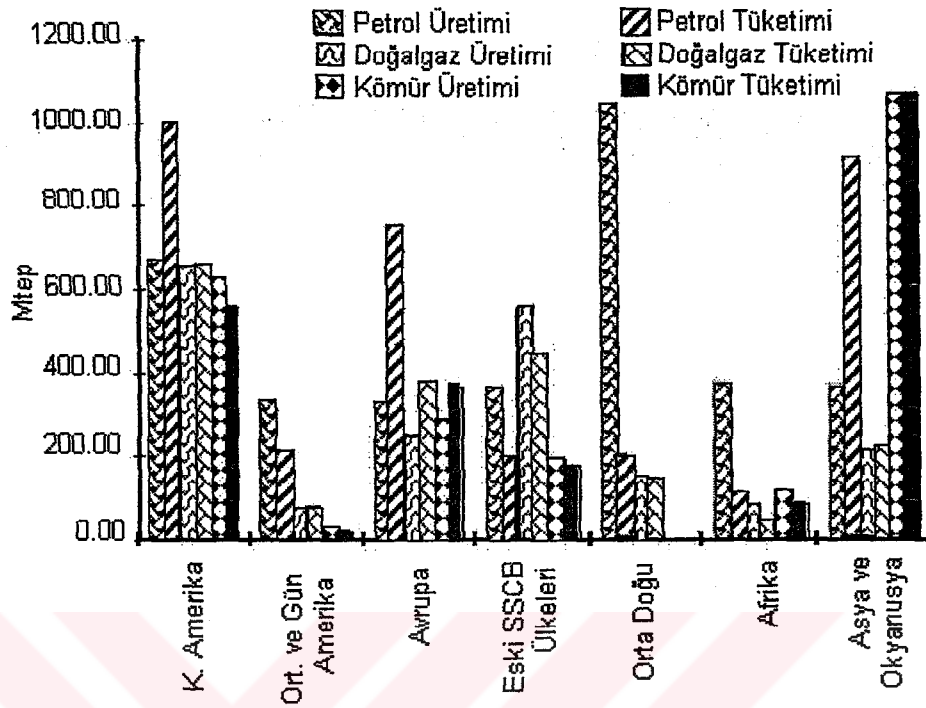
1.2. Fosil Yakıtlar

Bu yakıtlar katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. En yaygın kullanılanlar petrol ve türevleri, doğal gaz ve maden kömürü sayılabilir.

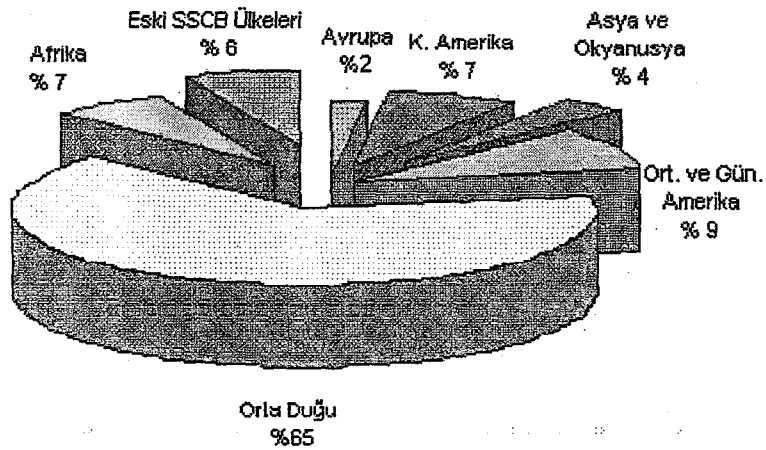
Maden kömürü, yerin büyük kıvrımları boyunca çukurlara birikmiş organik maddelerin, ağaç köklerinin zamanla değişime uğraması sonucu oluşur. Maden kömüründe en çok bulunan maddeler; karbon ve bir kısmı karbona bağlı hidrojen, oksijen, azot ve az miktarda kükürt ve külü oluşturan inorganik maddelerdir.

Petrolün oluşumu teorisi ise, toprak altında oluşmuş olan karbürlerin suların etkisiyle ayrışarak karbonlu hidrojen vermesi ve bunların yüksek basınçta sıvılaşmasıdır. Petrol yeryüzünde çıktığında asfalt, kükürtlü azotlu maddeler, tuz eriği ve inorganik çamur içerir, damıtılarak yakıtlar elde edilir.

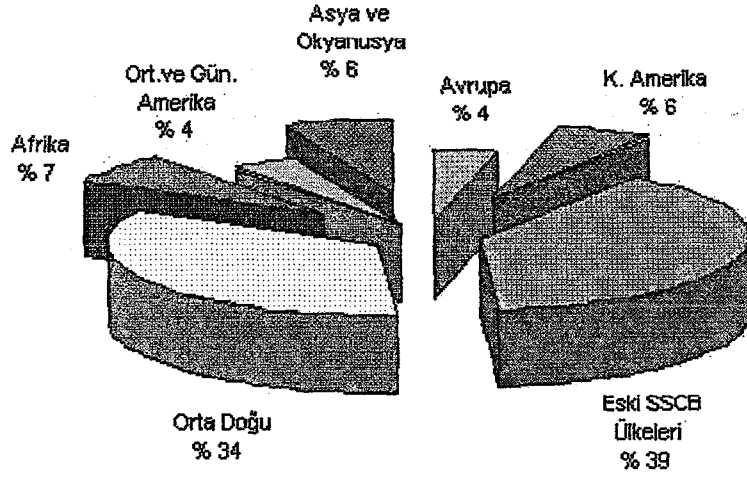
Fosil yakıtların bölgeler itibari ile üretim ve tüketim durumları Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Fosil yakıt üretim ve tüketiminin bölgelere göre dağılımı (TUSİAD,1997).



Şekil 1.3. Dünya kanıtlanmış petrol rezervlerinin bölgelere göre dağılımı (TUSİAD, 1997).



Şekil 1.4. Dünya doğal gaz rezervlerinin bölgelere göre dağılımı (TUSİAD, 1997).

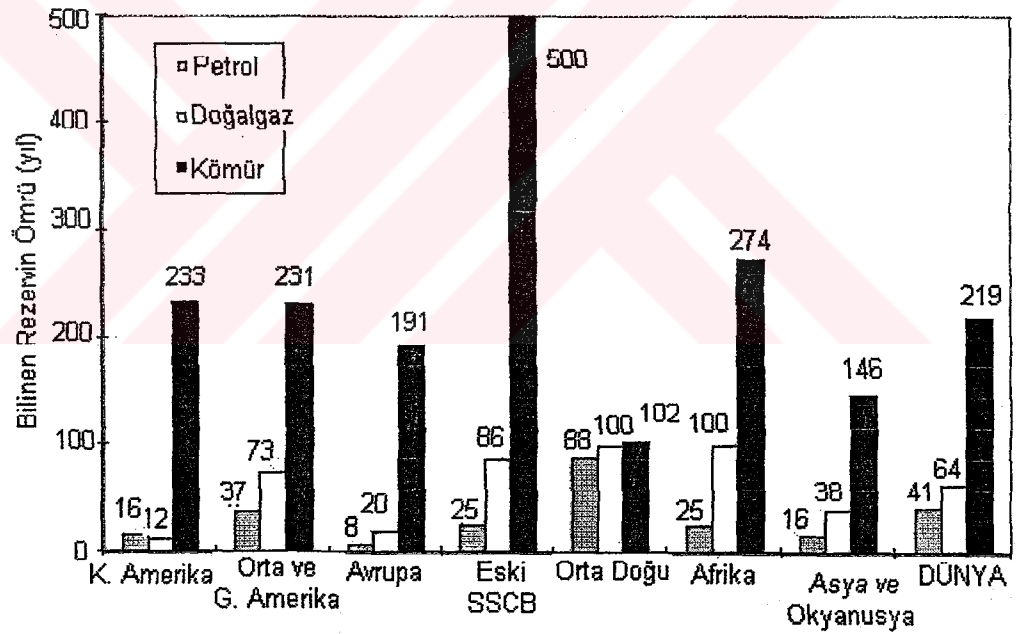
Fosil yakıtlar dünya enerji kaynaklarından en yaygın kullanılanıdır. Enerji ihtiyacımızın büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu nedenle bu kaynaklar hızla tükenmektedir. Dünya kanıtlanmış petrol ve doğal gaz rezervlerinin bölgelere göre dağılımı sırası ile Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'te verilmiştir. Petrolün yenilenememesi, bu yüzden fiyatının artması, dünyada sadece bazı bölgelerde bulunması, yanma ürünlerinin sağlığa zararlı olması gibi zararları vardır.

Bilindiği gibi kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar kullanıldığında, çevreye çeşitli gazlarla birlikte bazı toz parçacıkları atmaktadır. Atılan bu gaz karışımı parçacıklar arasında karbon oksitler, kükürt oksitler, hidrokarbonlar, birincil kirleticiler; poli-nükleer aromatik hidrokarbonlar, olefinler, aldehytler, bazı aerosoller ise ikincil kirleticiler olarak adlandırılır. Hava kirliliğinin çevre üzerindeki etkileri küresel, bölgesel ve yerel ölçekte ortaya çıkmaktadır. Küresel ölçekte, başta karbondioksit olmak üzere, sera gazlarının yol açtığı küresel ısınma ve ozon tabakasının delinmesi sayılabilir. Bölgesel ölçekte asit yağmurları, ormanların tahribi göllerin asitlik değerinin artması sonucunda ekolojik dengenin bozulması en önemli belirtilerdir. Fosil yakıtların çevreye verdikleri zararlı atıklar Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlı atıklar (1 Tep enerji üretimi için kg olarak) (youthforhabitat web sitesi, 2004).

Kaynaklar	(CO ₂)	SO ₂	(CO)	(NO _x)	Partiküller
Kömür	9900	87	1.5	30	-
Petrol	8600	51	1.3	8	0.5
Doğal Gaz	4900	-	-	-	-

Fosil yakıtların sürekli fiyatlarının artması, sınırlı kaynakları, insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri nedeniyle dünyadaki araştırmalar alternatif enerji kaynaklarına yönelmiştir. Kanıtlanmış fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5. Dünya kanıtlanmış fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri (TUSİAD, 2004)

1.3. Alternatif Kaynaklar

İnsanlık tarihinde ateşin bulunmasından sonra ve odunun enerji kaynağı olarak kullanımından bugüne kadar geçen ve gelecek milyonlarca yıl içinde, fosil yakıt olarak tanıdığımız kömür, petrol, doğal gaz kullanımı, gerçekten son derece

küçük bir zaman dilimini kapsamaktadır. İnsanlık on binlerce yıl önceden başlayarak 19. yüzyıl başlarına kadar yalnız, odun, su, güneş ve rüzgâr gibi yer üstü kaynakları kullanmış ve 21.yüzyıl ortalarından itibaren gelecek on binlerce senede yine bu kaynakları, bu sefer farklı bir teknolojiyle kullanacaktır. Aradaki 200 sene fosil yakıtların kullanıldığı bir dönem olarak tarihte kalacaktır. Günümüz insanı bu konuda ne yazık ki ileriye görmekten veya görmek istemekten kaçınmakta, eldeki sınırlı rezervleri sorumsuzca ve çevreyi kirletme pahasına harcamaktadır. Ancak, bütün bunlar fosil yakıtların kısa bir süre sonra biteceği gerçeğini değiştirmediği için, bu günkü yaşantı ve konforun sürdürülmesine yönelik seçenekler arayışları yoğun bir şekilde sürmektedir.

İdeal bir enerji yakıtı aşağıdaki koşulları sağlamalıdır;

- Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli
- Taşınırken enerji kaybı hiç veya çok az olmalı
- Her yerde, örneğin, sanayide, evlerde, taşıtlarda kullanılabilirmeli
- Depolanabilmeli
- Tükenmez olmalı
- Temiz olmalı
- Birim küle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı
- Değişik şekillerde, örneğin, doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılabilirmeli
- Güvenli olmalı
- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli
- Çevreye hiç zarar vermemeli
- Çok hafif olmalı
- Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli
- Karbon içermemeli
- Ekonomik olmalıdır.

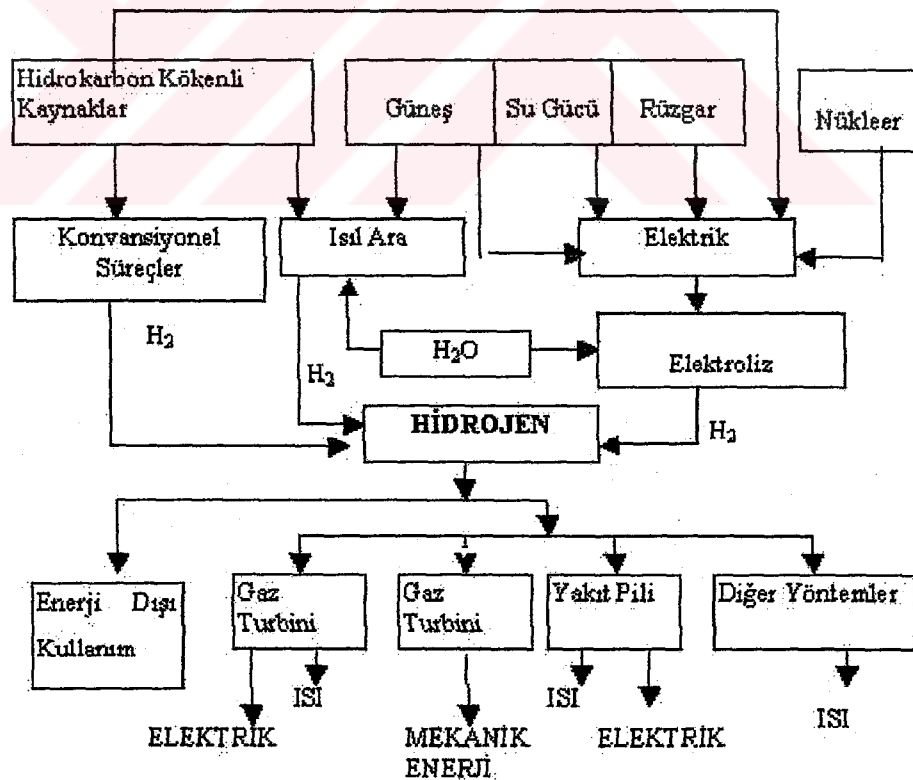
Yukarıda sayılan bütün bu koşulları yerine getirebilecek bir yakıt olmadığı düşünülebilir. Ancak öyle bir yakıt vardır. Hidrojen, yakıt olarak bütün bu özellikleri içeren, yalnız önümüzdeki yüzyılın değil, güneş ömrü olarak tahmin edilen 5 milyar yılın da yakıtı olarak kabul edilmektedir (youthforhabitat web sitesi, 2004).

1.3.1. Hidrojen Enerjisi

1.3.1.1. Giriş

Zaman içinde sıvı ve gaz yakıtların talebinde meydana gelecek açıkların kömürden elde edilecek sentetik yakıtlarla kapatılması ve bu kaynakların nükleer (fizyon ve füzyon) enerji ve yenilenebilir enerjiyle (su gücü, güneş, rüzgâr) üretilerek elektrik ile sağlanması öngörülmektedir. Oysa kurulu düzendeki uygulamaların çoğu elektrik ile değil yakıtla çalışmaktadır. Bu kapsamda, sudan elde edilebilen ve çevreyi en az kirleten bir yakıt olarak hidrojen ağırlık kazanmıştır.

Hidrojen ve elektrik birbirine kolaylıkla dönüştürülebilir enerji türleri olduğundan (Şekil 1.6.) hidrojen, tüm sektörleri doğrudan ya da dolaylı etkileyebilmesi, toplumsal gelişme ve refah düzeyini belirleyici oluşu açısından çok kritik bir konumdadır.



Şekil 1.6. Hidrojenin birincil kaynaklarla ilişkisi (Baykara, 2002)

1.3.1.2. Hidrojenin Özellikleri

Doğadaki en basit atom yapısına sahip hidrojen, bütün yıldızların ve gezegenlerin temel elementidir. Evrende %90'dan fazla hidrojen bulunmaktadır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısıнын yakıtı da yine hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Renksiz, kokusuz, zehirsiz, boğucu, aşırı derecede yanıcı bir gazdır. Genellikle korozif değildir, oldukça parlayıcıdır. Bilinen en hafif gazdır. Periyodik cetvelin en başında yer alan hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur. Ancak 5000 hidrojen atomunun birinin çekirdeğinde bir de nötron bulunur. Bu durumdaki hidrojen atomuna döteryum adı verilir. Bu izotopun zenginleştirilmesi ve oksijenle birleştirilmesinden elde edilen suya "ağır su" denir. Ağır su, nükleer reaktörlerde, uranyumun parçalanması sırasında çıkan nötronların yavaşlatılması için kullanılır.

Çizelge 1.2. Hidrojenin özellikleri (Muhtesipoğlu, 2002; BOS A.Ş. Web Sitesi)

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

Hidrojenin çok daha az bulunan bir başka izotopu da, çekirdeğinde iki nötron bulunan ve trityum adı verilen hidrojendir. Radyoaktif olan trityum, hidrojen

bombası yapımında kullanılır. Oksijenle birleştğinde yaşam için en önemli madde, yani su elde edilmektedir. Hidrojen gazının ısı değeri metreküp başına yaklaşık 12 milyon joule olarak verilmiştir. Sıvı hidrojenin ısı değeri ise metreküp başına 8400 milyon joule veya kg başına 120 milyon joule olarak bulunmuştur.

1.3.1.3. Kullanım Alanları

Katalitik hidrojenleme;

- Amonyak sentezi
- Metil alkol sentezi
- Bitkisel yağ katılaştırma
- Yağ asitlerinden alkol eldesi
- Yapay iplik eldesi
- İlaç üretimi

Yakıt olarak;

- Kaynak alevi
- Metal ısı birleşiminde
- Elektrik üretiminde
- Roketlerde

Metalürjide;

- İndirgeme maddesi
- Tungsten ve molibden eldesi
- Metal hidritleri hazırlamada

1.3.1.4. Hidrojen Üretimi

Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. 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.

1.3.1.4. (a) . 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 karşıt klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayinde kimyasal hidrojenasyon işlemleri sayılabilir.

1.3.1.4. (b). 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.

1.3.1.4. (c). 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.

1.3.1.4. (d). 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 işlemde, 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 ayrıştırır. Güneş enerjisi fotonlarının başka bir çevrimi de, fotosentez ile biyo kütle 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.

1.3.1.4. (e). 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 oksijenlerine ayrıştırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen UV ışınimleri suyun doğrudan ayrıştırılması 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 soğurulmasının artırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi artırılmaktadır.

1.3.1.4. (f) 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.

1.3.1.4. (g). 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 cyano-bakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır.

1.3.1.5. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin, hidrürlerde (metal hidrürler ve karmaşık hidrürler) bileşik, aktif karbon ve zeolitlerde adsorplanmış olarak, mikro cam kürelerde veya organik sıvı taşıyıcılarda depolanması ve taşınması yaygın olarak araştırılmakta, bu araştırmalar sürmektedir. Bazı hidrojen depolama sistemleri için enerji gereksinimi ve maliyet verileri Çizelge 1.3'te verilmiştir. İyi bir hidrojen depolama seçeneği olarak görünen sodyum bor hidrürün Türkiye için özel bir önemi vardır. Taşınması ve saklanması özel önem gerektirmeyen alkali bir çözelti veya katı olan sodyum borhidrür, sodyum boratlardan elektrolizle üretilebilir ve hidrojen salınımından sonra yeniden sodyum borata dönüşür.

Hidrojen için depolama seçenekleri aşağıda verilmiştir (Baykara, 2002).

Yerüstünde Depolama

- Basınçlı gaz ve düşük sıcaklıkta sıvı (özel tanklar içinde)
- Boru hatları
- Metal hidrürler
- Karbon tüpler cam mikro kürecikler

Yeraltında Depolama

- Gözenekli rezervuar (su, doğal gaz, petrol yatakları)
- Mağaralar (tuz yatakları, eski madenler vb)

Çizelge 1.3. Bazı hidrojen depolama sistemleri için enerji gereksinimi ve maliyet verileri (Baykara, 2002).

Depolama Yöntemi	Enerji Gereksinimi		Maliyet (kWsaat/kg)
	(MJ/kg)	(GJ/m ³)	
Sıvı Hidrojen (20 K)	120	8	33,33
Gaz Hidrojen(15000 kN/m ³)	1,5	2	0,42
Hidrürler (ortalama)	2,0	3	0,55
Mikro Kürecikler (50 kgH ₂ /m ³)	5,3	3,5	1,47

Hidrojenin mevcut yöntemlerle sıvılaştırılması ısı değerinin % 30'una eşdeğer bir enerji gerektirmektedir. Ayrıca depolama, iletim ve kullanım sırasında meydana gelen "buharlaşma kaçakları" mevcut yanma enerjisinin % 40 kadarının

kaybına yol açmaktadır. Buharlaşan hidrojenin yeniden sıvı faza dönüştürülmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

Metal hidrürler (Çizelge 1.4), enerji yoğunluğu (Wh/kg), maliyet malzemeler, depolama kinetiği ve döngünün ömrü açılarından incelenmektedir. Düşük sıcaklıkta çalışan hidrürler 273 K altındaki sıcaklıklarda 100 kN/m² değerindeki hidrojen denge basıncına ulaşırlar. Örneğin FeTi alaşımları (253 K) bu tür hidrürler oluştururlar, yüksek sıcaklıkta çalışan hidrürler ise bu basınca 473 K'i aşan sıcaklıklarda ulaşırlar (Mg₂Ni hidrürleri (523 K) gibi). Düşük sıcaklık hidrürlerinin ayrışması çevre ısısıyla gerçekleşebilir.

Çizelge 1.4. Metal-hidrür depolama için bazı seçenekler (Baykara, 2002).

Metal Hidrür	Oluşum Isısı (kJ/mol)	G(Hidrojen) G(Metal) (%)	Diğer Gaz Etkileri (Su Buharı, O ₂)	Genel Soğurma Hızı
LaNi ₅	-30115	1,52	Az	Hızlı
LaCuNi ₄	-31400	1,35	Az	Hızlı
La _{0,7} Ce _{0,3} Ni ₅	-29307	1,60	Az	Hızlı
Vanadyum	-40193	5,9	Fazla	Hızlı
Niyobyum	-29307	2,1	Fazla	
Magnezyum	-74525	7,6	Fazla	Yavaş
FeTi	-23027	1,8	Fazla	Hızlı
Mg _{0,93} Ni _{0,07}	-71175	5,7	Fazla	Hızlı

Cam mikro kürecikler içinde hidrojen depolama imkânları araştırılmaktadır. Cam 670 K dolaylarında hidrojene karşı geçirgenleşmektedir. Enerji girdisi ve güvenlik açısından çekici gözüken bu teknolojiyle 50 kg/m³ dolayında hidrojen yoğunluğuna erişmek mümkündür.

Şimdiye kadar gerçekleştirilen çalışmalar nano boyuta yaklaşık ölçekte hazırlanan magnezyum tozlarında 300- 350°C aralığında % 6 düzeyinde hidrojenin depolanabildiğini ve depolama/serbest bırakma hızının makul düzeylerde olduğunu göstermiştir.

Hidrojenin basınç altında ($\sim 20 \times 10^6$ N/m²) ve çevre sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda karbon toz ve tanelerine emdirilerek depolanması da gündemdedir.

1.3.1.6. Enerji Bakımından Hidrojen ve Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanımı

Bir yakıtın her yerde, örneğin sanayide, evlerde, taşıtlarda kullanılabilmesi büyük önem taşımaktadır. Diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında, bunların birçoğunun ancak belirli uygulamalar için kullanılabildiğini görmekteyiz. Kömürü, otomobillerde veya uçaklarda kullanmak pratik açıdan uygun değildir. Hidrojen ise, hemen her yerde kolaylıkla kullanılabilir.

Bugün yakıt seçimindeki ölçütler olarak; motor yakıtı olma özelliği, dönüşebilirlik ya da çok yönlü kullanıma uygunluk, kullanım verimi, çevresel uygunluk, emniyet ve 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 kullanılabilmektedir. Hidrojenin direkt buhara dönüşüm özelliği, buhar türbinleri uygulamasında kolaylık sağlamaktadır. Bu özelliği ile endüstriyel buhar üretimi de kolaylaşmaktadır. Hidrojenin katalitik yanma özelliğinden mutfak ocakları, su ısıtıcılar ve sobalara uygulanmasında 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 kütlesinin 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 kütlesinin 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 kütleli 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 hidrojenen büyüktür.

Bir yakıtın motor yakıtı olma özelliği yalnızca ısı değerine bağlı değildir. Ayrıca devindirme (motivity) faktörü önemli olup, bu faktör yakıtın kütlesi ve buna karşılık olan hacmine bağlı biçimde, en yüksek ısı değerli yakıtla analitik karşılaştırması sonucu hesaplanır. Hidrojenle birlikte çeşitli motor yakıtlarının özellikleri Çizelge 1.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 1.5. Hidrojen ve diğer motor yakıtlarının karşılaştırmalı temel özellikleri (TUSİAD, 1998).

Yakıt	Kimyasal Formül	Isıl Değer (MJ/kg)	Isıl Değer (MJ/m ³)	Devindirme Faktörü (%)
<i>Sıvı Yakıtlar</i>				
Fuel-oil	C ₂₀ H ₄₂	45,5	38,65	78
Benzin	C ₅₋₁₀ H ₁₂₋₂₂	47,4	34,85	76
Jet Yakıtı	C ₁₀₋₁₅ H ₂₂₋₃₂	46,5	35,30	75
LPG	C ₃₋₄ H ₈₋₁₀	48,8	24,40	62
LNG	~CH ₄	~50,0	~23,0	61
Methanol	CH ₃ OH	22,3	18,10	23
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	29,9	23,60	37
LH ₂	H ₂	141,9	10,10	100
<i>Gaz Yakıtlar</i>				
Doğal Gaz	~CH ₄	~50,0	0,040	75
GH ₂	H ₂	141,9	0,013	100

Hidrojen diğer tüm otomotiv yakıtlarından üstün özellikler taşımaktadır ve ideal bir yakıttır. Akaryakıt motorlarında görülen buhar tıkaçı, soğuk yüzeylerde yoğunlaşma, yeterince buharlaşamama, zayıf karışım gibi sorunlar hidrojen motorlarında yoktur. Hidrojen motorları 20,13 K (-253°C) de ilk harekete sokulurken bile sorun çıkarmaz. Hidrojen yüksek alev hızına ve geniş alev cephesine sahip olup, kontrolsüz yanmaya (vuruntuya) karşı dayanıklıdır. Hidrojenin geniş bir tutuşma aralığı olduğundan, bu tür motorlar değişik hava fazlalık katsayılarında çalıştırılabilmektedir.

Hidrojenle çalışan içten yanmalı motorun yanması sırasında oluşan azot oksit (NO_x) emisyonu, mevcut bir motordan 200 kat daha azdır. Kaldı ki, benzin-hava karışımına % 5 hidrojen eklenince NO_x emisyonu % 30–40 azalma göstermektedir. Bu da çevre açısından önemli bir kazançtır.

Yakıtlar için önemli olan bir özellik de çevresel uygunluktur. Fosil yakıt kullanımının hava kalitesi, insanlar, hayvanlar, ormanlar, akuatik ekosistemler, insan yapısı yapılar, açık madencilik, iklim değişikliği, deniz seviyesi yükselmesi üzerindeki olumsuz etkilerinden kaynaklanan çevre zararları dünya genelinde, 1990 verileriyle; kömür için 9,8 ABD \$/GJ, petrol için 8,5 ABD \$/GJ ve doğal gaz için 5,6 ABD\$/GJ olarak saptanmıştır.

Yakıtın zehirliliği, yanma ürünlerinin zehirliliği, difüzyon katsayısı, ateşleme enerjisi, patlama enerjisi gibi faktörlere göre yapılan emniyet değerlendirmesi açısından, hidrojen en emniyetli yakıttır. Hidrojenin emniyet faktörü 1 iken, benzinde 0,53 ve metanda 0,80 olmaktadır. Kısacası benzin ve doğal gaz hidrojene göre tehlikeli yakıtlardır. Hidrojenin benzin ve metana göre yanma tehlikesi daha azdır. Çizelge 1.6. Emniyet faktörüne göre yakıtların sıralanması (TUSİAD, 1998).

Karakteristikler	Benzin	Metan	Hidrojen
Yakıtın zehirliliği	3	2	1
Yanma ürünlerinin zehirliliği (CO, SO _x , NO _x , HC, PM)	3	2	1
Yoğunluk	3	2	1
Diffüzyon katsayısı	3	2	1
Özgül ısı	3	2	1
Ateşleme sınırı	1	2	3
Ateşleme enerjisi	2	1	3
Ateşleme sıcaklığı	3	2	1
Alev sıcaklığı	3	1	2
Patlama enerjisi	3	2	1
TOPLAM PUAN	30	20	16
Emniyet faktörü	0,53	0,8	

Hidrojenin diğer yakıtlarla emniyet faktörü açısından kıyaslanması Çizelge 1.6'da yer almaktadır.

Yakıtların ekonomik kıyaslaması efektif maliyete göre yapılır. Efektif maliyet ise çıplak maliyet ve çevre zararlarını içeren maliyet ile kullanım veriminin fonksiyonudur. İç maliyet de denilen çıplak maliyet, alışlagelmiş görünür maliyettir. Çevre zararlarını içeren dış maliyet ise yeni bir kavramdır. Burada yakıtın birim miktarının çevrede oluşturduğu maddi zarar anlaşılmaktadır. Efektif maliyete göre hesaplanan ekonomiklik faktörü hidrojende 1 iken doğal gaz dışındaki fosil yakıtlarda 0.37–0.61 arasında değişmekte olup, hidrojenden daha az ekonomiktirler (Çizelge 1.7). Ancak, doğal gazın ekonomiklik faktörü bugün için hidrojenden yüksektir.

