

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Ramazan SOLMAZ

**HİDROJEN GAZI ELDESİ VE METANOL ELEKTROOKSIDASYONU
İÇİN KATALİTİK ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2009

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HİDROJEN GAZI ELDESİ VE METANOL ELEKTROOKSIDASYONU
İÇİN KATALİTİK ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ**

**Ramazan SOLMAZ
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez/...../2009 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....	İmza.....	İmza.....
Doç.Dr .Gülfeza KARDAŞ Danışman	Prof.Dr. Birgül YAZICI Üye	Prof.Dr. Mehmet ERBİL Üye

İmza.....	İmza.....
Doç. Dr.Mustafa ÇULHA Üye	Yrd. Doç.Dr. A. Ali GÜRTEN Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür**

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

Proje No:FEF2006D8

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**HİDROJEN GAZI ELDESİ VE METANOL ELEKTROOKSIDASYONU
İÇİN KATALİTİK ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ**

Ramazan SOLMAZ

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

Danışman: Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yılı : 2009, **Sayfa:**164
Jüri : Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ
Prof.Dr. Birgül YAZICI
Prof. Dr. Mehmet ERBİL
Doç. Dr. Mustafa ÇULHA
Yrd. Doç. Dr. A. Ali GÜRTEN

Bu çalışmada bakır yüzeyine Ni, Co, Fe, Cu, NiCo, NiCoZn, NiFe, NiFeZn, NiCu, NiCuZn kaplamalar oluşturulmuştur. Hazırlanan kaplamalar, dönüşümlü voltametri, SEM, AAS ve EDX ile karakterize edilmiştir. Elektrotlar elektroliz sisteminde katot olarak kullanılıp hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde 298 K’de araştırılmıştır. Kaplamaların kimyasal bileşimi, kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığının kaplamaların hidrojen gazı çıkışına etkisi incelenerek en uygun kaplama koşulları oluşturulmuştur. Etkinliği en yüksek elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkilerinin zamanla kararlılığı incelenmiştir. Elektrolizin kaplamaların korozyon dayanımına etkisi belirlenmiştir. NiCuZn elektrotunun metanol oksidasyonuna etkisi ayrıca araştırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, Kataliz, Elektroliz, Metanol Elektrooksidasyonu.

ABSTRACT

PHD THESIS

DEVELOPMENT OF CATALYTIC ELECTRODES FOR HYDROGEN GAS PRODUCTION AND METHANOL ELECTROOXIDATION

Ramazan SOLMAZ

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Year : 2009, **Pages:** 164

Jury : Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Assoc. Prof. Mustafa ÇULHA

Asst. Prof. Dr. A. Ali GÜRTEN

In this study, Ni, Co, Fe, Cu, NiCo, NiCoZn, NiFe, NiFeZn, NiCu, NiCuZn coatings were electrochemical deposited on copper. The prepared electrodes were characterized by cyclic voltammetry, SEM, AAS ve EDX techniques. The catalytic effect of prepared electrodes for the hydrogen evolution reaction was studied in 1 M KOH solution at 298 K. The effect of chemical composition of coatings, deposition current density and coating thickness was studied and optimum conditions were determined to obtain catalytic electrodes for the hydrogen gas evolution. Long-term stability and corrosion behaviour of more active electrodes with electrolysis was studied. Methanol electrooxidation on NiCuZn electrode was also studied.

Key Words: Hydrogen, Catalysis, Electrolysis, Methanol Electrooxidation.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, çalışmalarına maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine ve TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren, her konuda ilgisini ve desteğini esirgemeyip yardımcı olan çok değerli danışmanım, Sayın Hocam Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Değerli Hocalarım, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI ve Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Sayın Hocalarım Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Yard. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER ve Doç. Dr. Tunç TÜKEN'e destek ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve her konuda desteklerini gördüğüm değerli arkadaşlarım Yard. Doç. Dr. Hülya KELEŞ, Arş. Gör. Süleyman YALÇINKAYA, Arş. Gör. Başak DOĞRU MERT, Ali DÖNER, İbrahim ŞAHİN, Ece ALTUNBAŞ, İbrahim KARCI, Burcu ÇAVUŞOĞLU ve diğer arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

SEM analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Sayın Hocam Doç. Dr. Mustafa ÇULHA'ya (Yeditepe Üniversitesi) teşekkür ederim.

Çalışmalarımda benden desteğini esirgemeyen sevgili eşime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGE VE KISALTMALAR	XV
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji Kaynakları.....	2
1.1.1. Fosil Yakıtlar.....	2
1.1.2. Alternatif Kaynaklar.....	3
1.2. Hidrojen Enerjisi.....	4
1.2.1. Hidrojen.....	5
1.2.2. Kullanım Alanları.....	7
1.2.3. Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması.....	8
1.2.4. Hidrojen Üretimi	9
1.2.4.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi.....	10
1.2.4.2. Suyun Elektrolizi.....	10
1.2.4.3. Termokimyasal Yöntem.....	10
1.2.4.4. Güneş-Hidrojen Sistemi.....	11
1.2.4.5. Fotokimyasal Yöntem.....	11
1.2.4.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler.....	12
1.2.4.4. Foto Biyolojik Sistemler.....	12
1.3. Suyun Elektrolizi.....	12
1.3.1. Su Elektroliz Malzemeleri.....	15
1.3.1.1. Elektrolitler.....	15
1.3.1.2. Elektrot malzemeleri.....	16
1.3.1.3. Diyaframlar.....	15
1.4. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi.....	17

1.4.1. Hidrojen Aşırı gerilim teorileri.....	18
1.5. Elektrokimyasal tepkimeler.....	20
1.6. Elektrokataliz.....	20
1.6.1. Elektrotun Türü.....	23
1.6.2. Elektriksel Alanın Etkisi.....	23
1.6.3. Düşük Sıcaklıklarda Etkinlik.....	24
1.6.4. Elektrokatalizörün Aktifliği	24
1.6.5. Gözenekli Elektrot Kullanımı	24
1.7. Arayüzey ve Elektrot Potansiyelinin Oluşumu	25
1.8. Elektrolitik Kaplama	26
1.9. Yakıt Pilleri	27
1.9. Yakıt Pilleri	27
1.9. Çalışmanın Amacı.....	29
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	30
3. MATERYAL VE METOD	40
3.1. Materyal	40
3.2. Metod	41
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması.....	41
3.2.2. Çalışma Elektrotların Hazırlanması.....	41
3.2.3. Elektrotların Yüzeyinin katalizör ile kaplanması	42
3.2.4. Elektrotların Karakterizasyonu	45
3.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler	46
3.2.5.1. Hidrojen Gazı Çıkışı	46
3.2.5.2. Metanol oksidasyonu	47
3.2.5.3. Elektrotların Korozyon Davranışları	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Elektrotların Oluşturulması ve Karakterizasyonu	49
4.1.1. Bakır Yüzeyine Kaplamaların Oluşturulması	49
4.1.2. Dönüşümlü Voltametri	52
4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskopi	64
4.1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	75

4.1.5. Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi	79
4.2. Hidrojen Gazı Çıkışı	84
4.2.1. Nikel Kaplamaların Hidrojen Gazı çıkışına Katalitik Etkisi	84
4.2.1.1. Katodik Akım-Potansiyel Ölçümleri	84
4.2.1.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	87
4.2.2. NiCo ve NiCoZn Kaplamaların Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisi.....	90
4.2.3. NiFe ve NiFeZn Kaplamaların Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisi.....	99
4.2.4. NiCu ve NiCuZn Kaplamaların Hidrojen Gazı Çıkışına KatalitikEtkisi	107
4.2.5. Kaplamaların Zamanla Değişen Kararlılıkları ve Korozyon Davranışları.....	115
4.2.5.1. NiCoZn Kaplamanın Zamanla Kararlılığı.....	115
4.2.5.2. NiCoZn Kaplamanın Korozyon Davranışı.....	119
4.2.5.3. NiFeZn Kaplamanın Zamanla Kararlılığı.....	122
4.2.5.4. NiFeZn Kaplamanın Korozyon Davranışı.....	125
4.2.5.5. NiCuZn Kaplamanın Zamanla Kararlılığı.....	127
4.2.5.6. NiCuZn Kaplamanın Korozyon Davranışı.....	130
4.3. Metanol Elektrokoksasyonu	132
4.3.1. Dönüşümlü Voltametri	132
4.3.2. Anodik Akım-Potansiyel Eğrileri.....	144
4.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	145
4.3.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	145
4.3.4. Sıcaklığın Etkisi	147
4.3.4. Zamanla Kararlılık.....	149
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	152
KAYNAKLAR.....	156
ÖZGEÇMİŞ.....	165

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri	7
Çizelge 1.2. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması	21
Çizelge 1.3. Çalışma Sıcaklığı ve Elektrolite Göre Sınıflandırma (M.Çetinkaya ve F. Karaosmanoğlu, 2003).....	28
Çizelge 4.1. NiCo ve NiCoZn kaplamalarının AAS tekniği ile belirlenen kimyasal bileşimleri ve EDX ile belirlenen yüzey bileşimleri.....	28
Çizelge 4.2. NiCo ve NiCoZn kaplamalarının AAS tekniği ile belirlenen kimyasal bileşimleri ve EDX ile belirlenen yüzey bileşimleri.....	29
Çizelge 4.3. NiCu, NiCuZn ve NiCuZn kaplamalarının AAS tekniği ile belirlenen kimyasal bileşimleri ve EDX ile belirlenen yüzey bileşimleri.....	30
Çizelge 4.4. Cu/Ni elektrotların akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde belirlenen akım yoğunlukları.....	87
Çizelge 4.5. Çalışma elektrotlarının değişik aşırı gerilimlerde katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları.....	94
Çizelge 4.6. Çalışma elektrotlarında değişik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....	98
Çizelge 4.7. Çalışma elektrotlarında değişik aşırı gerilimlerde katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları.....	103
Çizelge 4.8. Çalışma elektrotlarında değişik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....	106
Çizelge 4.9. Çalışma elektrotlarında değişik aşırı gerilimlerde katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları.....	110
Çizelge 4.10. Çalışma elektrotlarında değişik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....	114

Şekil 1.1. pH potansiyel değişimi.....	13
Şekil 1.2. Suyun elektrolizi için ideal çalışma koşulları (MCAULIFFE, 1980)...	14
Şekil 3.1. Hidrojen gazı çıkışı deneylerinde kullanılan anot ve katodu ayrılmış cam hücre.....	47
Şekil 4.1. Bakır elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ($v: 0,100 \text{ Vs}^{-1}$).....	52
Şekil 4.2. Nikel kaplı bakır elektrotun (Cu/Ni) 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ($v: 0,100 \text{ Vs}^{-1}$).....	54
Şekil 4.3. Kobalt kaplı bakır elektrotun (Cu/Co) 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ($v: 0,100 \text{ Vs}^{-1}$).....	55
Şekil 4.4. Demir kaplı bakır elektrotun (Cu/Fe) 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ($v: 0,100 \text{ Vs}^{-1}$).....	55
Şekil 4.5. Çinko kaplı bakır elektrotun (Cu/Zn) 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ($v: 0,100 \text{ Vs}^{-1}$).....	56
Şekil 4.6. Cu/NiCo-1 (a), Cu/NiCo-2 (b), Cu/NiCo-3 (c) ve Cu/NiCo-4 (d) elektrotların 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v:0,100 \text{ Vs}^{-1}$).....	57
Şekil 4.7. Cu/NiCoZn-1 (a), Cu/NiCoZn-2 (b), Cu/NiCoZn-3 (c), Cu/NiCoZn-4 (d) ve Cu/NiCoZn-5 (e) çinko uzaklaştırılmadan (●) ve çinko uzaklaştırıldıktan sonra (○) elektrotların dönüşümlü voltamogramları	58
Şekil 4.8. Cu/NiFe-1 (a), Cu/NiFe-2 (b), Cu/NiFe-3 (c) ve Cu/NiFe-4 (d) elektrotların 1 M KOH çözeltisinde 298 K de elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v:0,100 \text{ Vs}^{-1}$).....	60
Şekil 4.9. Cu/NiFeZn-1 (a), Cu/NiFeZn-2 (b), Cu/NiFeZn-3 (c), Cu/NiFeZn-4 (d) ve Cu/NiFeZn-5 (e) çinko uzaklaştırılmadan (●) ve çinko uzaklaştırıldıktan sonra (○) elektrotların dönüşümlü voltamogramları	61

Şekil 4.10. Cu/NiCu-1 (a), Cu/NiCu-2 (b), Cu/NiCu-3 (c) ve Cu/NiCu-4 (d) elektrotların 1 M KOH çözeltisinde 298 K de elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v: 0,100 \text{ Vs}^{-1}$).....	62
Şekil 4.11. Cu/NiCuZn-1 (a), Cu/NiCuZn-2 (b), Cu/NiCuZn-3 (c), Cu/NiCuZn-4 (d) ve Cu/NiCuZn-5 (e) çinko uzaklaştırılmadan (●) ve çinko uzaklaştırıldıktan sonra (○) elektrotların dönüşümlü voltamogramlar.	63
Şekil 4.12. Kaplanmamış Cu elektrotun yüzey görüntüsü.....	64
Şekil 4.13. Cu/Ni (a), Cu/Co (b) Cu/NiCo-1 (c), Cu/NiCo-2 (d), Cu/NiCo-3 (e) ve Cu/NiCo-4 (f) elektrotların SEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.14. Cu/NiCo-3 (a) Cu/NiCoZn-1 (b), Cu/NiCoZn-2 (c), Cu/NiCoZn-3 (d), Cu/NiCoZn-4 (e) ve Cu/NiCoZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırılmadan önce elde edilen SEM görüntüleri.....	66
Şekil 4.15. Cu/NiCo-2 (a) Cu/NiCoZn-1 (b), Cu/NiCoZn-2 (c), Cu/NiCoZn-3 (d), Cu/NiCoZn-4 (e) ve Cu/NiCoZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri.....	67
Şekil 4.16. Cu/Ni (a) Cu/Fe (b), Cu/NiFe-1 (c), Cu/NiFe-2 (d), Cu/NiFe-3 (e) ve Cu/NiFe-4 (f) elektrotların SEM görüntüleri.....	68
Şekil 4.17. Cu/NiFe-3 (a) Cu/NiFeZn-1 (b), Cu/NiFeZn-2 (c), Cu/NiFeZn-3 (d), Cu/NiFeZn-4 (e) ve Cu/NiFeZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırılmadan önce elde edilen SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.18. Cu/NiFe-3 (a) Cu/NiFeZn-1 (b), Cu/NiFeZn-2 (c), Cu/NiFeZn-3 (d), Cu/NiFeZn-4 (e) ve Cu/NiFeZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri.....	70
Şekil 4.19. Cu/Ni (a), Cu (b) Cu/NiCu-1 (c), Cu/NiCu-2 (d), Cu/NiCu-3 (e) ve Cu/NiCu-4 (f) elektrotların SEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.20. Cu/NiCu-3 (a) Cu/NiCuZn-1 (b), Cu/NiCuZn-2 (c), Cu/NiCuZn-3 (d), Cu/NiCuZn-4 (e) ve Cu/NiCuZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırılmadan önce elde edilen SEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.21. Cu/NiCu-3 (a) Cu/NiCuZn-1 (b), Cu/NiCuZn-2 (c), Cu/NiCuZn-3 (d), Cu/NiCuZn-4 (e) ve Cu/NiCuZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri.....	74

Şekil 4.22. NiCo-2 (a), ve NiCoZn-3 kaplamalarının çinko uzaklaştırılmadan (b) ve uzaklaştırıldıktan sonra (c) elde edilen EDX spektrumları.....	80
Şekil 4.23. NiFe-3 (a), ve NiFeZn-2 kaplamalarının çinko uzaklaştırılmadan (b) ve uzaklaştırıldıktan sonra (c) elde edilen EDX spektrumları.....	81
Şekil 4.24. NiCu-3 (a), ve NiCuZn-3 kaplamalarının çinko uzaklaştırılmadan (b) ve uzaklaştırıldıktan sonra (c) elde edilen EDX spektrumları.....	82
Şekil 4.25. Ni (□) ve Cu (▲) elektrotların 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	85
Şekil 4.26. Değişik akım yoğunluklarında 10 µm kalınlığında nikel kaplı bakır elektrotların 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	85
Şekil 4.27. Sabit 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda değişik kalınlıklarda nikel kaplanmış bakır elektrotların (Cu/Ni) 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	86
Şekil 4.28. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 1987; Tüken ve ark, 2000).....	88
Şekil 4.29. Bakır (a) ve nikel kaplı bakır (b) elektrotlarda 1 M KOH çözeltisinde 25°C’de -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.....	89
Şekil 4.30. Değişik oranlarda NiCo kaplı elektrotlarda 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	91
Şekil 4.31. Volkan eğrisi.....	92
Şekil 4.32. Değişik oranlarda NiCoZn kaplı elektrotlarda 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	93
Şekil 4.33. Cu/Ni (a), Cu/Co (b), Cu/NiCo-1 (c), Cu/NiCo-2 (d), Cu/NiCo-3 (e) ve Cu/NiCo-4 (f) elektrotlarda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.....	96
Şekil 4.34. Cu/NiCoZn-1 (a), Cu/NiCoZn-2 (b), Cu/NiCoZn-3 (c), Cu/NiCoZn-4 (d) ve Cu/NiCoZn-5 (e) elektrotlarda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.....	97
Şekil 4.35. Değişik oranlarda NiFe kaplı elektrotlarda 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	100

Şekil 4.36. Değişik oranlarda NiFeZn kaplı elektrotlarda 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	101
Şekil 4.37. Cu/Ni (a), Cu/Fe (b), Cu/NiFe-1 (c), Cu/NiFe-2 (d), Cu/NiFe-3 (e) ve Cu/NiFe-4 (f) elektrotlarda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.....	104
Şekil 4.38. Cu/NiFeZn-1 (a), Cu/NiFeZn-2 (b), Cu/NiFeZn-3 (c), Cu/NiFeZn-4 (d) ve Cu/NiFeZn-5 (e) elektrotlarda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.....	105
Şekil 4.39. Değişik oranlarda NiCu kaplı elektrotlarda 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	108
Şekil 4.40. Değişik oranlarda NiCuZn kaplı elektrotlarda 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	109
Şekil 4.41. Cu/Ni (a), Cu/Cu (b), Cu/NiCu-1 (c), Cu/NiCu-2 (d), Cu/NiCu-3 (e) ve Cu/NiCu-4 (f) elektrotlarda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.....	112
Şekil 4.42. Cu/NiCuZn-1 (a), Cu/NiCuZn-2 (b), Cu/NiCuZn-3 (c), Cu/NiCuZn-4 (d) ve Cu/NiCuZn-5 (e) elektrotlarda -0,200V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.....	113
Şekil 4.43. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	116
Şekil 4.44. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.....	117
Şekil 4.45. Cu (▲), Cu/NiCo-2 (□) ve Cu/NiCoZn-3 (●) elektrotlarının -0,200 V aşırı gerilimde akım yoğunluklarının zamanla değişimi.....	118
Şekil 4.46. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 120 saat elektroliz edildikten sonra elde edilen SEM görüntüsü.....	118
Şekil 4.47. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde 24 saat (●) ve 120 (○) saat elektroliz edildikten sonra (a) ve elektroliz edilmeden (b) açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist eğrileri.....	121
Şekil 4.48. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 120 saat 1 M KOH çözeltisinde bekletildikten sonra (elektroliz edilmeden) elde edilen SEM görüntüsü.....	122

Şekil 4.49. Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	123
Şekil 4.50. Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda -0,200 V aşırı gerilimde elde Nyquist eğrileri.....	123
Şekil . 4.51. Cu (▲), Cu/NiFe-3 (□) ve Cu/NiFeZn-2 (●) elektrotlarının -0,200 V aşırı gerilimde akım yoğunluklarının zamanla değişimi.....	124
Şekil 4.52. Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 120 saat elektroliz edildikten sonra elde edilen SEM görüntüsü.....	125
Şekil. 4.53. Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde 24 saa (●) ve 120 (○) saat elektroliz edildikten sonra (a) ve elektroliz edilmeden (b) açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist eğrileri.....	126
Şekil 4.54. Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 120 saat 1 M KOH çözeltisinde bekletildikten sonra (elektroliz edilmeden) elde edilen SEM görüntüsü.....	126
Şekil 4.55. Cu/NiCuZn-3 (a) elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	127
Şekil 4.56. Cu/NiCuZn-3 (a) elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.....	128
Şekil 4.57. Cu (▲), Cu/NiCu-3 (□) ve Cu/NiCuZn-3 (●) elektrotlarının -0,200 V aşırı gerilimde akım yoğunluklarının zamanla değişimi.....	128
Şekil 4.58. Cu/NiCuZn-3 (a) elektrotunun 120 (●) saat elektroliz edildikten sonra elde edilen SEM görüntüsü.....	129
Şekil. 4.59. Cu/NiCuZn-3 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde 24 saa (●) ve 120 (○) saat elektroliz edildikten sonra (a) ve elektroliz edilmeden (b) açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist eğrileri.....	130
Şekil 4.60. Cu/NiCuZn-3 elektrotunun 120 saat 1 M KOH çözeltisinde bekletildikten sonra (elektroliz edilmeden) elde edilen SEM görüntüsü.....	131
Şekil 4.61. Pt elektrotta 1M KOH+1 M metil alkol içeren ortamda 298 K'de 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	134
Şekil 4.62. Pt elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (0,025, 0,050, 0,100, 0,150, 0,200, 0,300 Vs ⁻¹)	

elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a) ve pik akımının tarama ile değişimi (b).....	135
Şekil 4.63. Pt elektrotta 0,1 M (a), 0,4 M (b) ve 1,0 M (c) metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızında elde edilen...	136
Şekil 4.64. Bakır elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	137
Şekil 4.65. Bakır elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (0,025, 0,050, 0,075, 0,100, 0,200, 0,300 Vs ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	137
Şekil 4.66. Cu elektrotta 0,1 M (a), 0,4 M (b) ve 1,0 M (c) metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	138
Şekil 4.67. Cu/Ni elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	140
Şekil 4.68. Cu/Ni elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (0,025, 0,050, 0,100, 0,200, 0,300 Vs ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	141
Şekil 4.69. Cu/Ni elektrotta 0,1 M (a), 0,4 M (b) ve 1,0 M (c) metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	141
Şekil 4.70. Cu/NiCuZn-3 elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram.....	142
Şekil 4.71. Cu/NiCuZn-3 elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (0,025, 0,050, 0,100, 0,200, 0,300 Vs ⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	143
Şekil 4.72. Cu/NiCuZn-3 elektrotta 0,1 M (a), 0,4 M (b) ve 1,0 M (c) metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	143

Şekil 4.73. Cu (a), Cu/Ni/ (b) ve Cu/NiCuZn-3 (c) elektrotlarının 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde elde edilen anodik-akım potansiyel eğrileri.....	145
Şekil 4.74. Cu (a), Cu/Ni/ (b) ve Cu/NiCuZn-3 (c) elektrotlarının 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltametriden belirlenen pik potansiyellerinde elde edilen Nyquist eğrileri.....	146
Şekil 4.75. Pt elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (288, 298, 308, 318 ve 328 K) 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	147
Şekil 4.76. Cu elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (288, 298, 308, 318 ve 328 K) 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	148
Şekil 4.77. Cu/Ni elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (288, 298, 308, 318 ve 328 K) 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	148
Şekil 4.78. Cu/NiCuZn-3 elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (288, 298, 308, 318 ve 328 K) 0,100 Vs ⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	149
Şekil 4.79. Cu (a), Cu/Ni/ (b) ve Cu/NiCuZn-3 (c) elektrotlarının 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde pik potansiyelinde akım yoğunluğunun zamanla değişimi.....	150

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

EDX: Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi

SEM: Taramalı Elektron Spektroskopisi

HER: Hidrojen Çıkış Reaksiyonu

EIS: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

LPR: Lineer Polarizasyon Direnci

CV: Dönüşümlü Voltametri

R_p: Polarizasyon Direnci

1. GİRİŞ

Enerji, toplumların gelişmesi, sanayileşme ve üretim için vazgeçilmez olmuştur. Yüzyıllardır, insanlık kendini sürekli olarak geliştirmiş ve gereksinimlerini yenilemiştir. Bu süreç içinde değişmeyen tek ihtiyacı “ENERJİ” dir. Toplumsal yaşamın merkezinde yer alan enerjiye yönelik ihtiyacın belirlenmesi, karşılanması, iletilmesi kısacası enerjide planlama bir zorunluluktur. İşte bu zorunluluğun sonucu olarak da tüm ülkeler, özellikle gelişmiş ülkeler, yaşam standartlarını arttırmak için enerji üretimlerini arttırmaya çalışmaktadır.

Günümüzde dünya enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu oluşturan fosil yakıtların sınırlı kaynakları, fiyatlarının sürekli artması, insan ve çevreye olumsuz etkileri gibi nedenlerden dolayı, bütün dünyada ve özellikle de gelişmekte olan ülkelerde alternatif enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bunların içerisinde HİDROJEN geleceğin yakıtı olarak kabul edilmektedir. Hidrojen gazı çok yönlü kullanılabilirliği, yakıtın taşınması, enerji yoğunluğu, çevreye etkileri, efektif maliyet gibi alternatif enerji kaynaklarının genel özelliklerine tümü ile uyan tek enerji kaynağıdır (Barbir, 2009; Sherif ve ark, 2005; Veziroğlu ve Şahin, 2005; Midilli ve ark, 2005; Momirlana ve ark, 2005; Bokris ve Veziroğlu, 1983). Geleceğin enerji kaynağı olarak gösterilen hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, su, hava, kömür ve doğal gaz gibi değişik hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen gazı eldesinde en uygun yöntem suyun elektrolizi olmakla birlikte elektroliz sisteminde oluşan aşırı gerilimler bu yöntemin maliyetini arttırmaktadır. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır (Kardaş ve ark, 2003). Çalışma ortamı olarak genellikle elektroliz sistemlerinde KOH veya NaOH çözeltileri kullanılmaktadır. Elektrolizde kullanılacak elektrotların düşük aşırı gerilim göstermesi gerekmektedir. Son yıllarda değişik metaller katalitik etkinlikleri yüksek geçiş metalleri ile kaplanarak daha düşük aşırı gerilimli, elektrokimyasal olarak daha aktif elektrotlar elde edilmektedir.

Hidrojen yakıt pillerinde yüksek bir verimle elektrik enerjisine çevrilebilir. Yakıt pillerinde kullanılan bir diğer yakıt da, bu gün için hidrojene göre daha ucuz, kolay depolanabilen ve sıvı olduğundan dolayı daha düşük hacim kaplayan

metanoldür. Metanol, yakıt pillerinde doğrudan kullanılabilir. Metanolün anottaki yükseltgenme reaksiyonunun yavaş olması nedeniyle bugün için bu yakıt pillerinin verimi düşüktür. Metanol oksidasyonunun hızlı gerçekleştiği katalitik yüzeyli ucuz elektrot malzemesi hazırlanması ön plana çıkmaktadır.

1.1. Enerji Kaynakları

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 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.

1.1.1. 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 yakıtlar dünya enerji kaynaklarından en yaygın kullanılanıdır. Enerji ihtiyacımızın büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu nedenle bu kaynaklar hızla tükenmektedir. Petrolün yenilenememesi, bu yüzden fiyatının artması, dünyada sadece bazı bölgelerde bulunması, yanma ürünlerinin sağlığa zararlı olması gibi olumsuz etkileri 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, aldehitler, 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.

1.1.2. 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 yıl fosil yakıtların kullanıldığı bir dönem olarak tarihte kalacaktır. Günümüzde insanlar 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 değiştirmede için,

bu günkü yaşantı ve konforun sürdürülmesine yönelik seçenekler arayışları yoğun bir şekilde sürmektedir.

İdeal bir yakıt aşağıdaki koşulları sağlamalıdır (G. Tatlı, 1999; www.youthforhab.org.tr):

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

Hidrojen, yakıt olarak bütün bu özellikleri içeren, ikincil bir enerji kaynağıdır. Güneş-Hidrojen enerji sistemi yalnız önümüzdeki yüzyılın değil, güneş ömrü olarak tahmin edilen 5 milyar yılın da yakıtı olarak kabul edilmektedir.

1.2. Hidrojen Enerjisi

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirlilemeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil

kaynakların yanısıra sudan ve biyokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok, bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir. Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanısıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim hidrojeninin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır. 1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt pilleri, son yıllarda özellikle ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde başarı ile kullanıma sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabildiği gibi elektrik santralleri için de uygun güç sağlayıcılardır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuşlardır.

1.2.1. Hidrojen

Hidrojen ilk olarak 1776 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilmiştir. Hidrojen ismi ise Antoine Lavoisier tarafından verilmiştir. Yıldızlardan yayılan ışıkların analizi sonucunda yıldızların yapısında, güneş sisteminin %90'ında hidrojen olduğu düşünülmektedir.

Kokusuz, renksiz, tatsız ve saydam bir yapıya sahip olan hidrojen, doğadaki en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütleinin 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 kütleinin 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 hidrürlerin kütleli enerji içeriği 2-0 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hidrürlerin hacimsel enerji içeriği 12,6-14,3 MJ/m³ ile gaz ve sıvı hidrojenden büyüktür. Dünya nüfusundaki ve uygarlık düzeyindeki artışlarla birlikte toplam enerji gereksiniminin

artmasına karşın günümüzde kullanılmakta olan enerji kaynaklarının hızla tükenmekte olması alternatif enerji kaynaklarına olan gereksinimi zorunlu kılmaktadır. Petrol krizinin ve çevre sorunlarının etkisi altında yakın gelecekte içten yanmalı motorlarda kullanılan benzin, mazot gibi petrol kökenli konvansiyonel yakıtların yerini alacak alternatif yakıtların bulunması gerekmektedir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında yarar sağlayacak en önemli özelliklerinden biri farklı hava hidrokarbon karışım oranları için hava fazlalık katsayısının 0,3-1,7 değerleri arasında tutuşma sağlanabilmekte iken hidrojen için bu sınır 0,15-4,35 değerlerine ulaşmaktadır. Hidrojen-hava karışımlarını ateşlemek için gerekli enerji miktarı da diğer yakıtlara oranla çok düşüktür. Bu durum tutuşma garantisi sağlaması açısından Otto ilkesi (içten yanmalı) ile çalışan motorlarda avantaj sağlamakla birlikte erken tutuşma ve geri yanma gibi sorunları da beraberinde getirmektedir.

Hidrojenin kendi kendine tutuşma sıcaklığının oldukça yüksek olması (1 atm basınçta 847-867 K) ve oktan sayısının yüksek olması, hidrojenin dizel motorlardan çok Otto ilkesi (içten yanmalı) ile çalışan motorlar için daha uygun bir yakıt olacağını göstermektedir. Dizel motorlarda hidrojen tek başına veya mazotla birlikte kullanımının gerçekleştirildiği örneklerde bulunmaktadır. Hidrojenin yanması sonucu elde edilen alev hızı da oldukça yüksektir. Bu değer stokiyometrik karışımlar için benzin - hava karışımlarındaki alev hızının yaklaşık dört katı düzeyindedir. Hidrojen diğer mevcut içten yanmalı motor yakıtlarından çok yüksek ısı değerlerine sahiptir (alt ısı değeri 119,9 MJ/kg, üst ısı değeri 141,86 MJ/kg). Ancak hacimsel olarak ele alındığında hidrojenin ısı değerinin öteki yakıtlardan çok daha düşük olduğu görülecektir. Bu duruma bazı çözümler sağlanmaması halinde motorun maksimum gücü açısından eşdeğer özellikteki benzin motorlarına göre bazı kısıtlamalar getirecektir. Hidrojenin difüzyon katsayısı da öteki yakıtlardan daha fazladır. Ayrıca gaz halindeki hidrojen; kağıt, kumaş, kauçuk vb. malzemelerden ve platin, demir, çelik gibi bazı metallerden difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Hidrojenin bu özelliği depolanmasında bazı sorunlar oluşturmaktadır.

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri

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

1.2.2. Kullanım Alanları

Katalitik hidrojenleme;

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

Yakıt olarak;

- Ø Kaynak alevi
- Ø Metal ısı birleşiminde

Ø	Elektrik üretiminde
Ø	Roketlerde
Metalürjide;	
Ø	İndirgeme maddesi
Ø	Tungsten ve molibden eldesi
Ø	Metal hidrürleri hazırlamada

1.2.3. Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması

Ulaşımda kullanılan enerji türlerinde hızlı bir değişim yaşanmaktadır. Hidrojen Yakıt Pili ile çalışan yeni taşıtlar geleceğin farklı yolcu taşımacılığı hakkında köklü bakış sunmaktadır. Çünkü geleceğin yakıtı yenilenebilir ve çevre kirliliğinden bağımsız olarak çalışabilir. Batarya ile çalışan elektrikli otomobiller gibi diğer yakıt ve otomobil teknolojileri yanında hidrojenle çalışan taşıtlar ulaşım yakıtı olarak kullanılan petrolün alternatifidir. Bu alternatif çevre ve enerji problemlerine çözümler sunmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen fazla miktarda üretilebilir olması ve kirliliğin çok az olması sebebi ile gelecek için desteklenebilecek bir yakıttır. Hidrojen teknolojisi birkaç yıl sonra kullanılabilir duruma gelecektir. Doğal gaz bu sürecin daha kısa ve kolay olmasını sağlayabilir. Hidrojen; doğalgaz, petrol ve diğer enerji taşıyıcılarına oranla daha kullanışlıdır. Doğalgaz benzine oranla karbon monoksit ve toksit hava kirleticilerinde %95, hidrokarbon emisyonunda %80, azot oksit emisyonunda %30' luk bir azalma sağlar. Böylece küresel iklim değişimlerini azaltıcı özelliktedir. Hidrojen ve doğalgaz ortak özelliklere sahiptir.

Bunlar:

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

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

1.2.4. 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.

1.2.4.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Günümüzde sanayide kullanılan hidrojen büyük miktarlarda, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. En çok kullanılan yöntemler, doğal gazın katalitik buhar ıslahı, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömür gazlaştırılması şeklindedir. Bunlardan başka, temel amacı hidrojen üretimi olmakla birlikte başka sanayi maddelerinin üretimi sırasında, yan ürün olarak hidrojen elde edilen yöntemler arasında, klor-alkaliden karşıt klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayinde kimyasal hidrojenasyon işlemleri sayılabilir.

1.2.4.2. Suyun Elektrolizi

Hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak bilinmektedir. Su elektroliz edildiğinde elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır. Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0,037 g H₂ ve 0,298 g O₂ açığa çıkar. Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1,23 Volt yeterlidir. Ancak aşırı gerilimden dolayı daha büyük bir potansiyel uygulanmalıdır.

1.2.4.3. Termokimyasal 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.

1.2.4.4. Güneş-Hidrojen Sistemi

Hidrojenin güneş enerjisi kullanımı ile üretilmesi, hem çevre yönünden hem de ekonomik yönden büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükeneceği gerçeği de göz önüne alındığında, son yıllarda çalışmalar güneş-hidrojen sistemi üzerinde yoğunlaşmıştır. Güneş-Hidrojen sistemi son derece temiz ve güvenli bir enerji üretim yoludur.

Güneş enerjisinin faydalı enerji şekline dönüşümü, ısı (termal) ve foton salma olarak iki kısma ayrılabilir. Isıl 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 biyokütle oluşumudur. Burada önce foton enerjisinden hidrojen eldesi ve bunun enerji kaynağı olarak kullanımındaki kuramsal ve deneysel verimleri incelemek gerekir. Bütün çevrim işlemlerinde olduğu gibi, güneş enerjisinde hidrojen üretimi için de, yüksek verim sağlayabilmek maliyeti düşüreceğinden, bu konuda sınırlamalar ve kayıpların neler olduğunu iyi bilmek önem taşımaktadır.

1.2.4.5. Fotokimyasal Yöntem

Bu tür yapılarda ışık soğurucu yarı-iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içinde yer alabilirler.

Bu yöntem, suyu hidrojen ve 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 soğrulmasının arttırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi arttırılmaktadır.