Çizelge 1.7. Enerji sistemleri için efektif maliyetler ve ekonomiklik faktörleri (TUSİAD, 1998).

Enerji sistemi	Yakıt	Efektif maliyet (ABD \$/GJ)	Ekonomiklik faktörü
Fosil yakıt		14,97	
	Benzin	21,4	0,61
	Doğal gaz	11,82	1,1
Kömür/sentetik		18,65	
	Sentetik gaz	34,97	0,37
	Sen. doğal gaz	24,81	0,52
Güneş-hidrojen		13,02	
	Hidrojen	13,02	1

Yukarıda açıklandığı gibi, temelde efektif maliyet önemli olmakla birlikte, günümüzde maliyet karşılaştırmaları, daha çok iç ya da çıplak maliyetle yapılmaktadır. Bu nedenle, yalnız iç maliyet açısından bakıldığında, en ucuz hidrojen üretimi kömürden sağlanmakta, onu hidro-hidrojen izlemektedir. En düşük hidrojen maliyeti, ulaştırma sektörü için benzinden ucuz olabilmektedir.

Dış maliyet, yani çevre maliyeti göz önüne alınmaksızın hidrojen endüstri, konut ve elektrik sektörlerinde doğal gazdan 1.5–3.7, petrol ürünlerinden 1.3–3.5 ve kömürden 4.7–5.8 kat daha pahalı görünmektedir. Ancak, yakıt hidrojenin kütleli üretimi yapılmadığından bu karşılaştırmalar göreceli kalmaktadır.

Hidrojen yakıtlı piller içinde elektriği dönüştürülmesi ile üretilen elektriğin de, evlerde olduğu gibi, sanayi de bölgesel olarak üretilip kullanılması olanaklıdır. Yakıtlı piller konusunda yapılan yoğun çalışmalar sonucu bu alanda büyük ilerlemeler sağlanmıştır.

1.4. Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimeye harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizör tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan kazanılabilir. Çoğu zaman katalizörün fiziksel hali değişse bile kimyasal yapısında hiç bir değişiklik olmaz.

Tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı fazda bulunabiliyorsa bu tür katalizörlere homojen katalizör denir. Heterojen katalizde ise katalizör ve tepkimeye giren maddeler ayrı fazlarda bulunurlar. Bu tür işlemlerde, tepkimeye giren moleküller katalizör yüzeyine adsorblanır ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Doymamış organik bileşiklerin nikel katalizörlüğünde hidrojenasyonu heterojen katalize iyi bir örnektir.

Elektrokimyasal reaksiyonlarda bu rolü elektrot üstlenir. Elektrot yüzeyi elektrokimyasal tepkimenin yürüdüğü bir heterojen katalizör olarak dikkate alınabilir. Dolayısı ile bu tür elektrotlar elektrokatalizör olarak nitelenebilir. Bir elektrot yük transfer reaksiyonlarında katalizör olarak davranır, buna aynı zamanda yük transfer katalizörü de denebilir.

Sabit bir aşırı gerilim (η) değerinde bir reaksiyon bir elektrot üzerinde diğer bir elektroda oranla daha hızlı cereyan ediyorsa bu elektrot diğerine oranla daha elektrokatalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i 'yi sabit tutmak suretiyle katalitik etkinlik aşırı gerilim türünden karşılaştırılabilir.

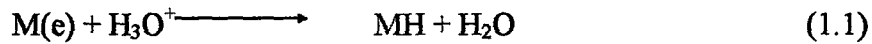
Bazen de denge akım yoğunluğu i^0 ($\eta=0$ iken) reaksiyon hızı için ölçüt alınır. Ancak bu uygulama reaksiyon mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i 'nin η ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir.

Pratik açıdan bir elektrodu karakterize etmek için en iyi parametre onun zaman ile olan kararlılığıdır. Bir elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre etkinlik göstermesi düşük aşırı gerilimlerde kısa süre etkinlik göstermesine tercih eder.

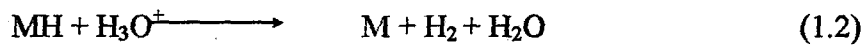
Elektrokatalizörde son derece büyük önemi olan bir başka parametre ise elektrodun reaksiyona açık gerçek yüzeyidir. Sabit bir i değerinde η 'nın /veya bunun tersinin karşılaştırılması gerçek yüzey alanı bilinmiyorsa hiçbir değer taşımaz. Çünkü bu durumda yalnızca görünür parametreler karşılaştırılmış olur. Bir elektrokatalizörün etkinliğini arttırmanın en pratik yolu onun yüzey alanını arttırarak düşük aşırı gerilimlerdeki reaksiyon hızını yükseltmektir. Kısaca görünür i değeri elektrokatalitik etkinliği anlamak açısından büyük önem taşır. Ancak elektrokatalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak kavramak için gerçek i değerinin bilinmesi gerekir. Fakat fiziksel alanı ölçmek kolay değildir. Aşırı gerilim oluşan elektrokimyasal reaksiyonların cinsine de bağlıdır.

Birçok reaksiyonda elektrokataliz söz konusu olmakla birlikte katalitik etkinin açıklanması için hidrojen oluşum tepkimesini ele alalım. Bu reaksiyon iki basamakta cereyan eder;

1) Metal yüzeyine hidrojen adsorbsiyonu



2) Hidrojenin elektrokimyasal desorbsiyonu



Elektrokimyasal yük aktarım reaksiyonunda enerji değişimi esas olarak yük aktarımında rol alan partikülün elektrot yüzeyine dik olarak yaptığı hareket ve titreşimlerden kaynaklanır.

Elektrokatalizörün elektrokatalitik etkinliğini belirleyen ana faktör adsorbsiyon enerjisidir. Elektrokatalizörün reaktant ile bağlanma kuvveti ne kadar zayıf ise yüzeyin kaplanma kesri de o kadar küçük, dolayısıyla da reaksiyon yavaş

olur. Birçok elektrokimyasal reaksiyonda hız belirleyici basamak kimyasal bir basamakta olabilir.

Elektrokatalitik etkinliğe sahip olan elektrotların aşırı gerilimleri düşüktür. Elektrooksidasyon sırasında aşırı gerilimleri düşük olan elektrot/elektrolit arayüzeyinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademede gerçekleşir.

1) Difüzyon: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır.

2) Adsorplanma: Yüzeye kadar difüzyonlanmış moleküller yüzeye adsorbe olur.

3) Reaksiyon Kademesi: Adsorbe moleküller elektrokimyasal reaksiyona uğrar.

4) Desorplanma: Yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur.

5) Geriye difüzyon: Desorbe olmuş ürün molekülleri yüzeyden çözelti içine doğru difüzyonlanır. Bu sırada elektrot yüzeyi yeni bir tepkimeyi gerçekleştirmek için hazır hale geçer.

Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı elektrodu oluşturan maddenin türünün elektrot reaksiyonlarında önemi büyüktür. Kullanılacak olan elektrokatalizörün seçiminde dikkat edilecek önemli etkenler vardır. Bunlar: Elektriksel alanın etkisi, düşük sıcaklıklarda reaktiflik, elektrokatalizörün aktifliği, gözenekli elektrot kullanımı, fermi enerjisi.

1.4.1. Elektriksel Alanın Etkisi

Elektrokatalizde reaksiyon hızı üzerine arayüzeydeki elektriksel alanın etkisi oldukça fazladır. Reaksiyon hızı aşırı gerilimin artmasıyla bir kaç kat artabilir. ΔG_η ve ΔG_o sırasıyla aşırı gerilim altındaki ve aşırı gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisini göstermek üzere;

$$\Delta G_\eta = \Delta G_o - \alpha \eta F \text{ bağıntısı yazılabilir.} \quad (1.3)$$

Burada, η =Aşırı gerilim, α = Transfer katsayısı

Aktivasyon enerjisinin sıfır olduğu koşullardaki aşırı gerilim:

$$\eta = \frac{\Delta G_o}{\alpha F} \quad (1.4)$$

yazılabilir. Buradan görüldüğü gibi aşırı gerilimi değiştirmek suretiyle reaksiyonun aktivasyon enerjisini etkin bir şekilde ayarlamak mümkündür. Böyle bir durum kimyasal katalizör için söz konusu değildir.

1.4.2. Düşük Sıcaklıklarda Reaktiflik

Heterojen katalizörde çalışma sıcaklığı bir kaç yüz santigrat derecenin üzerindedir. Bununla birlikte enerji dönüşümlerinde, çoğu organik bileşiklerin oksidasyonu gaz fazında elektrokimyasal olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Örneğin doymuş hidrokarbonların oksitlenmesi 100° C den düşük sıcaklıklarda elektrokimyasal olarak yapılabilmektedir (J.O'M. Bockris, 1980).

1.4.3. Elektrokatalizörün Aktifliği

Belirli bir elektrot metali, reaksiyon hızını elektrot reaksiyonu sırasında ya da öncesinde aktive edebilir. Reaksiyon hızını sabit bir aşırı gerilimde akım yoğunluğunu yükselterek artırır. Bu tür elektrotlar bir reaktörde kullanıldığı zaman reaksiyon hızını %100–200 kadar arttırabilir. Aktivasyon bir kaç yoldan yapılabilir. Birincisi temiz elektrot yüzeyine anodik ve katodik pulslar uygulanarak, ikincisi ise ultrasonik irradiation uygulayarak sağlanabilir. Örneğin polonyumdan meydana gelen α emisyonu gümüş elektrot üzerinde oksijen indirgemesine ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH$) neden olmaktadır. Bu etkinin detaylı mekanizması, katalizörün yapısı üzerine etkisi ve çözeltideki iyonlar üzerine etkisi henüz bilinmemektedir.

1.4.4. Gözenekli Elektrot Kullanımı

Proseste maksimum reaksiyon hızı elektrot yüzeyine difüzyonla kontrol edilir. Bu da limit akım yoğunluğu ile ifade edilip aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$i_L = \frac{DnF}{\delta} C \quad (1.5)$$

Burada, D: difüzyon katsayısı, δ : difüz tabaka kalınlığı ve C: derişimi göstermektedir.

Varsayalım ki maksimum reaktant konsantrasyonu 1M olsun $\delta=0.05\text{cm}$ alınabilir. (Bu değer karıştırılmayan çözelti için oldukça doğrudur). $D= 10^{-2}\text{cm}^2\text{sn}^{-2}$ ve $n=2$ alınırsa $i_L= 4 \times 10^{-2} \text{ Amp.cm}^{-2}$ olarak bulunur.

Proseste ekonomik olan, yüksek akım yoğunluğu ve küçük elektrot alanıdır. Birim alandaki akım nasıl arttırılabilir? Bir tanesi çözeltiyi karıştırmaktır. Genelde de bu yapılmaktadır. Çözelti karıştırılarak δ , 0.05 cm'nin altına düşürülebilir. Bu sırada limit akım yoğunluğu 0,5 amp cm^{-2} olur. Çözeltiyi karıştırmak ve çözelti akışını sağlamak için belirli bir iş yapmak gerekir. Çözelti hareketi akım yoğunluğunu fazla yükseltmez. Bu yüzden gözenekli elektrot kullanılır. 1960'larda gözenekli elektrotlar kullanılarak daha büyük akım yoğunluğu sağlanmıştır. Gözenekli elektrotlarda iç yüzey alanın dış geometrik alana oranı büyüktür. Bu tür elektrotlarda δ oldukça küçük bir değer almaktadır ($\approx 10^{-5}\text{cm}$) ve akım yoğunluğu yükselir. Amper seviyesinde akım yoğunlukları oluşur.

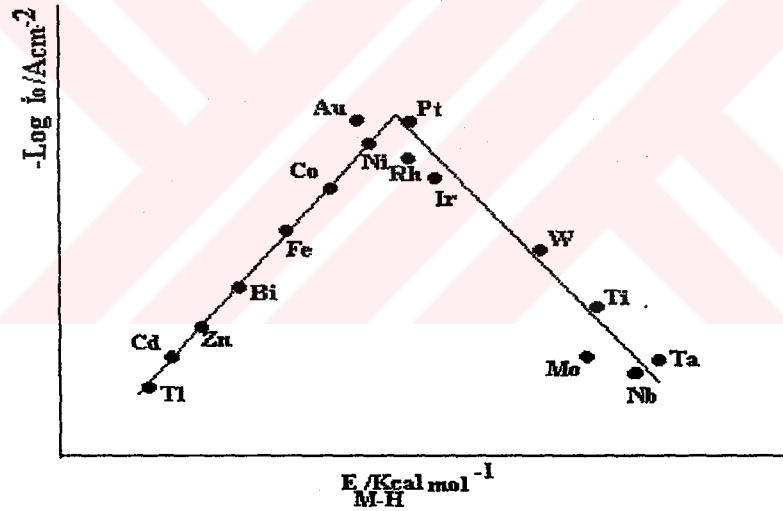
1.4.5. Fermi Dinamiği

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 enerji fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden çözeltideki iyonla transfer olan iyonların enerjisidir (Petri, O.A. 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 $2H^+ \leftrightarrow H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 1.7'de gösterilmiştir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafiğe göre, görüldüğü gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu (i_0) önce artmakta sonra azalmaktadır. Üzerinde en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh v.b metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.



Şekil 1.7. Volkan eğrisi

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

1.5. Metal Kaplama

Bir metalin başka bir metal tabakası ile kaplanması genel olarak şu amaçlarla yapılır; 1) Korozyona karşı koruma, 2) Dekoratif daha iyi bir görünüm kazandırma, 3) Aşınma ve eskimeye karşı dayanıklılığını arttırma, 4) Son zamanlarda elektrokatalitik elektrot hazırlanması amacıyla kullanılır (Gabe, 1978).

Elektrokimyasal kaplamada kaplama banyoları kullanılır. Kaplanacak metal katot ve hangi metal ile kaplanacaksa bu metal de anot olarak kullanılır ve sisteme doğru akım verilir. Kaplama kalınlığı sistemden geçirilen akımın zamanı ayarlanarak kontrol edilebilir. Bir kaplama işlemi genel olarak şu işlemleri kapsar;

- 1) Mekanik yolla parçanın yüzeyinin temizlenmesi
- 2) Yüzeydeki yağ v.b. maddelerin temizlenmesi
- 3) Yüzeydeki oksit tabakasının giderilmesi
- 4) Banyo kaplama
- 5) Kaplanan yüzeyin temizlenmesi

İyi bir kaplama için banyonun bileşimi ne olursa olsun kimi etkenleri düzenlemek sureti ile kaplamanın kalitesi büyük ölçüde arttırılabilir (Dennis ve Such, 1972). Bunlar aşağıda verilmiştir.

- 1) Sistemden geçirilen akım yoğunluğu
- 2) Konsantrasyon ve karıştırma
- 3) Banyo kaplama sıcaklığı
- 4) Banyonun bileşimi
- 5) Kolloidlerin etkisi
- 6) Banyonun pH'sı
- 7) Kullanılan Anot ve katot
- 8) Banyo kabı
- 9) Dağılma gücü, kaplama gücü

Ayrışma gerilimleri birbirine yakın olan iki metal birlikte çökerler. Şartları iyice saptamak suretiyle iki veya daha fazla metali bir alaşım halinde çöktürmek mümkündür. Kaplamanın niteliğine etki eden etmenler yukarıda anlatılanların benzeridir. En iyi sonuç bu etkenleri deneysel olarak iyice saptamak gereklidir.

Bunun için kaplama alaşımından yapılmış anotlar veya metalin çözünen anodu kullanılır.

1.6. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ($\eta = E_t - E_d$). Katodun aşırı gerilimi η_c her zaman negatif, anodun ise η_a 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.

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 hızını 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 olduğu zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olayına katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması yeterli kadar değilse, bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime “difüzyon aşırı gerilimi”, η_D denir. Genellikle yalnız indirgenme olayları için önemlidir ve karıştırma ile azaltılabilir. Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin belirli bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklulukların 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, 1978);

$$H = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega \quad (1.6)$$

Aşırı gerilim metale elektrolite, elektrolitin derişimine, metal ve elektrolit içerisindeki katkı maddelerine, uygulanan akım yoğunluğuna, sıcaklığa vb. gibi 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.

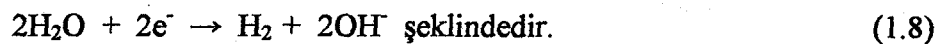
1.6.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları

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.

1.6.2. Hidrojen Aşırı Gerilim Teorileri

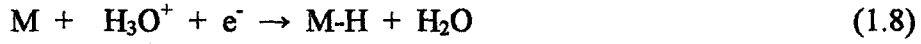
Bir elektrotta yer alan bir tam reaksiyonun bütün aşamaları hızlı şekilde gelişirse çözeltideki iyonlarla elektrot arasındaki denge hızlı oluşur, bu elektrot tersinir olarak hareket eder ve tersinir denge potansiyeli kendini gösterir. Eğer herhangi bir nedenle tam reaksiyonun ara aşamalarından biri yavaş olursa ya da elektrot ile elektrotta meydana gelen reaksiyon ürünleri arasında herhangi karışık bir reaksiyon meydana gelirse, denge oluşmaz ve elektrot tersinir olarak hareket etmez. Hidrojen aşırı geriliminin nedeni araştırılırken hidronyum iyonlarının elektrotta deşarj olup gaz haline geçerek çıkışı sırasındaki çeşitli aşamaları göz önüne alıp hangi aşamanın veya aşamaların yavaş olduğunu araştırmak gerekir. Bundan başka hidrojen atomu veya molekülleriyle elektrot maddesi arasındaki muhtemel reaksiyonları da düşünmek gerekir.

Aşırı gerilimi ve özellikle hidrojen aşırı gerilimini açıklamak için zaman zaman çeşitli teoriler ileri sürülmüştür (Bockris, 1977; Berkem, 1984).

Elektrotta çözeltideki H_3O^+ iyonlarından moleküler hidrojenin oluşumu ve çıkışı sırasında şu aşamalar düşünülebilir;

1. H_3O^+ iyonlarının çözelti içerisinde elektriksel çift tabakaya kadar elektrotta difüzyonu,
2. H_3O^+ iyonlarının elektriksel çift tabaka arasında elektrotta transferi,
3. H_3O^+ iyonlarının elektrottan bir elektron alarak atomik hidrojen haline gelmesi,
4. H^+ iyonlarının elektrottan bir elektron alarak atomik hidrojen haline gelmesi,

(2), (3) ve (4) basamakları yük verme tepkimesini oluşturur ve şu şekilde ifade edilir;

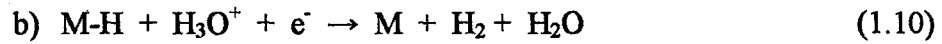


(H atomu elektrot yüzeyinde adsorplanmıştır.)

5. Hidrojen atomlarından hidrojen moleküllerinin oluşması, şu iki yoldan olabilir;



(katalitik reaksiyon olarak adlandırılır).



(elektrokimyasal reaksiyon olarak adlandırılır.)

6. Hidrojen moleküllerinin desorpsiyonu (elektrottan kurtulması),

7. Hidrojen kabarcıklarının oluşumu ve hidrojen moleküllerinin elektrottan gaz halinde yayılımı.

Bu işlemlerin hepsi elektrotta yeterli hızda olursa, elektrot tersinir olarak hareket eder. Bu aşamalardan biri tersinir hızdan farklı olursa denge hızla oluşmaz, olay tersinmez olur ve aşırı gerilim kendini gösterir.

Geleceğin Enerji kaynağı olarak gösterilen hidrojen değişik yollarla elde edilmektedir. Fakat en uygun yöntem elektroliz ile hidrojen elde edilmesidir. Bu yöntem bu gün için oldukça maliyetlidir. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır. Bu çalışmada değişik metal bileşimlerine sahip çelik elektrotlar, pirinç ve gümüş elektrotlarda asidik ve bazik ortamlarda hidrojen çıkışı incelenecektir. Çalışmadaki amaç hidrojen eldesi için ayrışma gerilimi en düşük, en aktif elektrot ve çalışma ortamının belirlenmesidir. Bunu belirlemek için akım-potansiyel eğrileri, AC impedans ölçümleri, ayrışma gerilimler, aşırı gerilimler ve elektroliz yöntemiyle hidrojen gazı elde edilecektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Alan P. Brown ve ark., (1982), 10 M NaOH içerisinde yumuşak çelik ve nikelin yüzey pürüzlüğünün hidrojen çıkış reaksiyonu kinetiğine etkisini incelemişlerdir. Nikel katotta, Tafel eğiminin yüzeyin düzgün veya pürüzlü olup olmamasına bağlı olmadığını fakat pürüzlü elektrotta yük değişimi akım yoğunluğunun yaklaşık iki kat daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Yumuşak çelikte, pürüzlü elektrotun düzgün elektrottan belirgin bir şekilde daha düşük bir Tafel eğimi gösterdiğini ve ayrıca yük değişimi akım yoğunluğunda daha düşük olduğunu belirlemişlerdir.

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 yapılmıştır.

E.R. Kötz ve S. Stucki, (1987), titanyum üzerine RuO₂ çöktürülerek elde edilen katot maddesi üzerinde 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde hidrojen çıkış reaksiyonunu incelemişlerdir. Platin elektrottan bir kat daha düşük 40 mV Tafel eğimi elde etmişlerdir. XPS sonuçları hidrojen çıkışı sırasında kısmi oksit indirgenmesinin olduğunu, bu kısmi indirgenmenin hidrojen indirgenmesini etkilemediğini belirlemişlerdir. Ayrıca RuO₂ katodunun asidik ortamda platin elektrotta görülen metal zehirlenmelerinden etkilenmediğini göstermişlerdir.

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'nin 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 ilişkileri analiz etmişlerdir.

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

Kronberger ve ark., (1990), Nikelin temel olduğu karışım katalizörde alkali çözeltide hidrojen üretmişlerdir. Ni/TiH katalizinin düşük voltajda ve düşük aktivasyon enerjisinde yüksek aktiflik gösterdiğini belirlemişlerdir.

Savadoğ ve Allard, (1991), Değişik anyonik bileşimlerde $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ veya $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ elektrolitlerinde, asitli ortamda nikelin çözeltiye geçtiği şartlarda hidrojen oluşumunu araştırmışlardır. Sonuçta, Ni-W veya Ni-Mo formunda bazı elektrokatalizler üreterek, d-geçiş metallerinin alaşımlarının elektrokatalitik aktifliği arttırdığını belirlemişlerdir.

Los ve ark., (1993), Alkali çözeltide i) Raney nikel alaşımla nikelli yada nikelsiz ve ii) oda şartlarında nikel tozları ve Raney nikelinden hazırlanmış iki tip elektrotla hidrojen oluşumu üzerinde çalışmışlardır. Kullanılan elektrotların hidrojen oluşumu için aktif olduklarını, en aktif elektrodun nikel tozu ile sıkıştırılmış Raney nikel olduğunu belirlemişlerdir. Yüksek elektrot aktifliğini, gözenekli elektrot yüzeyinin var olan aktifliğinin artmasına bağlamışlardır.

S.A.S Machado ve ark., (1994), Hidrojen çıkışı için alkali çözeltide Tafel eğimi küçük nikel ve nikel alaşım elektrotlarla çalışmışlardır. 25°C'de Ni ve Ni-Co elektrotlarıyla Tafel eğimini 118 mVdec⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Tarama hızı, 4 mspoint⁻¹). Buna karşılık yavaş tarama hızında (200 mspoint⁻¹) Tafel eğimi 80 mVdec⁻¹ veya sıcaklığa bağlı olarak daha düşük olduğunu belirlemiştir.

B. Yazıcı, G. Tatlı (1995), Platin, krom-nikel çeliği, demir, civa çeliği ve alüminyumun pH'sı 5 olan 2N NaCl çözeltisinde katodik davranışlarını potansiyometrik yöntemle araştırmışlardır. Bunun için, katodik E-logi, Tafel sabitleri ve aşırı gerilimleri belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, elektrotlarda farklı akım yoğunluğu ve aşırı gerilimlerde oksijen indirgenmesi ve hidrojen gazı oluşumu olmak üzere iki katodik olay gerçekleşmektedir. Aktivasyon denetimli hidrojen gazı oluşumu ile difüzyon denetimli oksijen indirgenmesinin hızları elektroda bağlı olarak değişmektedir. Oksijen indirgenmesinde demir, hidrojen gazının oluşumunda ise

alüminyum ve civa çeliği, düşük aşırı gerilim ile en fazla akım yoğunluğu gösteren katotlardır. Çalışılan elektrotlar arasında, Al ve HgÇ hidrojen gazı oluşumunda en iyi etkinlik gösteren katotlardır.

B.Yazıcı, G.Tatlı (1995), Değişik metallerin pH'sı 5 olan 2N NaCl çözeltisindeki davranışlarını potansiyometrik yöntemle ($V=6\text{mV/dak}$) araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, elektrotlarda farklı akım yoğunluğu ve aşırı gerilimlerde oksijen indirgenmesi ve hidrojen gazı olmak üzere iki katodik olay oluşmaktadır. Aktivasyon denetimli hidrojen gazı oluşumu ile difüzyon denetimli oksijen indirgemesinin hızları elektrotlara bağlı olarak değişmektedir. Oksijen indirgemesinde demir, hidrojen gazının oluşumunda ise alüminyumun ve civa çeliği, düşük aşırı gerilim ile en fazla akım yoğunluğu gösteren katotlardır.

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

B. Yazıcı, (1995), elektroliz yöntemi ile değişik konsantrasyonlarda Na-sitrat içeren 0,1 M Na_2SO_4 içerisinde alüminyumun katodik davranışını incelemiştir. Bu amaçla alüminyumun katot olduğu durumda, sistemin teorik ve deneysel ayrışma gerilimi değerlerini belirlemiştir. Farklı zamanlarda katot yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimlerini ve hidrojen verimini ayrıca belirlemiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre en ekonomik elektroliz sistemi için anot olarak Pt ve katot olarak ta Al'un kullanılması önerilmiştir.

M. V. Anath ve N. V. Parthasaradhy (1997), Yumuşak çelik üzerine çöktürülmüş Ni-Zn-Fe kaplamalarının %30 KOH içerisinde hidrojen çıkışı davranışlarını incelemiştir. Bu çalışmada kaplamanın çöktürme akım yoğunluğu, banyo sıcaklığı ve banyo içerisindeki çinko içeriği gibi bazı değişkenlerin etkisini incelemiştir. Çöktürme akım yoğunluğunun artırılması ile hidrojen çıkışı artmış, 50 mA/cm^2 '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 artırılması 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 artırılması ile hidrojen çıkışında bir artma belirlenmiştir. SEM ile değişik sıcaklıklarda yapılan yüzey incelemesinde, kaplamanın homojen ve pürüzlü bir şekilde oluştuğu ve sıcaklığın artması ile kararlılığını sürdürdüğünü belirlenmiştir.

Weikang Hu ve ark., (1996), Alkali suyun elektrolizi için çok tabaka yapılı yeni bir elektrot geliştirmişlerdir. Bu elektrotta Ni üzerine ince bir şekilde elenmiş $MnNi_{3.6}Co_{0.75}Mn_{0.42}Al_{0.27}$ 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 etkinliğini, yaklaşık 4000 saat boyunca sürekli elektroliz ve aralıklı elektroliz sırasında zamanla kararlılığını incelemişlerdir. Yeni katodun HER için yüksek etkinlik gösterdiği, uzun süreli sürekli elektroliz ve uzun süreli akımın kesilmesi ile yapılan aralıklı elektrolizde son derece kararlı ve dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

M.U. Kleinke ve ark., (1996), Alkali suyun elektrolizi için anodik ve katodik amorf Fe-Ni-Si-B ve Fe-Ni-Co-B alaşımlarını 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.

Yazıcı ve ark., (1997), elektroliz yöntemi ile platin elektrot üzerinde 1M Na_2SO_4 ve değişik konsantrasyonlarda tiyoüre içeren çözeltiler içerisinde, değişik pH'larda, tiyoürenin hidrojen çıkışına etkisini incelemişlerdir. Teorik ve deneysel ayrışma gerilimlerini belirlemişlerdir. Sabit 5 V potansiyelde farklı sürelerde katot üzerinde açığa çıkan hidrojen hacimlerini ölçüp hidrojen verimlerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre en iyi hidrojen verimi 50 mM tiyoüre içeren Na_2SO_4 içerisinde elde edilmektedir.

Asahi Kawashima ve ark., (1997), NaOH içerisinde Ni üzerine kaplanmış Ni-Mo ve Ni-W alaşımlarının hidrojen çıkış reaksiyonu için elektrokatalitik özelliklerini incelenmişlerdir. Bu kaplamaların 30°C'de 1M 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 iyi etkinlik göstermiştir ve bunların hidrojen yük değişimi akım yoğunlukları Ni metalinden daha fazladır. 80°C'de 1M NaOH içerisine daldırılarak leaching uygulaması yapılmış, etkili yüzey alanının artması ve Mo içeriğinin en etkin yüzey bileşimine düşmesiyle Ni-Mo alaşımlarının aktifliği önemli derecede geliştiğini 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.

R. Karimi ve ark., (1999), 1 M NaOH içerisinde poröz Ni-Zn-P elektrotlarının yüzey pürüzlüğünü değişik elektrokimyasal yöntemler kullanarak çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre polarizasyon eğrileri hidrojen ile doyurulmuş çözeltilerde elde edilmelidir. Çözelti azot ile doyurulduğunda Tafel eğrisinde ikinci doğrusal bir kısım oluşur.

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 oluğu gözlenmiş fakat etkinlik tekrar eski durumuna düşmüş ve dengeye gelmiştir.