1.2.4.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler

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

1.2.4.7. Foto Biyolojik Sistemler

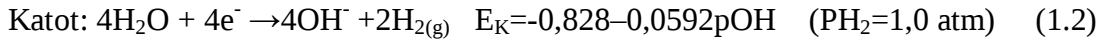
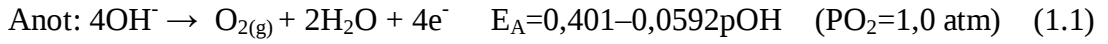
Fotosentetik organizmalar, güneş enerjisini bütün dünyada çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturmaktadır. Normal olarak, fotosentetik sistemler karbondioksiti karbonhidratlara indirger fakat doğrudan hidrojen vermez. Bugüne kadar H_2/O_2 üretebilen en verimli foto biyolojik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

1.3. Suyun Elektrolizi

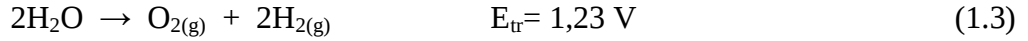
Günümüzde, elektrolitik hidrojenin maliyeti doğal gazlar, naftanın kısmen oksidasyonu veya yeniden düzenlenmesi ile üretilen hidrojenden çok daha fazladır ve elektrolitik hidrojen, sadece yüksek hidrojen saflığı gerektiren işlerde kullanılır.

Örneğin besin maddelerinin üretimi ve yarı iletken eşyaların yapımında. Hidrojene olan talep sürekli artmaktadır ve bu büyük orandaki artış hidrojenin maliyetine dikkat çekmiştir. Böylelikle elektrolitik hidrojen maliyetiyle ilgili olarak son zamanlarda geliştirilen su elektroliz sistemlerinin hızlı ve verimli çalışmalarının olasılıkları incelenerek, elektrolitik hidrojen üretimi için maliyeti düşük verimli hücreler hedeflenmektedir.

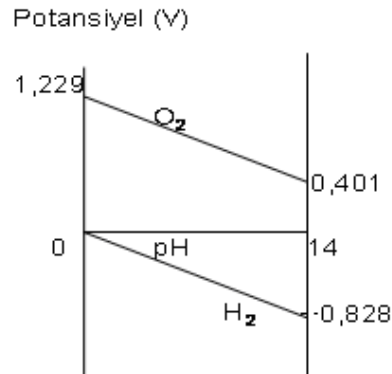
Genelde elektrolitik hidrojen, KOH veya NaOH'ın sulu çözeltisinin elektrolizi ile üretilir. Alkali suyun elektrolizi sırasında anotta oksijen ve katotta hidrojen gazı oluşur, elektrokimyasal reaksiyon ;



Toplam tepkime;

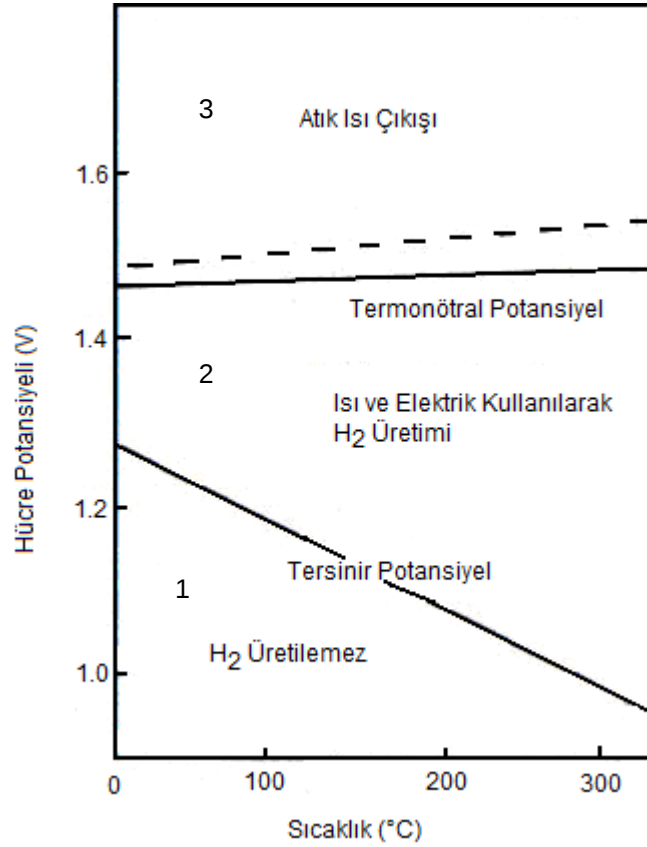


Eşitliklerden teorik olarak $E_A - E_K$ değeri 25 °C'deki suyun ayrışması için en düşük voltaj 1,229 V olarak belirlenebilir(pH değerine bakmaksızın). E_A ve E_K 'nın pH'a bağlı değişimi Şekil 1.1'de gösteriliyor.



Şekil 1.1. pH potansiyel değişimi.

Su izotermal olarak elektroliz olur. Suyun elektrolizi için gerekli potansiyel (1,481 V) termodinamik olarak hesaplanan potansiyelden (1,229 V) daha büyüktür.



Şekil 1.2. Suyun elektrolizi için ideal çalışma koşulları (MCAULIFFE, 1980)

1,229 V ve 1,481 V'lara denge potansiyeli veya tersinir potansiyeller denir. Bunların sıcaklıkla değişimi Şekil 1.2'de gösterilmektedir (MCAULIFFE, 1980). Bu üç bölgeden birincisinde hidrojen üretimi imkansız, ikincisinde %100 verimdeki elektrik ile yavaş yavaş gerçekleşiyor, üçüncüsünde atık ısının üretimiyle hidrojen elde edilir. Bu bölgeler sadece teorik olarak doğrudur, hidrojen tersinir potansiyelde oluşturulamaz, çünkü elektroliz oranı gerçekte önemsizdir ve elektrodun bulunduğu suyun aktivitesi tamamen bir bütün değildir. Suyun elektrolizini sağlamak için yüksek potansiyel uygulanmalıdır. Ticari elektrolizörlerde 60-70°C 2,0V potansiyel uygulanmaktadır. Uygulanan potansiyel değeri arttırıldıkça sistemdeki direncin,

özellikle difüzyon direncinin, artması nedeni ile kayıp enerji miktarı da artmakta ve enerjinin bir kısmı ısıya dönüşmektedir.

Elektroliz sistemlerinde denge potansiyelinin üzerinde uygulanan potansiyel aşağıdaki denklemle açıklanır.

$$E = E_{tr} + \eta_A + \eta_K + iR \quad (1.4)$$

η_A ve η_K sırasıyla anodik ve katodik aşırı gerilimleridir. i devreden geçen akım, R ise çözeltinin ve elektrotların elektriksel direncini göstermektedir. (E_{tr} : Suyun termo nötral elektroliz potansiyeli) Yani sistemde bulunan aşırı gerilimler ve çözelti ve elektrotların direnci, uygulanması gereken potansiyeli arttırmaktadır. Elektrolizde amaç aşırı gerilimleri düşürmektir. Bunun için yüksek performanstaki elektrotların kullanımı ile bu sorunu ortadan kaldırmak gerekir. Elektrot potansiyelini arttırmak için 2 yol vardır:

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

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

1.3.1. Su Elektroliz Malzemeleri

1.3.1.1. Elektrolitler

Genelde suyun elektrolizi için KOH veya NaOH'ın sulu çözeltileri kullanılır. Denge konsantrasyonlarında KOH çözeltisinin iletkenliği NaOH çözeltisinkinden daha yüksektir. Karbon dioksitin çözünürlüğü, elektrotu kirletir ve iletkenliğini azaltır. KOH çözeltisi NaOH çözeltisinden daha az miktarda karbon dioksit absorpladığı için aktivitesi daha fazladır. Elektrotlarda fazla miktarda karbon dioksit absorplandığında karbonatlar halinde yüzeye çöker ve belirli bir süre sonra elektrot

değiştirilmelidir. Orijinal bir elektrot on yıldan fazla bir süre kullanılabilir. Fakat elektrolit çözeltisinden kaynaklanan, % 3 – 5 alkali katılması ve gaz çıkışından dolayı yılda bir değiştirilmelidir.

Yaklaşık % 20 NaOH ve % 28 KOH çözeltilerinde yüksek iletkenlik görülmektedir. Bu nedenle % 25 – 28 KOH ve % 15 – 20 NaOH elektrolit olarak kullanılır. Bu elektrolitler yüksek saflıkta olmalıdır ve özellikle klorür ve sülfatları içermemelidir. Çünkü bu iyonlar elektrotlarda özellikle anotta korozif etki yaparlar.

Elektrolitin iletkenliği ve suyun elektrolizinin verimi sıcaklık artışı ile artar. Günümüzde KOH hücreleri için 60 – 80 °C ve NaOH hücreleri için 50 – 70 °C sıcaklık uygulanır. Suyun elektrolizinde kullanılan suda herhangi bir uçucu olmayan kirlilik olmamalıdır ve yüksek saflıkta su kullanılmalıdır, bunun için yüksek kalitede su arıtma malzemelerine ihtiyaç vardır.

1.3.1.2. Elektrot Malzemeleri

Demir, daha yüksek korozyon direncine ve düşük bir hidrojen aşırı gerilimine sahiptir, bu nedenden dolayı suyun elektrolizinde katot ürünü olarak tavsiye edilir. Hidrojen aşırı gerilimi elektrot yüzeyinin davranışına bağlıdır ve yüzey davranışı için çeşitli metotlar tavsiye edilir. Hidrojen aşırı gerilimi, elektrot yüzeyinin davranışına bağlıdır.

1.3.1.3. Diyaframlar

Katotta üretilen hidrojen ile anotta üretilen oksijeni birbirinden ayırmak için iki elektrot arasına bir diyafram konur. Diyafram kostik alkali çözeltisinde kullanılabilir, iyonik iletkenliği engellemeyen ve gazların üretimindeki difüzyonu minimize eden olması gerekir. Gaz kabarcıklarının geçişini engellemek için diyafram küçük gözeneklere sahip olmalıdır. Diyafram gözeneklerinde gaz kabarcıklarını tercihli olarak tutarak çözelti direncinde azalmasını sağlamalıdır. Diyafram olarak, amyant dokuma örgüsü, yapay elyaf örgüsü veya madeni tuzak kullanılır.

En çok kullanılanı torba veya etek amyanттır, birkaç defa tel veya pamukla desteklenir. Ömürleri yaklaşık 20 yıldır. % 99,0 - % 99,8 saflıkta hidrojen ve % 99,0 - % 99,5 saflıkta oksijen elde edebilirler.

Bir çok ticari elektrolizör iki çeşit sınıflandırılabilir; Unipolar (çoklu) ve Bipolar hücreler olarak. Genelde 1,9V - 2,1V'da ve 100 – 200 mA/cm² akım yoğunluğunda gazlar üretilir.

1.4. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ($\eta = E_i - E_d$). Katodun aşırı gerilimi η_K her zaman negatif, anodun, η_A ise her zaman pozitifdir. Aşırı geriliminin birçok nedeni vardır. En önemlileri; aktivasyon ya da yük transferi gerilimi, derişim (konsantrasyon) gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimidir (Bockris ve Reddy, 1970; Üneri, 1978).

Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot/elektrolit faz sınırında yük aktarımının engellenmesinden kaynaklanır. Bir elektrot/elektrolit faz sınırındaki elektriksel çift katman içinde elektrot tepkimesinin aktivasyon enerjisini değiştirerek elektrot tepkimesinin hızına etkileyen aşırı gerilime “aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi”, η_A denir. Çözeltinin neden olduğu aşırı gerilime “direnç aşırı gerilimi”, η_Ω denir. Çözeltinin direncinin büyük ya da devreden geçen akımın büyük olduğu ya da elektrot yüzeyinde akım geçişini güçleştiren bir katman 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 bilimli bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklukların neden olduğu aşırı gerilime “kristal aşırı gerilimi”, η_k denir. Elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden olduğu aşırı gerilime ise “reaksiyon aşırı gerilimi”, η_r denir.

Toplam aşırı gerilim bunların toplamıdır (Üneri, 1998);

$$\eta = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega \quad (1.5)$$

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

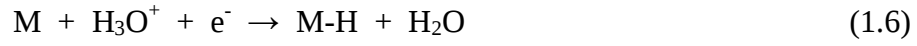
1.4.1. Hidrojen Aşırı Gerilim Teorileri

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 her hangi 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.

Elektrotta çözeltideki H_3O^+ iyonlarından moleküler hidrojenin oluşumu ve çıkışı sırasında şu aşamalar düşünülebilir (Berkem, 1993);

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;

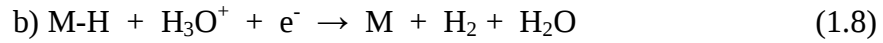


(H atomu elektrot yüzeyinde adsorplanmıştır.)

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



(katalitik reaksiyon olarak adlandırılır)



(elektrokimyasal reaksiyon olarak reaksiyon olarak adlandırılır.)

6. Hidrojen moleküllerinin desorpsiyonu (elektrottan kurtulması),
7. Hidrojen kabacıklarının 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. Hidrojen oluşumunda aşırı gerilimi düşürmek etkin elektrot malzemeleri oluşturmak için elektrokimyasal tepkimelerde elektrokataliz ve arayüzeyin yapısını tanımak gerekmektedir.

1.5. Elektrokimyasal Tepkimeler

Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlara elektrokimyasal tepkimeler denir, elektron alış-verişi metal yüzeyine sıfır mesafede gerçekleşmez. Ancak elektronlar arayüzey adı verilen bölgede transfer edilir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrooksidasyon ve katotta gerçekleşen olaylara ise elektroredüksiyon adı verilmektedir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi için metal-çözelti arayüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal tepkimeye girmesi gerekir.

Ara yüzeyde gerçekleşen olaylarda metalin özellikleri ve hemen dolayını etkileyen etkenler önemlidir. Bu etkenler elektrot potansiyeli, elektrodun türü ve elektrokatalizör, ortam bileşimi, ortam pH'ı vb gibi. Elektrot türünün belirlenmesinde elektrokatalitik özellik önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

1.6. Elektrokataliz

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

Sabit bir aşırı gerilimde (η) tepkime, bir elektrot üzerinde, diğer bir elektrotta göre daha hızlı gerçekleşiyorsa, bu elektrot diğer elektrotta göre daha elektrokatalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i' yi sabit tutmak koşulu ile katalitik etkinlik

aşırı gerilim (η) cinsinden karşılaştırılabilir. Bazen de denge akım yoğunluğu i_0 ($\eta = 0$ iken tepkime hızı) kıyaslanabilir. Ancak bu uygulama tepkime mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i 'nin ve E 'nin de $\log i$ ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir. Bazı elektrotlar, denge akımına (i_0) göre iyi bir elektrokatalizör olmaması beklenirken, Tafel değerleri, b , çok küçükse düşük aşırı gerilimlerde gayet iyi elektrokatalitik etkinlik gösterebilirler. Bir elektrokatalizörü karakterize etmek için en iyi parametre onun zaman ile olan kararlılığıdır. Bir elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre çalışması düşük aşırı gerilimlerde kısa süre çalışmasına tercih edilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyon hızının bağlı olduğu parametrelerden potansiyel, reaksiyon hızında büyük bir etkinlik kullanımına izin vermektedir. Arayüzeyde potansiyel farkının değişimiyle bazı katalizörler reaksiyon hızını 10 kattan daha fazla değiştirebilmektedir. Bir kimyasal reaksiyon hızında aynı değişim yoktur. Elektrokimyasal ve kimyasal kataliz karakteristikleri Çizelge 1.2.'de verilmektedir (Bockris ve Reddy, 1970).

Çizelge 1.2. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması

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

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

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.

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. Elektrokimyasal reaksiyon 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) Adsorbsiyon: Yüzeye kadar difüzyonlanmış moleküller yüzeye adsorbe olur.
- 3) Reaksiyon Kademesi: Adsorbe moleküller elektrokimyasal reaksiyona uğrar.
- 4) Desorbsiyon: 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: elektrodun türü, elektriksel alanın etkisi, düşük sıcaklıklarda reaktivite, elektrokatalizörün aktifliği, gözenekli elektrot kullanımıdır.

1.6.1. Elektrodun Türü

Elektrokimyasal tepkimede elektrot metali önemli bir yer tutmaktadır. Metallerin elektrokatalitik özellikleri genel olarak fermi dinamiği ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemle metalin katalitik özelliği hakkında genel bir bilgi edinilebilir ve katalitik özelliği yüksek elektrot metali belirlenebilir. Ancak bazı problemler de vardır. Birincisi, akım yoğunluğu değişimleri ancak aynı reaksiyon mekanizmaları için karşılaştırılabilir fakat hidrojen çıkış reaksiyonları (HER) her metal için farklıdır. Elektrot yüzeyinin çözelti içindeki kararlı hali de metalden metale değişiklik gösterir. Bazı metaller oksitleri veya hidrürleri halinde kararlıdır.

Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği maksimum kinetik enerjileridir. Metallerdeki hareketli elektronların enerjisi Fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden, çözeltideki iyon transfer olan elektronların enerjisidir. Elektrot metallerinin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir, yük değişimi akım yoğunluğu düşük ise metalin elektrokatalitik özelliği düşüktür.

1.6.2. 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_0 sırasıyla aşırı gerilim altındaki ve aşırı gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisini göstermek üzere;

$$\Delta G_\eta = \Delta G_0 - \alpha \eta F \quad (1.11)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada, η =Aşırı gerilim, α = Transfer katsayısıdır.

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

1.6.3. Düşük Sıcaklıklarda Etkinlik

Heterojen katalizörde çalışma sıcaklığı bir kaç yüz santigrad 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 (Bockris ve REDDY, 1970).

1.6.4. 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 kullanıldığında zaman reaksiyon hızını 100-200% kadar arttırabilir. Aktivasyon bir kaç yoldan yapılabilir. Birincisi temiz elektrot yüzeyine anodik ve katodik pulsalar 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.

1.6.5. Gözenekli Elektrot Kullanımı

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

$$i_l = \frac{DnF}{d}C \quad (1.9)$$

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). $D= 10^{-2}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ve $n=2$ alınırsa $i_l= 4\times 10^{-2}\text{A.cm}^{-2}$ 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 A.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 alanının 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.

1.7. Arayüzey ve Elektrot Potansiyelinin Oluşumu

Elektronik bir faz ile elektrolitik fazı ayıran arayüzeyin bir yanında eksi yükler bir yanında artı yükler kendiliğinden birikmekte ve böylece iki ayrı elektrik yükü katmanı ortaya çıkmaktadır. Bu iki ayrı elektrik yükü katmanına elektriksel çift tabaka deniyor. Katmanların oluşumu sonunda dinamik bir denge kurulmakta ve arayüzeydeki yük birikimi iki yandaki iletkenlerin cinsine bağlı olan bir değerde sabit kalmaktadır. Artı veya eksi yüklü birimlerin bir fazdan öbürüne geçerek elektriksel çift tabaka oluşturma eğilimi göstermelerinin nedeni, bu birimlerin iki fazdaki kimyasal potansiyellerinin farklı olmasıdır. Yüklü birimler, kimyasal potansiyelin büyük olduğu fazdan küçük faza doğru geçer. Örneğin bakır sülfat çözeltisinde Cu^{2+} iyonlarının kimyasal potansiyeli metaldeki iyonların kimyasal potansiyelinden büyükse, çözeltideki hidratize bakır iyonlarından bir kısmı kendisini çevreleyen su moleküllerini geride bırakarak metalik faza geçer ve dolayısıyla metalin artı yüklenmesine neden olur. Metaldeki bu artı yük fazlalığı yeni Cu^{2+} iyonlarının çözeltiden metale geçmesini git gide daha zor hale getirir. Bunun yanı sıra,

çözeltideki zıt yüklü iyonları (SO_4^{2-} iyonlarını) çekerek, ara yüzeyin çözelti yanında bir eksi yük katmanı oluşmasını da sağlar. Böylece, ara yüzeyin iki yanındaki kimyasal potansiyel farkını gidermek için başlayan iyon göçü sonunda bir elektriksel potansiyel farkının doğmasına yol açmış olur. Ara yüzeyin iki yanındaki elektriksel potansiyellerin farklı olması, bu sefer de, bu farkı yok etmek isteyen bir iyon göçüne sebep olur. Bu iyon hareketi, kimyasal potansiyel farkı nedeniyle oluşan harekete terstir yani, Cu^{2+} iyonlarının metalden çözeltiye geçmeleri yönündedir. Sonunda, iki yönde hareket eden iyonların sayısı eşit olur ve dinamik bir denge kurulur. Elektriksel potansiyellerin farkının, kimyasal potansiyel farkını dengelediğidir. Elektronik fazla elektrolitik bir faz arasındaki ara yüzeyde oluşan elektriksel çift tabakası birleştirilmiş olarak bir düzlem kondansatörün iki levhası üzerindeki yük katmanlarına benzetilebilir (Bocris ve Reddy, 1977).

1.8. Elektrolitik Kaplama

18. yüzyılda elektriğin bulunması ile metallerin, değerli metallerle kaplanması düşünülmüştür. 1805 yılında İtalyan Brugnatelli elektrik kaynağı olarak kullandığı akü yardımı ile altın kaplamayı başarmıştır. 1840 yılında İngiliz Wright' ın altın ve gümüş kaplama için siyanürlü elektroliti bulması, insanlara doğa da oksitlenmeye karşı dayanıklı metallerle dayanıksız metalleri kaplama olanağı sağlamıştır.

Metallerin elektrolitik çöktürülmesi ya da çözündürülmesi bir çok metal işlerinde kullanılır. En fazla kullanılan ve tanınan elektrolitik kaplamadır. Kimi metal kaplamalar sıcak erimiş çinko gibi daldırma (galvanizleme) yolu ile de yapılabilmektedir. Ancak elektrolitik yolla yapılan metal kaplamacılığı, temel metale tutunma ve dayanıklılık bakımından en çok tercih edilen yoldur. Metal kaplama yüzeylere elektrolitik birikim yolu ile uygulanır. İletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla, kaplanan yüzey metal yada metal olmayan bir maddedir.

Elektrolitik olarak metalik eşyanın bir başka metal tabakasıyla kaplanması şu amaçlar için yapılır.

- 1)Korozyona karşı koruma dayanıklılığının artırılması.
- 2)Dekoratif amaçlarla daha iyi bir görünüm elde edilmesi

- 3)Aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklılığının artırılması
- 4)Kalıpların ve piston yataklarının darbelere karşı dayanıklılığının artırılması
- 5)Son zamanlarda elektrokatalitik elektrot hazırlanması amacıyla kullanılır.

Elektrokimyasal kaplamada kaplama banyoları kullanılır ve elektroliz yöntemiyle kaplama yapılır. Kaplanacak metal katot ve hangi metal ile kaplanacaksa bu metal de anot olarak kullanılır. Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan elektrot uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır. Anot ise çöken metaldir (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) ve yüksek safiyette (%99,998) olmalıdır ve sisteme doğru akım verilir. Kaplama kalınlığı sistemden geçirilen akımın zamanı ayarlanarak kontrol edilebilir. Galvano teknikte kullanılan akım doğru akım olup düşük voltajlıdır (Berkem, 1993).

1.9. Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elemanlardır. Yakıt pili, fosil yakıtlarının yakılması yerine, yakıt ile oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Ancak metan, doğal gaz, etanol, metanol ve son dönemlerde bezin kullanabilen yakıt pilleri denemelerinden de olumlu sonuç alınmıştır. Oksijenle hidrojenin reaksiyonu su ürettiğinden, bu reaksiyondan kirletici ürün çıkışı söz konusu değildir. Yakıt pili güç sistemlerine karşı ilginin giderek artması, temiz çevre, küresel ısınma, enerji kaynaklarının tükenmeye yüz tutması ve var olan kaynakların politik olarak kararsız bölgelerde bulunması gibi olumsuzluklardan kaynaklanmaktadır (S. Çetinkaya, <http://w3.gazi.edu.tr/web>).

Yakıt pilleri, yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın dolaylı veya direk yoldan verilmesine, kullanılan elektrot ve elektrolit cinsine, operasyon sıcaklığına bağlı olarak, yakıt pilleri 6 grupta toplanabilir. Bu gruplar içinde basit yapısı, yüksek verimi, çevre dostu çalışma özellikleri, doğrudan kullanılabilmesi ve metanolün kolay depolanabilir olması nedeniyle, Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili,

günümüzde üzerinde en çok çalışma yapılan ve gelecekte de en çok kullanım alanı bulacağına inanılan yakıt pillerinin başında gelmektedir.

Çizelge 1.3. Çalışma Sıcaklığı ve Elektrolite Göre Sınıflandırma (M.Çetinkaya ve F. Karaosmanoğlu, 2003)

Yakıt Pili Çeşidi	Çözelti	Çalışma Sıcaklığı, °C
Alkali Yakıt Pili (AFC)	KOH	50- 90
Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili (PEM)	Polimer	0- 125
Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMFC)	H ₂ SO ₄ , KOH veya Polimer	50- 120
Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)	Orto Fosforik Asit	190- 210
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (MCFC)	Li/K Karbonat karışımı	630- 650
Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)	Stabilize Zirkonyum	900- 1000

Yakıt pilleri, boyutlarının küçük olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olmasının yanısıra aşağıdaki özellikleri nedeniyle de diğer güç sistemlerine göre daha üstündürler (Elektrik İşl. Etüt İd. G. Müd., <http://www.eie.gov.tr>).

- Modüler olmaları
- Kullanıcıya yakın inşaa edilebilmeleri
- Yakıt olarak saf hidrojenin yanısıra doğal gaz, metanol veya kömür gazlarının kullanılabilmesi
- Sessiz çalışmaları
- Minimum seviyede kükürt oksit ve azot oksit emisyonları
- İnşaa edilecek alanda çok az çevre kısıtlamaları gerektirmeleri ve kısa sürede inşaa edilebilmeleri.
- Katı atık problemlerinin olmaması.

Yakıt pillerinde anot ve katot olarak ucuz, kararlı ve elektrokatalitik özellikte elektrot malzemelerinin geliştirilmesi bu sistemlerin ticarileşmesinde oldukça önemli bir bölümü içermektedir.

1.10. Çalışmanın amacı

Geleceğin enerjisi olarak kabul edilen hidrojen, değişik yollarla elde edilir. Hidrojen gazı eldesinde en uygun yöntem suyun elektrolizi olmakla beraber bu yöntemde kullanılan elektrik enerjisi H_2 'nin birim fiyatını arttırmaktadır. Elektroliz sisteminde oluşan aşırı gerilimler ilave enerji gerektirdiğinden ekonomik girdi daha da arttırmaktadır. Bu dezavantajın giderilmesi için elektroliz sisteminde kullanılacak uygun elektrot araştırılmaktadır. Farklı elektrotların araştırılması ile birlikte, hidrojen eldesinde kullanılabilecek uygun elektrot belirlenmesi için son zamanlarda çalışmalar katalitik etkinlikleri yüksek Ni, Co, Mo, Cu, Fe, W, Ti gibi geçiş metalleri üzerine yoğunlaşmıştır. Özellikle geçiş metallerinin Ni ile alaşımları elde edilmiş ve elde edilen elektrotların etkinliklerinin fazla olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada bakır yüzeyine elektrokatalitik etkinlikleri yüksek Ni, Co, Fe, Cu, NiCo, NiCoZn, NiFe, NiFeZn, NiCu, NiCuZn kaplamalar oluşturulmuştur. Çinko içeren kaplamalar derişik NaOH ile muamele edilerek yüzeydeki çinko çözülmüş ve böylece elektrotların yüzey alanı arttırılmıştır. Hazırlanan kaplamalar, dönüşümlü voltametri, SEM, AAS ve EDX ile karakterize edilmiştir. Elektrotlar elektroliz sisteminde katot olarak kullanılıp hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de araştırılmıştır. Kaplamaların kimyasal bileşimi, kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığının kaplamaların hidrojen gazı çıkışına etkisi incelenerek en uygun kaplama koşulları oluşturulmuştur. Etkinliği en yüksek olan NiCoZn, NiFeZn ve NiCuZn üçlü kaplamaların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisinin zamana kararlılığı 120 saat boyunca incelenmiştir. Elektrolizin kaplamaların korozyon dayanımına etkisi ayrıca belirlenmiştir. Literatürde Ni Cu ve NiCu'nın metanol elektrooksidasyonunu katalizlediği belirlenmiştir. Bu çalışmada NiCuZn kaplamanın metanol oksidasyonuna etkisi ayrıca araştırılmıştır.

Çalışmadaki amaç hidrojen gazı elde edilmesi için aşırı gerilimi düşük, elektrokatalitik özelliği yüksek, zamanla kararlı ve korozyon dayanımı yüksek katotun belirlenmesi ve bu elektrotlardan NiCuZn elektrodun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisinin incelenmesidir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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 > Çelik ile kaplanmış Ni, hidrojen oluşumunda Ni-Mo'nun 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.

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

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 indirgememesinin 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 (pH=5) elektroliz yöntemiyle anodik ve katodik davranışlarını araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, en uygun elektroliz sistemi için 2N NaCl (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.U. Kleinke ve ark (1997), alkali suyun elektrolizi için Fe-Ni-Si-B ve Fe-Ni-Co-B alaşımlarının anodik ve katodik davranışlarını incelemişlerdir. Bu alaşımlar üzerinde OER ve HER çalışılmıştır. Alaşımların saf nikel oranla daha aktif oldukları belirlenmiştir. Fe-Ni-Si-B alaşımında Fe oranının artmasıyla aktiflik artmış, Fe-Ni-Co-B alaşımında, alaşım içerisindeki Co miktarının aktifliğe etkisi ihmal edilebilecek kadar azdır. Alaşımın IR düşüşü oldukça fazladır. Amorf yapının ve saf nikelin kristal yapıları birbirine oldukça benzemektedir. Farklı etkinlikten sorumlu mekanizma büyüyen oksidin yapısı olabilir. Farklı alaşım mikro yapıları, amorf ve kristalli maddelerde farklı oksidasyon kinetikleri ve oksit büyüme mekanizmalarına neden olur. Denenen maddelerin elektrokatalitik etkinlikleri, oksidasyon işlemi

sırasında, aktif bir yüzey tabakasının oluşumu için daha iyi olan, amorf yapı üzerinde geniş bir demir oksit tabakasının oluşumuna bağlanmıştır. Sonuç olarak amorf alaşımların aktif bir yüzey tabakasının oluşumu için iyi birer madde oldukları belirlenmiştir. Fakat elektrokatalizör olarak bu amorf alaşımların uygulamaları; şekilleri, ölçüleri dayanıklılıkları ile sınırlanmıştır.

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

Yazıcı ve ark (1998), elektroliz yöntemi ile platin elektrot üzerinde 1 M Na₂SO₄ 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 Na₂SO₄ içerisinde elde edilmektedir.

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.

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.

A. Krolkowski ve A. Wiecko (2002), elektrokimyasal olarak çöktürülmüş %7, 20 ve 28 oranında P içeren Ni-P alaşımlarında potansiyodinamik, potansiyostatik ve impedans yöntemleri ile 0,1 M H₂SO₄ 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 ve ark (2003), platin elektrotta 0.1 M NaCl + 1 M x alkol (x=metil, etil ve propil alkol) çözeltisinde, farklı pH'larda (3,5 ve 8) ve sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 75°C) , sabit 5 V potansiyel altında birincil 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.

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.

R. Solmaz (2004) (Tez Danışmanı: G. Kardaş), çıplak ve nikel kaplı gümüş, pirinç ve değişik metal bileşimlerine sahip çelik elektrotlarda asidik ve bazik ortamlarda hidrojen gazı çıkışını incelemiştir. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği farklı 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.

F.C. Crnkovic ve ark (2004), yumuşak çelik elektrot üzerine kalanmış Ni-Fe-Mo-Zn alaşımının 6 M KOH içerisinde hidrojen gazı çıkışını incelemiştir. Çalışmalarında kullandıkları elektrotu iki yolla hazırlamışlardır. Birincisinde 10dakika boyunca 4 metalde bir arada kaplamış ve daha sonra elektrot % 28 KOH içerisinde 80°'de 4 saat boyunca tutularak tutularak üzeydeki Zn metali uzaklaştırılıp elektrotun yüzey alanı arttırılmıştır (type a). İkincisinde ise Zn dışındaki 3 metal 60 dak kaplandıktan sonra üzerine Zn'yide içeren 4 metal kaplanmış ve aynı şekilde yüzeydeki Zn uzaklaştırılmıştır (type b). Elde ettikleri sonuçlara göre her iki elektrotta da HER için oldukça yüksek etkinlik göstermektedir Buna karşın type b elektrotu daha yüksek etkinlik göstermekte ve zamanla daha kararlı olmaktadır.

E. Navarro-Flores ve ark (2005), bakır üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmış N, NiMo, NiW ve NiFe kaplamalarının sülfürik asit içerisinde Tafel ve impedans tekniklerini kullanarak hidrojen gazı çıkışını incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre Ni'in Fe, Mo ve W ile alaşım haline getirildiğinde hidrojen gazı eldesi için sadece nikel kullanıldığı duruma göre daha fazla olduğunu belirlemiştir. Bu sonucu kaplanana metallerin elektrıkatalitik etkinlikleri ve elektrotların daha geniş yüzey alanlarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Çalışılan elektrotlar içerisinde Ni_{7.3}Mo elektrodu daha gözenekli olmasından dolayı en yüksek elektrokatalitik etkinliğe sahiptir. Elektrokatalitik etkinliği yüksek katalizörler geçiş metallerinin sağındaki ve solundaki grupların alaşım haline getirilerek elde edilebileceğini göstermişlerdir.

M.A. Dominguez-Crespo ve ark (2006), değişik oranlarda Fe içeren Co-Ni-Mo alaşımının % 30 KOH içerisinde hidrojen çıkışını çalışıp alaşım içerisindeki Fe içeriğinin etkisini belirlemiştir. Bu amaçla siklik voltametri, Tafel ve impedans tekniklerinin kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre demir içeriğinin katalizörün etkinliğini arttırdığını belirlemiştir. Alaşım içerisindeki Mo içeriğinin ise yüksek aşırı gerilimlerde ve sıcaklıklarda önemli olmaktadır. HER için Fe₃₀Co₁₅Ni₁₅ ve Co₁₀Ni₂₀Mo₇₀ alaşımları en fazla etkinlik göstermektedir.

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

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

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

L. B-Ping ve ark (2006), bakır yüzeyine NiFeCoMo kapladıktan sonra %30 KOH ile muamele ederek Mo ve Fe’yi çözerek elektrotu aktive etmişlerdir. Mo tuzunun derişiminin kaplamanın bileşimi, yüzey yapısına etkisi EDS, SEM ve XRD ile incelemişlerdir. Elektrotun %30 KOH çözeltisinde HER iin oldukça etkin olduğu ve elektrotun uzun süreli kesintili ve kesintisiz elektroliz sırasında oldukça kararlı olduğu belirlenmiştir.

J. Yang ve ark (2006), elektroforez yöntemi ile çöktürdükleri NiCo₂O₄ kompozit kaplamanın hidrojen çıkışına katalitik etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla

dönüşümlü voltametri ve akım-potansiyel eğrilerini incelemişlerdir. Hazırlanan elektrotun suyun elektrolizi için oldukça etkin olduğunu belirlemişlerdir.

M. Jafarian ve ark (2007), elektrokimyasal olarak çöktürülmüş CoNiFe kaplamaların 1 M NaOH çözeltisinde hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisini akım-potansiyel eğrileri ve impedans ölçümleri ile incelemişlerdir. CoNiFe kaplamanın Ni'den çok daha etkin olduğu belirlenmiştir. Elektrotun yüksek katalitik etkinliği alayım oluşumu ile elektrotun katalitik özelliğinin artması ve kaplamanın yüzey alanının büyük olması ile açıklanmıştır.

R.S. Shervedani ve ark (2007), bakır yüzeyine NiFeC kaplayarak 1 M NaOH çözeltisinde 298K'de hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisini akım-potansiyel eğrileri, impedans ve dönüşümlü voltametri tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar NiFeC kaplamanın HER için oldukça etkin olduğunu göstermiştir. Elektrotun etkinliğini yüzey alınının artması ve aktifliğinin artması ile açıklamışlardır.