M. j. Giz ve ark., (2000), yumuşak çelik elektrodu üzerine NiFeZn alaşımını kapladıktan sonra kaplamayı derişik KOH içerisinde tutup yüzeydeki aktif metali çözerek elektroaktif bir elektrot elde etmişlerdir. Hazırladıkları elektrotta alkali ortamda değişik sıcaklıklarda hidrojen çıkışını incelemişlerdir. 200 saat boyunca sisteme sabit potansiyel uygulayarak elektrotun kararlılığını ayrıca belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre elektrot çalışılan bütün sıcaklıklarda sadece bir Tafel eğimi göstermekte, belirlenen Tafel eğimi yumuşak çelik elektrotuna oranla oldukça düşük olmakta ve ayrıca elektrotun etkinliği zamanla kararlı olmaktadır.

A.Attube ve ark., (2001), Potansitodinamik ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi yöntemlerini kullanarak Fe-Co alaşımı içerisinde Co eklenmesinin hidrojen çıkışı reaksiyonuna etkisini incelemişlerdir. Alaşım içerisinde kobalt

eklenmesi ile hidrojen çıkış reaksiyonunun yük değişimi akım yoğunluğunu arttırdığı ve bunun da reaksiyonun katalitik etkinliğini arttırdığını belirlemişlerdir.

B. Borresen ve ark., (2002), 0,5 M sülfürik asitli ortamda $Ru_xTi_{1-x}O_2$ ($x=0,004-0,5$) kaplaması üzerinde hidrojen çıkışını çalışmışlardır. Bu çalışmada alaşım içerisindeki Ru içeriği, klorür, molibdat ve demir iyonlarının etkisi, kaplamanın hazırlanma sıcaklığı çalışma sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Ru içeriğinin artması ile etkinlik artmakta %30 Ru içerikli elektrotta maksimum etkinlik elde etmişlerdir. Elektrotların hazırlanma sıcaklığı $450^{\circ}C$ 'den $550^{\circ}C$ 'ye arttırıldığında, -200 mV üzerindeki potansiyellerde etkinlik azalmış ve daha negatif potansiyellerde ise her iki sıcaklık için akım potansiyel eğrileri çakışmıştır. Çalışma sıcaklığının artmasıyla elektrokimyasal reaksiyonun hızı ve yüzey özellikleri değişmiştir. Ortama klor iyonları eklendiğinde düşük poansiyellerde etkinlik azalmakta (elektrot yüzeyinde aktif OH^- iyonlarının Cl^- iyonları ile yer değiştirip azalması nedeni ile), daha negatif potansiyellerde ise akım potansiyel eğrileri çakışmaktadır. 100 ppm sodyum molibdat eklendiğinde elektrodun kapasitansı artmış, bu miktarın daha da arttırılmasının ise bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

Krolkowski A., Wiecko A., (2002), elektro kimyasal 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 ($25^{\circ}C$, $50^{\circ}C$ ve $75^{\circ}C$) , sabit 5 V potansiyel altında primer alkollerin hidrojen gazı çıkışına etkisini incelemişlerdir. Alkolü 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.

J. Panek ve ark., (2003), Ti içeren bir çözeltiden nikel ve titanın birlikte çöktürülmesi ile elde edilen Ni-Ti kaplamalarında, alkali ortamda hidrojen çıkış reaksiyonunu incelemişlerdir. Ni-Ti plakalarının Ni kaplamalar ile karşılaştırıldıklarında hidrojen çıkışı için elektrokimyasal etkinliklerinin arttığını belirlemişlerdir. Titanın nikel içerisine girmesi ile titanyum oksit ve elektrot yüzeylerinde veya Ni-Ti faz sınırında metaller arası NiTi bileşikleri ince mono moleküler tabakalar oluşturmakta ve bunun sonucunda elektrot yüzeyi artmakta ve etkinlik artmaktadır.

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.

K. Hashimoto ve ark., (2004), nikel üzerine Ni-Mo-C kaplayarak alkali ortamda hidrojen çıkış reaksiyonunu incelemişlerdir. Alaşım içerisine C ilavesinin kristal boyutunu azalttığını ve hidrojen çıkışı için elektrot aktifliğini oldukça arttırdığını belirlemişlerdir. Adsorplanmış hidrojen atomlarının yeniden birleşerek desorplanmasının hız belirleyici basamak olduğunu belirtmişlerdir.

B. Losiewicz ve ark., (2004), Bakır üzerine kapladıkları Ni-P + TiO₂ üzerinde hidrojen çıkış reaksiyonunu inceleyerek Ni-P elektrotu ile karşılaştırmışlardır. Ni-P ile karşılaştırıldığında Ni-P+TiO₂ elektrotunun oldukça elektroaktif olduğunu belirlemiş ve bunu hem gerçek yüzey alanının artmasına hemde yüzeyde TiO₂ ve Ti₂O₃'ün olmasına bağlamışlardır.

3. MATERYAL VE METOD**3.1. Materyal**

Elektrolit: Deneysel çalışmalar 1 M NaOH ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltileri içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Nikel Kaplama Banyosu: Elektrotların yüzeyinin nikel ile kaplanması amacıyla kullanılmış olup bileşimi aşağıda verilmiştir.

Nikel Kaplama Banyosunun Bileşimi; %30 NiSO₄, %1,0 NiCl₂, %1,25 H₃BO₃, pH=5,6-6,2.

Çalışma Elektrotları: Gümüş (Ag), nikel kaplı gümüş (Ag/Ni), Pirinç (Pi), nikel kaplı pirinç (Pi/Ni), paslanmaz çelik (304 çeliği) nikel kaplı paslanmaz çelik (304/Ni), soğuk iş çeliği (SÇ) ve nikel kaplı soğuk iş çeliği (SÇ/Ni) elektrotlar çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır.

Elektrot Bileşimleri (% kütle):

SÇ : %2,0 C; %12,0 Cr; %0,2 Si; %0,3 Mn

304 : %0,045 C; %1,48 Mn; %0,47 Si; %0,022 S; %0,034 P; %8,20 Ni; %18,12 Cr; %0,30 Mo; %50 Cu; %0,072 N; %0,10 Co

Pi : %70 Cu; %30 Zn

Ag : Ag

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

Karşı Elektrot: 2 cm² yüzey alanına sahip platin elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 604 Electrochemical Analyzer, Seri No. 64721A): AC impedans ölçümleri ve akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Doğru Akım Kaynağı: İki elektrot tekniği ile akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi ve belirli sabit potansiyelde hidrojen hacimlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır.

Avometre: : İki elektrot tekniği ile akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi ve elektroliz yöntemiyle hidrojen hacimlerinin belirlenmesi sırasında sistemden geçen akımı belirlemek için kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Termostat (Nüve, BM 101): Çözeltilerin sıcaklığını kontrol etmek için kullanılmıştır.

Azot Tüpü: Azot atmosferi oluşturmak amacıyla kullanılmıştır.

Mekanik Parlatıcı: Elektrotların yüzeyinin parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotları silindirik metal çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilmiş, taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece diğer taban alanı (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan gümüş elektrodunun yüzey alanı $0,28 \text{ cm}^2$ ve diğer elektrotların yüzey alanı $0,50 \text{ cm}^2$ 'dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce mekanik parlatıcıda değişik tanecik boyutlu (600-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra sırasıyla saf su ile yıkanmış, CCl_4 'ten geçirilmiş ve saf su ile tekrar yıkandıktan sonra filtre kağıdı ile kurutulup çözeltiye daldırılmıştır. Aynı elektrotların yüzeyi bileşimi bölüm 3.1'de verilen nikel kaplama banyosunda $10 \mu\text{m}$ olacak şekilde kaplanmıştır. Kaplama 25°C 'de ve sabit 20 mA akım uygun sürelerde uygulayarak yapılmıştır. Kaplama kalınlığı Faraday yasalarından yararlanılarak belirlenmiştir.

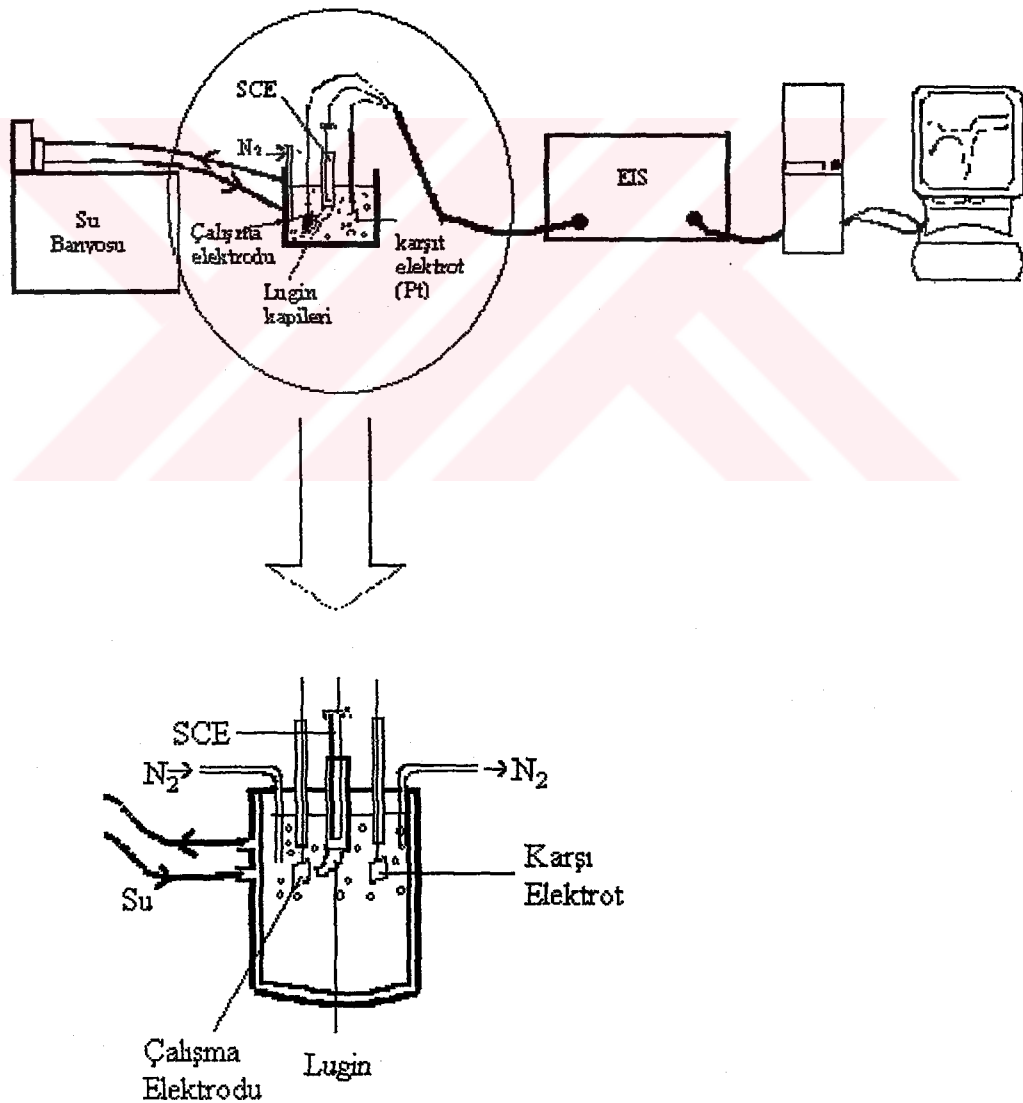
3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Üç elektrot tekniğinden yararlanılarak hazırlanan elektrotların 1 M NaOH ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde atmosfere açık ve azot atmosferinde 5 mV/sn tarama hızı ile katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Açık devre potansiyelinde ve hidrojenin çıktığı potansiyellerden itibaren değişik potansiyellerde

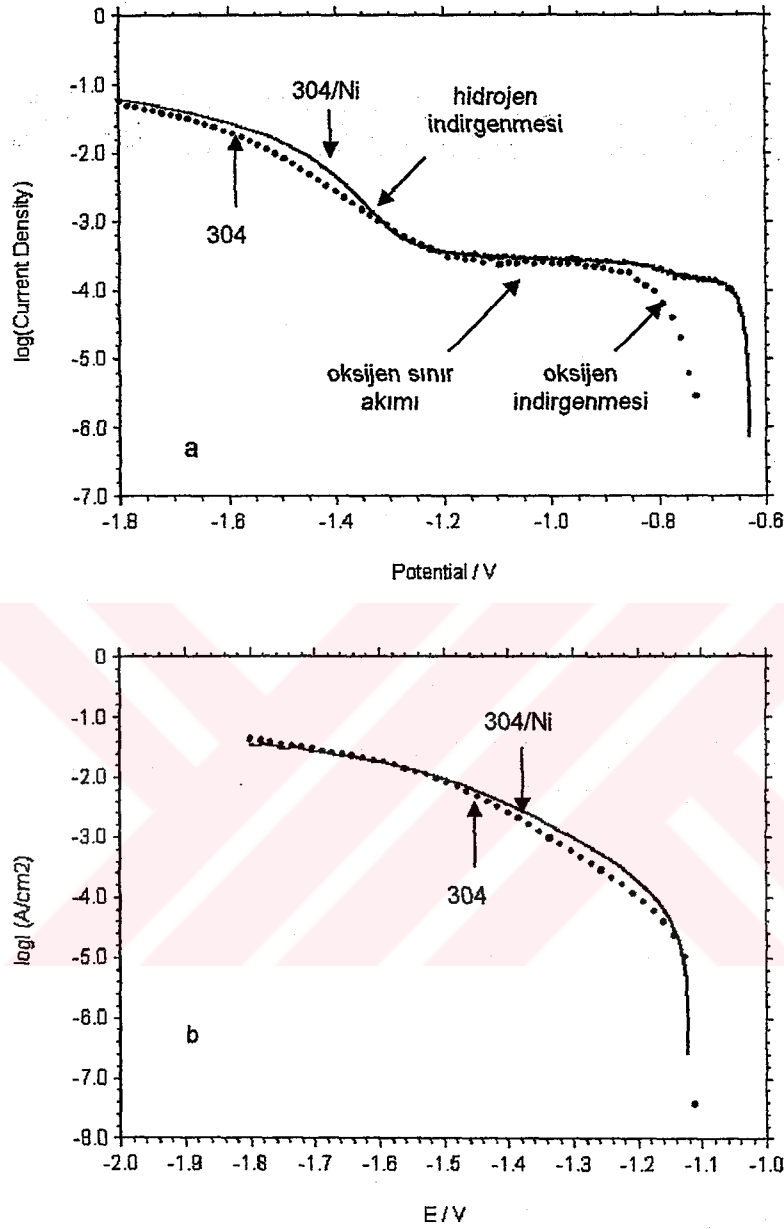
AC impedans ölçümleri alınmıştır. Platin anot ve çalışma elektrotu da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca çalışma elektrotu katot ve platin anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak sisteme sabit 5,0 V potansiyel 30 dakika boyunca uygulanmış ve katotta çıkan hidrojen gazı hacmi belirlenmiştir.

Bütün deneyler 25°C'de yapılmış ve sıcaklık su banyosu ile kontrol edilmiştir.

Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deney düzeneği.



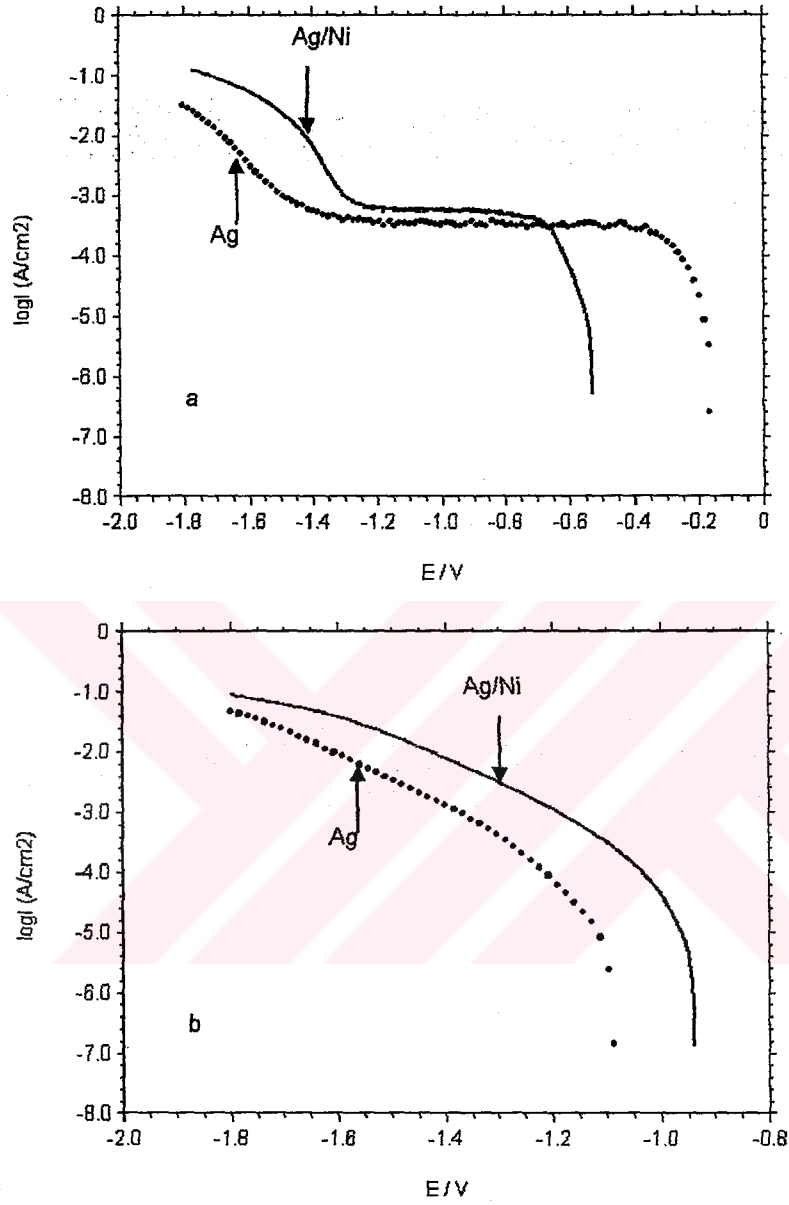
Şekil 4.1. 1 M NaOH içerisinde 304 çeliği (.....) ve nikel kaplı 304 (—) çeliği elektrotları için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

4.5 bağıntısına göre, $\text{pH}=14$ iken $E=-0,829 \text{ V}$ (Ag/AgCl) olmaktadır. Hidrojenin paslanmaz çelik üzerinde oluşan aşırı gerilimi ($0,542 \text{ V}$) nedeniyle hidrojen $-1,30 \text{ V}$ civarında açığa çıkmaktadır (Yazıcı, 1995). Deneysel bulgular da bu değer ile uyum içerisinde olmaktadır (Şekil 4.1).

Çelik elektrot nikel ($304/\text{Ni}$) ile kaplandığında korozyon potansiyeli $\sim 0,10 \text{ V}$ daha pozitif potansiyele kaymaktadır ($-0,632 \text{ V}$) (Şekil 4.1.a). Korozyon potansiyeli ile $\sim -0,70 \text{ V}$ aralığında oksijen indirgenmesi gerçekleşmekte ve $\sim -0,70 \text{ V}$ ile $\sim -1,25 \text{ V}$ arasında oksijen sınır akımına ulaşılmaktadır. Hidrojen çıkışı çıplak elektrot ile kıyaslandığında $\sim 0,05 \text{ V}$ daha erken başlamaktadır ($\sim -1,25 \text{ V}$). Hidrojen çıkışı bölgesinde nikel kaplı 304 çeliğinde çıplak elektrot ile kıyaslandığında daha yüksek akım yoğunlukları olduğu görülmektedir.

304 ve $304/\text{Ni}$ elektrotlarının 1 M NaOH çözeltisi içerisinde N_2 atmosferinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.1.b'de verilmiştir. Atmosfere açık koşullarda elde edilen eğriler ile kıyaslandığında her iki elektrota ait eğrilerde oksijen indirgenmesinin olmadığı görülmektedir. Bu sonuç çözelti içerisinde çözünmüş oksijenin tamamen uzaklaştığını göstermektedir. Azot atmosferinde katodik tepkime hidrojen indirgenmesidir. Hidrojen çıkışının başladığı potansiyeller azot atmosferinde ve atmosfere açık koşullarda yaklaşık aynı potansiyel değerlerine karşılık geldiği görülmektedir (Şekil 4.1.b).

Gümüş (Ag) ve nikel kaplı gümüş (Ag/Ni) elektrotunun 1 M NaOH içerisinde atmosfere açık koşullarda (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.2 'de verilmiştir. Bu ortamda gümüşün korozyon potansiyeli $-0,167 \text{ V}$ 'tur. Korozyon potansiyelinden katodik bölgeye doğru gidildiğinde $\sim -0,30 \text{ V}$ 'a kadar oksijen indirgenmektedir. $\sim -0,30 \text{ V}$ ile $\sim -1,50 \text{ V}$ potansiyel aralığında oksijen sınır akımı oluşmaktadır. Hidrojen çıkışı $\sim -1,50 \text{ V}$ 'ta başlamıştır. Gümüşün yüzeyinin nikel ile kaplanması ile elde edilen Ag/Ni elektrodunun aynı ortamdaki korozyon potansiyeli çıplak elektrota göre $\sim 0,40 \text{ V}$ negatif bölgeye kaymıştır ($-0,526 \text{ V}$). Ag/Ni elektroduna ait eğri incelendiğinde, korozyon potansiyeli ile $\sim -0,70 \text{ V}$ arasında oksijen indirgenmesi ve $\sim -0,70 \text{ V}$ ile $\sim -1,30 \text{ V}$ potansiyel aralığında oksijen sınır akımına ulaşılmaktadır (Şekil 4.2.a).

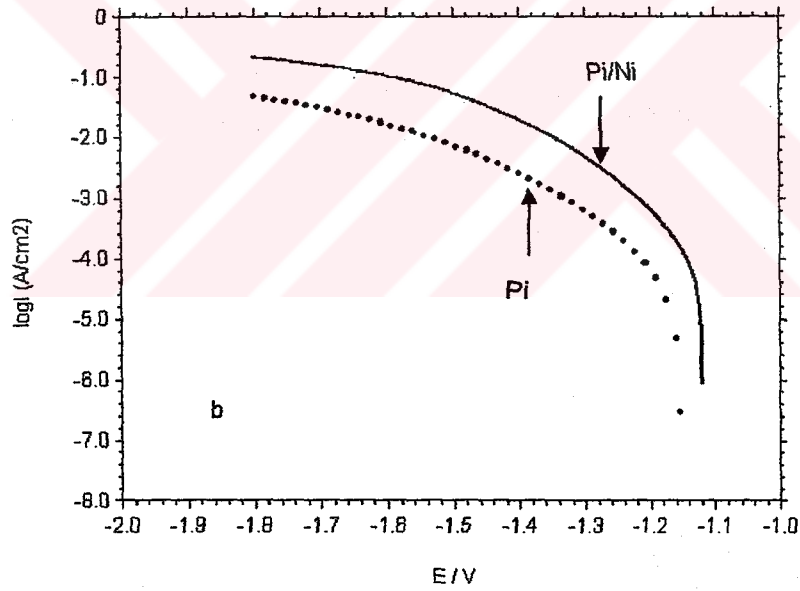
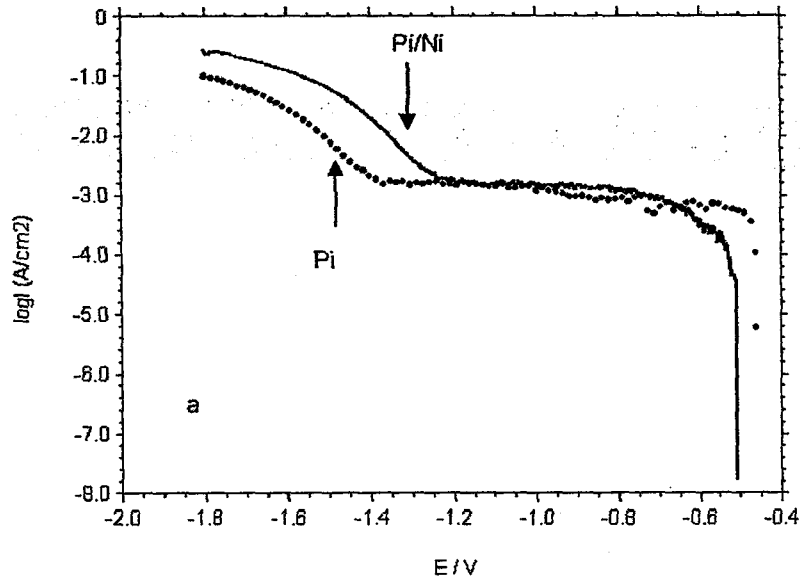


Şekil 4.2. 1 M NaOH içerisinde gümüş (.....) ve nikel kaplı gümüş (—) elektrotlar için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Hidrojen çıkışı ise çıplak elektroda göre $\sim 0,20$ V daha erken gerçekleşmektedir ($\sim -1,30$ V).

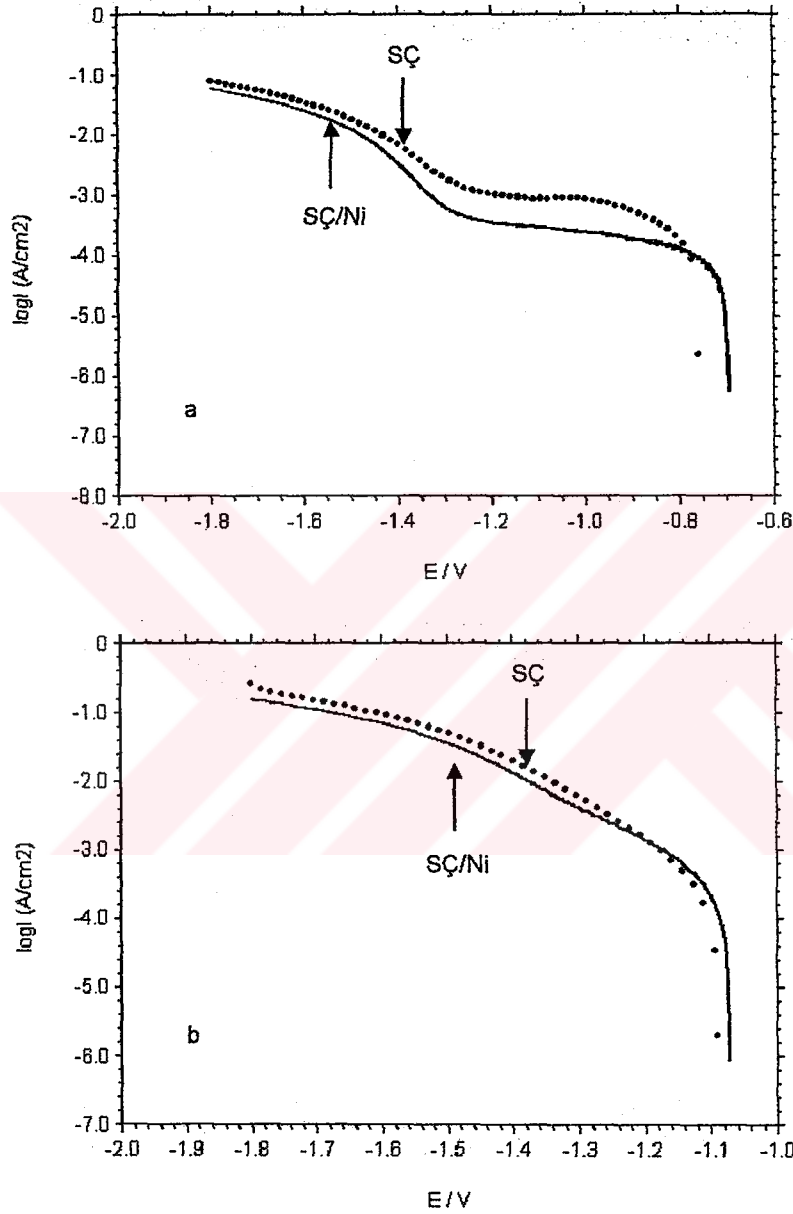
Ag ve Ag/Ni elektrotlarda N_2 atmosferinde elde edilen eğrilere bakıldığında ise her iki elektrotta da oksijen indirgenmesinin gerçekleştiği bölgenin tamamen ortadan kalktığı görülmektedir. Gümüş elektrotta $-1,088$ V ve nikel kaplı gümüş elektrotta $-0,938$ V'tan itibaren gerçekleşen katodik tepkime hidrojen indirgenmesi olmaktadır. Her iki koşulda da elde edilen eğrilerde hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyel aralıkları incelendiğinde nikel kaplı gümüş elektrotta daha yüksek akım yoğunluklarının olduğu görülmektedir. Ayrıca elektrot yüzeyinin nikel ile kaplanması hidrojen aşırı gerilimini düşürmektedir.