Solmaz ve Kardaş (2007), kaplanmamış pirinç ve Ni, NiZn, NiNiZn kaplanmış pirinç elektrotların hidrojen çıkışına katalitik etkilerini 1 M NaOH çözeltisinde elektroliz, akım-potansiyel eğrileri ve impedans ölçümleri ile incelemişlerdir. Elektrotların 240 saat boyunca kararlılıklarını ve korozyon dayanımlarını ayrıca belirlemişlerdir. Yüzeyindeki Zn uzaklaştırılmış NiZn kaplamanın HER için oldukça etkin olduğunu belirlemişlerdir. NiZn kaplamanın altına ince bir Ni filminin kaplanması elektrotun katalitik etkisini, zamanla kararlılığını ve korozyon dayanımını arttırdığını belirlemişlerdir.

L. Vazque-Gomez ve ark (2008), gözenekli Ni üzerine Ru ve Ir çöktürerek CV, EIS, EDX ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Hazırladıkları elektrotların 1 M NaOH çözeltisinde hidrojen çıkışına katalitik etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre Ru ve Ir çöktürülmüş elektrotta HER aşırı gerilimi önemli ölçüde azalmaktadır.

N.V. Krstajic ve ark (2008), Ni üzerine elektrokimyasal olarak NiMo kaplayıp 1 M NaOH çözeltisinde 25°'de hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla, dönüşümlü voltametri, akım-potansiyel eğrileri ve impedans ölçümlerini yapmışlardır. Elektrokimyasal olarak çöktürülmüş NiMo

kaplamaların NaOH çözeltisinde hidrojen gazı çıkışını katalizlediğini belirlemişlerdir. Kaplamaların 1 M NaOH çözeltisinde 25°C’de zamanla oldukça kararlı olduklarını %33 NaOH çözeltisinde 85°C’de ise aktifliklerini yüksek olmasına karşın kaplamanın bozulmasından dolayı zamanla kararlı olmadığını bulmuşlardır.

J.K. Lee ve ark (2009), Ni ince filmleri ve Ni nanoteller hazırlayarak hidrojen gazı çıkışına katalitik etkilerini incelemişlerdir. SEM görüntülerinden elde ettikleri nanotellerin ortalama 200 nm yarıçapında 20 µm kalınlığında olduğunu belirlemişlerdir. Hidrojen gazı eldesi için Ni nanotellerin Ni filminden 4 kat daha etkin olduğunu belirlemişlerdir.

R. Rashkov ve ark (2009), Ni ve W tuzları ile TiO_x partiküllerini içeren çözeltiden potansiyostatik olarak NiW/TiO_x katalizörünü hazırlamışlardır. Hazırladıkları katalizörü SEM, XRD ve XPS ile karakterize etmişlerdir. Katalizörün hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisini 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile incelemişlerdir. NiW/TiO_x’in hidrojen çıkışını katalizlediğini belirlemişlerdir.

A.A. El-Shafei (1999), nikel hidroksit/camsı karbon elektrotta alkali ortamda elektrokimyasal metanol oksidasyonunu çalışmışlardır. Oksidasyon sırasında elektrot yüzeyinde oluşan nikel oksihidroksitin (NiOOH) metanol oksidasyonunu katalizlediğini belirlemişlerdir. NiOOH’ın metanol oksidasyonuna etkisini incelemek amacıyla değişik metanol derişimlerinde, tarama hızlarında siklik voltamogramlar elde edilmiş ve kronoamperometrik ölçümler ayrıca alınmıştır. Düşük metanol konsantrasyonlarında oksidasyon reaksiyonu difüzyon kontrollü iken yüksek metanol konsantrasyonlarında ise metanol ve NiOOH arasındaki katalitik reaksiyonun hızı oksidasyon reaksiyonunun hızını kontrol etmektedir.

G. Kardaş (1999) (Tez Danışmanı: B. Yazıcı), bu çalışmada, platin, nikel ve kurşunun 0,001 M NaCl ve 0,001 M Na₂SO₄ çözeltileri ile bu çözeltilere değişik alkollerden ekleyerek oluşturulan ortamlardaki (0,001 M NaCl + 1 M alkol) elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Her ortam için pH:3, 5, 7 ve 8’de çalışılarak, elektrokimyasal davranışların pH’ya bağılılığını da ayrıca incelemiştir. Çalışılan ortamlarda ve çalışma koşullarında elde edilen bulgulara göre, alkollerin elektrooksidasyonunda en çok etkiye sahip metalin Pt ve Pb olduğunu saptamıştır.

H. Heli ve ark (2004), CV, akım-potansiyel eğrileri ve kronoamperometri tekniklerinin kullanarak 0,1 M NaOH çözeltisinde metanol elektrooksidasyonunu çalışmışlardır. Bakırın metanol elektoksidasyonu için etkin olduğunu belirlemişlerdir. Reaksiyon aktivasyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir.

E. Demir (2005) (Tez Danışmanı: G. Kardaş), bu çalışmada, yakıt hücrelerinde enerji kaynağı olarak kullanılan metanolün elektrooksidasyonu ve bu oksidasyon reaksiyonlarına ait olan bazı kinetik parametreler bazik ortamda araştırmıştır. Çalışma elektrodu olarak Pt, Ni, (PtNi) nikel kaplanmış platin ve (PtNiZn) nikel-çinko banyosunda nikel kaplanmış platin elektrotlar kullanılmıştır. Kinetik parametrelerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılmıştır. Deneyler farklı sıcaklık, potansiyel tarama hızı ve organik madde derişiminde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, kullanılan elektrotlardan PtNiZn' nun, oksidasyonda en yüksek akım ve en düşük aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu görülmüştür.

M. Jafarian ve ark (2006), dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak 1 M NaOH çözeltisinde NiCu (60:40 oranında) üzerinde metanolün yükseltgenmesini incelemişlerdir. NiCu kaplamanın metanol oksidasyonunu Ni'e göre en az iki kat daha iyi katalizlediğini belirlemişlerdir.

F.S. Hoor ve ark (2007), bakır yüzeyine elektrokimyasal olarak NiMo ve FeMoPt kaplayarak SEM, XRD, TEM, EDAX ve XPS ile karakterize etmişlerdir. Hazırladıkları elektrotların 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde metanol oksidasyonuna katalitik etkilerini çalışmışlardır. NiMo ve FeMoPt kaplamaların reaksiyonu katalizlediği bulmuşlardır. FeMoPt kaplamanın FeMo ve Fe'den daha etkin olduğunu belirlemişlerdir.

I. Danaee ve ark (2008), camı karbon üzerine galvostatik olarak Ni ve NiCu çöktürerek (GC/Ni, GC/NiCu) metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini 1 M NaOH çözeltisinde CV ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Ni ve Cu'ın birlikte çöktürüldüğü GC/NiCu elektrotun metanol elektrooksidasyonu için oldukça etkin olduğunu ve reaksiyonun bu elektrot yüzeyinde difüzyon denetimli olarak gerçekleştiğini belirlemişlerdir.

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

Elektrolitler: 1 M KOH, farklı derişimlerde CH₃OH içeren 1 M KOH çözeltileri.

Elektrotlar:

Çalışma Elektroları: Bakır (Cu), Nikel (Ni), Platin (Pt), nikel kaplı bakır (Cu/Ni), kobalt kaplı bakır (Cu/Co), demir kaplı bakır (Cu/Fe), nikel-kobalt kaplı bakır (Cu/NiCo), nikel-demir kaplı bakır (Cu/NiFe), nikel-bakır kaplı bakır (Cu/NiCu), nikel-kobalt-çinko kaplı bakır (Cu/NiCoZn), nikel-demir-çinko kaplı bakır (Cu/NiFeZn), nikel-bakır-çinko kaplı bakır (Cu/NiCuZn).

Referans Elektrot: Gümüş-gümüş klorür elektrot, Ag, AgCl/Cl⁻ (3,0 M KCl).

Karşı Elektrot : Platin

Nikel Anot : Kaplamalarda anot olarak kullanılmıştır.

Bakır anot : Bakır içeren kaplamalarda anot olarak kullanılmıştır.

Kaplama Banyoları: Elektrot yüzeyinde kaplamaların oluşturulmasında kullanılmıştır.

Potansiyostat-Galvanostat (Princeton Applied Research Model 362): Bakır yüzeyinin kaplanmasında kullanılmıştır.

Elektrokimyasal İmpedans Cihazı (CHI 604): Elektrotların yüzeylerinin elektrokimyasal olarak temizlenmesi, dönüşümlü voltamogramlar, katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi, lineer polarizasyon direnci ölçümlerinde kullanılmıştır.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) (Perkin-Elmer Atomic Adsorption Spectrophotometer model 3100): Kompozit kaplamaların kimyasal bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX): Elektrotların yüzeylerinin kimyasal analizinde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (Carl Zeiss Evo 40 SEM Instrument): Elektrotların yüzeylerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Doğru Akım Kaynağı: Elektrotlar kaplandıktan sonra kaplama yüzeyinde oluşan oksitlerin indirgenmesi, elektrot yüzeylerinin temizlenmesi için kullanılmıştır.

Termostat-Kriyostat: Çalışma sıcaklığının ayarlanmasında kullanılmıştır.

Mekanik Parlatici: Elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Kaplamalar sırasında banyo çözeltilerinin karıştırılmasında kullanılmıştır.

Cam Hücre: Anot ve katotu Nafyon ile ayrılmış cam hücre elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Avometre: Kaplama sırasında elektroliz sisteminden geçen akımı okumak amacıyla kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Hazırlanan elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Metanol oksidasyonu deneyleri ise değişik derişimlerde metanol içeren 1 M KOH çözeltileri içerisinde yapılmıştır. Çözeltiler analitik saflıkta kimyasalların (Merck) destile su ile seyreltilmeleri ile hazırlanmıştır.

4.2.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışmada kullanılacak bakır elektrotlar yarıçapı 0,6 cm olan silindirik şekildeki bakır çubuklardan yaklaşık 5 cm uzunluklarda kesilip bir ucuna iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirildikten sonra sadece ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta kalacak şekilde poliester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan elektrotların çözelti ile temas eden yüzey alanı 0.283 cm^2 'dir. Hazırlanan elektrotların yüzeyi özel olarak hazırlanmış kaplama banyolarında elektrokatalitik etkinliği yüksek geçiş metalleri ile kaplanmıştır. Pt elektrotlar 1x1 cm boyutlarındaki Pt levhalara Pt teller tutturulduktan sonra sadece Pt levha dışarıda kalacak şekilde poliester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Ni elektrotlar 1,5x1,0 cm boyutlarındaki

Ni levhalara Ni teller tutturulduktan sonra sadece Ni levha dışarıda kalacak şekilde poliestere içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan Pt ve Ni elektrotların yüzey alanları sırası ile 2 cm² ve 5 cm²'dir. Bakır elektrotların yüzeyleri kaplamadan önce mekanik parlatıcıda 320-1000 gritlik zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf suda yıkanmış ve peçete ile yüzeyi temizlenip kurutulduktan sonra sırası ile aseton ve tekrar saf sudan geçirilerek bekletilmeden kaplama banyosuna daldırılmıştır. Platin elektrotun yüzeyi bütün ölçümlerden önce 1:1 HNO₃:H₂O çözeltisinde bekletilmiş ve saf sudan geçirilerek yıkanmıştır. Daha sonra 1 M KOH çözeltisinde -1,80 V'luk potansiyel uygulayarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Pt yüzeyinin temiz olduğundan emin olmak için Pt'in 1 M KOH çözeltisindeki standart dönüşümlü voltamogramı elde edilmiştir. Nikel elektrotun yüzeyi -100 mA.cm⁻²'lik katodik akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Hazırlanan elektrotlar hidrojen gazı eldesinde katot ve metanol oksidasyonunda anot olarak kullanılmıştır.

3.2.3. Elektrotların Yüzeyinin katalizör ile kaplanması

Elektrotların kaplanmasında kullanılan banyo bileşimleri aşağıda verilmiştir.

Nikel banyosu (A): % 30 NiSO₄.7H₂O, % 1 NiCl₂.6H₂O, % 1,25 H₃BO₃, pH= 3,5 (Ni²⁺'nin banyo içerisindeki toplam mol miktarı 0,111 mol/100 mL).

Kobalt banyosu (B): % 30,02 CoSO₄.7H₂O, % 1 CoCl₂.6H₂O, % 1,25 H₃BO₃, pH= 2,5-3,0 (Co²⁺'nin banyo içerisindeki toplam mol miktarı 0,111 mol/100 mL).

Demir Banyosu (C): % 29,69 FeSO₄.7H₂O, % 0,8351 FeCl₂.4H₂O, % 1,25 H₃BO₃, pH= 2,5 (Fe²⁺'nin banyo içerisindeki toplam mol miktarı 0,111 mol/100 mL).

Bakır Banyosu (D): % 26,67 CuSO₄.5H₂O, % 1,25 H₃BO₃, pH= 3,5 (Cu²⁺'nin banyo içerisindeki toplam mol miktarı 0,111 mol/100 mL).

Çinko Banyosu (E): % 30,02 ZnSO₄.7H₂O, % 1 ZnCl₂.6H₂O, % 1,25 H₃BO₃ (Zn²⁺'nin banyo içerisindeki toplam mol miktarı 0,111 mol/100 mL).

Nikel-Kobalt: Kaplama banyosunda farklı derişimlerde [Ni²⁺] ve [Co²⁺] iyonlarını içerecek şekilde A ve B banyolarından uygun hacimlerde karıştırılarak hazırlanmıştır

($[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Co}^{2+}] = 8:2, 6:4, 4:6, 2:8$). Oda koşullarında kaplanan elektrotlar metal iyonlarının banyo içerisindeki oranlarına göre sırası ile numaralandırılarak adlandırılmıştır (Cu/NiCo-1(8:2), Cu/NiCo-2 (6:4), Cu/NiCo-3 (4:6), Cu/NiCo-4 (2:8)). Hazırlanan banyolar için pH değerleri 3,0-4,0 aralığında olmaktadır. Kaplamalarda Ni anot Cu katot olarak kullanılmıştır.

Nikel-Demir: Kaplama banyosunda farklı derişimlerde $[\text{Ni}^{2+}]$ ve $[\text{Fe}^{2+}]$ iyonlarını içerecek şekilde A ve C banyolarından uygun hacimlerde karıştırılarak hazırlanmıştır ($[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Fe}^{2+}] = 8:2, 6:4, 4:6, 2:8$). Oda koşullarında kaplanan elektrotlar metal iyonlarının banyo içerisindeki oranlarına göre sırası ile numaralandırılarak adlandırılmıştır (Cu/NiFe-1 (8:2), Cu/NiFe-2 (6:4), Cu/NiFe-3 (4:6), Cu/NiFe-4 (2:8)). Kaplama banyolarının pH sı 2,5. Kaplamalarda Ni anot Cu katot olarak kullanılmıştır.

Nikel-Bakır: % 30 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, % 1 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, % 1,25 H_3BO_3 , %5 sitrik asit içerisinde değişik miktarlarda $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eklenerek hazırlanmıştır. ($[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Cu}^{2+}] = 80:1, 40:1, 20:1, 10:1$). Oda koşullarında kaplanan elektrotlar metal iyonlarının banyo içerisindeki oranlarına göre sırası ile numaralandırılarak adlandırılmıştır (Cu/NiCu-1 (80:1), Cu/NiCu-2 (40:1), Cu/NiCu-3 (20:1), Cu/NiCu-4 (10:1)). Hazırlanan banyolar için pH değerleri 3,5-4,2 aralığında olmaktadır. Kaplamalarda anot ve katot olarak Cu kullanılmıştır.

Nikel-Kobalt-Çinko: Kaplama banyoları nikel, kobalt ve çinkonun sülfat ve klorür tuzları farklı oranlarda karıştırılarak toplam hacim 100 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Bütün NiCoZn banyolarında nikel ve kobaltın mol oranları 6:4 ve toplam moller 0,111 mol/ 100 mL olacak şekilde sabit tutulmuştur (0,06408 mol $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,00252 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,04272 mol $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,00168 mol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Üçlü kaplamalar için, değişik mol oranlarında çinko sülfat ve çinko klorür tuzları NiCo banyosuna ilave edilerek toplam hacim 100 mL olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır ($\text{Ni}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{Zn}^{2+} = 6:4:0,2, 6:4:0,4, 6:4:0,6, 6:4:0,8$ ve $6:4:1,0$). Kaplanan elektrotlar çinko iyonlarının banyo içerisindeki derişimine göre numara verilerek adlandırılmıştır (Cu/NiCoZn-1 (6:4:0,2), Cu/NiCoZn-2 (6:4:0,4), Cu/NiCoZn-3 (6:4:0,6), Cu/NiCoZn-4 (6:4:0,8), Cu/NiCoZn-5 (6:4:1,0)).

Kaplamalarda Ni anot Cu katot olarak kullanılmıştır. Hazırlanan banyolar için pH değerleri 3,65-3,69 aralığında olmaktadır.

$\text{Ni}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{Zn}^{2+} = 6:4:0,2$ banyosunun bileşimi: 0,06408 mol $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (18,00 g) + 0,00252 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,599 g) + 0,04272 mol $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12,0086 g) + 0,00168 mol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,3997 g) + 0,01028 mol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2,9559 g) + 0,0004041 mol $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,05508 g) + % 1,25 H_3BO_3 .

Nikel-Demir-Çinko: Kaplama banyoları nikel, demir ve çinkonun sülfat ve klorür tuzları farklı oranlarda karıştırılarak toplam hacim 100 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Bütün NiFeZn banyolarında nikel ve demirin mol oranları 4:6 ve toplam molları 0,111 mol/ 100 mL olacak şekilde sabit tutulmuştur (0,04272 mol $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,00168 mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,06408 mol $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,00252 mol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Üçlü kaplamalar için, değişik mol oranlarında çinko sülfat ve çinko klorür tuzları NiFe banyosuna ilave edilerek toplam hacim 100 mL olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır ($\text{Ni}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Zn}^{2+} = 4:6:0,2, 4:6:0,4, 4:6:0,6, 4:6:0,8$ ve $4:6:1,0$). Kaplanan elektrotlar çinko iyonlarının banyo içerisindeki derişimine göre numara verilerek adlandırılmıştır (Cu/NiFeZn-1 (4:6:0,2), Cu/NiFeZn-2 (4:6:0,4), Cu/NiFeZn-3 (4:6:0,6), Cu/NiFeZn-4 (4:6:0,8), Cu/NiFeZn-5 (4:6:1,0)). Kaplamalarda Ni anot Cu katot olarak kullanılmıştır. Kaplama banyolarının pH sı 2,5.