Şekil 4.3'te Pirinç (Pi) ve nikel kaplı pirinç (Pi/Ni) elektrotların 1 M NaOH çözeltisi içerisinde atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri görülmektedir. Atmosfere açık koşullarda pirincin korozyon potansiyeli $-0,460$ V'tur. Korozyon potansiyelinden daha katodik bölgelere doğru gidildiğinde $\sim -0,50$ V'a kadar çözelti içerisinde çözünmüş oksijen indirgenmektedir. $\sim -0,50$ V ile $\sim -1,040$ V'luk geniş potansiyel aralığında herhangi bir akım artışı olmayıp bu bölgede oksijen sınır akımına ulaşılmaktadır. $\sim -1,40$ V'tan itibaren gözlenen akım artışı hidrojen iyonlarının hidrojen gazına indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Pirinç elektrotun yüzeyinin nikel ile kaplanması ile elde edilen elektrodun (Pi/Ni) korozyon potansiyeli $-0,507$ V olmaktadır. Korozyon potansiyeli ile $\sim -0,70$ V aralığında oksijen indirgenmesi, $\sim -0,70$ V ile $\sim -1,25$ V potansiyel aralığında ise çıplak elektrot ile hemen hemen aynı akım yoğunluklarının olduğu oksijen sınır akımı gözlenmektedir. Hidrojen çıkışı çıplak elektroda göre $\sim 0,15$ V daha erken başlamaktadır ($\sim -1,25$ V). Aynı elektrotların çözeltilerden N_2 geçirilmesi ile elde edilen katodik davranışlarına bakıldığında ise (Şekil 4.3. b), oksijen indirgenmesi oluşmamaktadır. Çıplak elektrotta $-1,12$ V ve nikel kaplı elektrotta $-1,15$ V'tan itibaren hidrojen indirgenmektedir. Hidrojen indirgenmesinin gerçekleştiği potansiyellerde nikel kaplı pirinç elektrotun akım yoğunluğunun önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu sonuç nikelin elektrokatalitik etkisinden kaynaklanmaktadır (Solmaz, 2004).



Şekil 4.3. 1 M NaOH içerisinde pirinç (.....) ve nikel kaplı pirinç (—) elektrolar için: atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Soğuk iş çeliği (SÇ) ve nikel kaplı soğuk iş çeliğinin (SÇ/Ni) 1 M NaOH içerisinde atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.4.'te verilmiştir. Çıplak elektrotun korozyon potansiyeli -0,758 V, nikel ile kaplandığında ise -0,694 V olmaktadır. SÇ diğer çıplak elektrotlardan farklı bir davranış göstermektedir. Bu elektrottaki akım yoğunluğu nikel kaplı elektroda göre daha yüksek olmaktadır. Çıplak elektrota bakıldığında, -0,758 V ile $\sim$ -1,00 V aralığında oksijen indirgenmekte ve $\sim$ -1,00 V ile $\sim$ -1,30 V aralığında oksijen sınır akımına ulaşıldığı görülmektedir. $\sim$ -1,30 V'tan itibaren hidrojen indirgenmesi gerçekleşmektedir. Nikel kaplı elektrotta, -0,694 V ile $\sim$ -0,80 V potansiyel aralığında oksijen indirgenmekte, $\sim$ -0,80 V ile -1,30 V potansiyel aralığında oksijen sınır akımına ulaşıldığı görülmektedir. $\sim$ -1,30 V'tan itibaren görülen akım artışı hidrojen indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Azot atmosferinde elde edilen eğriler incelendiğinde ise (Şekil 4.4 b), oksijen indirgenmesinin gerçekleşmediği görülmektedir. SÇ elektrotta -1,09 V ve SÇ/Ni elektrotta -1,071 V'tan itibaren hidrojen indirgenmesi başlamaktadır. Şekil 4.4'te de görüldüğü gibi hidrojen indirgenmesi SÇ ve SÇ/Ni elektrotta hemen hemen aynı potansiyellerde gerçekleşmekte fakat çıplak elektrotta hidrojen çıkış bölgesinde daha yüksek akım yoğunlukları oluşmaktadır.



Şekil 4.4. 1 M NaOH içerisinde soğuk iş çeliği (SÇ) (.....) ve nikel kaplı soğuk iş çeliği elektrotları (SÇ/Ni) (—) için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Çizelge 4.1. 1 M NaOH içerisinde çalışma elektrotlarının korozyon potansiyelleri, Tafel sabitleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik potansiyellerde sistemden geçen akım yoğunluğu değerleri.

Elektrot	E_{cor} / V	b_K $mV.dec^{-1}$	$b_K (N_2)$ $mV.dec^{-1}$	Değişik Potansiyellerdeki Akım Yoğunluğu Değerleri (mA/cm^2)			
				-1,30 V	-1,40 V	-1,50 V	-1,60 V
304	-0,735	185	159	1,63	5,49	17,38	40,20
304/Ni	-0,632	136	134	2,16	10,37	31,66	62,46
Ag	-0,167	172	111	0,69	1,06	1,89	6,38
Ag/Ni	-0,526	112	101	1,17	8,13	29,60	63,00
Pi	-0,460	152	213	1,48	2,11	8,12	28,84
Pi/Ni	-0,507	136	110	1,66	9,38	29,08	56,36
SÇ	-0,758	181	161	4,05	14,02	37,90	72,44
SÇ/Ni	-0,694	128	196	1,30	7,24	25,76	53,00

1M NaOH içerisinde atmosfere açık koşullarda çıplak ve nikel kaplı elektrotların korozyon potansiyelleri (E_{cor}), Tafel sabitleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik potansiyellerdeki akım yoğunlukları Çizelge 4.1’de verilmektedir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi aynı potansiyellerde, nikel kaplı elektrotlarda akım yoğunlukları çıplak elektrotlara göre daha yüksek olurken, soğuk iş çeliğinde nikel kaplı elektrota akım yoğunluğu düşmektedir. Literatürlerde Ni, Mo, Co ve P gibi elementlerin aktifliklerinin yüksek olduğu belirtilmektedir (Paseka, 1997; Ananth,1997; Kawashima, 1997; Burchardt, 2000; Altube, 2001; Valand, 2001). 304 çeliği içerisinde bulunan Ni, Mo, Co ve P elementleri 304 çeliğinin aktifliğinin yüksek olmasını sağlamaktadır. Pirinci oluşturan Cu ve Zn gibi metallerin etkinliği Ni, Mo, Co’tan daha azdır [Şekil 1.7.]. Elektrot yüzeylerinin aynı kalınlıkta nikel ile kaplanmasına karşın elektrotların akım yoğunluğunun farklı olması, elektrot aktifliğinin nikelin kaplandığı metale bağlı olduğunu göstermektedir.

4.1.2. 0,5 M H₂SO₄ İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri

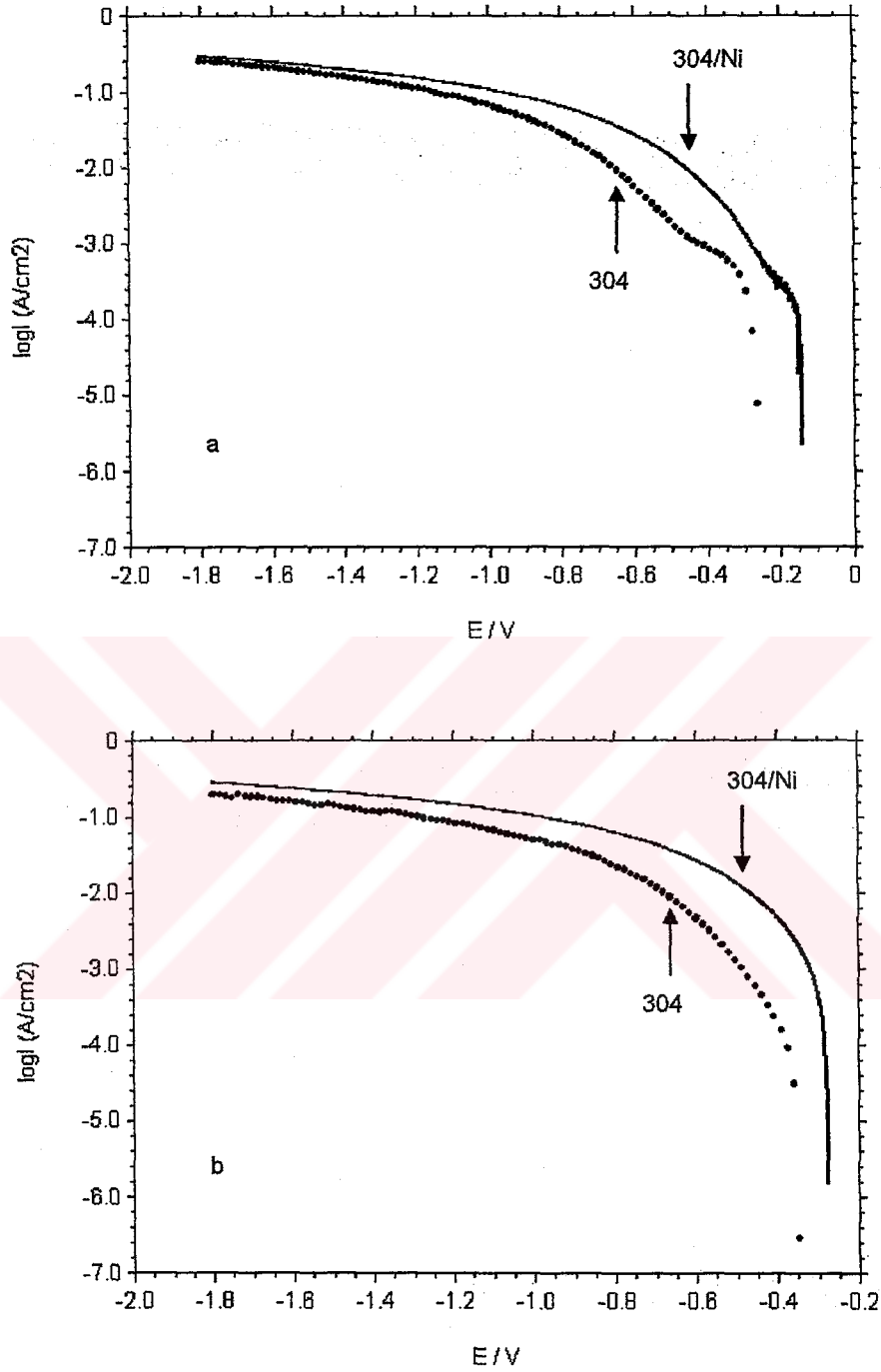
304 çeliği (304) ve nikel kaplı 304 çeliği (304/Ni) için 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.5'te verilmiştir. Atmosfere açık koşullarda elde edilen eğriler incelendiğinde, çıplak elektrodun bu ortamdaki korozyon potansiyeli -0,271 V'tur. -0,271 V ile ~-0,40 V potansiyel aralığında oksijen indirgenmesi gerçekleşmektedir. -0,40 V civarında dar bir potansiyel aralığında oksijen sınır akımı gözlenmekte olup ~-0,50 V'tan itibaren hidrojen indirgenmesi başlamaktadır. Bu tepkimeye ait reaksiyon ve potansiyel ilişkisi aşağıda verilmiştir;



$$E = E_o + RT/nF \ln(a_{H^+})^2 - RT/nF \ln P_{H_2} \quad (P_{H_2} = 1 \text{ atm}, E^o = 0 \text{ V}) \quad (4.7)$$

pH=0, E=0 (Ag/AgCl) olarak bulunur. Bu potansiyele çeliğin hidrojen aşırı gerilimi (0,542 V) ilave edildiğinde hidrojen çıkışı -0,542 V'tan itibaren gerçekleşmektedir (Yazıcı, 1995). Deneysel bulgular bu sonuç ile uyum göstermektedir.

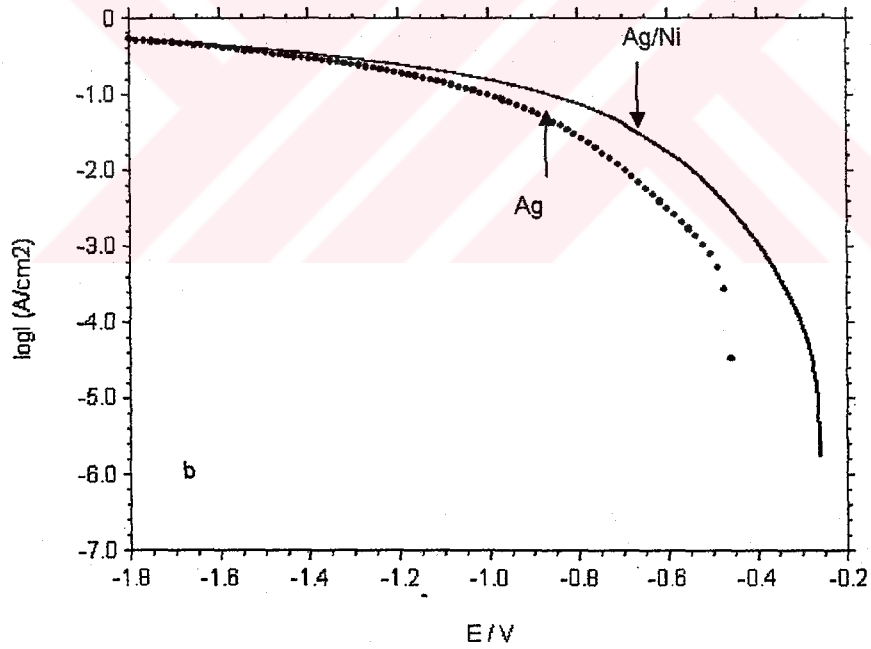
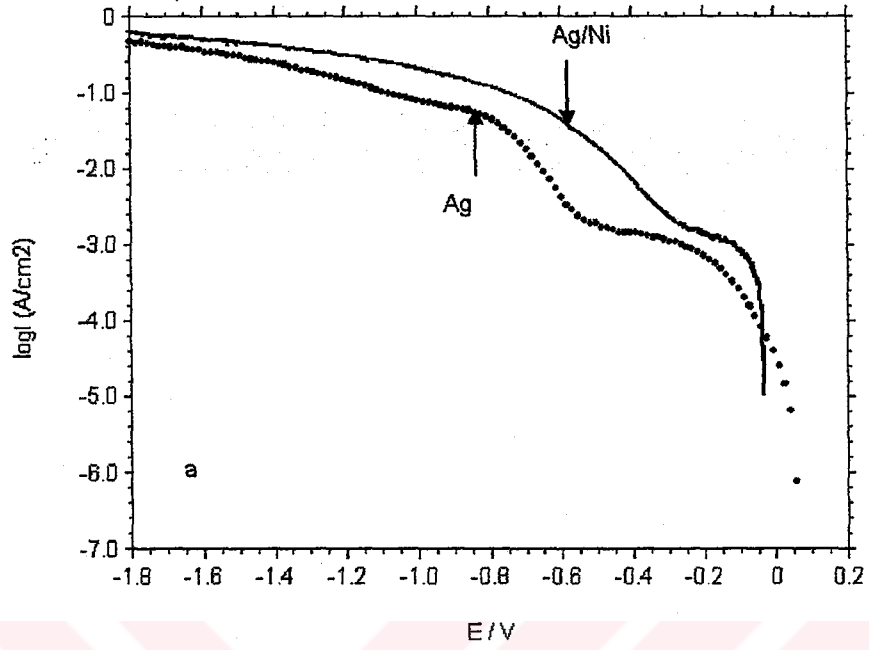
304 çeliği nikel ile kaplandığında korozyon potansiyeli -0,144 V olmaktadır. Korozyon potansiyelinden itibaren katodik bölgeye doğru gidildiğinde ~-0,20 V'a kadar oksijenin indirgendiği görülmektedir. ~-0,23 V ile ~-0,25 V arasında oksijen sınır akımı görülmekte olup, ~-0,25 V 'tan itibaren hidrojen indirgenmeye başlamaktadır. Nikel kaplı elektrotta hidrojen indirgenmesi çıplak elektrotta göre -0,25 V daha erken başlamakta ve hidrojen çıkış bölgesindeki akım yoğunlukları daha yüksek olmaktadır. Azot atmosferindeki davranışları incelendiğinde (Şekil 4.5.b), oksijen indirgenmesi gözlenmemekte, 304 çeliğinde -0,349 V ve 304/Ni elektrodunda -0,278 V'tan itibaren gerçekleşen katodik reaksiyon hidrojen indirgenmesi olmaktadır. Atmosfere açık ve azot atmosferinde elde edilen veriler uyum göstermekte olup, 304 çeliğinin nikel ile kaplanması ile hidrojen çıkış potansiyellerinde akım yoğunluğunda önemli bir artış olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde 304 çeliği (.....) ve nikel kaplı 304 çeliği (—) elektrotları için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

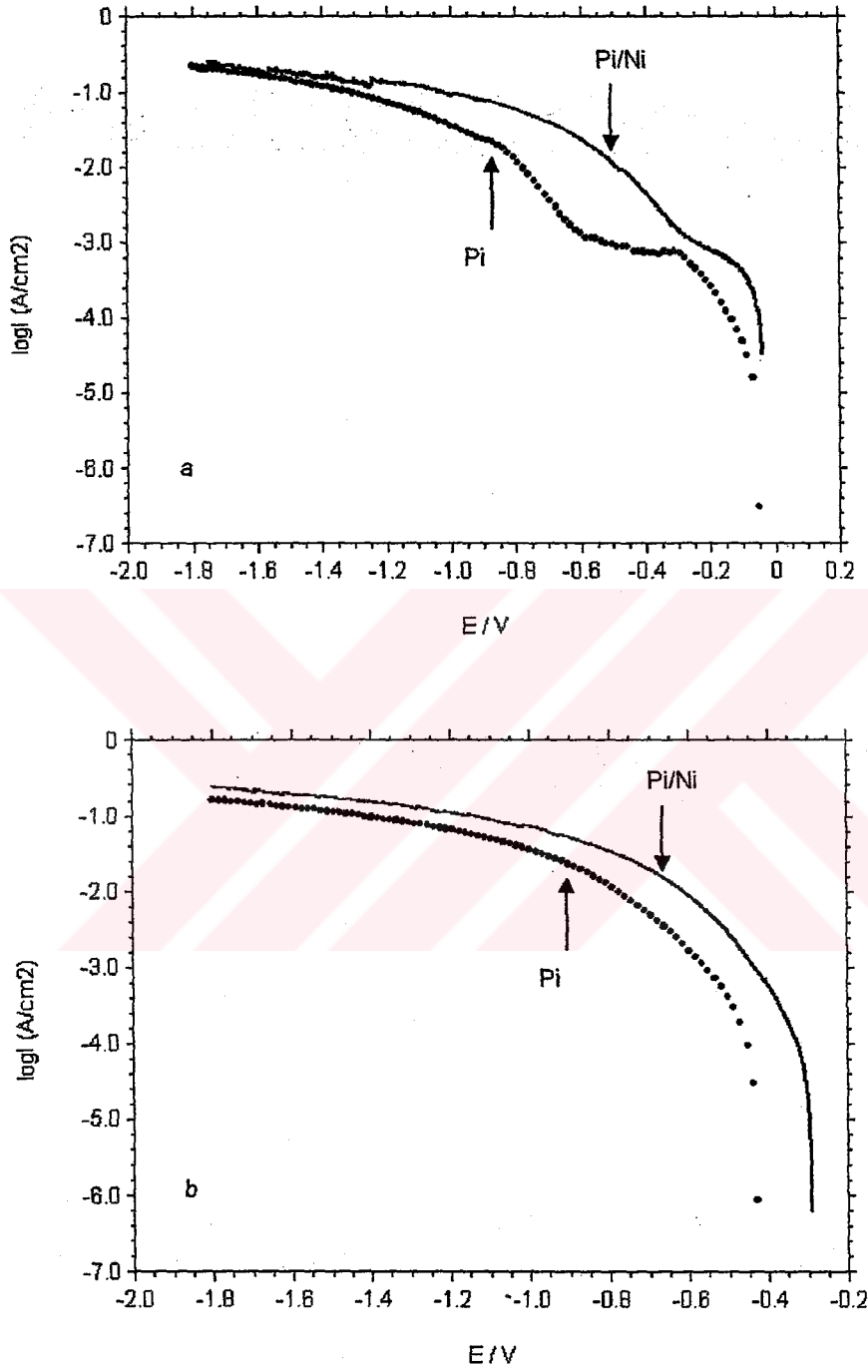
Çıplak gümüş (Ag) ve nikel kaplı gümüş (Ag/Ni) elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.6'da verilmiştir. Atmosfere açık koşullarda elde edilen eğrilere bakıldığında (Şekil 4. 6 a), çıplak gümüşün bu ortamdaki korozyon potansiyeli 0,058 V'tur. Bu elektrotta, 0,058 V ile -0,25 V arasında oksijen indirgenmesi gerçekleşmektedir. ~0,25 V ile ~0,55 V potansiyel aralığında akımda herhangi bir artış olmayıp oksijen sınır akımı görülmektedir. ~-0,55 V'tan itibaren görülen akım artışı hidrojen iyonlarının hidrojen gazına indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Gümüş elektrot ince nikel tabakası ile kaplandığında ise korozyon potansiyeli -0,031 V olmaktadır. -0,031 V ile ~-0,10 V arasında oksijen indirgenmesi, ~-0,10 V ile ~-0,29 V potansiyel aralığında ise oksijen sınır akımı görülmektedir. Hidrojen çıkışı çıplak elektroda göre ~-0,26 V daha erken başlamaktadır (-0,29 V). Daha negatif bölgeye gidildiğinde akım yoğunluğu çıplak elektrotun akım yoğunluğuna yaklaşmaktadır.

Aynı elektrotların çözeltiden N₂ geçirilerek elde edilen eğriler incelendiğinde (Şekil 4.6 b), oksijen indirgenmesinin olmadığı görülmektedir. Çıplak elektrotta ~-0,457 V ve nikel kaplı gümüş elektrotta ~-0,260 V'tan itibaren hidrojen indirgenmeye başlamakta ve yüksek potansiyellerde her iki elektrottaki akım yoğunlukları hemen hemen aynı olmaktadır. İki ortamda elde edilen eğriler uyumlu olup elektrot yüzeyinin nikel ile kaplanması hem hidrojen aşırı gerilimini hem de hidrojen çıkış potansiyelindeki akım yoğunluğu değerlerini arttırmaktadır (Şekil 4.6).



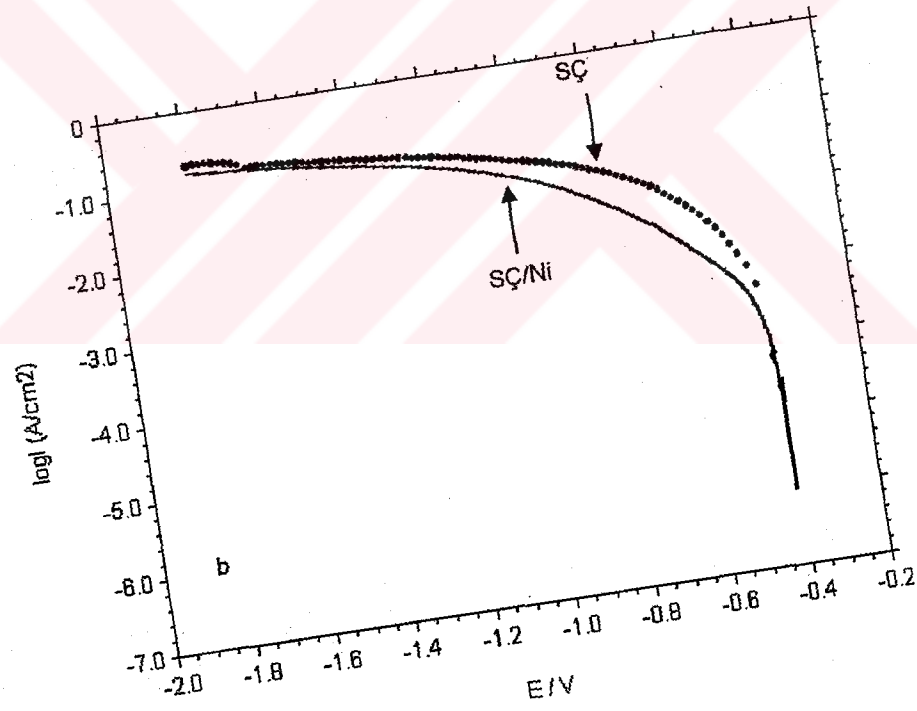
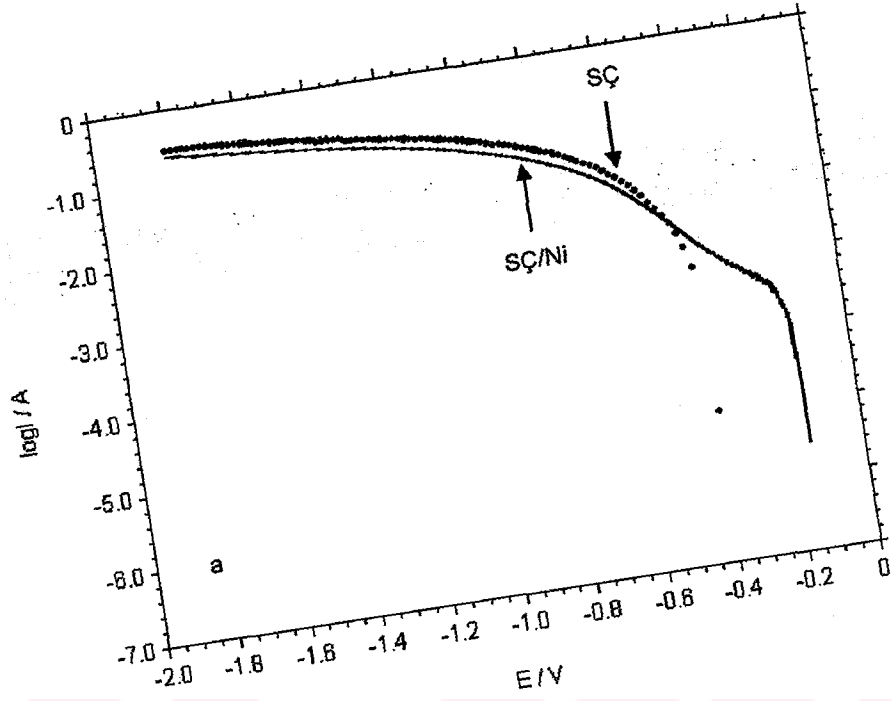
Şekil 4.6. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde gümüş (.....) ve nikel kaplı gümüş (—) elektrotlar için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4.7 çıplak pirinç (Pi) ve nikel kaplı pirinç (Pi/Ni) elektrotlarının 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerini göstermektedir. Atmosfere açık koşullarda elde edilen eğriler incelendiğinde (Şekil 4.7 a), Pi elektrotun bu ortamdaki korozyon potansiyeli -0,056 V'tur. -0,056 V ile $\sim -0,30$ V arasında oksijen indirgenmekte, $\sim -0,30$ V ile $\sim -0,63$ V potansiyel aralığında oksijen sınır akımına ulaşılmaktadır. $\sim -0,63$ V'ta hidrojen indirgenmesinin başlamasıyla akımda bir artış görülmektedir. Pirinç elektrotun yüzeyi nikel ile kaplandığında korozyon potansiyeli -0,042 V olmuştur. -0,042 V ile $\sim -0,15$ V potansiyel aralığı oksijen indirgenmesine karşılık gelmektedir. $\sim -0,15$ V ile $\sim -0,32$ V arasında önemli bir akım artışı olmayıp oksijen sınır akımına ulaşılmıştır. Hidrojen çıkışı çıplak elektrota göre $\sim -0,31$ V daha erken başlamakta ($\sim -0,32$ V) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyel aralığında çıplak elektrota oranla daha yüksek akım yoğunlukları elde edilmiştir. Çözeltiden N_2 gazı geçirilerek aynı elektrotlar için elde edilen eğrilere bakıldığında (Şekil 4.7 b), oksijen indirgenmesinin olmadığı görülmektedir. Bu durumda pirinç elektrotta $\sim -0,429$ V ve nikel kaplı pirinç elektrotta $\sim -0,292$ V'tan itibaren hidrojen indirgenmeye başlamaktadır. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyel aralığında nikel kaplı elektrottaki akım yoğunlukları çıplak elektrota göre daha yüksek olmaktadır. Nikel kaplama ile hidrojen aşırı gerilimi de düşmektedir. Bu sonuç nikelin katalitik etkisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.7. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde pirinç (.....) ve nikel kaplı pirinç (—) elektrotlar için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Soğuk iş çeliği (SÇ) ve nikel kaplı soğuk iş çeliğinin (SÇ/Ni) 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde atmosfere açık ve azot atmosferinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri şekil 4.8'de verilmiştir. Atmosfere açık koşullarda elde edilen eğriler incelendiğinde (Şekil 4.8 a), bu ortamda SÇ elektrotunun korozyon potansiyeli -0,395 V'tur. Korozyon potansiyelinden daha katodik potansiyellere gidildiğinde, diğer çıplak elektrotlardan farklı bir davranış gözlenmekte olup, oksijen sınır akımı oluşmamaktadır. Katotta gerçekleşen reaksiyon hidrojen iyonlarının hidrojen gazına indirgenmesidir. SÇ elektrotunun yüzeyi nikel ile kaplandığında korozyon potansiyeli -0,148 V olmaktadır. -0,148 V ile ~-0,20 V potansiyel aralığında oksijen indirgenmekte ve ~-0,20 V ile ~-0,30V arasında oksijen sınır akımı oluştuğu görülmektedir. Oksijen sınır akımından sonra ~-0,30 V'ta hidrojen indirgenmesi başlamaktadır. Şekil 4.8 a'dan da görüldüğü gibi çıplak SÇ elektrotunda hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde akım yoğunlukları nikel kaplı elektrota oranla daha yüksek olmaktadır. Çözeltiden N₂ gazı geçirilerek elde edilen eğrilere bakıldığında ise (Şekil 4.8 b), her iki elektrotta da oksijen indirgenmesinin olmadığı görülmektedir. SÇ elektrotunda -0,421 V ve SÇ/Ni elektrotta -0,412 V'tan itibaren hidrojen indirgenmesi başlamaktadır. SÇ elektrotunun nikel ile kaplanmasıyla hidrojen aşırı geriliminde fazla bir değişim olmamaktadır.



Şekil 4.8. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde soğuk iş çeliği (.....) ve nikel kaplı soğuk iş çeliği (—) elektrotları için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Çizelge 4.2. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde çalışma elektrotlarının korozyon potansiyelleri, Tafel sabitleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik potansiyellerde sistemden geçen akım yoğunluğu değerleri.