Nikel-Bakır-Çinko: Kaplama banyoları nikel, bakır ve çinkonun sülfat tuzu farklı oranlarda karıştırılarak toplam hacim 100 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Bütün NiCuZn banyolarında nikel ve bakırın mol oranları 20:1 ($\text{NiCu}(20:1)$) ve toplam molları 0,111 mol/ 100 mL olacak şekilde sabit tutulmuştur (0,1068 mol $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,00534 mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Üçlü kaplamalar için, değişik mol oranlarında çinko sülfat NiCu banyosuna ilave edilerek toplam hacim 100 mL olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır ($\text{Ni}^{2+}:\text{Cu}^{2+}:\text{Zn}^{2+} = 20:1:2, 20:1:4, 20:1:6, 20:1:8$ ve $20:1:10$). Kaplanan elektrotlar çinko iyonlarının banyo içerisindeki derişimine göre numara verilerek adlandırılmıştır (Cu/NiCuZn-1 (20:1:2), Cu/NiCuZn-2 (20:1:4), Cu/NiCuZn-3 (20:1:6), Cu/NiCuZn-4 (20:1:8), Cu/NiCuZn-5 (20:1:10)). Hazırlanan banyolar için pH değerleri 3,78-4,0 aralığında olmaktadır.

Kaplamalar, elektroliz sistemine sabit akım yoğunluğu uygulayarak Princeton Applied Research Model 362 Potansiyostat&Galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla çalışma elektrotları katot, nikel anot (bakırlı kaplamalarda bakır anot, saf kobalt kaplamada Pt anot) ve Ag/AgCl,Cl⁻ (3 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kaplama kalınlığı Faraday yasalarından yararlanılarak belirlenmiştir. Kompozit kaplamalarda her oran için ortalama moleköl ağırlıkları ve yoğunluklar kullanılarak kaplama kalınlıkları Faraday yasalarından yararlanılarak teorik olarak hesaplanmıştır (Stavanovic ve ark, 1998).

Bakır elektrotların yüzeyi değişik akım yoğunluklarında ve farklı kalınlıklarda nikel kaplanmış (Cu/Ni) ve hidrojen gazı eldesi için uygun akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığı belirlenmiştir (50 mA.cm⁻², 50 µm). Nikel için belirlenen kaplama koşulları diğer kaplamalar için de yapılmıştır. Çinko içeren kaplamalar alkali çözelti ile muamele edilerek daha aktif çinko metali çözülerek uzaklaştırılmış ve böylece gözenekli elektrotlar elde edilmiştir. Çinko içeriği yüksek kaplamalar öncelikle gaz çıkışı yavaşlayana kadar daha seyreltik NaOH çözeltisi (1 M) ile muamele edilmiş ve gaz çıkışı yavaşladıktan sonra 24 saat %30'luk NaOH içerisinde tutularak maksimum oranda Zn uzaklaştırılmıştır (gaz çıkışı tamamen duruncaya kadar). Elektrotlar daha sonra %30'luk NaOH çözeltisinden çıkarılmış ve saf suda iyice yıkandıktan sonra 1 M KOH çözeltisine daldırılarak kaplı elektrotun yüzeyi iki elektrot tekniği ile doğru akım kaynağından 100 mA.cm⁻² sabit katodik akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Bu şekilde yüzeyde oluşmuş oksitler indirgenmiş ve elektrokimyasal ölçümler için kararlı ve tekrarlanabilirliği yüksek kaplama yüzeyleri oluşturulmuştur. Ayrıca gözeneklerde birikmiş korozyon ürünleri uzaklaştırılarak temizlenmiştir. Elektrotun yüzeyi temizlendikten sonra bekletilmeden 1 M KOH çözeltisi içeren hücreye daldırılarak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

3.2.4. Elektrotların Karakterizasyonu

Kaplamaların metalik bileşimleri AAS ve yüzeylerinin kimyasal analizi EDX ile belirlenmiştir. Kompozit kaplı elektrotların yüzeyindeki kaplamalar yüzeyden

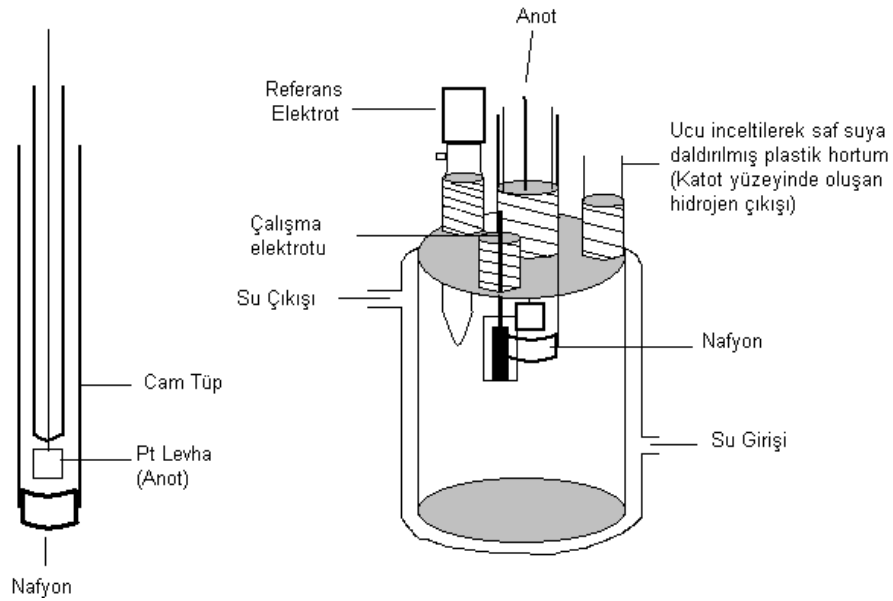
sökülerek, seyreltik $\text{HNO}_3(\text{aq})$ te çözülmüştür. Ölçümler AAS (Perkin Emler A-400) cihazında yapılmıştır. Sonuçlar yüzde metal oranları olarak verilmiştir. Bakır yüzeyinde kaplamalar oluşturulduktan sonra kaplamanın bulunduğu yüzeyden yaklaşık 2 mm kalınlığında kesilerek EDX analizleri yapılmıştır.

Kaplanmamış ve yüzeyi nikel kaplanmış bakır elektrotlar dönüşümlü voltametri ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar CHI 604 elektrokimyasal analizör cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag, AgCl/Cl^- (3 M KCl) referans elektrotu kullanılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlar 1 M KOH çözeltisinde hidrojen ve oksijen çıkış potansiyelleri aralığında 100 mVs^{-1} tarama hızı ile elde edilmiştir. SEM resimleri Carl Zeiss Evo 40 SEM cihazı ile alınmıştır.

3.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

3.2.5.1. Hidrojen Gazı Çıkışı

Hazırlanan elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de incelenmiştir. Bütün elektrokimyasal ölçümler CHI 604 elektrokimyasal analizör cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak Ag, AgCl/Cl^- (3 M KCl) referans elektrotu kullanılmıştır. Deneyler sırasında anot bölmesi Nafyon 117 kullanılarak katot kısmından ayrılmıştır. Deneyler oksijen indirgenmesini ortadan kaldırmak için atmosfere kapalı ortamda gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerden önce sisteme sabit -1,80 V potansiyel 30 dakika boyunca uygulanarak elektrotun yüzeyi temizlenmiş ve aynı zamanda çıkan hidrojen gazı ile çözelti içerisindeki oksijen gazı uzaklaştırılmıştır. Katodik akım-potansiyel eğrileri -1,80 V ile açık devre potansiyeli aralığında $0,005 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilmiştir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen hidrojen gazı çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri yapılmıştır. EIS ölçümleri 10^5 Hz ile 0,003-0,1 Hz frekans aralığında sisteme 0,005 V genlik uygulanarak elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Hidrojen gazı çıkışı deneylerinde kullanılan anot ve katodu ayrılmış cam hücre.

Çalışma elektrotları katot, Pt anot olacak şekilde iki elektrot tekniği kullanılarak 1 KOH çözeltisinde sabit -100 mA.cm^2 katodik akım 120 saat boyunca elektroliz sistemine uygulanarak elektrotların zamanla kararlılıkları incelenmiştir. Değişik elektroliz sürelerinde elektroliz durdurulmuş katodik akım-potansiyel eğrileri ve EIS ölçümleri alınarak elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri incelenmiştir. Zamanla kararlılık deneylerinde deney süresince laboratuvar sıcaklığı klima ile kontrol edilerek yapılmıştır.

4.2.5.2. Metanol oksidasyonu

Dönüşümlü voltamogramlar CHI 604 elektrokimyasal analizör cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak değişik sıcaklıklarda, derişimlerde ve tarama hızlarında elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag, AgCl/Cl⁻ (3 M KCl) referans elektrotu kullanılmıştır. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan metanolün yükseltgendiği pik potansiyelinde EIS ölçümleri alınmıştır. Anodik akım-

potansiyel eğrileri açık devre potansiyelinden itibaren 1,80 V'a kadar 5 mVs^{-1} tarama hızı ile elde edilmiştir. Metanolün yükseltgendiği pik potansiyeli sisteme uygulanarak akım yoğunluğunun zamanla değişimi (I-t) belirlenmiştir.

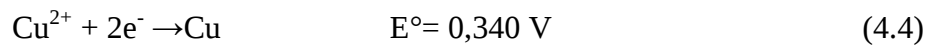
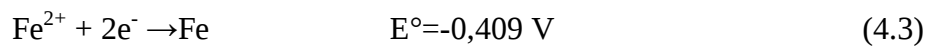
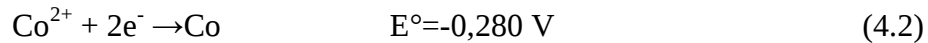
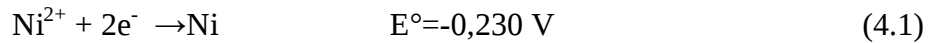
3.2.5.3. Elektrotların Korozyon Davranışları

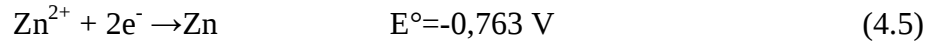
Çalışma elektrotları katot, Pt anot olacak şekilde iki elektrot tekniği kullanılarak 1 KOH çözeltisinde elektroliz sistemine -100 mA.cm^{-2} 'lik sabit katodik akım 120 saat boyunca uygulanmıştır. Değişik elektroliz sürelerinde elektroliz durdurulmuş ve elektrot potansiyeli dengeye ulaştıktan sonra EIS ve LPR teknikleri kullanılarak elektrolizin elektrotların korozyon dayanımına etkisi belirlenmiştir. Ölçümlerden sonra elektroliz tekrar başlatılmıştır. Karşılaştırmak amacı ile elektrotlar 1 M KOH çözeltisine daldırılmış ve sisteme akım uygulanmadan değişik daldırma sürelerinde EIS ve LPR ölçümleri alınarak korozyon davranışları ayrıca belirlenmiştir. Korozyon deneylerinde EIS ölçümleri açık devre potansiyelinde 10^5 - 10^{-3} Hz frekans aralığında sisteme 5 mV genlik uygulanarak yapılmıştır. LPR ölçümlerinde daha negatif potansiyelden başlayarak açık devre potansiyelinin ± 10 mV potansiyel aralığında 1 mVs^{-1} tarama hızı ile akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerin eğiminden polarizasyon dirençleri hesaplanmıştır. 120 saat sonunda elektrotlar çözeltiden çıkarılmış saf su ile iyice yıkandıktan sonra kurutulmuş ve yüzeylerin SEM analizleri yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. Elektrotların Oluşturulması ve Karakterizasyonu****4.1.1. Bakır Yüzeyine Kaplamaların Oluşturulması**

Nikel ve nikel içeren elektrotlar, yüksek aktiviteleri ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle bazik ortamda suyun elektrolizi için en uygun elektrot malzemeleri arasındadırlar. Bu tür alaşımlar elektrokimyasal kaplama ile kolaylıkla oluşturulabilmektedir. Bu teknik diğer tekniklere göre genellikle daha kolaydır. Bu nedenle elektrot malzemelerinin hazırlanmasında elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak Ni ve Co, Fe, Cu alaşımları bakır elektrotlar üzerinde oluşturulmuştur. Nikel ile ikili ve üçlü kompozit materyaller nikel kaplama banyosuna diğer metallerin tuzları eklenerek oluşturulmaktadır. Bu şekilde gözenekli ve elektrokimyasal olarak aktif elektrotlar oluşturulabilmektedir. Elektrolizle hidrojen elde edilmesinde ikili ve üçlü Ni alaşımları (Ni-Mo, Ni-Ti, Ni-Co-Zn gibi) oluşturularak elektrokatalitik aktifliği artırılmaktadır (Giz ve ark, 1992; Krstajic ve ark, 1998; Stevanovic, ve ark, 1998; Giz ve ark, 2000). Nikel, kobalt ve demir ile yapılan Ni-Co ve Ni-Fe gibi ikili alaşımlarda HER aktifliği nikelden daha yüksek olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmektedir (Flores ve ark, 2005; Fan ve ark, 1993; Simpraga ve ark, 1997).

Kaplama banyolarında bulunan iyonların indirgenme yarı tepkimeleri ve indirgenme potansiyelleri aşağıda verilmektedir.





Nikel kaplama tek başına homojen, kolay ve oldukça sıkı bir şekilde bakır yüzeyine oluşturulabilmiştir. Yukarıdaki (4.1) ve (4.2) eşitliklerinden görüldüğü gibi aralarındaki indirgenme potansiyeli farkı küçük olan NiCo kaplamalar diğer ikili kaplamalardan daha kolay oluşturulabilmiştir. İndirgenme potansiyeli farkının artmasıyla iki metalin bir arada kaplanması da zorlaşmaktadır. Bakırın indirgenmesi nikele göre çok daha kolay olduğundan dolayı NiCu kaplama banyosundaki $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ oranları birbirine yakın tutulduğunda kaplama içerisindeki Ni miktarı çok az olmaktadır. Bu nedenle NiCu kaplama banyosu içerisindeki bakır miktarı nikele oranla çok daha düşük tutulmuştur. Bu dezavantajın giderilmesi için ayrıca banyo içerisine sodyum sitrat ilave edilerek banyo içerisindeki metal iyonları kompleksleştirilmiştir (farklı oranlarda sodyum sitrat %1 ile %30 oranında banyo içerisine ilave edilmiş ve uygun sodyum sitrat miktarı belirlenmiştir). Böylece banyo içerisindeki metal iyonları daha kararlı hale getirilmiş ve indirgenme potansiyelleri birbirine biraz daha yaklaştırılmıştır. Elde edilen NiCu kaplamaların yüzeyleri diğer kompozit kaplamalara oranla daha gözenekli olmaktadır.

Bakıra oranla nikel ve demirin indirgenme potansiyelleri daha yakın olduğu eşitlik (4.1) ve (4.3)'ten görülmektedir. Ancak NiFe kaplamanın NiCo banyosundaki koşullarda kaplanması beklenirken bu kaplama banyosunda çözeltideki demir (II) iyonlarının hava oksijeni tarafından demir (III) iyonlarına yükseltgenmesi kaplama banyolarının kararlılığını azaltmaktadır. Çözelti içerisinde demir (II) iyonlarının demir (III) iyonlarına dönüşümünü yavaşlatmak için demir içeren kaplama banyolarında uygun pH araştırması yapılmıştır. Düşük pH'larda demir (II) iyonlarının yükseltgenmesi çok yavaş olmasına karşın 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda aşırı hidrojen gazı çıkışı nedeniyle demir yüzeye kaplanamamaktadır. pH 3'ün üzerinde ise siyah renkte homojen olmayan ve yüzeyden kolay ayrılan kalitesiz kaplamalar elde edilmiştir. En uygun pH 2,5 olarak belirlenmiş ve demir içeren bütün kaplamalar pH 2,5'te yapılmıştır. Bu pH'da yüzeyde homojen nikel-demir kaplamalar elde edilmiştir.

Üçlü kaplamalarda üç iyonunda indirgenebildiği sabit akım yoğunluğu sisteme uygulandığında kaplamalar kolaylıkla oluşmaktadır. NiCo kaplamalar ile kıyaslandığında NiCoZn kaplamaların daha homojen ve sıkı bir şekilde yüzeyde olduğu çıplak göz ile gözlenmiştir. Kaplama içerisindeki en uygun çinko miktarının belirlenmesi amacıyla NiCo içeren banyoya Ni^{2+} ve Co^{2+} miktarı sabit tutularak geniş bir aralıkta değişen oranlarda çinko ilavesi yapılmıştır. Az miktardaki Zn^{2+} oranlarında (6:4:0,1 ve 6:4:0,2 $\text{Ni}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$) yüzey de homojen olmayan kaplamalar oluşmuştur. Çinko oranının artırılması ile yüzeyde daha sıkı tutunan homojen kaplamalar elde edilmiştir. Çinko oranının artması ile kaplamanın rengi koyu griden daha açık gri bir renge dönmüştür. Çinko oranı 1,0'in üzerinde olan kaplamalar homojen olmasına karşın kaplı elektrot NaOH ile muamele edilip yüzeydeki çinko uzaklaştırıldığında yüzeydeki kaplamalar ölçümler sırasında özellikle elektroliz sırasında yüzeyden atmaktadır. Çinko oranı fazla olan elektrotlarda kaplama sırasında daha fazla miktarda çinko indirgenmekte ve çinko NaOH içerisinde çözündüğünde daha fazla boşluklar oluşmakta, kaplamanın altındaki bakır görünmekte ve kaplama sıkı bir şekilde tutunamayıp yüzeyden ayrılmaktadır. Bir elektrotun katalitik etkinliğinin yüksek olmasının yanında kaplamanın zamanla kararlılığı oldukça önemlidir. Kaplamalar 0,1-3,0 Zn aralığında oluşturulmuş ancak çinko miktarı fazla olan banyolarda oluşturulan kaplamaların yüzeyde iyi tutunamamasından dolayı 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0 oranlarında çinko içeren banyolar seçilerek NiCoZn kaplamalar oluşturulmuştur.

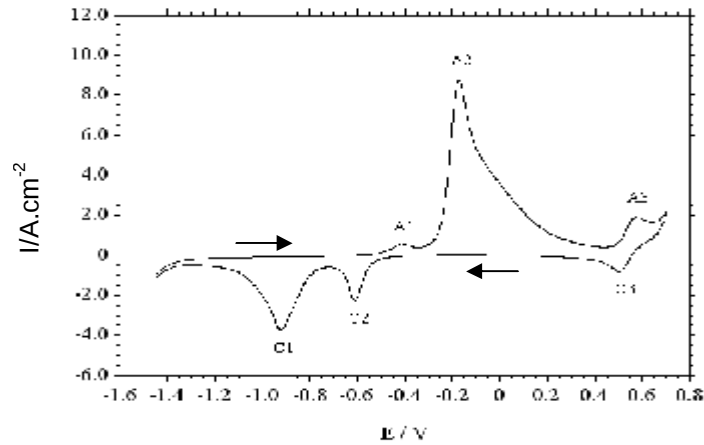
Ni ve Fe ile birlikte geniş bir aralıkta Zn içeren kaplamalar yüzeyde homojen ve sıkı bir şekilde oluşturulmuştur (Çinko uzaklaştırılmadan). Ancak çinko oranı 0,8 ve 1,0 olan kaplamalar çinko yüzeyden uzaklaştırıldıktan sonra sıkı bir şekilde yüzeye tutunamamakta ve bazı kaplamalar elektrokimyasal ölçümler sırasında yüzeyden atmaktadır. Çinko oranı 1,0'ın üzerinde olan elektrotlarda elektrot yüzeyindeki Zn'yu uzaklaştırmak için %30'luk NaOH ile muamele edildiğinde kaplama yüzeyden ayrılmaktadır. Bu nedenle Zn oranı 1,0'ın üzerinde olan kaplamalar ölçümlerde kullanılamamıştır.

Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} 'nin indirgenme potansiyelleri arasındaki büyük farklardan dolayı banyodaki iyonların oranları diğerlerinde farklı belirlenmiştir. Zn^{2+} mol oranı

2'nin altında olan kaplama banyolarında hazırlanan kaplamalarda çinko çok az kaplanmaktadır. NiCuZn kaplamaların oluşturulabildiği banyo ortamı belirlendikten sonra banyo içerisindeki Zn^{2+} mol oranı nikel ve bakıra göre 2, 4, 6, 8 ve 10 olarak değiştirilmiştir (örneğin 20:1:2 $Ni^{2+}:Cu^{2+}:Zn^{2+}$). NiCuZn kaplamalar, NiCu kaplamalara oranla daha homojen ve kolaylıkla oluşturulmuştur.

4.1.2. Dönüşümlü Voltametri

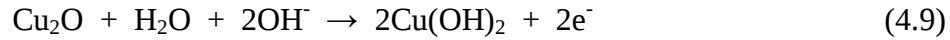
Bakırın 1 M KOH çözeltisi içinde $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1'de verilmiştir. Elde edilen voltamogramda pozitif yönlü tarama sırasında $-0,413 \text{ V}$ (A1), $-0,172 \text{ V}$ (A2) ve $+0,576 \text{ V}$ 'ta (A3) üç tane pik oluşmaktadır. A1 piki Cu/Cu^+ redoks çiftine karşılık gelmektedir (Burke ve ark, 1999). Bakırın sulu ortamdaki termodinamik verilerinden, anodik polarizasyon sırasında nötral ve alkali çözeltelerde Cu^+ , Cu^{2+} , $HCuO_2^-$, ve CuO_2^{2-} gibi çözünebilir bakır kompleksleri oluşabilir. Bu türlerin yapısı ve miktarı uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir (Burke ve Collins, 1999). Çalışılan pH'da ara ürün $CuOH$, Cu_2O 'ya dönüşmektedir .



Şekil 4.1. Bakır elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v : $0,100 \text{ Vs}^{-1}$).



A2 piki Cu/Cu^{2+} ve $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ dönüşümüne karşılık gelmektedir (Heli ve ark, 2004).

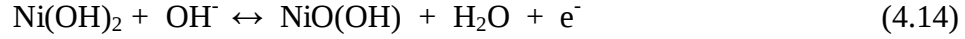


A3 piki ise yüzeyde hidroksil radikallerinin oluşumlarına karşılık geldiği düşünülmektedir.

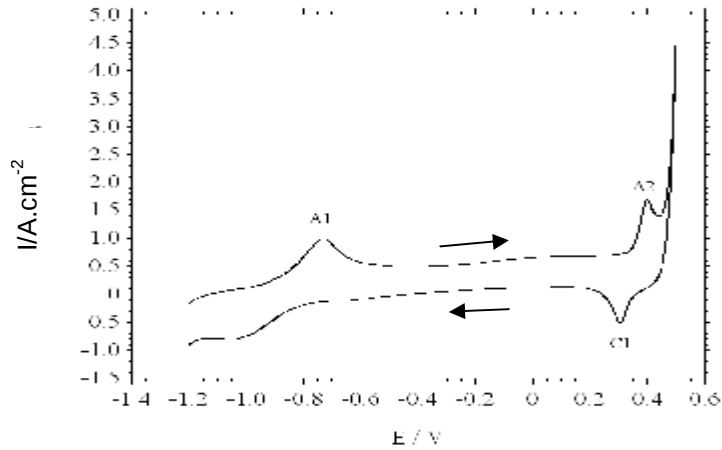


Pozitif yönde taramada yaklaşık 0,70 V'tan itibaren oksijen çıkışı başlamaktadır. Geri tarama sırasında benzer şekilde 0,503 V (C3), -0,612 V (C2) ve -0,925 V'ta (C1) olmak üzere üç tane pikin oluştuğu görülmektedir. C3, C2 ve C1 pikleri sırası ile hidroksil radikallerinin indirgenmesi, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve Cu^+/Cu redoks çiftlerine karşılık gelmektedir.

50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 50 μm kalınlığında nikel kaplanmış bakır elektrotun (Cu/Ni) 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.2'de verilmektedir. Pozitif yöndeki tarama sırasında biri -0,694 V (A1) ve diğeri 0,450 V'ta (A2) olmak üzere iki tane anodik pikin oluştuğu görülmektedir. A1 piki Ni/Ni^{2+} dönüşümüne karşılık gelmektedir (Abdel Rahim ve ark, 2004). -0,600 V ile 0,300 V potansiyel aralığında $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 'nin $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 'ye dönüşümü gerçekleşmektedir. 0,450 V ta görülen pik (A2) ise $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ 'nin NiOOH) dönüşümüne karşılık gelmektedir. Nikel yüzeyinde oluşan tepkimeler aşağıda verilmektedir.

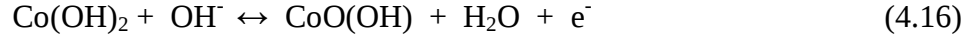


A2 pikinden sonra ~0,500 V'tan itibaren görülen akım artışı ise oksijen çıkışından kaynaklanmaktadır. Geri tarama sırasında 0,275 V potansiyelde oluşan pik $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ indirgenmesine karşılık gelmektedir. Geri yöndeki taramada ~-1,200 V'tan itibaren hidrojen çıkışından dolayı akım artışı olmaktadır. Nikel kaplı bakır elektrotun yüzeyinde sadece nikel davranışı görülmektedir. Elde edilen eğriden, bakır yüzeyinin tamamen nikel ile kaplandığı görülmektedir.

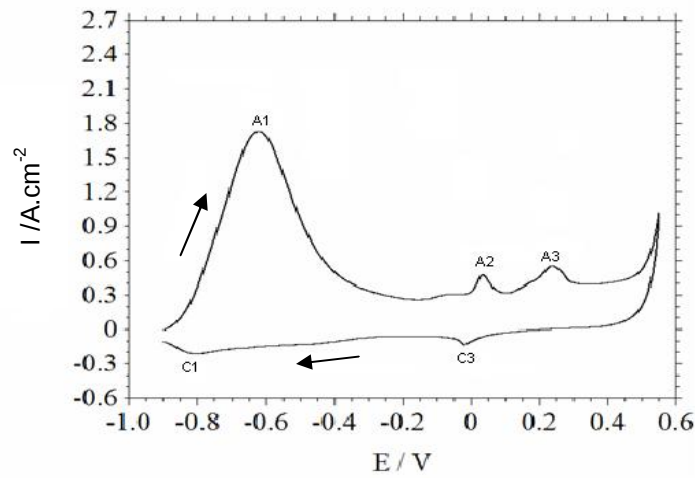


Şekil 4.2. Nikel kaplı bakır elektrotun (Cu/Ni) 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v: 0,100 Vs⁻¹).

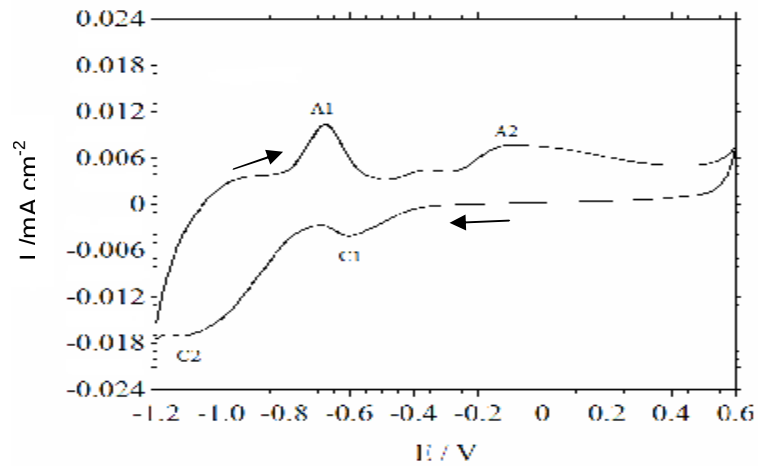
Şekil 4.3.'te 50mAcm⁻² sabit akım uygulanarak kobalt kaplanmış bakır elektrotun(Cu/Co) 1 M KOH çözeltisi içerisinde 0,100 Vs⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Pozitif taramada, ~-0,600V, ~0,050V ve ~0,250V ta 3 tane anodik pikin (A1, A2 ve A3) olduğu görülmektedir. A1 piki Co/Co²⁺ dönüşümüne karşılık gelen, oldukça geniş bir akım piki göstermektedir. A2 pikinde α-Co(OH)₂'nin β-Co(OH)₂'e dönüşümü gerçekleşmektedir. A3 piki CoO(OH) olarak düşünülmektedir. ~0,250 V ta görülen A3 piki, Co²⁺/Co³⁺ (Co(OH)₂'nin CoOOH) dönüşümüne karşılık gelmektedir. Geri taramada yüzeyde oluşan oksitlerin indirgenme pikleri oluşmaktadır (C1 ve C3).



50 mAc^{m-2} sabit akım uygulanarak demir kaplanan bakır elektrotun (Cu/Fe) 1 M KOH çözeltisi içinde 0,100 Vs⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.4'te verilmektedir.

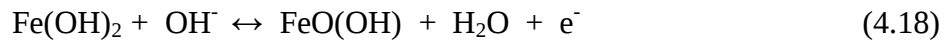


Şekil 4.3. Kobalt kaplı bakır elektrotun (Cu/Co) 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v: 0,100 Vs⁻¹).

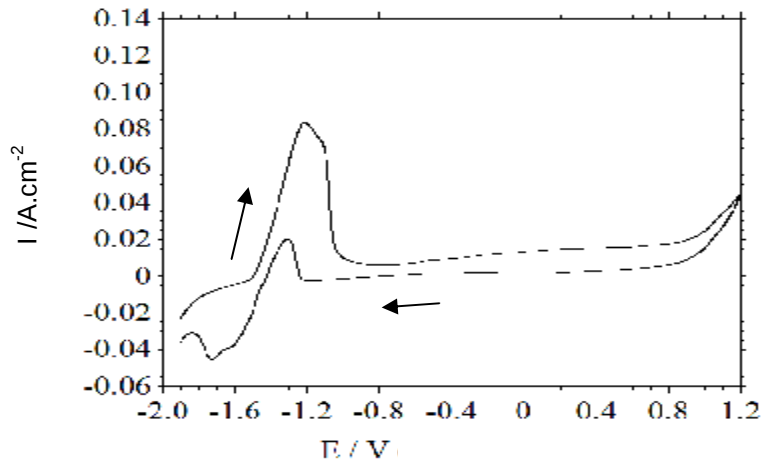


Şekil 4.4. Demir kaplı bakır elektrotun (Cu/Fe) 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v: 0,100 Vs⁻¹).

Şekil 4.4'ten görüldüğü gibi, pozitif taramada, 2 tane anodik pik (A1 ve A2) oluşmaktadır. Bazik ortamda oluşan A1 piki Fe/Fe^{2+} dönüşümüne karşılık gelmektedir. A2 piki $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dönüşümünü yani $\text{FeO}(\text{OH})$ oluşumunu göstermektedir. Geri taramada, C1 ve C2 pikleri anodik taramada oluşan oksitlerin indirgendiğini göstermektedir (Jayalakshmi ve ark, 2008).



Zn kaplı Cu elektrodun 1 M KOH çözeltisinde $0,100 \text{ V.s}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.5'te verilmektedir. Bakır kaplı çinko yüzeyinde (4.19) tepkimesi ile $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oluşmaktadır. Yüzeyde oluşan çinko hidroksitler bazik ortamda α , β , γ , δ ve ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ olmak üzere 5 farklı kristal yapısında oluşmaktadır (Pourbaix,1974). Oluşan bu formlardan ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en kararlı yapıdır ve diğer bütün hidroksitler bu forma dönüşerek yüzeyi kapatmaktadır.

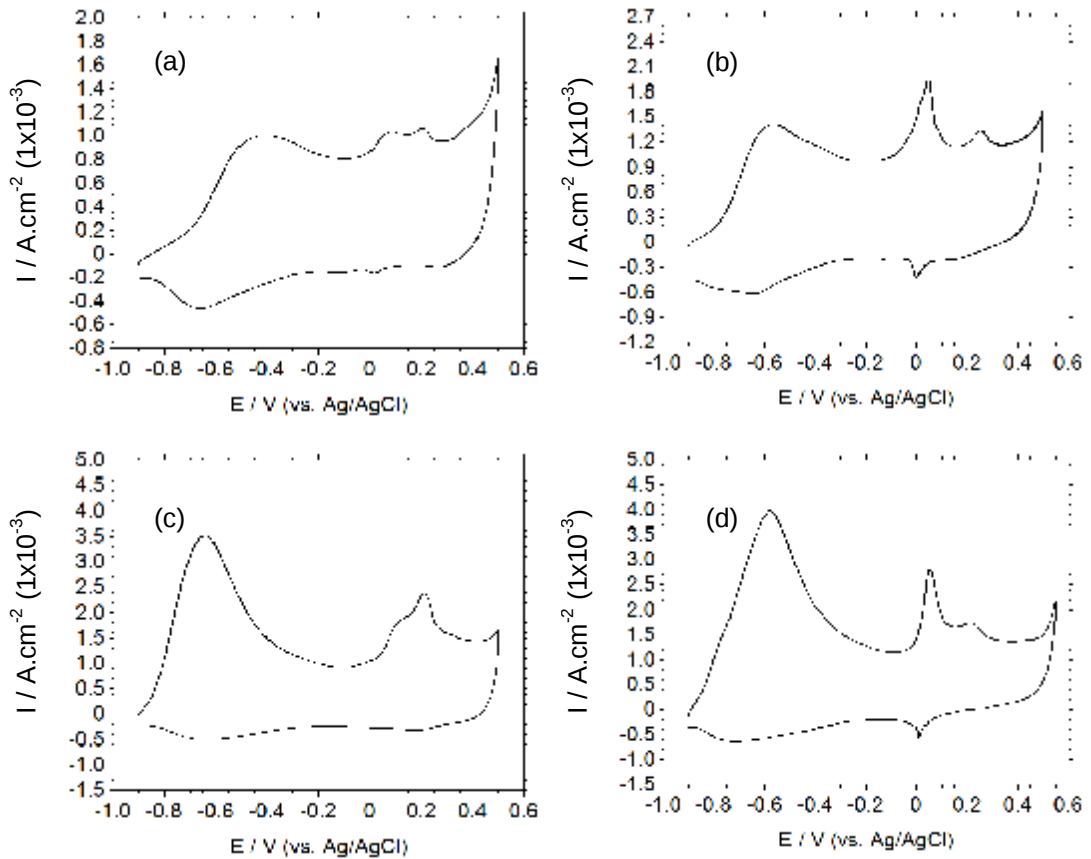


Şekil 4.5. Çinko kaplı bakır elektrotun (Cu/Zn) 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ($v: 0,100 \text{ Vs}^{-1}$).

Ters taramada oluşan anodik akım piki hidroksitlerin çözünür forma dönüşmesi sonucu metal yüzeyinde aktif çözünmenin oluştuğunu göstermektedir.