Elektrot	E_{cor} / V	b_K mV.dec ⁻¹	$b_K(N_2)$ mV.dec ⁻¹	Değişik Potansiyellerdeki Akım Yoğunluğu Değerleri (mA/cm ²)			
				-1,30 V	-1,40 V	-1,50 V	-1,60 V
304	-0,271	207	171	1,60	3,65	11,65	29,28
304/Ni	-0,144	136	156	11,25	29,16	56,68	92,36
Ag	0,058	139	187	1,50	1,75	4,34	18,80
Ag/Ni	-0,031	199	130	8,31	22,64	50,96	91,43
Pi	-0,056	187	208	1,36	1,79	2,79	7,60
Pi/Ni	-0,042	197	141	9,13	22,78	48,16	82,16
SÇ	-0,395	165	175	0,74	13,89	40,06	77,86
SÇ/Ni	-0,148	218	246	3,87	11,69	28,70	54,54

0,5 M H₂SO₄ içerisinde atmosfere açık koşullarda, çıplak ve nikel kaplı elektrotların korozyon potansiyelleri (E_{cor}), Tafel sabitleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik potansiyellerdeki akım yoğunlukları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge 4.2’den görüldüğü gibi aynı potansiyellerde nikel kaplı elektrotlarda akım yoğunlukları çıplak elektrotlara göre daha fazla olmaktadır. Nikel kaplı soğuk iş çeliğinde ise akım yoğunluğu çıplak elektroda göre azalmıştır. -0,70 V’ta elde edilen akım yoğunlukları kıyaslandığında nikel kaplı 304 çeliği ve nikel kaplı gümüş elektrotlarda daha yüksek akım yoğunluklarının olduğu görülmektedir.

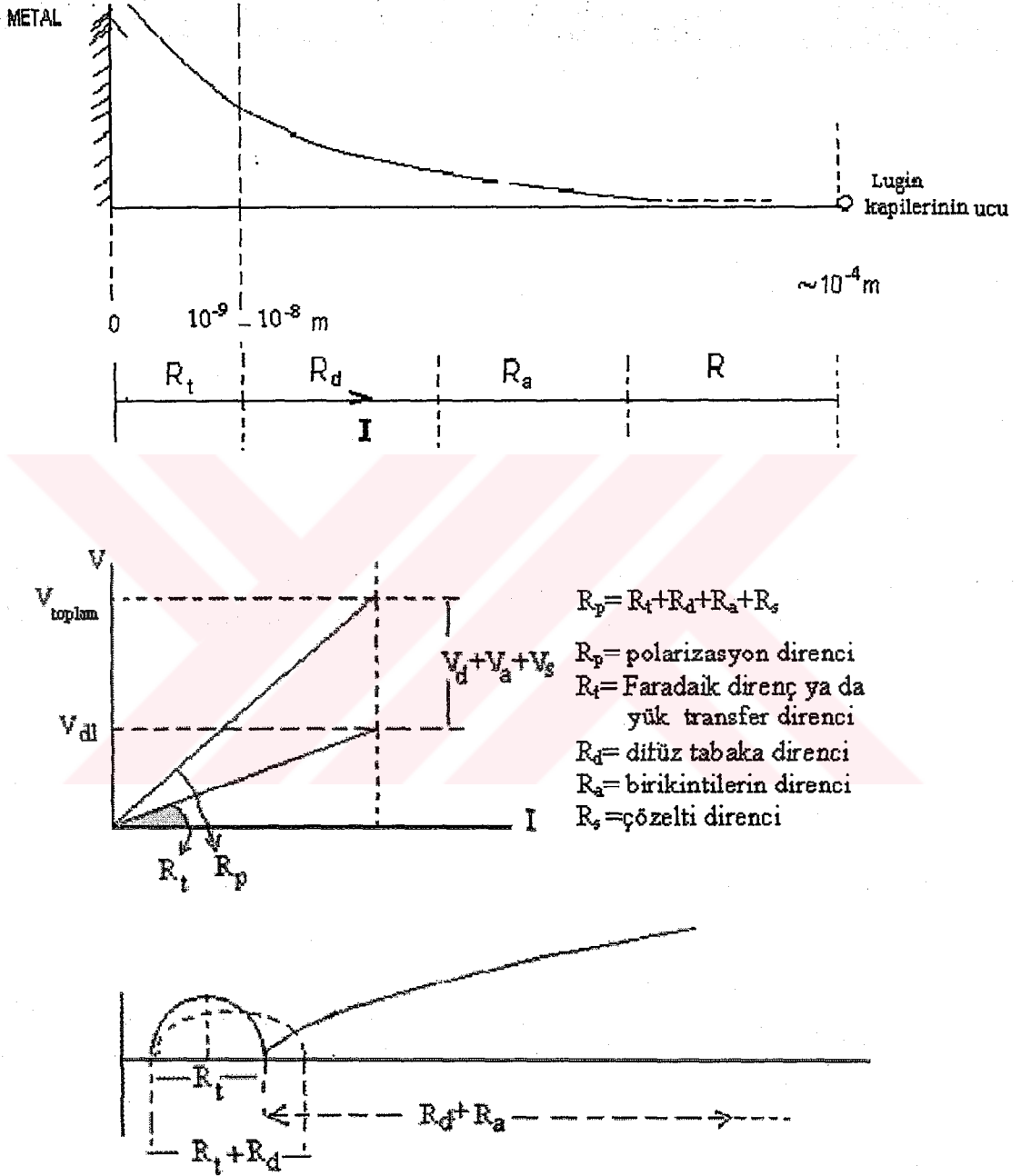
4.2. AC İmpedans Ölçümleri**4.2.1. 1 M NaOH İçerisinde Elde Edilen AC impedans Ölçümleri**

AC impedans yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedüğinden metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili ayrıca bilgi edinilebilmektedir (Erbil, 1987). Alternatif akım impedans yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrilerinin şekli, elektrokatalizde son derece önemli olan yüzeyin gözenek yapısı hakkında bilgi verir (Hitz, 2001).

Elde edilen impedans eğrilerini açıklamak için Erbil tarafından ileri sürülen yarım-elips modeli kullanılacaktır (Erbil 1987; 1988; 2000; 2002).

Metal /çözelti ara yüzeyi Şekil 4.9 da görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür (Erbil, 2002). Metal /çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 10^{-8} m uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p = R_t + R_d$ olmalıdır. Burada yük transfer direnci polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.

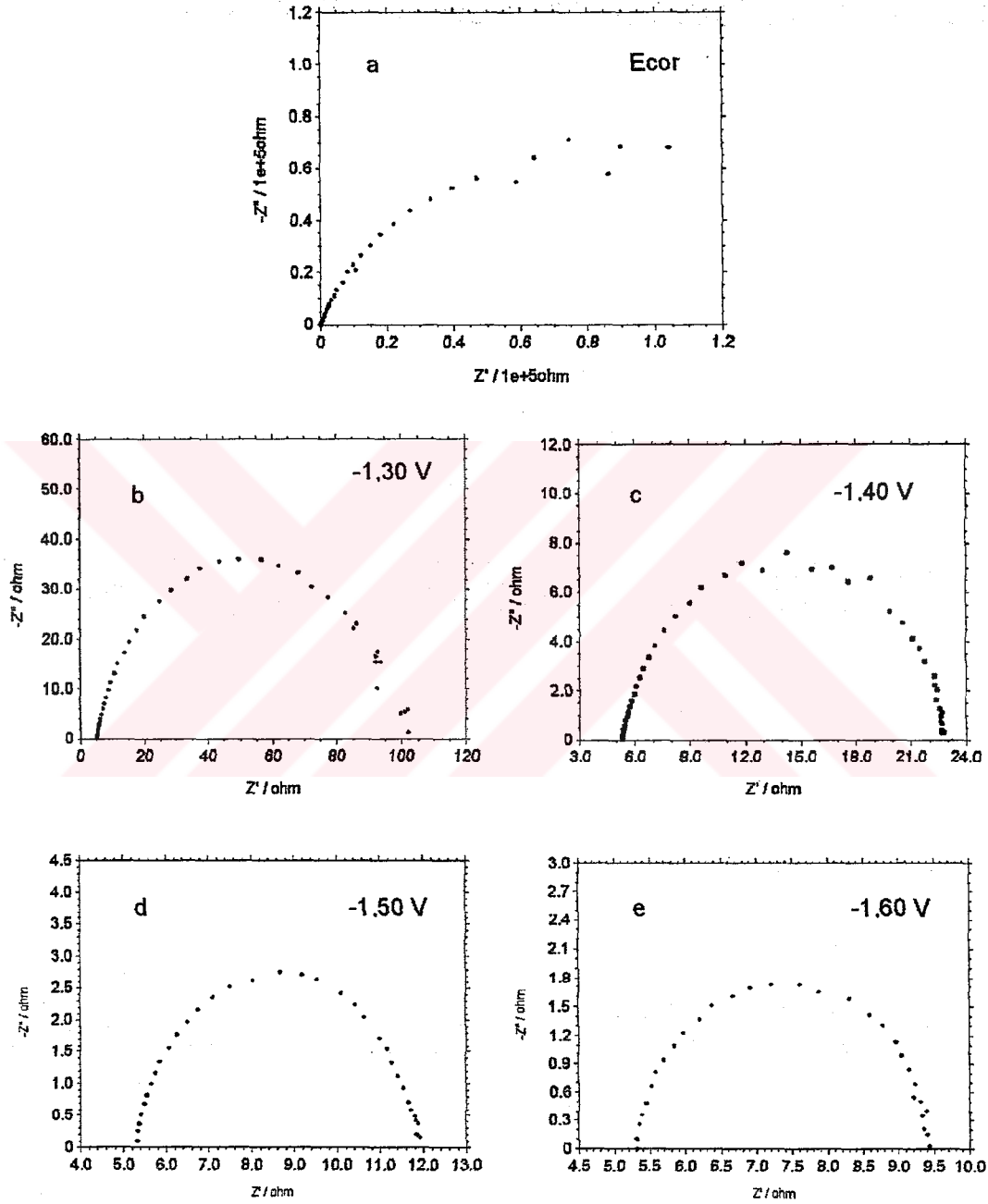
Bu çalışmada Nyquist eğrileri, kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak, 10^5 – 10^{-3} Hz frekans aralığında ve ayrıca katodik polarizasyon eğrilerinden belirlenen hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde, 5 mV genlik uygulanarak 10^5 – 10^{-2} Hz frekans aralığında elde edilmiştir.



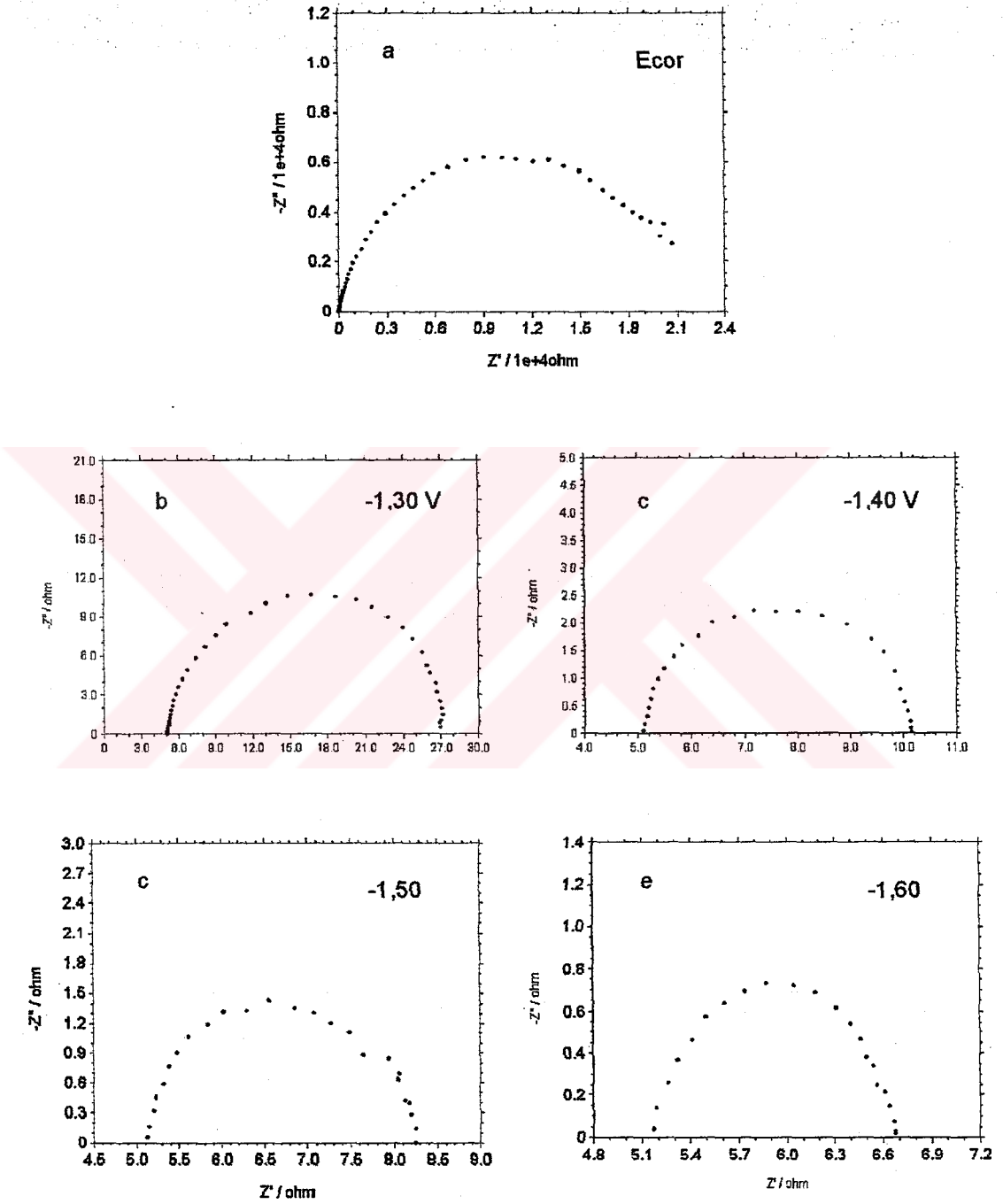
Şekil 4.9. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 2002).

Şekil 4.10'de 1 M NaOH içerisinde 304 çeliği için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde (-1,30V (b), -1,40 V (c), -1,50 V (d), -1,60 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Kararlı denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında, yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesinde de kapanmayan yarı eliptik bir şekil olduğu görülmektedir (Şekil 4.10 a). Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesi ile elde edilen direnç değeri ($\sim 1,91 \times 10^5 \Omega$) oldukça yüksek olup, metal yüzeyinde gerçekleşen yük transfer direnci, paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan krom oksitler ve nikel oksitlerin oluşturduğu kararlı oksit tabakası ve bu oksit tabakası içerisindeki iyon difüzyonuna karşı gösterilen tüm dirençler, polarizasyon direncini verir. Bu direncin büyüklüğü bize elektrotun çalışılan ortam içerisinde oldukça dayanıklı olduğunu göstermektedir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğriler de (Şekil 4.10.b-e) polarizasyon direncinin önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Şekil 4.10 b'de verilen -1,30 V potansiyel uygulayarak elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek ve orta frekans bölgesinde eliptik tek bir lup görülmektedir. Elde edilen bu luptan belirlenen direnç değeri 97,1 Ω 'dur. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça (Şekil 4.10. b-e) eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. -1,40 V, -1,50 V ve -1,60V potansiyel uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 17,5; 6,64 ve 4,15 Ω olmaktadır. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen luptun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir (Hitz ve Lasia, 2001).

Şekil 4.11'de 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı 304 çeliği için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde (-1,30V (b), -1,40 V (c), -1,50 V (d), -1,60 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.11.a), yüksek frekans bölgesinde başlayan ve düşük frekans bölgesinde kapanan eliptik bir eğrinin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. 1 M NaOH içerisinde 304 çeliği için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.



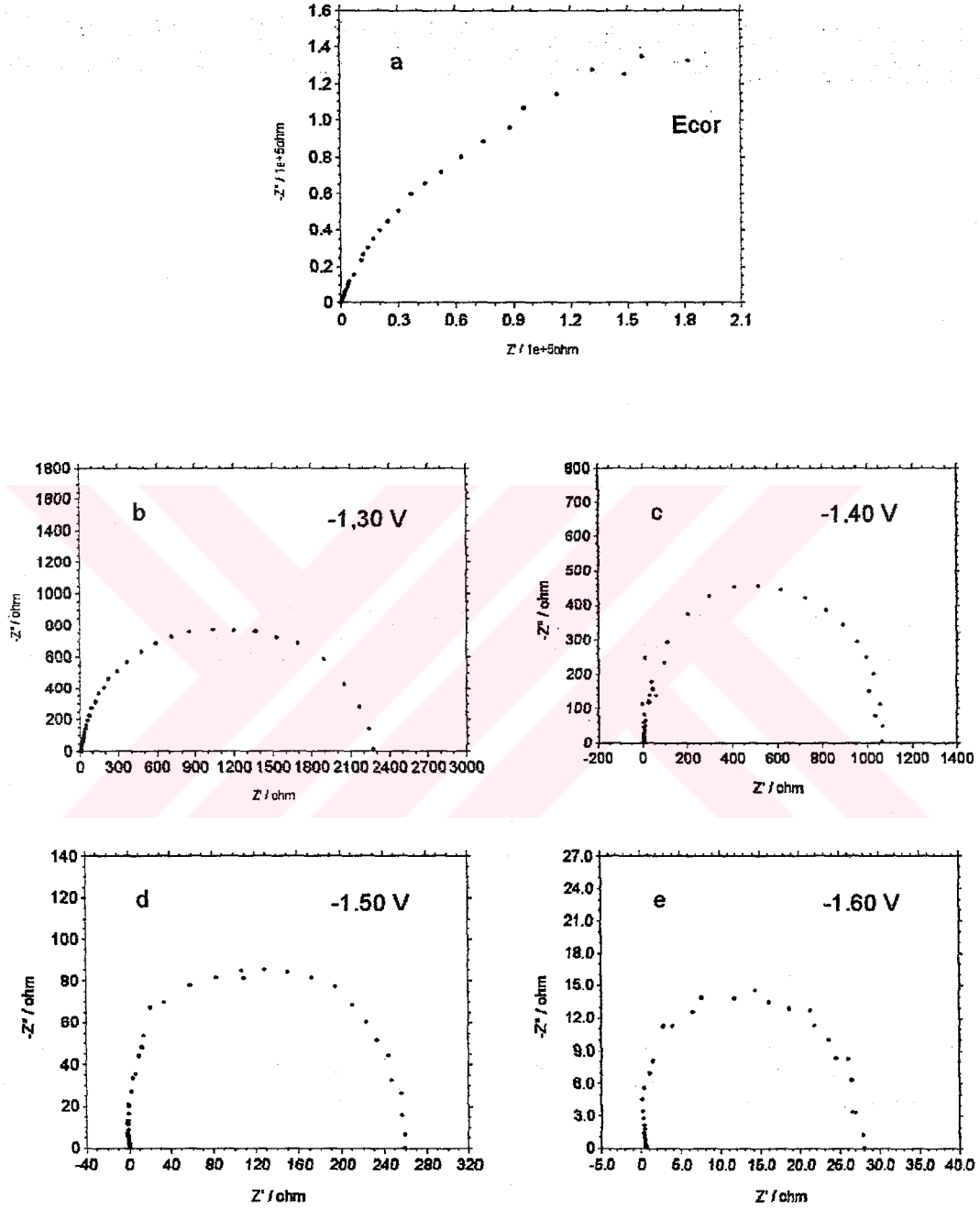
Şekil 4.11 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı 304 çeliği (304/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesi ile belirlenen direnç değeri $\sim 2,19 \times 10^4 \Omega$ olup çıplak elektroda ait dirençten daha düşük olmakla beraber yine de yüksek bir direnç olarak değerlendirilebilir. Çıplak elektrot ile kıyaslandığında direncin azalması yüzeydeki nikelin katalitik etkisini göstermektedir. -1,30 V potansiyel uygulanması ile elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında, eliptik bir lup görülmektedir. Elde edilen eğriden belirlenen polarizasyon direnci değeri $22,26 \Omega$ 'dur. Çıplak elektrotta aynı potansiyelde elde edilen polarizasyon direnciyle kıyaslandığında (Şekil 4.10 b ve Şekil 4.11 b'nin kıyaslaması) polarizasyon direnci daha düşüktür ve bunun nedeni de metal yüzeyinin nikel ile kaplanması sonucu elektrotun katalitik etkinliğinin artması olabilir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları azalmaktadır (Şekil 4.11. b-e). -1,40 V, -1,50 V ve -1,60V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 4,94; 3,01 ve 1,49 Ω olmaktadır. Hidrojen bölgesinde uygulanan potansiyellerin tamamında nikel kaplı elektrotta ölçülen polarizasyon dirençleri daha düşük olmaktadır. Bu değerlerden görüldüğü gibi, hidrojen indirgenmesinin çıplak elektroda göre daha kolay gerçekleşeceği söylenebilir (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'nin kıyaslaması).

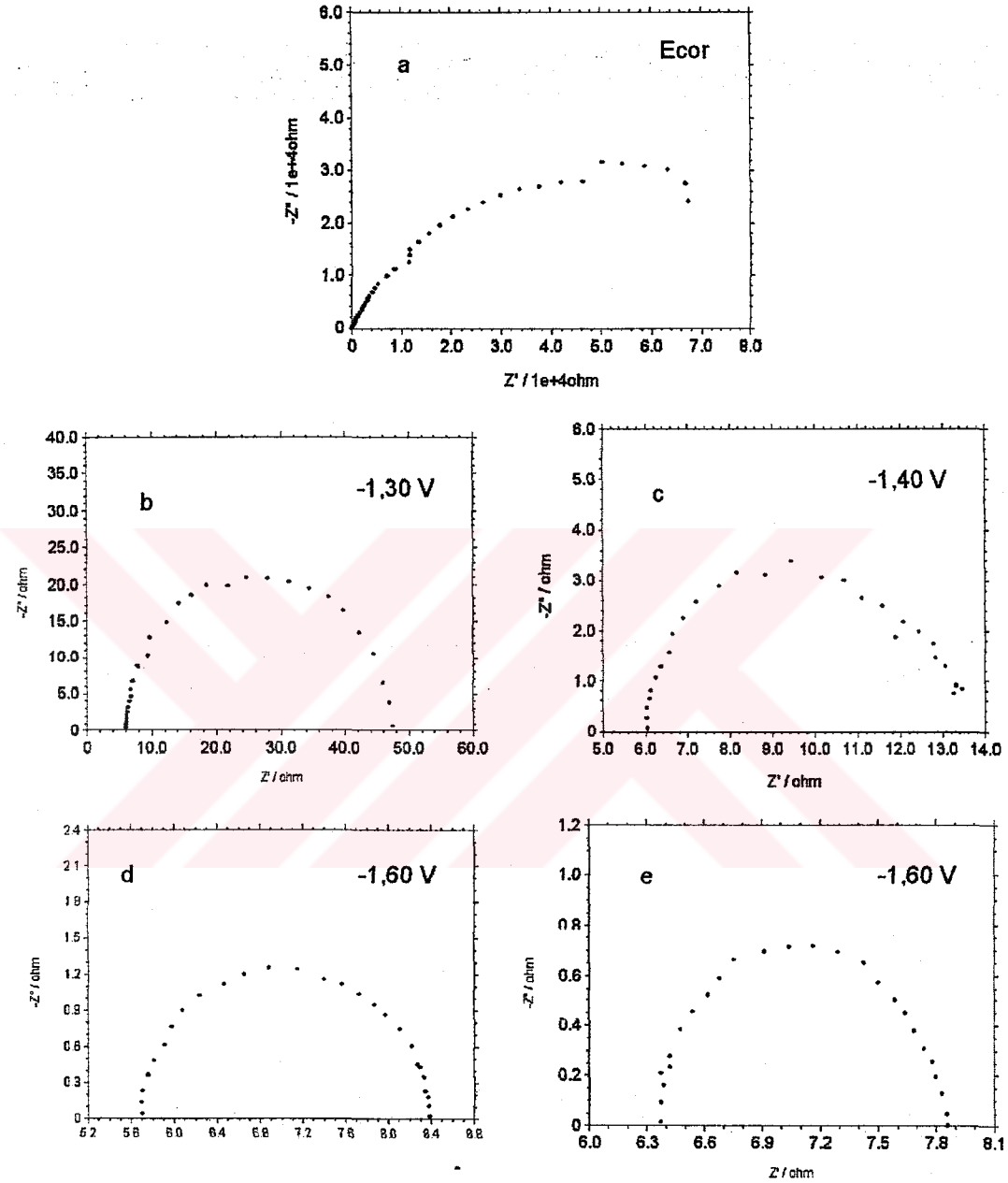
Gümüş elektrodun 1 M NaOH içerisinde açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde (-1,30 V (b), -1,40 V (c), -1,50 V (d), -1,60 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.12' de verilmiştir. Kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında, tam olarak kapanmayan eliptik bir şeklin oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.12 a). Eğrinin tepe noktasındaki direncin iki katı alındığında $3,16 \times 10^5 \Omega$ değerinde oldukça yüksek bir direnç bulunur. Bu direnç metal yüzeyinde gerçekleşen yük transfer direnci, gümüş yüzeyinde oluşan gümüş oksitler bu oksit tabakası içerisindeki iyon difüzyonuna karşı gösterilen direncin toplamı polarizasyon direnci olarak verilmektedir. Bu yüksek direnç gümüş elektrotun çalışılan ortam içerisinde korozyona karşı oldukça dayanıklı olduğunu göstermektedir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğrilerde ise potansiyelin artması ile polarizasyon direncinin düştüğü görülmektedir (Şekil 4.12.b-e).

-1,30 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında (Şekil 4.12 b) eliptik bir şeklin oluştuğu görülmektedir. Eğrinin çapından belirlenen direnç değeri 2266Ω 'dur. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları azalmaktadır (Şekil 4.12. b-e). -1,40 V, -1,50 V ve -1,60V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 1052, 260 ve 28Ω olmaktadır.

Şekil 4.13'de 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı gümüş elektrot için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde (-1,30 V (b), -1,40 V (c), -1,50 V (d), -1,60 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.13.a), yüksek frekans bölgesinde başlayarak düşük frekans bölgesinde tam olarak kapanmayan eliptik bir eğrinin oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesi ile belirlenen polarizasyon direnci $\sim 1,09 \times 10^5 \Omega$ olup, çıplak elektrot için belirlenen polarizasyon direncinden daha düşüktür. -1,30 V potansiyel uygulanması ile elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında, eliptik tek bir lüpe oluştuğu görülmektedir. Elde edilen eğrinin çapından belirlenen polarizasyon direnci $42,54 \Omega$ olup metal yüzeyindeki yük transfer direnci ve difüz tabaka direncini karşılamaktadır. Çıplak elektrotta aynı potansiyel değerinde elde edilen polarizasyon direnci ile kıyaslandığında (Şekil 4.12 b ve Şekil 4.13 b) nikel kaplı elektrotta polarizasyon direncinin önemli ölçüde daha düşük olduğu görülmektedir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapında azalmalar görülmektedir (Şekil 4.13. b-e). -1,40 V, -1,50 V ve -1,60 V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırası ile 7,65; 2,47 ve $1,43 \Omega$ olmaktadır. Hidrojen bölgesinde uygulanan potansiyellerde elde edilen direnç değerleri nikel kaplı elektrotta daha düşük olmaktadır. Bu değerler nikel kaplı gümüş elektrotta hidrojen indirgenmesinin çıplak elektrotta göre daha kolay olduğunu göstermektedir (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'in kıyaslaması).



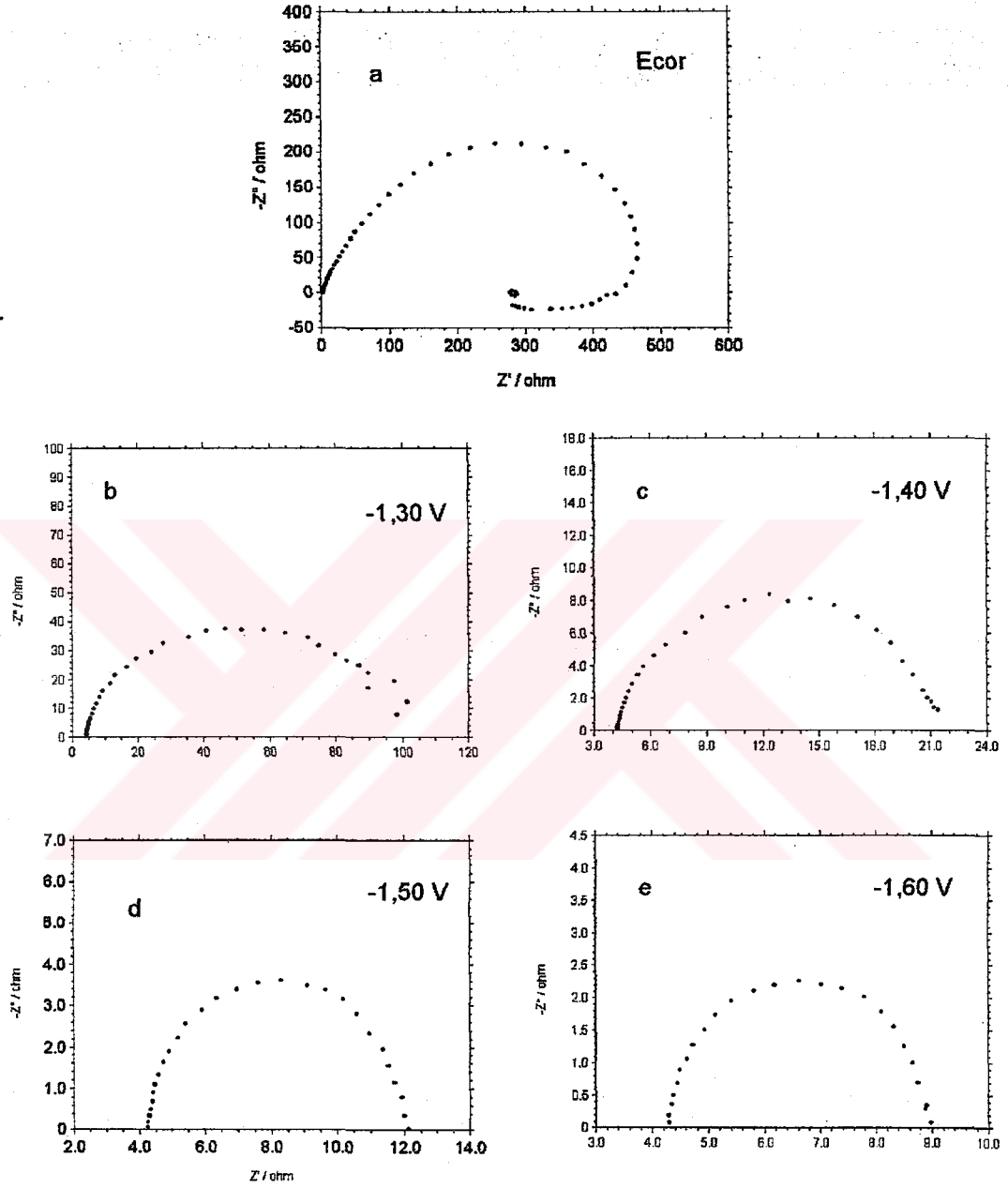
Şekil 4.12. 1 M NaOH içerisinde gümüş elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.



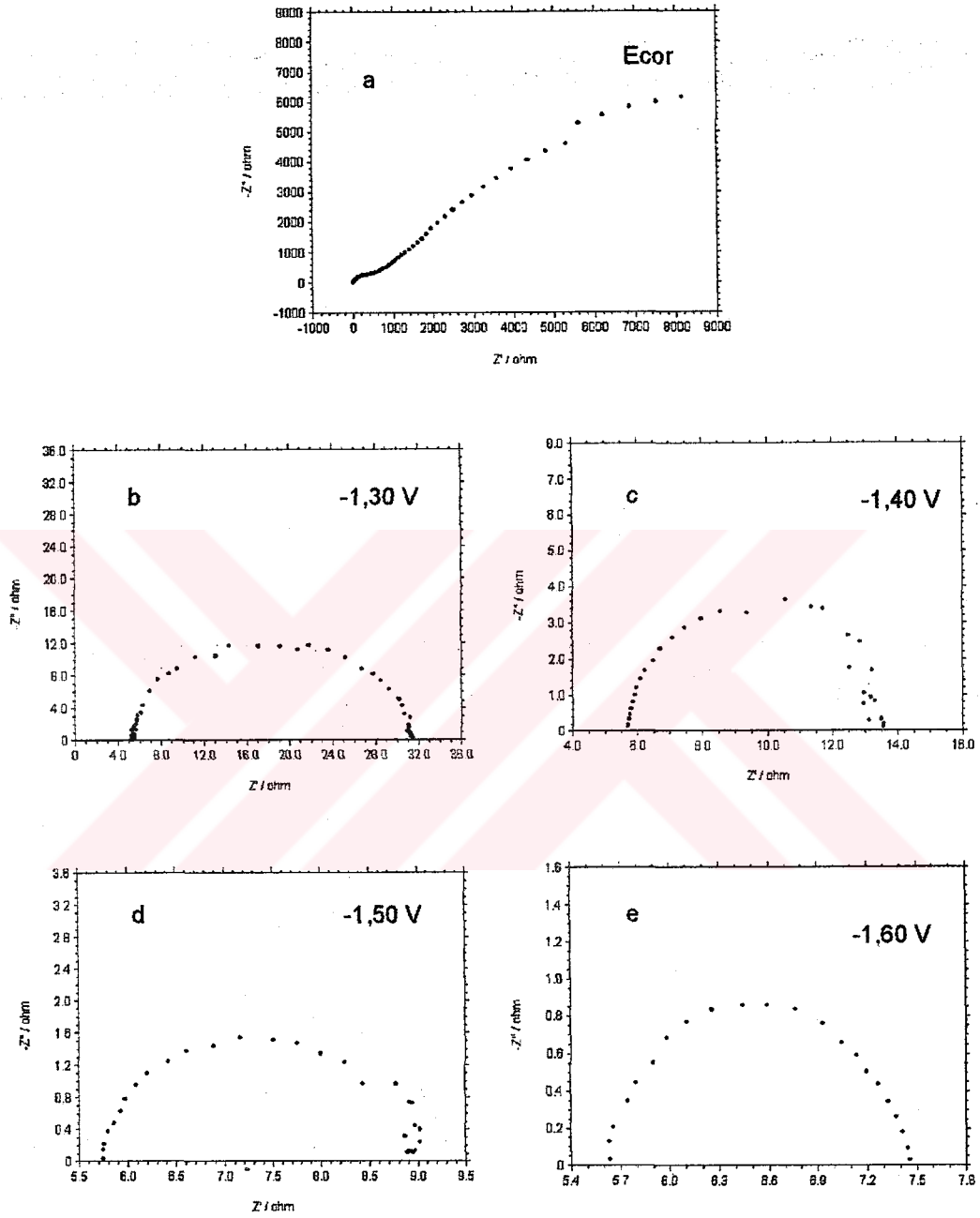
Şekil 4.13. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı gümüş elektrot (Ag/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Pirinç elektrotun 1 M NaOH içerisinde açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde (-1,30V (b), -1,40 V (c), -1,50 V (d), -1,60 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.14' de verilmiştir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında, yüksek frekans bölgesinde başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden eliptik bir lup ve yüksek frekans bölgesinde indiktüf bir lupun oluşmaktadır (Şekil 4.14 a). Düşük frekans bölgesinde görülen ters indiktüf lup pirinç elektrodun yüzeyindeki korozyon ürünlerinin çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Eğriden belirlenen direnç değeri 472,9 Ω olup pirincin çalışılan ortamda korozyona karşı fazla dayanıklı olmadığını göstermektedir. -1,30 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında (Şekil 4.14 b) ise eliptik tek bir lup olduğu ve indüktif lupun ortadan kalktığı görülmektedir. Eğrinin çapından belirlenen direnç değeri 96,63 Ω 'dur. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çaplarında azalmalar görülmektedir (Şekil 4.14. b-e). -1,40 V, -1,50 V ve -1,60V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırası ile 17,52; 8,17 ve 4,75 Ω olmaktadır.

Şekil 4.15'de 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı pirinç elektrot (Pi/Ni) için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde (-1,30V (b), -1,40 V (c), -1,50 V (d), -1,60 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında, birbirinden tam olarak ayrılmamış iki lup görülmektedir. Eğriden belirlenen polarizasyon direnci 9000 Ω 'dur. Çıplak elektrotla karşılaştırıldığında nikelin metal yüzeyinde kararlı bir oksit tabakası oluşturarak pirincin dayanıklılığını önemli derecede arttırmaktadır. -1,30 V potansiyel uygulanması ile elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında, açık devre potansiyelinde elde edilen eğriden farklı bir şekil oluşmakta, eliptik tek bir lup görülmektedir. Elde edilen eğrinin çapından belirlenen polarizasyon direnci ise 26,2 Ω olup, metal yüzeyindeki yük transfer direnci ve difüz tabaka direncini karşılamaktadır.



Şekil 4.14. 1 M NaOH içerisinde pirinç elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.



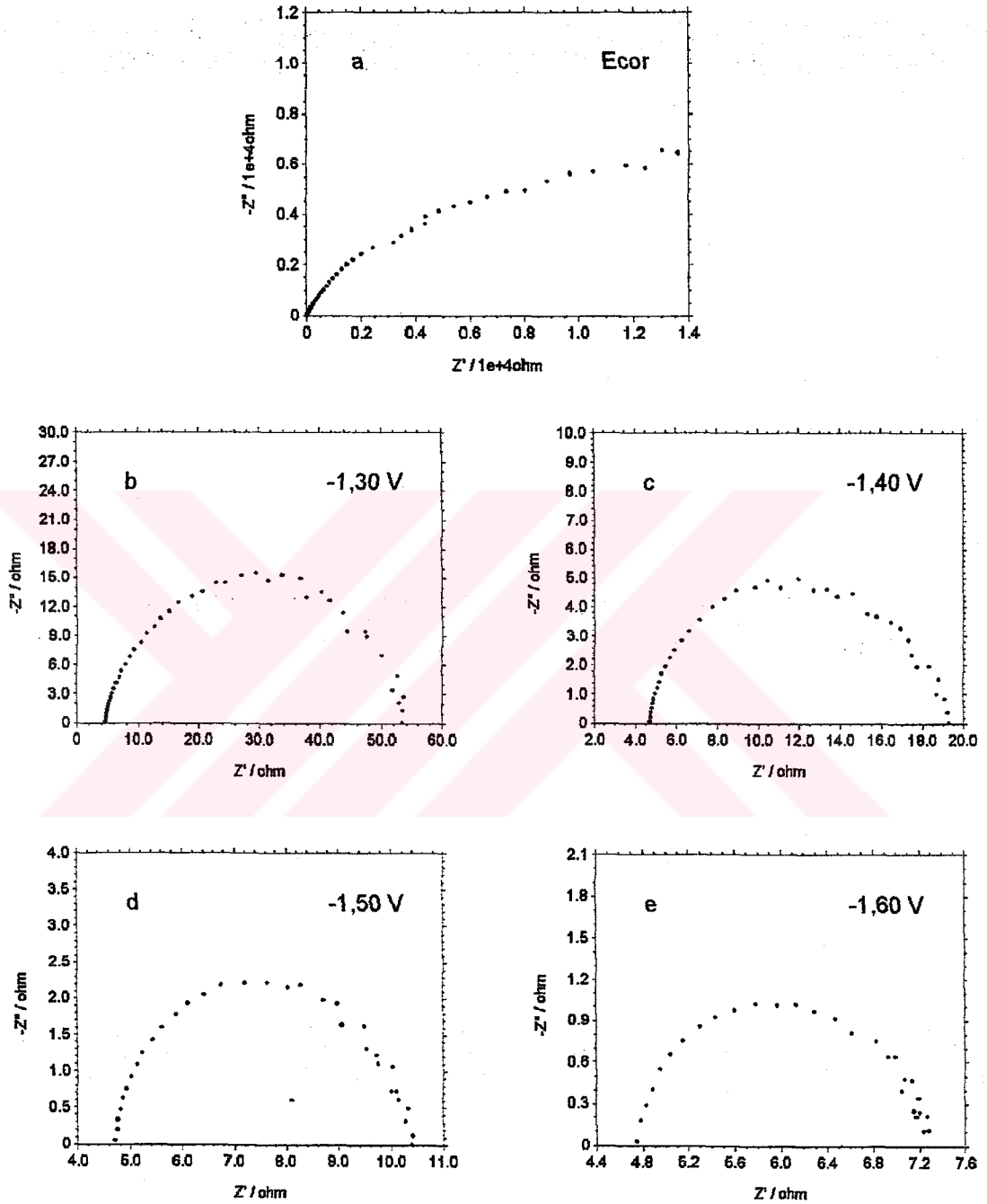
Şekil 4.15. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı pirinç elektrot (Pi/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Çıplak elektrotta aynı potansiyelde elde edilen dirençle kıyaslandığında (Şekil 4.14 b ve Şekil 4.15 b) nikel kaplı elektrotta direncin daha düşük olduğu görülmektedir ve bu da nikelin sadece pirincin dayanıklılığını arttırmadığı aynı zamanda hidrojen indirgenmesi için elektrokatalitik etkinliğini arttırdığını göstermektedir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları azalmaktadır (Şekil 4.15. b-e). -1,40 V, -1,50 V ve -1,60 V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırası ile 7,96; 3,30 ve 1,86 Ω olmaktadır.

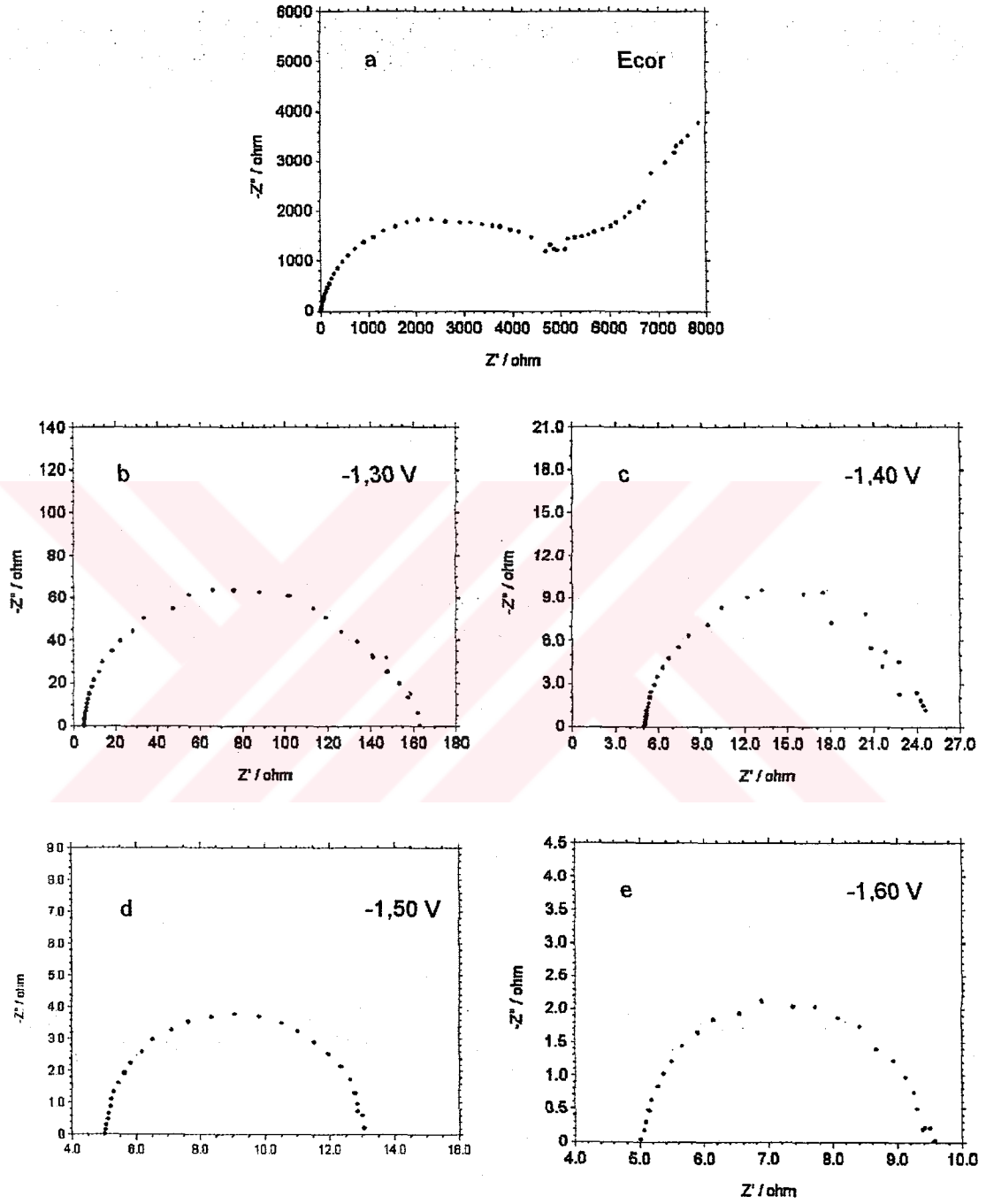
Şekil 4.16'da 1 M NaOH içerisinde soğuk iş çeliği (SÇ) için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde (-1,30V (b), -1,40 V (c), -1,50 V (d), -1,60 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Kararlı denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında, yüksek frekans bölgesinde başlayarak orta ve düşük frekans bölgesinde de devam eden kapanmayan eliptik bir eğrinin oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.16 a). Eğrinin tepe noktasındaki direnç değerinin iki katı alındığında $\sim 2,4 \times 10^4 \Omega$ olarak belirlenen direnç, metal yüzeyinde gerçekleşen yük transfer direnci, çelik yüzeyinde oluşan krom oksitlerin oluşturduğu kararlı oksit tabakası ve bu oksit tabakası içerisindeki iyon difüzyonuna karşı gösterilen direncin toplamını vermektedir. Bu direncin büyüklüğü bize elektrotun çalışılan ortam içerisinde oldukça dayanıklı olduğunu göstermektedir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğriler (Şekil 4.16.b-e) direncin önemli ölçüde düştüğünü göstermektedir. Şekil 4.15 b'de verilen -1,30 V potansiyel uygulayarak elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında eliptik bir lup görülmektedir. Elde edilen eğrinin çapından belirlenen polarizasyon direnci 48,96 Ω 'tır. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları azalmaktadır (Şekil 4.16. b-e). -1,40 V, -1,50 V ve -1,60V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırası ile 14,79; 5,73 ve 2,57 Ω olmaktadır.

Şekil 4.17'de 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı soğuk iş çeliği (SÇ/Ni) için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde (-1,30V (b), -1,40 V (c), -1,50 V (d), -1,60 V (e)) elde edilen Nyquist

eğrileri verilmektedir. Kararlı açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.17 a), çıplak elektrot ile kıyaslandığında (Şekil 4.16 a) farklı bir davranış görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde yük transfer direnci ve metal yüzeyindeki kaplamadan kaynaklanan dirence karşılık gelen eliptik bir lup, orta ve düşük frekans bölgesinde açılı bir eğri olan Warburg impedansı oluşmaktadır. Bu davranış yüzeyde oluşan nikelin gözenek yapısının küçük olduğunu ve iyonların metal yüzeyinden difüzyonunun zorlaştığını göstermektedir. Yüksek frekans bölgesindeki eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesi ile belirlenen direnç değeri $\sim 6000 \Omega$ 'tur. -1,30 V potansiyel uygulanması ile elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında (Şekil 4.17 b), eliptik bir lupun olduğu görülmektedir. Elde edilen eğriden belirlenen direnç değeri $158,6 \Omega$ 'dur. Çıplak elektrotta aynı potansiyelde elde edilen dirençle kıyaslandığında (Şekil 4.16 b ve Şekil 4.17 b'nin kıyaslaması) diğer çalışma elektrotlarından farklı olarak nikel kaplı elektrotta daha yüksek direnç olduğu görülmekte olup bu da nikel kaplı soğuk iş çeliğinin hidrojen indirgenmesi için elektrot aktifliğini arttırmadığını göstermektedir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları azalmaktadır (Şekil 4.17. b-e). -1,40 V, -1,50 V ve -1,60V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırası ile 20,23; 8,40 ve $4,61 \Omega$ olmaktadır.



Şekil 4.16. 1 M NaOH içerisinde soğuk iş çeliği (SÇ) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.



Şekil 4.17. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı soğuk iş çeliği (SÇ/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Çizelge 4.3. 1 M NaOH içerisinde değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

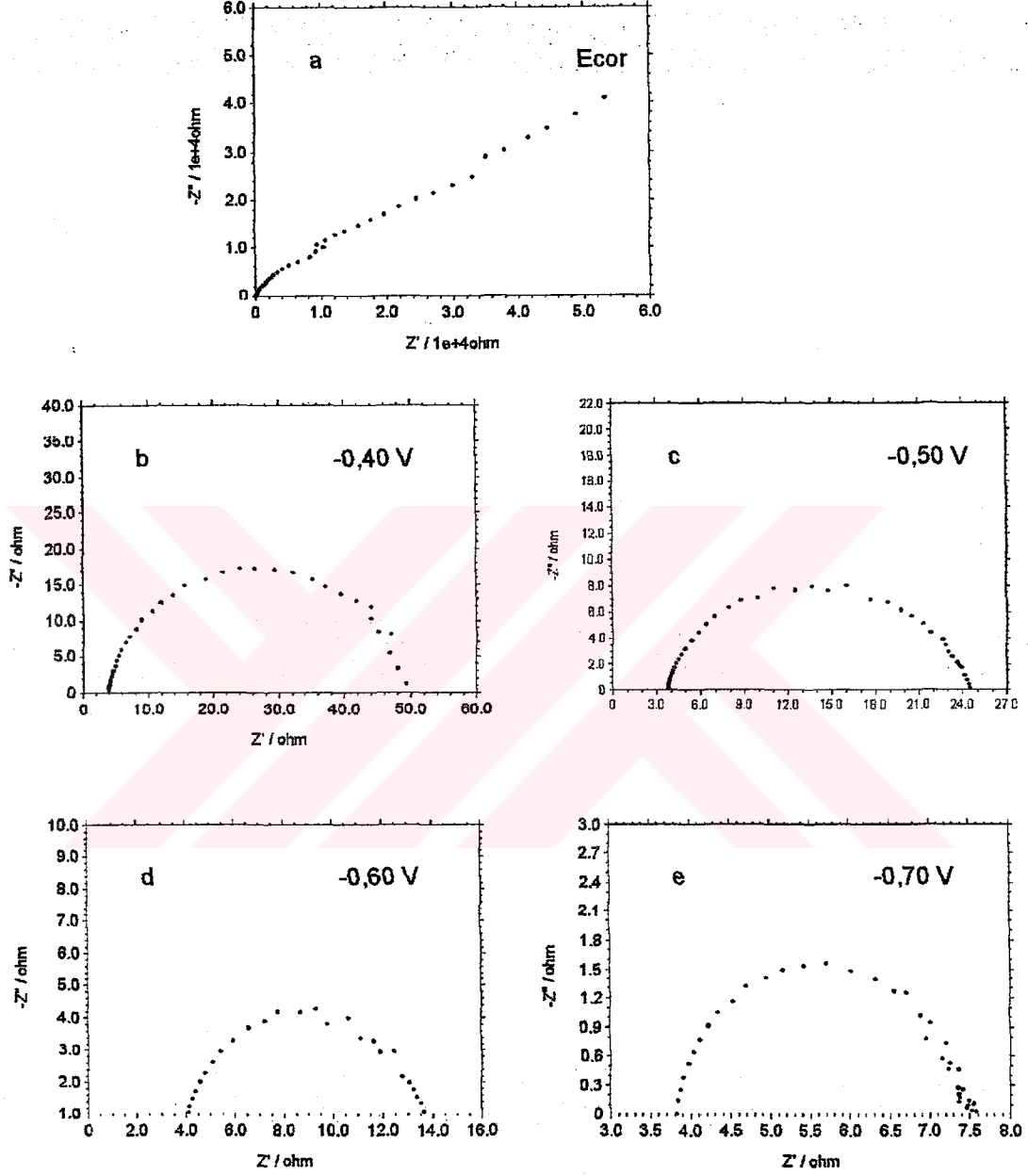
Elektrot	Değişik Potansiyellerde Elde Edilen Polarizasyon Dirençleri (R_p, Ω)				
	E_{ocp} / V	-1,30 V	-1,40 V	-1,50 V	-1,60 V
304	$1,91 \times 10^5$	97,1	17,5	6,64	4,15
304/Ni	$2,19 \times 10^4$	22,26	4,94	3,01	1,49
Ag	$3,16 \times 10^5$	2266	1052	260	28,0
Ag/Ni	$1,09 \times 10^5$	42,54	7,65	2,47	1,43
Pi	472,9	96,63	17,52	8,17	4,75
Pi/Ni	9000	26,2	7,90	3,30	1,86
SÇ	$2,35 \times 10^4$	48,96	14,79	5,73	2,57
SÇ/Ni	6000	158,6	20,23	8,40	4,61

1 M NaOH içerisinde çıplak ve nikel kaplı elektrotlarda değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.3'de verilmektedir. Çizelgen de görüldüğü gibi hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde polarizasyon dirençleri nikel kaplı elektrotlarda daha az olmakta ve nikelin kaplandığı elektrodun türüne bağlı olarak değişim göstermektedir. -1,60 V potansiyelde elde edilen dirençler kıyaslandığında, çalışılan elektrotlarda en az polarizasyon dirençleri Ag/Ni ve 304/Ni elektrotlarda olmaktadır.

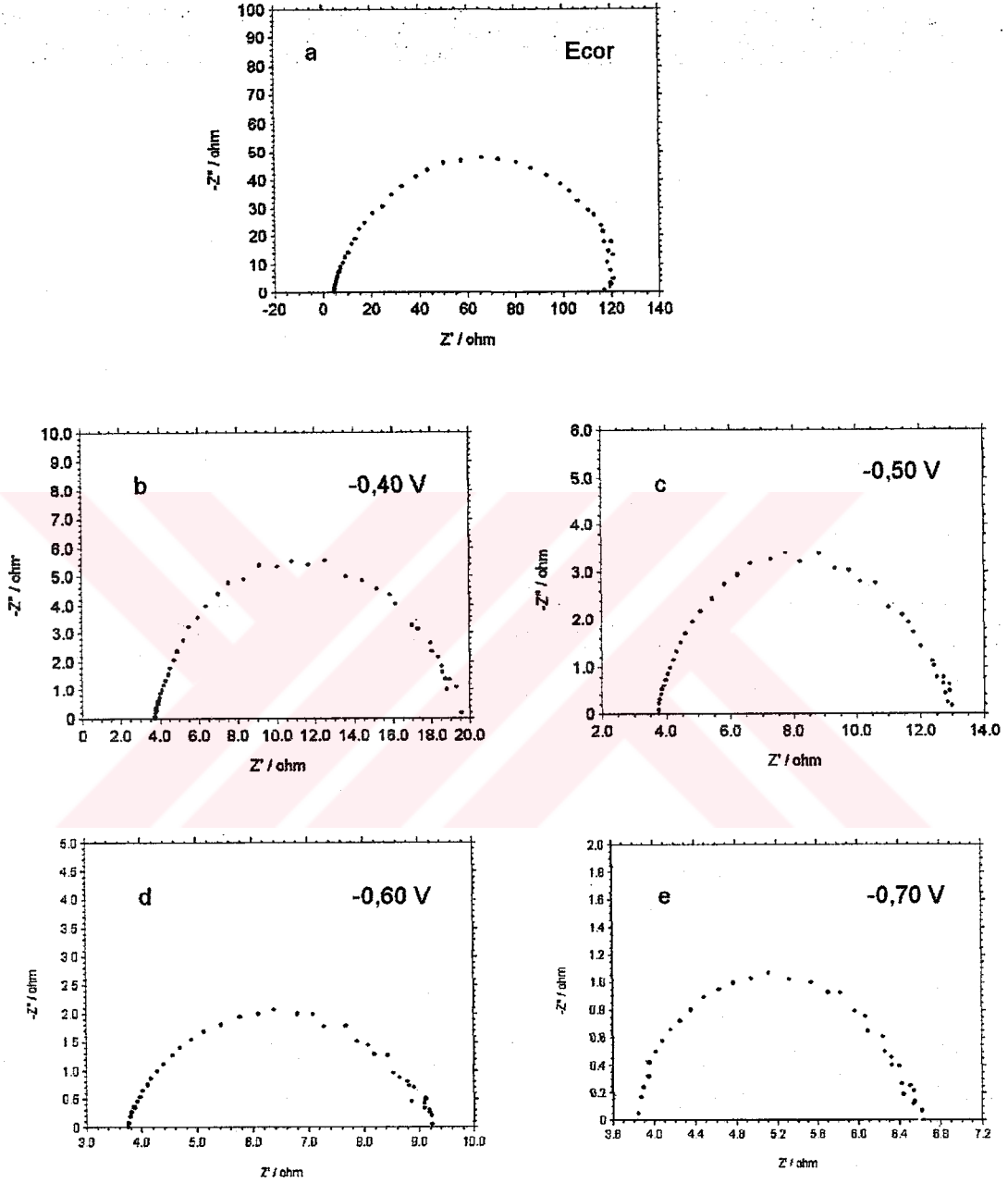
4.2.2. 0,5 M H₂SO₄ İçerisinde Elde Edilen AC İmpedans Ölçümleri

Şekil 4.18'de 0,5 M H₂SO₄ içerisinde 304 çeliği için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde -0,40 V (b), -0,50 V (c), -0,60 V (d), -0,70 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında, tam olarak ayrılmamış iki ayrı lup görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde görülen lup yük transfer direnci, paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan krom oksitler ve nikel oksitlerin oluşturduğu kararlı oksit tabakası ve bu oksit tabakasına ait direnci göstermektedir. Birinci lupun yatay eksene ekstrapolasyonundan belirlenen direnç değeri $3 \times 10^4 \Omega$ olup elektrotun çalışılan ortam içerisinde korozyona karşı oldukça dayanıklı olduğunu göstermektedir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğriler (Şekil 4.18.b-e) açık devre potansiyelinde elde edilen eğri ile kıyaslandığında polarizasyon direncinin önemli ölçüde düştüğünü göstermektedir. Şekil 4.18 b'de verilen -0,40 V potansiyel uygulayarak elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında eliptik bir lupun oluştuğu görülmektedir. Elde edilen bu luptan belirlenen direnç değeri 51,20 Ω 'tur. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça (Şekil 4.18 b-e) oluşan lupun çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. -0,50 V, -0,60 V ve -0,70 V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri değerleri sırası ile 20,78; 10,39 ve 3,75 Ω olmaktadır.

Şekil 4.19'de 0,5 M H₂SO₄ içerisinde nikel kaplı 304 çeliği için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde (-0,40 V (b), -50 V (c), -0,60 V (d), -0,70 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.19.a), yarım elipse benzer bir eğrinin oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesi ile belirlenen polarizasyon direnci 120,1 Ω olup çıplak elektrot ile kıyaslandığında polarizasyon direncinin azaldığı görülmektedir (Şekil 4.17 a). Bu durum nikelin katalitik etki yaptığını göstermektedir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyel aralıklarında



Şekil 4.18. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde 304 çeliği için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

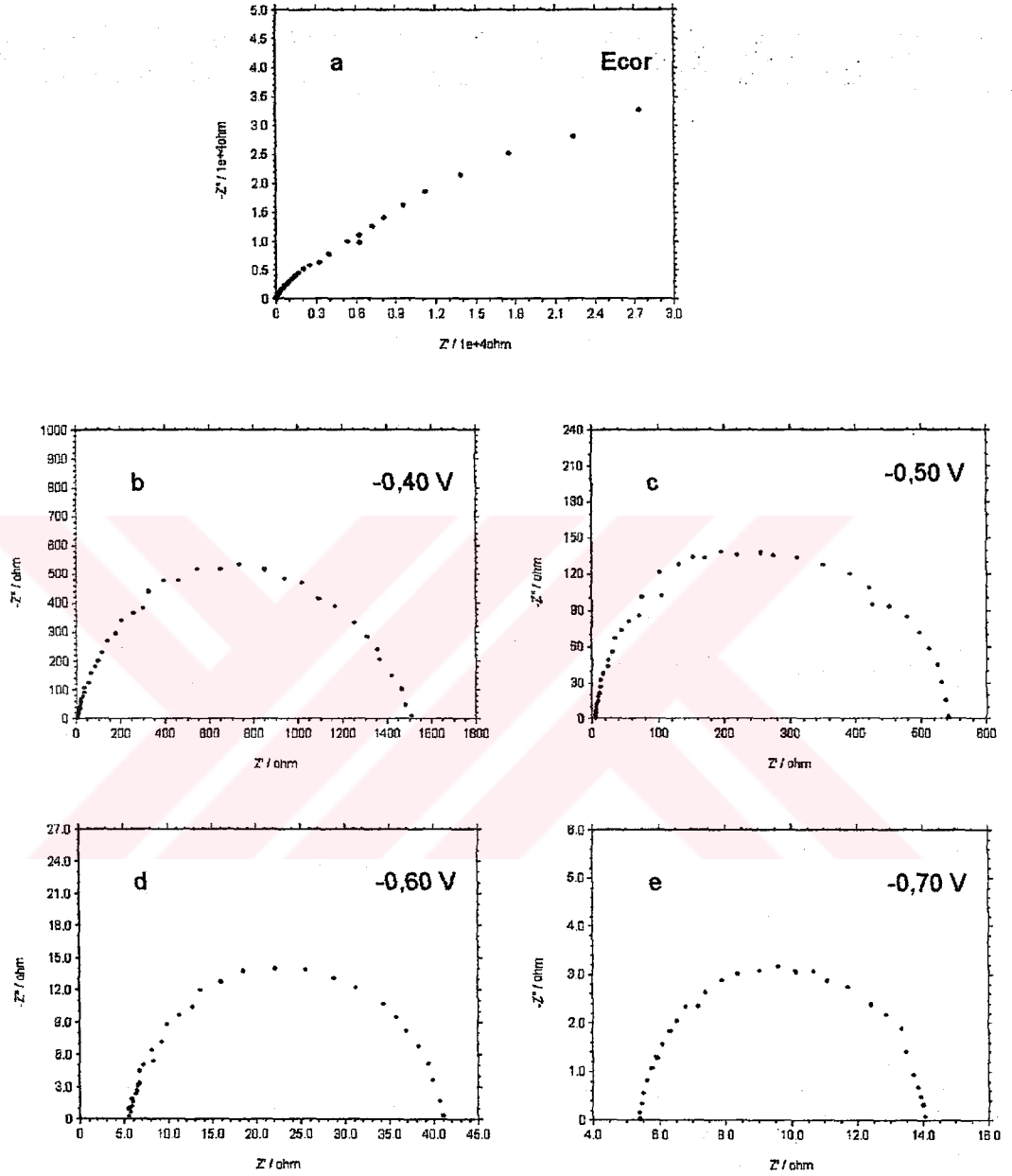


Şekil 4.19. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde nikel kaplı 304 çeliği (304/Ni) için nikel kaplı hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

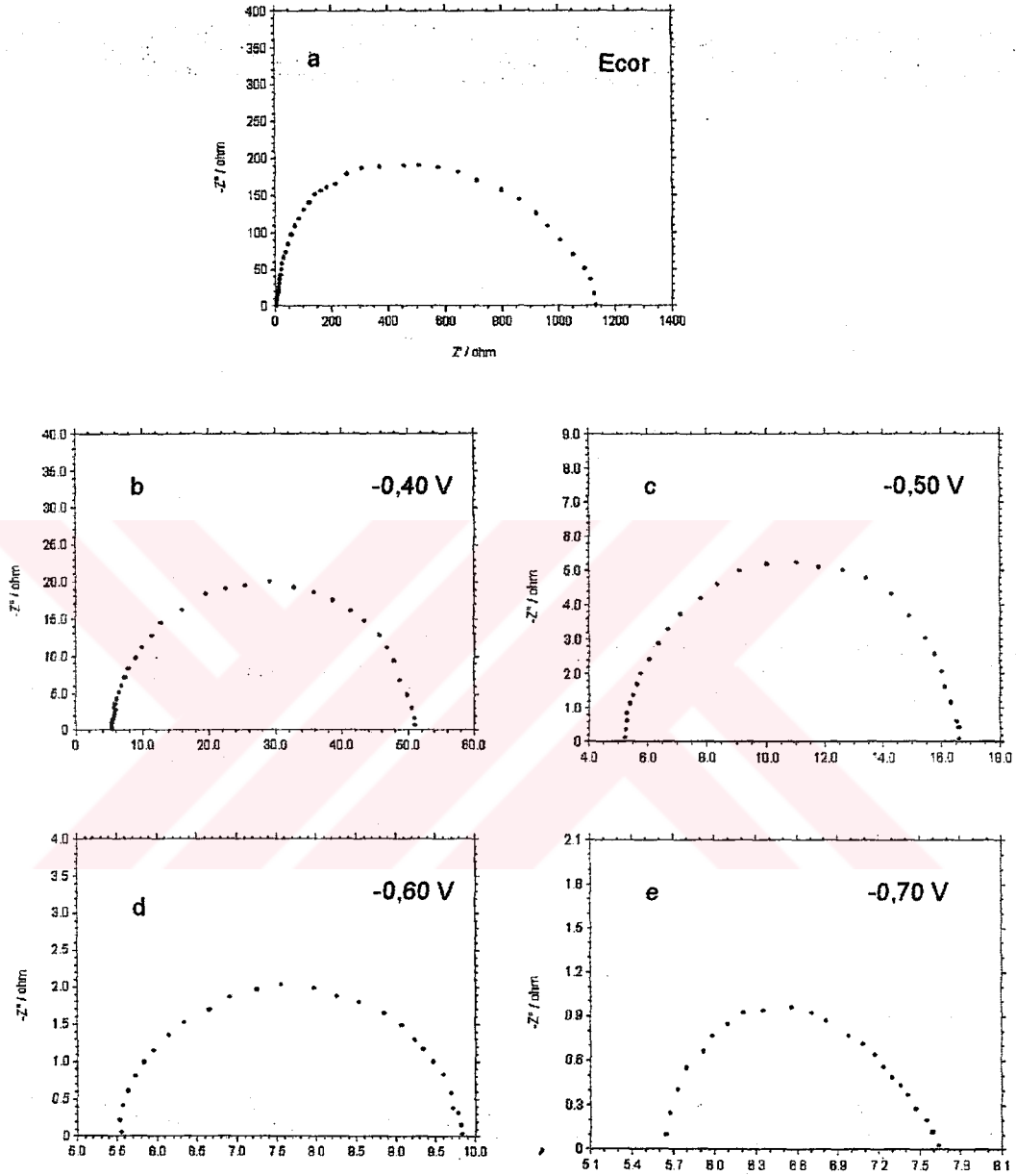
elde edilen eğrilere bakıldığında, eliptik lupların oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.19. b-e). -0,40 V -0,50 V, -0,60 V ve -0,70V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 15,93; 9,21; 5,61 ve 2,80 Ω olmaktadır. Hidrojen çıkış bölgesinde ölçülen polarizasyon dirençleri çıplak elektrot için elde edilen değerler ile kıyaslandığında daha düşük olduğu görülmektedir. Bu değerler kaplı elektrotta hidrojen indirgenmesinin çıplak elektroda göre daha kolay gerçekleşeceğini göstermektedir (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'un kıyaslaması).

Gümüş elektrotun 0,5 M H_2SO_4 içerisinde açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde (-0,40 V (b), -0,50 V (c), -0,60 V (d), -0,70 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.20' de verilmiştir. Kararlı denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.20 a), birbirinden tam olarak ayrılmayan iki lupun oluştuğu görülmektedir. Birinci lupun yatay eksene ekstrapolasyonundan belirlenen direnç $1,3 \times 10^4 \Omega$ 'dur. Bu direnç oldukça yüksek olup gümüş elektrotun çalışılan ortam içerisinde korozyona oldukça dayanıklı olduğunu göstermektedir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğrilerde ise potansiyelin artması ile eliptik lupların oluştuğu görülmektedir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları azalmaktadır (Şekil 4.20. b-e). -0,40 V 0,50 V, -0,60 V ve -0,70V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 1519,9; 573,45; 35,51 ve 8,58 Ω olmaktadır.

Şekil 4.21'de 0,5 M H_2SO_4 içerisinde nikel kaplı gümüş elektrot için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde (-0,40 V (b), -0,50 V (c), -0,60 V (d), -0,70 V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.21.a), eliptik bir eğrinin oluştuğu görülmektedir. Bu eğriden belirlenen polarizasyon direnci değeri 1133,8 Ω olup çıplak elektrot için belirlenen dirençten düşüktür (Şekil 4.20 a). -0,40 V potansiyel uygulanması ile elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında, eliptik bir lupun oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.20. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde gümüş elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

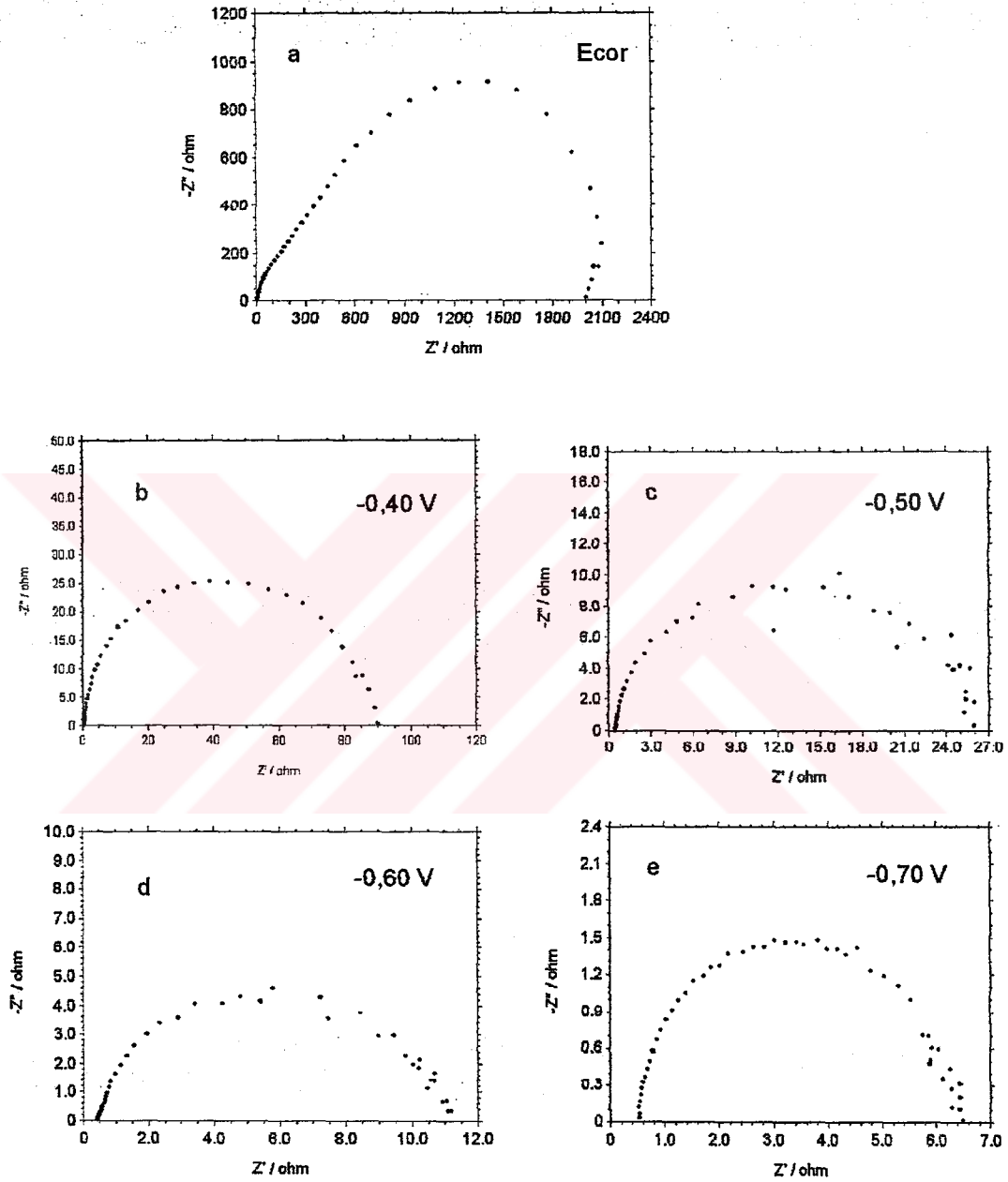


Şekil 4.21. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde nikel kaplı gümüş elektrot (Ag/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

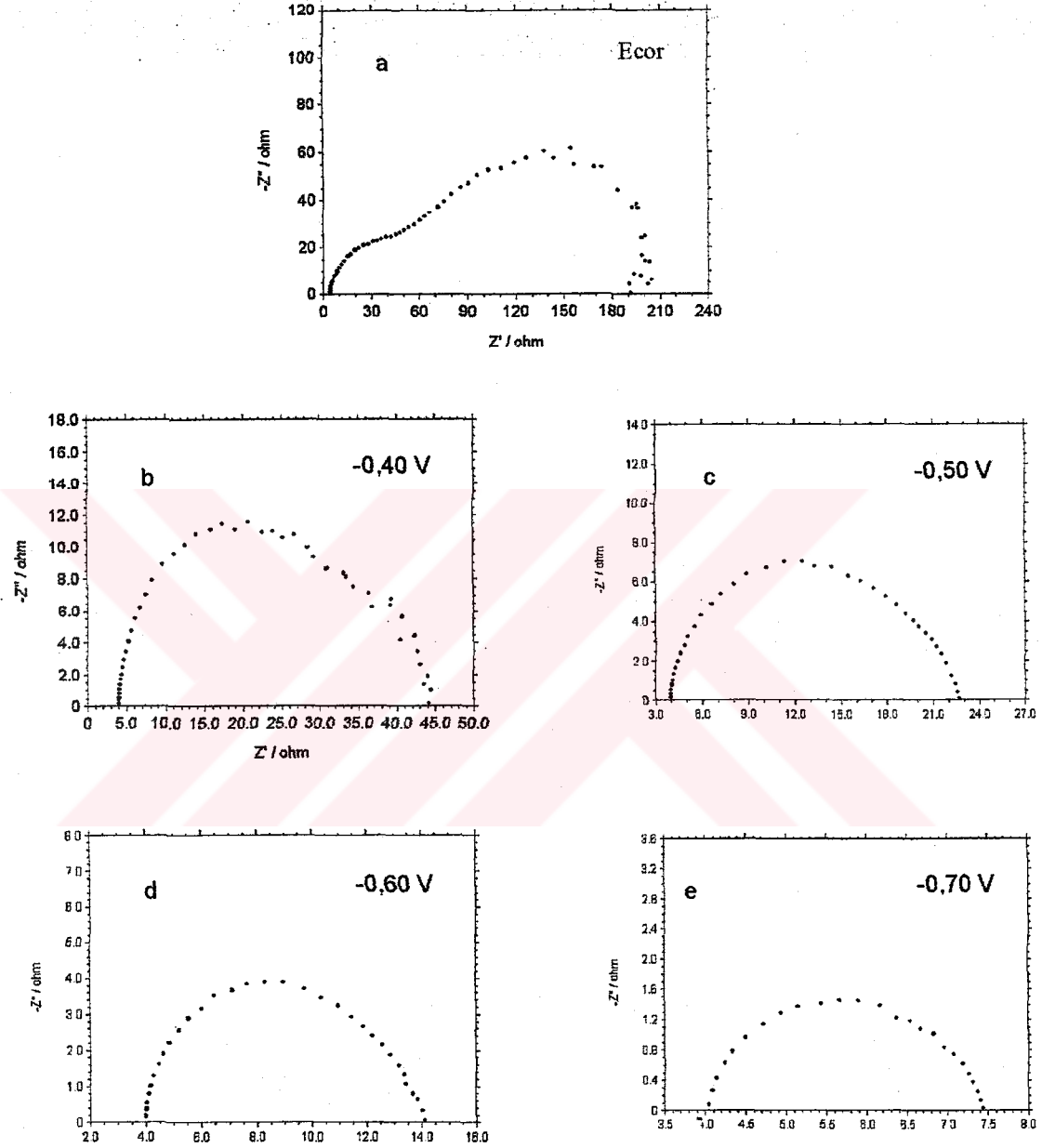
Elde edilen eğrinin çapından belirlenen polarizasyon direnci değeri $45,03 \Omega$ olur. Çıplak elektrotta aynı potansiyelde elde edilen polarizasyon direnci ile kıyaslandığında (Şekil 4.20 b ve Şekil 4.21 b) nikel kaplı elektrotta polarizasyon direnci oldukça düşük olmaktadır. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çaplarında azalmalar görülmektedir (Şekil 4.21. b-e). $-0,50 \text{ V}$, $-0,60 \text{ V}$ ve $-0,70 \text{ V}$ potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile $11,41$; $4,33$ ve $2,00 \Omega$ olmaktadır. Hidrojen bölgesinde uygulanan potansiyellerde elde edilen polarizasyon dirençleri nikel kaplı elektrotta daha düşük çıkmaktadır. Bu değerler nikel kaplı gümüş elektrotta hidrojen indirgenmesinin çıplak elektrotta göre daha kolay gerçekleştirdiğini göstermektedir (Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'in kıyaslaması).

Pirinç elektrotun $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ içerisinde açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde ($-0,40 \text{ V}$ (b), $-0,50 \text{ V}$ (c), $-0,60 \text{ V}$ (d), $-0,70 \text{ V}$ (e)) elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.22'de verilmiştir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.22 a), bir birinden tam olarak ayrılmamış iki lupun olduğu görülmektedir. Eğriden belirlenen polarizasyon direnci 2100Ω 'dur. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça eğrilerin çapları azalmaktadır (Şekil 4.22. b-e). $-0,40 \text{ V}$, $-0,50 \text{ V}$, $-0,60 \text{ V}$ ve $-0,70 \text{ V}$ potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile $90,0$; $25,63$; $10,82$ ve $6,83 \Omega$ olmaktadır.

Şekil 4.23'de $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ içerisinde nikel kaplı pirinç elektrot açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde ($-0,40 \text{ V}$ (b), $-0,50 \text{ V}$ (c), $-0,60 \text{ V}$ (d), $-0,70 \text{ V}$ (e)) için elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğri (Şekil 4.23 a) çıplak elektrotta elde edilen eğriye benzemekte olup iki lupun bir birinden biraz daha ayrıldığı görülmektedir.



Şekil 4.22. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde pirinç elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

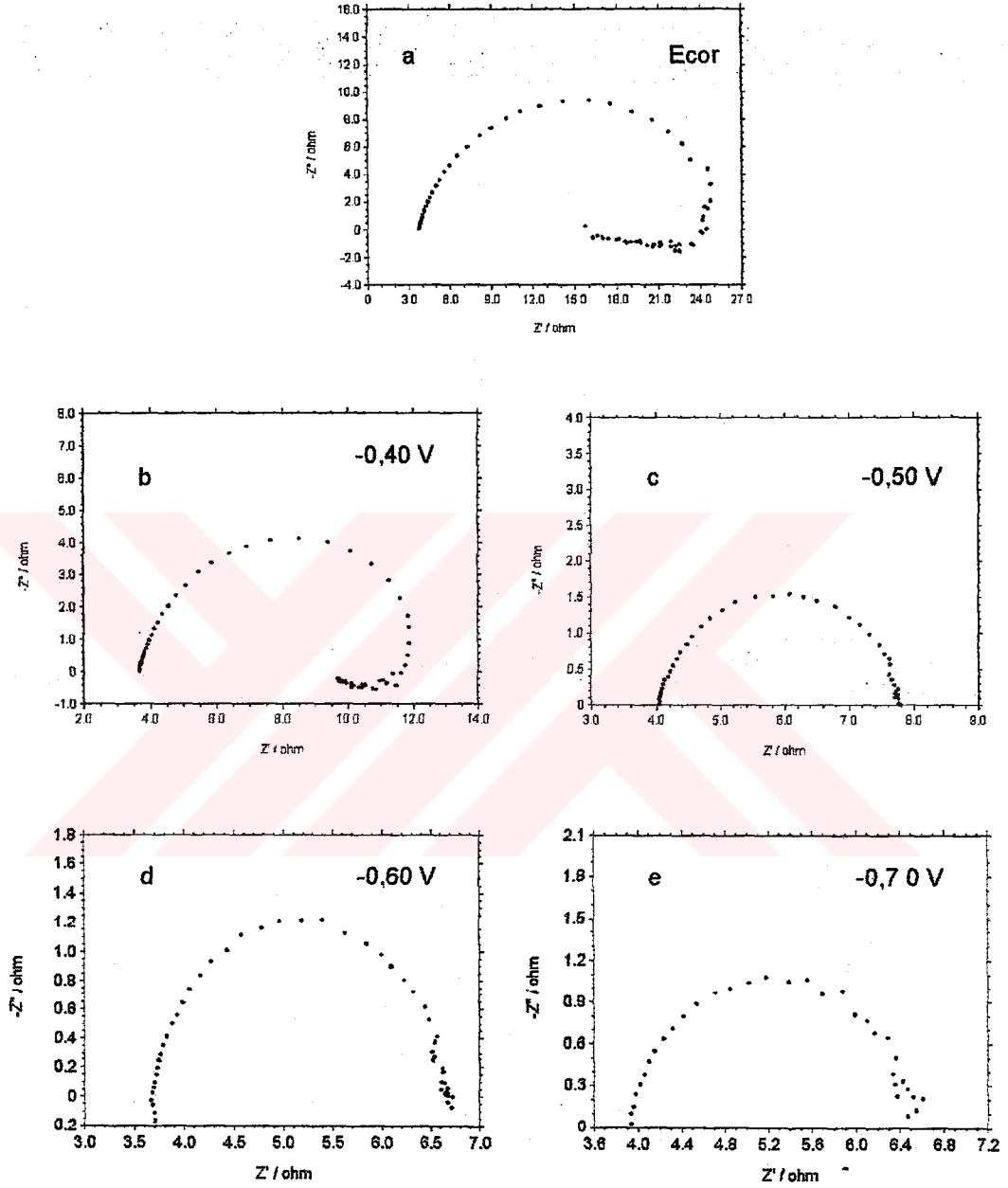


Şekil 4.23. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde nikel kaplı pirinç elektrot (Pi/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

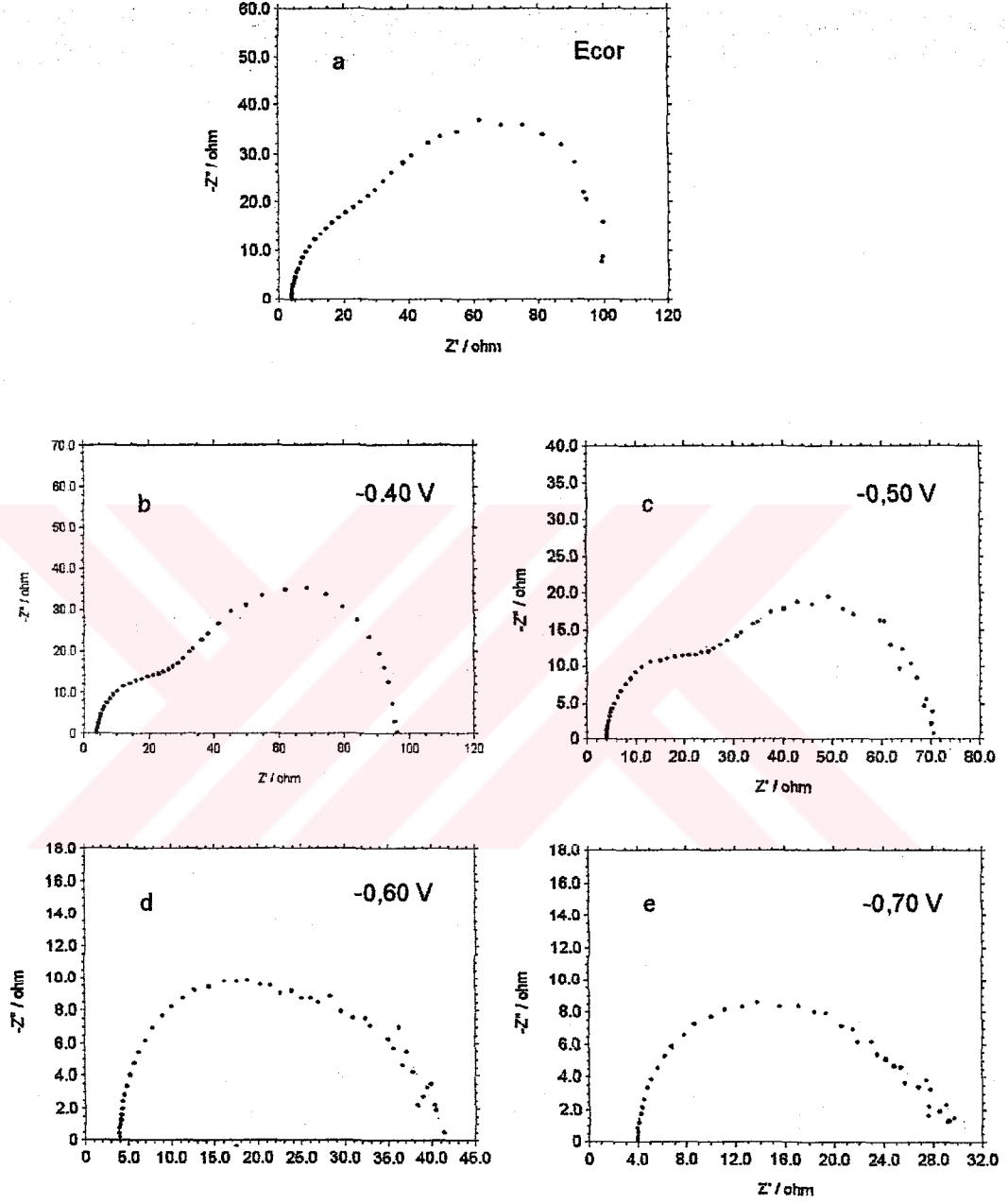
Ölçülen polarizasyon direnci $201,8 \Omega$ 'dur. $-0,40$ V potansiyel uygulanması ile elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında, eliptik bir eğrinin oluştuğu görülmektedir. Elde edilen eğrinin çapından belirlenen polarizasyon direnci ise $40,13 \Omega$ 'tur. Çıplak elektrotta aynı potansiyel değerinde elde edilen polarizasyon direnci ile kıyaslandığında (Şekil 4.22 b ve Şekil 4.23 b) nikel kaplı elektrotta direnç değerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Elde edilen polarizasyon dirençleri hidrojen indirgenmesinde nikel kaplamanın elektrokatalitik etkinliğini arttırdığını göstermektedir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça eğrinin çapının azaldığı görülmektedir (Şekil 4.23. b-e). $-0,50$ V, $-0,60$ V ve $-0,70$ V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile $19,13$; $10,10$ ve $3,40 \Omega$ olmaktadır.

Şekil 4.24'te $0,5$ M H_2SO_4 içerisinde soğuk iş çeliği için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde ($-0,40$ V (b), $-0,50$ V (c), $-0,60$ V (d), $-0,70$ V (e)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Kararlı denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.24 a), yüksek ve orta frekans bölgesinde yük transfer direnci ve yüzeyde oluşan oksit tabakasından kaynaklanan eliptik bir lup ve düşük frekans bölgesinde yüzeydeki korozyon ürünlerinin çözünmesine karşılık gelen ikinci bir indüktif lup oluşmuştur. Bu eğriden belirlenen polarizasyon direnci $22,3 \Omega$ olup elektrotun çalışılan ortam içerisinde korozyona dayanıklı olmadığını göstermektedir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğrilerden (Şekil 4.24.b-e) belirlenen direncin uygulanan potansiyelin artırılması ile daha da düştüğü görülmektedir. Şekil 4.24 b'de verilen $-0,40$ V potansiyel uygulayarak elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında eliptik tek bir lup ve bunu takip eden düşük frekans bölgesinde ikinci bir indüktif lup görülmektedir. İndiktüf lupun çapı denge potansiyelinde oluşan lup ile kıyaslandığında azalmıştır. Elde edilen eğriden belirlenen direnç değeri $8,19 \Omega$ 'dur. Daha yüksek potansiyellerde elde edilen eğrilerde ise eliptik tek bir lup oluşmuştur (Şekil 4.24. c-e). $0,50$ V, $-0,60$ V ve $-0,70$ V potansiyellerde elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırası ile $3,76$; $3,00$ ve $2,64 \Omega$ olmaktadır.

Şekil 4.25'te 0,5 M H₂SO₄ içerisinde kaplı soğuk iş çeliği (SÇ/Ni) için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde (-0,40 V (b), -0,50 V (c), -0,60 V (d), -0,70 V (e)) nikel elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.25 a), birbirinden tam olarak ayrılmamış iki lup oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde yük transfer direnci ve kaplama direncinden kaynaklanan lupu orta ve düşük frekans bölgesinde difüz tabakadan kaynaklanan ikinci lup izlemektedir. Çıplak elektrotta gözlenen ve korozyon ürünlerinin çözünmesine karşılık gelen indiktüf lupun oluşmadığı görülmektedir. Ölçülen direnç değeri 101,3 Ω olup çıplak metalle kıyaslandığında nikel kaplamanın elektrot direncini arttırdığını göstermektedir. -0,40 V ve -0,50 V potansiyellerde elde edilen eğriler de benzer davranış göstermekte olup belirlenen dirençler sırası ile 91,9 ve 66,3 Ω 'tur. -0,60 V ve -0,70 V potansiyellerde elde edilen eğrilerde ise ikinci lupun oluşmadığı görülmektedir. Bu iki potansiyelde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri ise 37,5 ve 26,01 Ω 'tur. Nikel kaplı SÇ/Ni elektrodu çıplak SÇ elektrodu ile kıyaslandığında, nikel kaplama metalin korozyon direncini arttırmakta fakat çıplak elektrotta hidrojen indirgenmesi daha kolay olmaktadır.



Şekil 4.24. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde soğu iş çeliği (SC) hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.



Şekil 4.25. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde nikel kaplı soğuk iş çeliği (SC/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Çizelge 4.4. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

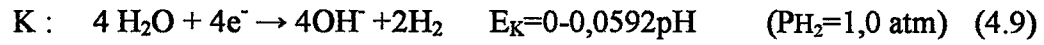
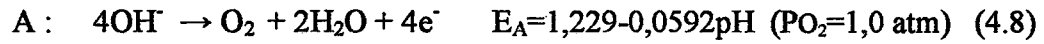
Elektrot	Değişik Potansiyellerde Elde Edilen Polarizasyon Dirençleri (Rp,Ω)				
	E _{ocp} / V	-0,40 V	-0,50 V	-0,60 V	-0,70 V
304	3x10 ³	51,20	20,78	10,39	3,75
304/Ni	120,05	15,93	9,21	5,61	2,80
Ag	1,3x10 ⁴	1519,9	537,45	35,51	8,58
Ag/Ni	1133,82	45,03	11,41	4,33	2,00
Pi	2100	90,0	25,63	10,82	6,83
Pi/Ni	201,8	40,13	19,33	10,10	3,40
SÇ	22,03	8,19	3,76	3,0	2,64
SÇ/Ni	101,3	91,9	66,3	37,45	26,01

0,5 M H₂SO₄ içerisinde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.4’de verilmektedir. Belirlenen değerler incelendiğinde elektrotların nikel ile kaplanması ile polarizasyon dirençlerinin azaldığı görülmektedir. Nikel kaplı soğuk iş çeliği ise çıplak elektroda oranla daha fazla direnç göstermektedir. 304/Ni ve Ag/Ni elektrotlarda daha düşük polarizasyon dirençleri belirlenmiştir. Kaplanan nikelin kalınlığının bütün elektrotlarda aynı olmasına karşın dirençlerinin farklı çıkması, nikelin kaplandığı elektrot türünün önemli olduğunu göstermektedir.

4.3. 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.

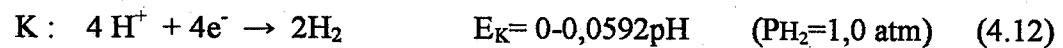
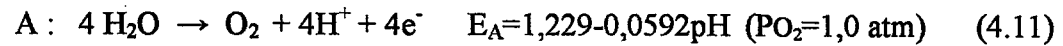
Alkali suyun elektrolizi sırasında anotta oksijen ve katotta da hidrojen gazı açığa çıkar.



Net reaksiyon;



Asidik ortamda suyun elektrolizi sırasında elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar ise aşağıda verildiği gibi gerçekleşmektedir.



Net reaksiyon;



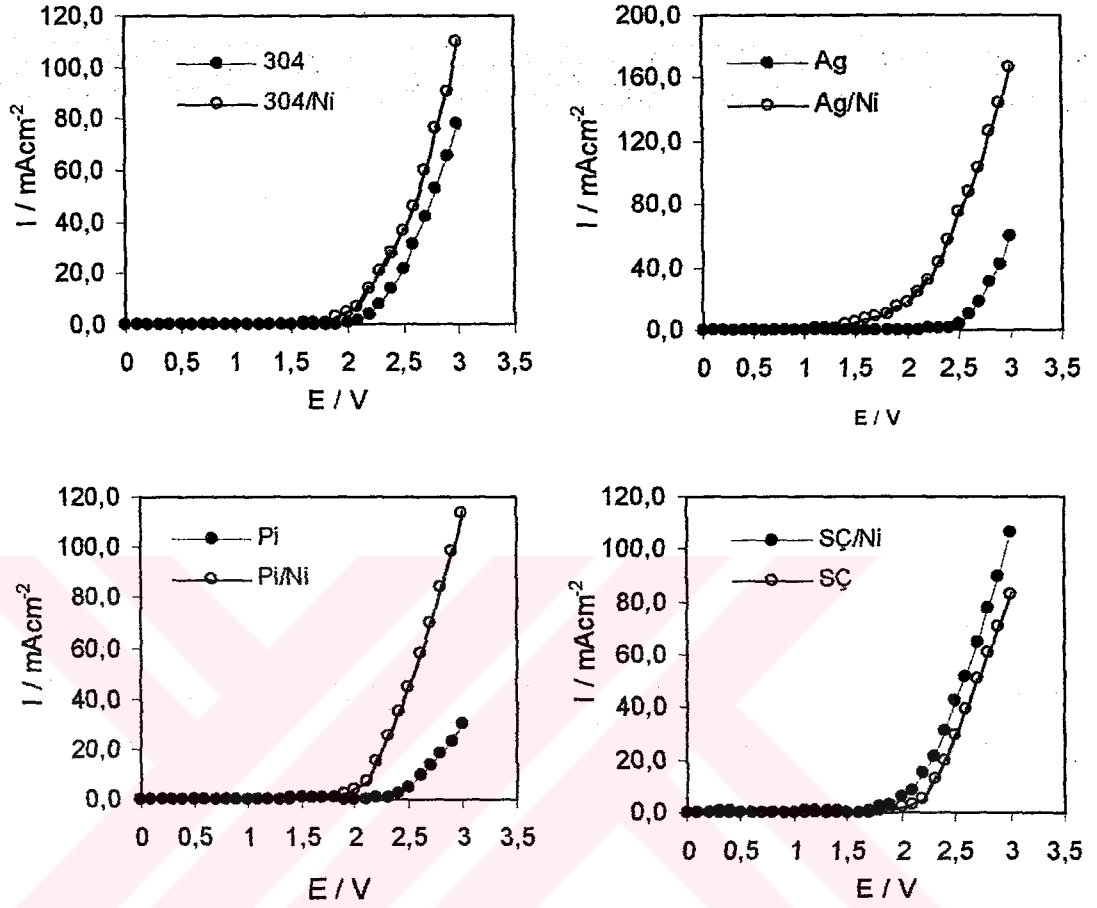
Teorik olarak 25°C’de suyun ayrışması için gerekli potansiyel 1,229 V’tur. Anot olarak Pt üzerinde O₂ aşırı gerilimi (0,47 V) bu değere ilave edildiğinde, hidrojen gazı çıkışının başlaması için en az 1,70 V’luk bir potansiyelin sisteme uygulanması gerekmektedir (Yazıcı ve ark., 1995). Fakat çözelti ve elektrot metalinden kaynaklanan aşırı gerilimler nedeniyle daha yüksek potansiyel uygulanması gerekmektedir.

1 M NaOH içerisinde iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.26’da verilmiştir. Eğriler incelendiğinde yaklaşık 2 V’a kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. Bu potansiyelden itibaren gözlenen akım artışı hidrojen iyonlarının hidrojen gazı şeklinde indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.

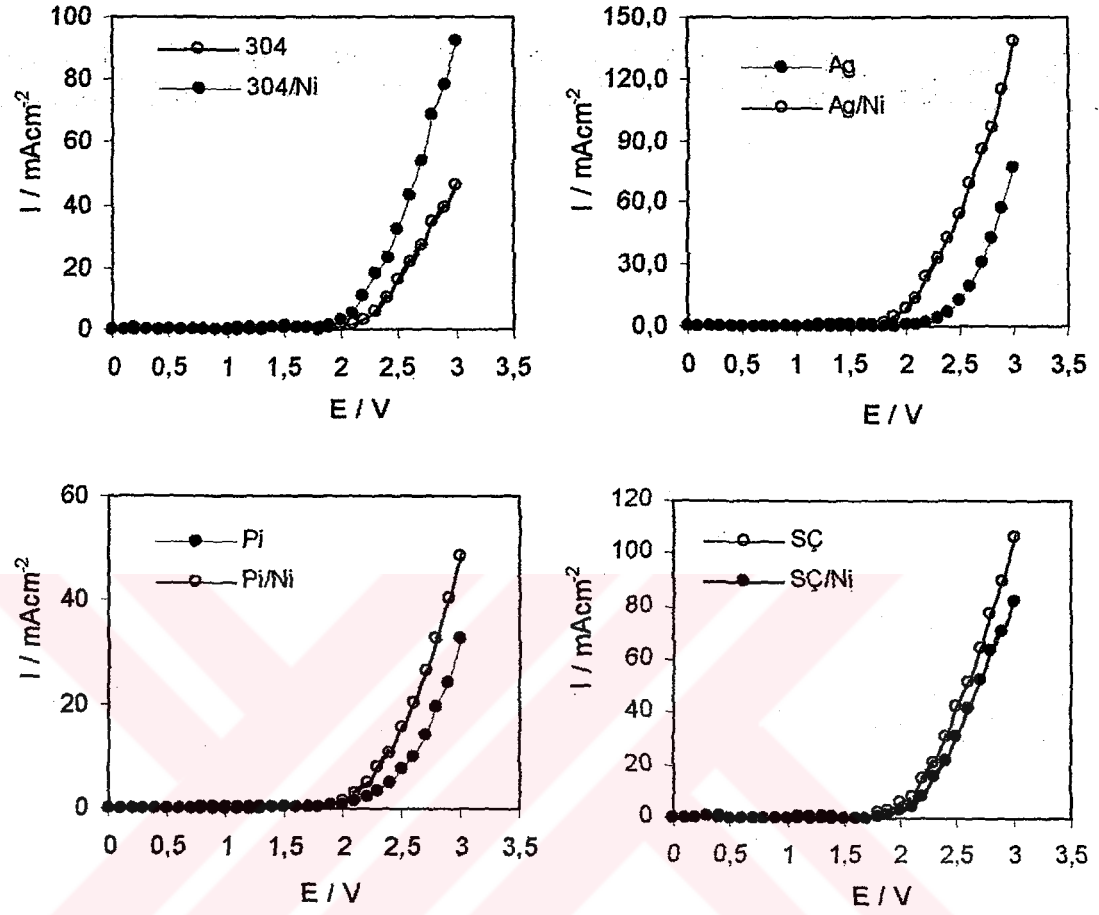
Şekil 4.27 de 0,5 M H₂SO₄ içerisinde iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık 2 V ‘a kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. Bu potansiyelden itibaren hidrojen iyonlarının indirgenmesi nedeni ile akımlarda artışlar olmaktadır.

Şekil 4.26 ve 4.27 den belirlenen deneysel ayrışma gerilimleri ($E_{d.a.g.}$) ve hidrojen aşırı gerilimleri (η_{H_2}) Çizelge 4.5 ‘te verilmiştir. Hidrojen aşırı gerilimleri deneysel olarak belirlenen ayrışma gerilimlerinden teorik olarak hesaplanan değer çıkarılması ile elde edilmiştir.

$$\eta_{H_2} = E_{d.a.g.} - 1,229 \quad (4.14)$$



Şekil 4.26. 1 M NaOH içerisinde platinin anot, çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.27. 0,5 M H_2SO_4 içerisinde platinin anot, çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Çizelge 4.5 1 M NaOH ve 0,5 M H₂SO₄ içerisinde, platinin anot ve çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda sistemin ayrışma gerilimi elektrotların hidrojen aşırı gerilimleri.

Elektrot	NaOH		H ₂ SO ₄	
	E _{ag} / V	η_{H_2} / V	E _{ag} / V	η_{H_2} / V
304	2,23	0,53	2,20	0,50
304/Ni	2,05	0,35	2,02	0,32
Ag	2,55	0,85	2,47	0,77
Ag/Ni	1,97	0,27	1,90	0,20
Pi	2,45	0,75	2,37	0,67
Pi/Ni	2,08	0,38	2,10	0,40
SÇ	2,18	0,48	2,15	0,45
SÇ/Ni	2,25	0,55	2,20	0,50

Çizelge 4.5 te görüldüğü gibi 1 M NaOH ve 0,5 M H₂SO₄ ortamlarında hidrojen aşırı gerilimleri Ni kaplı elektrotlarda çıplak elektrota kıyasla daha küçük olmaktadır. Her iki ortamda da elektrotlar nikel ile kaplandığında ayrışma gerilimi ve dolayısı ile hidrojen aşırı gerilimi düşmektedir. Kaplı elektrotlardan en düşük hidrojen aşırı geriliminin nikel kaplı gümüş elektrotta olduğu görülmektedir (Çizelge 4.5).

4.4. Hidrojen Hacimleri

Platin anot ve çalışma elektrotları da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak sisteme sabit 5,0 V potansiyel uygulayarak elektroliz yapılmış ve 30 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 düzeltmesi yapılmıştır (Kardaş ve ark., 2003).

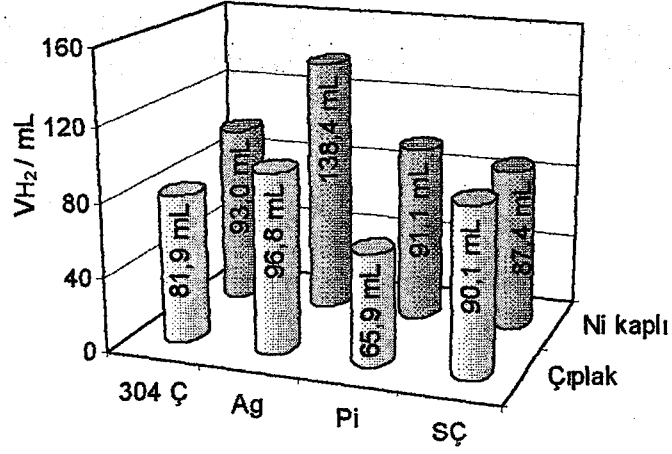
$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O} \quad (4.15)$$

Suyun bu koşullardaki buhar basıncı 23,756 mmHg ve toplam atmosfer basıncı 760 mmHg yerine konduğunda hidrojen gazının bu koşullardaki basıncı 736,244 mmHg olarak belirlenir. Hidrojen hacmi ise;

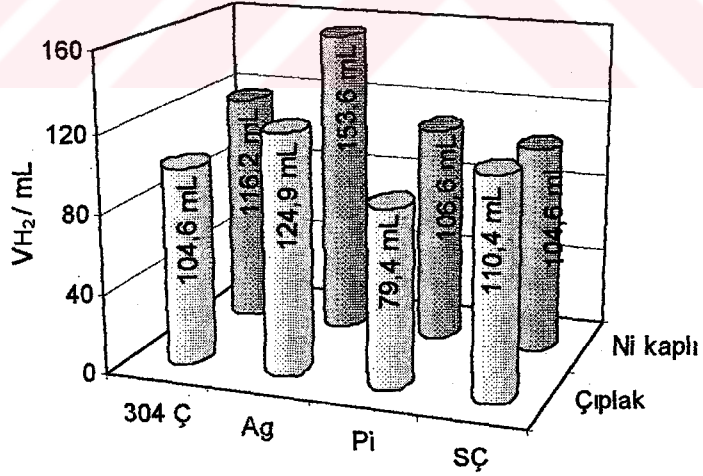
$$V_{H_2} = \left(\frac{736,244}{760} \right) \times V_{ölçülen} \quad (4.16)$$

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

Şekil 4.28'de 1 M NaOH içerisinde katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde ölçülen hidrojen gazı hacimleri verilmiştir. Elektrotların nikel ile kaplanması ile hidrojen hacimlerinin arttığı görülmektedir. Ölçülen hidrojen gazı hacmi en fazla nikel kaplı gümüş elektrotta olmaktadır. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde de (Şekil 4.29) en fazla hidrojen hacmi nikel kaplı gümüş elektrotta elde edilmiştir. Elektrotların nikel ile kaplanması ile hidrojen hacmi genel olarak artarken soğuk iş çeliğinde tersi bir durum ile karşılaşılmıştır. Kaplı elektrotlarda en fazla hidrojen gazı nikel kaplı gümüş elektrotta oluşurken nikel kaplı soğuk iş çeliğinde en az olmaktadır.



Şekil 4.28. 1 M NaOH içerisinde, platinin anot olduğu durumda katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde 30 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.



Şekil 4.29. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde, platinin anot olduğu durumda katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde 30 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. 1 M NaOH ve 0,5 M H₂SO₄ ortamlarında çıplak ve nikel kaplanmış 304 çeliği, gümüş, pirinç ve soğuk iş çeliği elektrotlarının atmosfere açık ve N₂ atmosferinde elde edilen katodik akım potansiyel eğrilerinden;

- Atmosfere açık koşullarda her iki ortamda da (asidik ortamda kaplamasız soğuk iş çeliği hariç) katodik yönde oksijen indirgenmesi ve oksijen sınır akımı oluşmaktadır. Daha yüksek potansiyellerde ise hidrojen indirgenmesi gerçekleşmektedir.
- N₂ atmosferinde ortamda çözünmüş oksijen bulunmadığından oluşan katodik akımın kaynağı hidrojen indirgenmesidir.
- Nikel kaplı elektrotlarda her iki ortamda da akım yoğunlukları daha fazla olmaktadır. En fazla akım yoğunlukları Nikel kaplı 304 çeliği ve Nikel kaplı gümüş elektrotlarda oluşmaktadır.

2. Nikel kaplı ve kaplamasız elektrotlarla 1 M NaOH ve 0,5 M H₂SO₄ ortamlarında AC impedans tekniği ile açık devre potansiyeli ve değişik katodik potansiyellerde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden polarizasyon dirençleri belirlenmiştir.

- 1 M NaOH ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde açık devre potansiyelinde elde edilen polarizasyon dirençleri bazik ortamda asidik ortamdaki daha yüksek olmaktadır. Bu da metallerin asidik ortamda bazik ortama kıyasla daha dayanıksız olması ile ilgilidir.
- Açık devre potansiyelinden daha katodik potansiyellerde elde edilen polarizasyon dirençleri asidik ve bazik ortamlarda Nikel kaplı elektrotlarda kaplamasız elektrotlardan daha düşük olmaktadır. En düşük polarizasyon dirençler kaplamalı elektrotlardan Ag/Ni ve 304/Ni elektrotlarda belirlenmiştir.

3. İki elektrot tekniği ile platinin anot çalışma elektrotlarının katot olduğu koşullarda 1 M NaOH ve 0,5 M H₂SO₄ çözeltilerinde ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler belirlenmiştir;

- Nikel kaplı elektrotlarda ayrışma gerilimleri kaplamasız elektrotlara göre daha az olmaktadır. Bunun sonucunda da aşırı gerilimler de kaplamalı elektrotlarda düşmektedir. Elde edilen sonuçlardan aşırı gerilimler en az Ag/Ni ve 304/Ni elektrotlarda saptanmıştır.

4. Platinin anot, çalışılan elektrotların katot olduğu 1 M NaOH ve 0,5 M H₂SO₄ ortamlarında elektroliz yöntemiyle hidrojen gazı elde edilmiştir.;

- Elektroliz ile elde edilen hidrojen gazı hacimleri kaplamalı elektrotlarda soğuk iş çeliği dışında diğer elektrotlarda yüksek olduğu belirlenmiştir. Hidrojen gazı hacimleri en fazla Ag/Ni elektrotta elde edilmiştir.

Elde edilen bu sonuçlardan görüldüğü gibi, elektrotların yüzeylerinin nikel ile kaplanması yüzey porozitelerini arttırmakta ve kaplanan metalin türüne bağlı olarak katalitik etki ortaya çıkmaktadır. Nikel kaplı soğuk iş çeliği çalışılan ortamlarda etkin olmamaktadır. Çalışılan koşullarda korozyon dayanımı ve katalitik etki göz önüne alındığında Ag/Ni ve 304/Ni elektrotlar suyun elektrolizinde uygun katot olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ALTUBE, A., PIERNA, A.R., MARZO, F.F., 2001. Hydrogen Evolution Reaction With Fimenet-Co Amorphous Alloys in Acidic Solution, 287: 297-301,
- ANANTH, M.V., PARTHASARADHY, 1997. Hydrogen Evolution Characteristics of Electrodeposited Ni-Zn-Fe Coatings in Alkaline Solutions. Int. J. Hydrogen Energy, 22 (8): 747-751,
- ARUL RAJ,I., VASU,K.I. 1990. Transition Metal-Based Hydrogen Electrodes İn Alkaline Solution- Electrocatalysis On Nickel Based Binary Alloy Coatig. J.Applied Electrochemistry, 20 (1): 32-38.
- BARBIR, F., VEZIROGU, T.N., PLASS, H.J., 1990. Environmental Damage Due to Fosil Fuels Use. International Journal of Hydrogen Energy, 15 (10): 739-749,
- BAYKARA, Z.S., 2002. Enerji Sektöründe Hidroje, Tübitak MAM “Kritek 2001” Kritik Teknolojiler Sempozyumu Kitabı, İstanbul.
- BERKEM, A.R., 1984. Elektrokimya, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- BERKEM, A.R., 1993. Elektrokimya, Final Ofset A.Ş., İstanbul.
- BOCKRIS, J.O’M., and REDDY A.K.N., 1977. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432.
- BOCKRIS J.O’M.,CONWAY B.E., 1980., Comprehensive Treatise Of Electrochemistry, 2: 167-173.
- BOCKRIS, J.O’M., VEZIROGLU, T.N., 1983. Asolar Economy For U.S.A. International Journal of Hydrogen Energy, 8: 323-340.
- BORRESEN, B., HAGEN, G., TUNOLD, R., 2002. Hydrogen Evolution On Ni-P Alloys. Electrochimica Acta, 47: 1819-1827
- BOS WEB SİTESİ, www.bos.com.tr.
- BROWN, A.P., KRUMPELT, M., LOUTFY, N.P., 1982. The Effect of Roughness On The Hydrogen Evolution Reaction Kinetics With Mild Steel and Nickel Cathodes.Electrochimica Acta, 27 (5): 560-1982.
- BURCHARDT, T., 2000. The Hydrogen Evolution Reaction On NiP_x Alloys. Int. J. Hydrogen Energy, 25: 627-634.

- CATANIA, P.J., 1992. Energy and Environment. International Journal of Hydrogen Energy, 17(5): 351-357.
- DENNIS, J.K., SUCH, T.E., 1972. Nickel and Chromium Plating, Butterworths, London, 325.
- ELJRUSH, G.S., VEZIROGLU, T.N., 1990. Solar Hydrogen Energy System For Libya. International Journal of Hydrogen Energy, 15(12): 885-894.
- ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (AC) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. Doğa Türk Kimya Dergisi, 11 (3): 100-111.
- ERBİL, M., 1988. The Determination of Corrosion Rates by Analysis of AC Impedans Diagrams. Chimica Acta Turcica.
- ERBİL, M., 2002. Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği İle Ölçümü ve Uygulamaları, VII. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitabı, Eskişehir, s.29.
- GABE, D.R., 1972. Principles Of Metal Surface Treatment and Protection, Pergamon Press, New York, 211.
- GİZ, M.J., BENTO, S.C., GONZALES, E.R., 2000. NiFeZn Codepozit As a Cathode Material For The Production Of Hydrogen by Water Electrolysis. Int. J. Hydrogen Energy, 25: 621-626.
- GÜRTEN A.A., KAYAKIRILMAZ, K., YAZICI, B., ERBİL, 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.
- HASIMOTO, K., SASAKI, T., MEGURO, S., Asami K., 2004. Nanocrystalline Electrodeposited Ni-Mo-C Cathodes For Hydrogen Evolution Production. Material Science and Engineering, A375-377: 942-945.
- HIGHFIELD, J.G., CLAUDE, ., OGURO, K., 1999. Electrocatalytic Synergism in Ni/Mo Cathodes For Hydrogen Evolution in Acidic Medium: A NEW MODEL. Electrochimica Acta, 44: 2805-2814.
- HITZ, C., LASIA, A., 2001. Experimental Study and Modeling Of Impedans Of The HER On Porous Ni Electrodes. J. Electroanalytical Chemistry, 500: 213-212.

- HU, W., 1997. A novel Cathode For Alkaline Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22: 621–623.
- JENSE, W., KHALIL, A., WENDTH, H., 1990. Material Properties and Processing in The Production Of Fuel Cell Components: I. Hydrogne Anots From Raney Nickel For Light Weiht Alkaline Fuel Cells. *J. Applied Electrochemistry*, 20:839-900.
- KARDAŞ G., YAZİC İ B. VE ERBİL 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., HASIMOTO, K., 1997. Caharacterization Of Sputter-Deposited Ni-Mo and Ni-W Alloy Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Solution. *Materials Science and Engineering*, A226–228: 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.
- KÖTZ, E.R., STUCKİ, S., 1987. Ruthenium Dioxide as a Hydrogen-Evolving Cathode. *J. Applied Electrochemistry*, 17: 1190-1197.
- KROLLIKOWSKI, A., WIECKO, A., 2002. Impedance Study Of HydrogenEvolution On Ni-P Allys. *Electrochimica Acta*, 217: 2065–2069.
- KRONBERGER, H., FABJAN, C.H., FRİTHUM, G., 1991, Development Of High Performance Cathodes For Hydrogen Production From Alkaline Solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 16 83): 219-221.
- LASIA, A., 1998. Hydrogen Evolution/ oxidation Reactions On Porous Electrodes. *J. Electroanalytical Chemistry*, 454: 115–121.
- LOS, P., RAMI, A., LASIA, A., 1993. Hydrogen Evolution Reaction On Ni-Al Electrodes. *J. Applied Electrochemistry*, 23 (2): 135-140.
- LOSIEWICZ, B., BUDNIOK, A., ROWINSKI, E., LAGIEWKA, E., LASIA, A., The Structure, Morphology and Electrochemical Impedans Study of Hydrogen Evolution Reaction On The Modified Nickel Electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 145-157.

MUHTESİPOĞLU, 2002. Elektrik Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, Eylül 2002 Bülteni

PANEK, J., SEREK, A., BUDNIOK, A., ROWINSKI, E., LAGIEWKA, E., 2003. Ni-Ti Codeposit Layers As Cathode Materials For Electrocatalytic Hydrogen Evolution. International Journal of Hydrogen Energy, 28: 169-175.

PASEKA, I., VALICKA, J., 1997. Hydrogen Evolution On Amorphous Smooth Me-P(x) (Me=Ni, Co, and Fe-Ni) Electrodes. Electrochimica Acta, 42 (2): 237-242.

SAVADOĞA, O., ALLARD, C., 1991, The Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Medium On Nickel Electrodeposited With SiWo404- or SiMo404- From Electrolytes Various Anionic Components. J. Applied Electrochemistry, 23: 135-140.

SELVAM, P., 1991. Energy and Environment .An All Time search. International Journal of Hydrogen Energy, 16(1): 35-45.

SHERVEDANI, R.K., LASIA, A., 1999. Evalution Of The Rougness Of Microporous Ni-Zn-P Electrodes by İn Situ Methodes. J. Electroanalytical Chemistry, 29: 979-986.

SOLMAZ, R. KARDAŞ, G., 2004. Nikel Kplı Pirinç Elektrotta Hidrojen Gai Eldesi, XVIII. Ulusak Kimya Kongresi Bildiri Kitabı, Kars, s.612.

TÜSİAD WEB SİTESİ, www.tusiad.org/turkish/rapor/enerji

ÜNERİ, S., 1978. Elektrokimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.

VALAND, T., BURCHARDT, T., VAN DER MEE, S.F., 2001. The Hydrogen EVOLUTION AND Corosion of Amorphous FeSx Films. Corrosion Science, 43: 147-156.

YAZICI, B., TATLI, G., GALİP, H., ERBİL, M., 1995. Investigation Of Suitable Cathodes For The Production Of Hydrogen Gas By Electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy, 20 (12): 957-965.

YAZICI, B., 1995. Hydroren Evolution at Aluminum Cathodes in Citrate Solutions. Chimica Acta Turcica, 23: 225-229.

YAZICI, B. TATLI G., 1995. Bazı Metallerin 2N NaCl İçindeki Katodik Davranışları. Türk Kimya Dergisi, 19: 12-19.

YAZICI, B., ARSLAN, G., ERBİL, M., ZOR, S., 1998. Effect Of Thiourea on The Hydrogen Yield in Electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 23 (10): 867-872.

YOUTHFORHABİTAT WEB SİTESİ, www.youthforhab.org.tr/yayinlar/enerji



ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Bingöl'ün Genç ilçesine bağlı Servi Nahiyesi'nde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Servi Y.I.B.O.'da, lise öğrenimimi Yüreğir Atatürk Lisesi'nde bitirdim. 1997 yılında başladığım Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldum. 2001 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım. 2002 yılında aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak atandım. Halen Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.