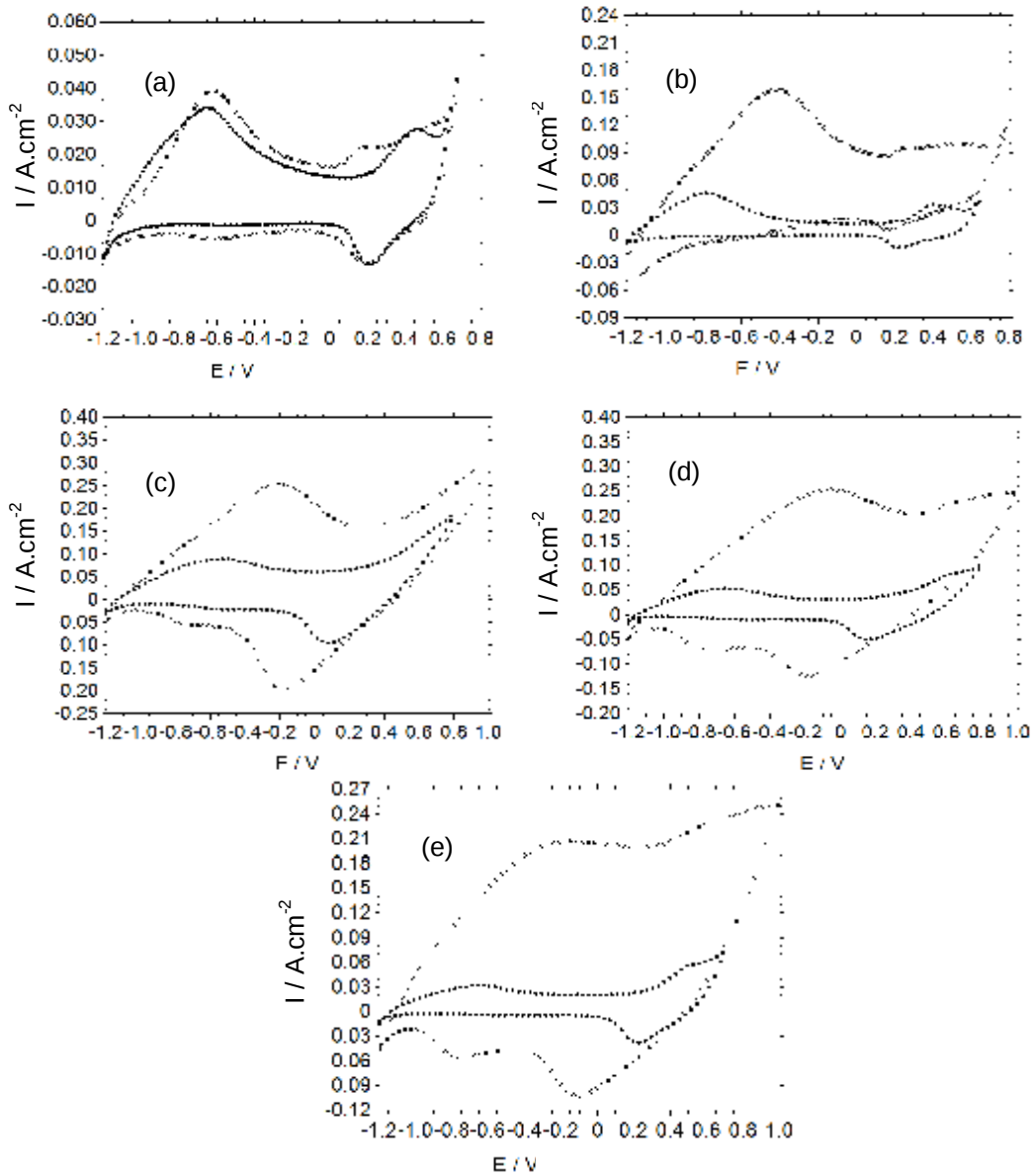


İkili ve üçlü kaplamalar için de benzer şekilde oksijen ve hidrojen çıkış potansiyelleri arasında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiş ve saf metal kaplamalar ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Şekil 4.6'da değişik oranlarda NiCo kaplanmış bakır elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde 0,100 V.s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Nikel elektrotta -0,694 V ve 0,450 V'ta iki anodik pik (Şekil 4.2) ve kobalt elektrotta -0,600 V, 0,050 V ve 0,250 V ta 3 tane anodik pik (Şekil 4.3) oluşmaktadır. Saf Ni ve Co elektrotların voltamogramları ile kıyaslandığında NiCo ikili voltamogramların saf kaplamalardan farklı elektrokimyasal davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.6. Cu/NiCo-1 (a), Cu/NiCo-2 (b), Cu/NiCo-3 (c) ve Cu/NiCo-4 (d) elektrotların 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v:0,100 Vs⁻¹).

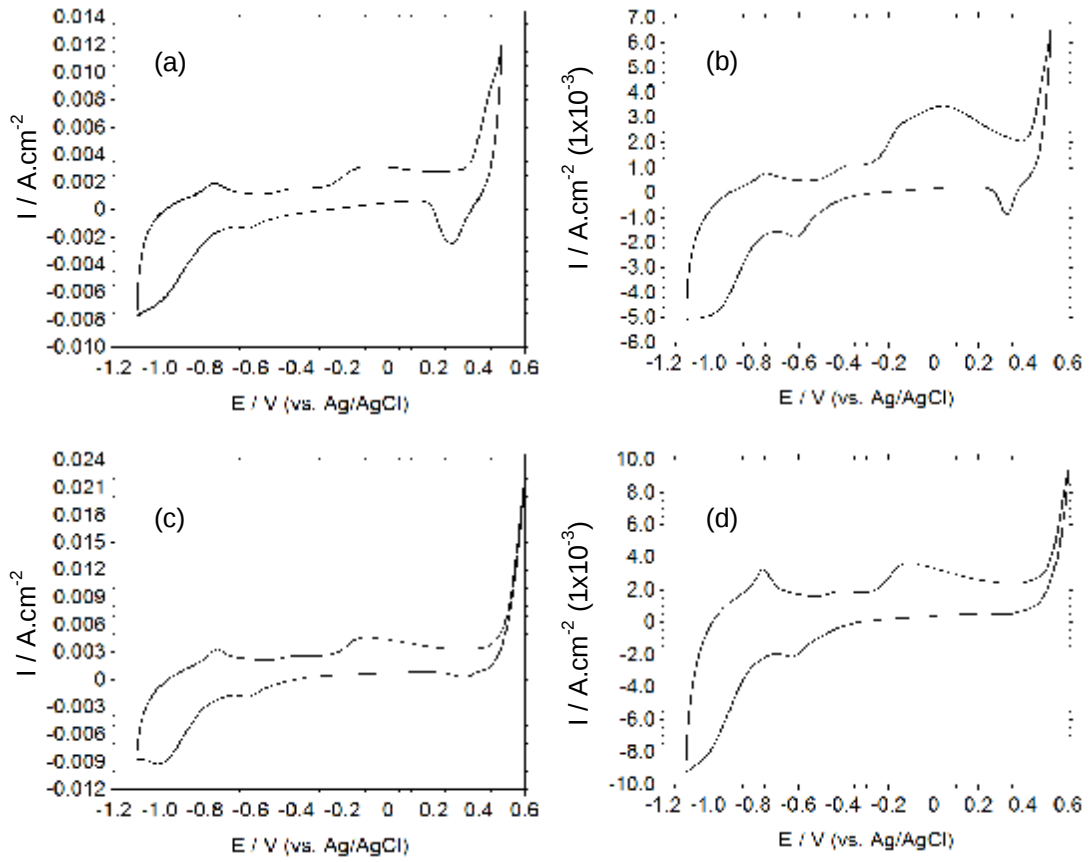
Kaplama içerisinde Co miktarının artması ile Co pikleri çok daha belirginleşmekte ve düşük Ni oranlarında Ni piklerini kapatmaktadır. Co piklerinin daha büyük olması kaplama içerisinde Co miktarının fazla olması ve kobaltın yüksek elektrokimyasal reaksiyon hızı ile açıklanabilir. NiCo ikili kaplamada Co oranının artmasıyla Co(OH)_2 oluşumuna karşılık gelen pikin akım yoğunluğu artmakta (Şekil 4.6c ve d) ve $\beta\text{-Co(OH)}_2$, CoO(OH) piklerinin daha belirgin bir şekilde oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.7. Cu/NiCoZn-1 (a), Cu/NiCoZn-2 (b), Cu/NiCoZn-3 (c), Cu/NiCoZn-4 (d) ve Cu/NiCoZn-5 (e) çinko uzaklaştırılmadan (●) ve çinko uzaklaştırıldıktan sonra (○) elektrotların dönüşümlü voltamogramları.

Şekil 4.7’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde değişik oranlarda yüzeydeki Zn uzaklaştırılmış ve uzaklaştırılmamış üçlü NiCoZn kaplı bakır elektrotların dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekil 4.5 ile kıyaslandığında -1,40 V ile -1,90 V potansiyel aralığında çinko iyonlarının indirgenmesine karşılık gelen pikin oluşmadığı görülmektedir. Üçlü kaplamalarda hidrojen aşırı gerilimi daha düşük olmakta ve bu nedenle üçlü kaplamalarda yaklaşık -1,20 V’tan itibaren hidrojen gazı çıkışı nedeni ile çinko iyonlarının indirgenmesine ait dönüşümler görülmemektedir. Elektrotlarda oluşan yüksek akım yoğunluğu nedeni ile Ni ve Co’a ait yükseltgenme indirgenme pikleri net olarak belirlenememektedir. -0,600 V dolayında gözlenen pik Co(OH)_2 oluşumuna karşılık gelmektedir. NiCo ikili kaplamalarda 0,00 V dolayında oluşan CoOOH indirgenme piki üçlü kaplamalarda net bir şekilde oluşmazken, NiOOH indirgenme piki dönüşümlü voltamogramlarda görülmektedir. Derişik alkali çözelti ile muamele edilerek yüzeyindeki Zn metali uzaklaştırılmış NiCoZn kaplamalarda oluşan gözenekli yapı nedeniyle pikler genişlemekte ve akım yoğunlukları önemli derecede artmaktadır. Elektrotların yüzey alanının artması hidrojen gazı çıkışı için elektrotların etkinliğini arttırdığı bilinmektedir. Bu şekilde daha aktif elektrot yüzeyleri hazırlanabilmektedir (Giz ve ark, 1994; Ananth ve Parthasaradhy, 1997).

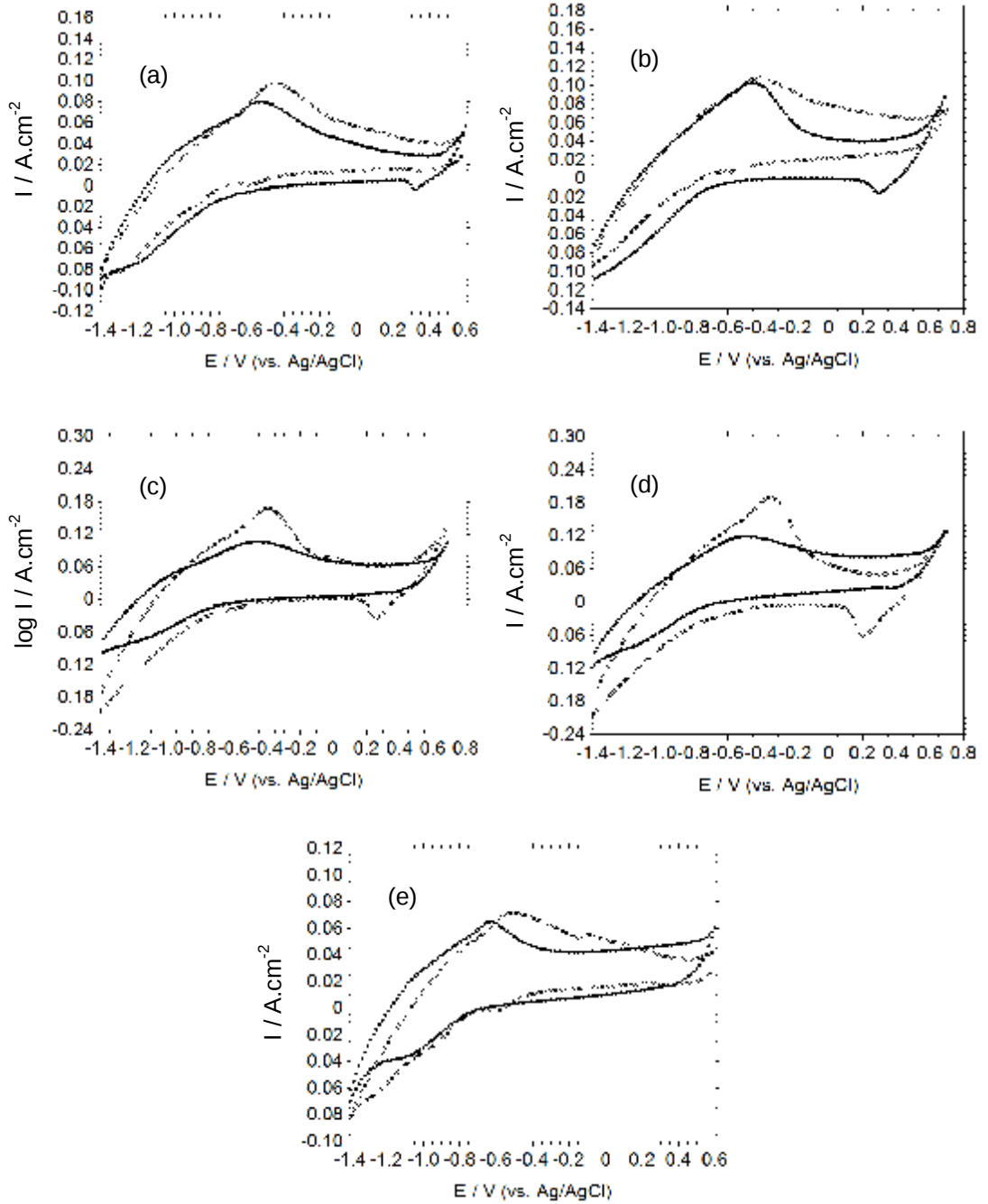
50 mAcm^{-2} sabit akım uygulanarak değişik oranlarda Ni ve Fe içeren NiFe kaplanmış bakır elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.8’de verilmektedir. Şekil 4.8’den görüldüğü gibi kaplama banyosu içerisindeki Ni ve Fe miktarlarının değiştirilmesi ile bakır yüzeyine oluşturulan kaplamanın elektrokimyasal değişimi yani kaplamanın kimyasal bileşimi değiştirilebilmektedir. Elde edilen eğrilerden görüldüğü gibi Fe oranının artması ile $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ dönüşümüne karşılık gelen pikin akım değerinin azaldığı buna karşın -0,80 V dolayında Fe/Fe^{2+} dönüşümüne ait piklerin daha da belirgin olduğu görülmektedir. Şekil 4.8a ve b’de elde edilen voltamogramlarda NiOOH ’tan Ni(OH)_2 oluşumuna karşılık gelen pik 0,300 V’ta oluşurken c de akım piki azalmakta ve Şekil 4.8d eğrisinde oluşmadığı görülmektedir. Elde edilen voltamogramlarda -0,200 V’tan itibaren oluşan demire ait akım piki (Şekil 4.4) bütün eğrilerde oluşmaktadır.



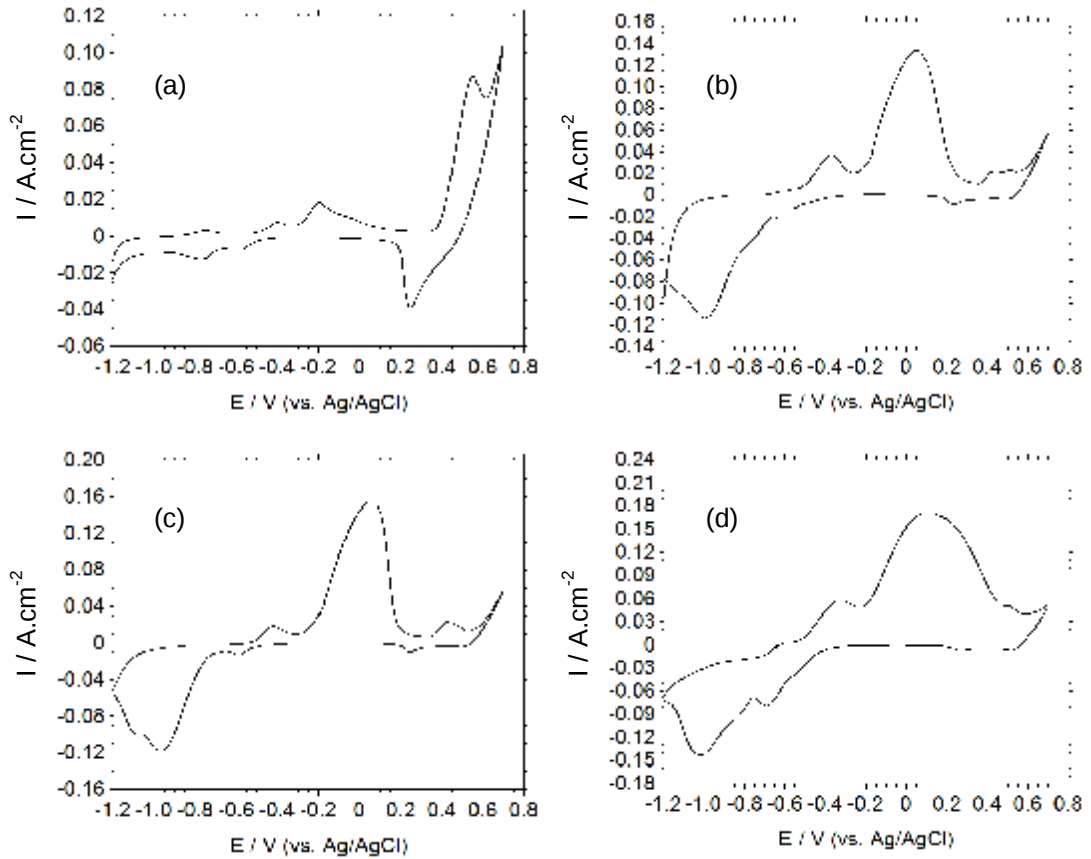
Şekil 4.8. Cu/NiFe-1 (a), Cu/NiFe-2 (b), Cu/NiFe-3 (c) ve Cu/NiFe-4 (d) elektrotların 1 M KOH çözeltisinde 298 K de elde edilen dönüşümlü voltamogramları ($v:0,100 \text{ Vs}^{-1}$).

Şekil 4.9'da NiFeZn elektrotlarının yüzeydeki daha aktif çinko metali uzaklaştırılmadan ve alkali çözelti ile muamele edilerek Zn uzaklaştırıldıktan sonra 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Üçlü kaplamalarda her bir bileşenden kaynaklanan akım pikleri net olarak ayıramasa da bazı belirgin dönüşümler özellikle Zn uzaklaştırılmış elektrotlarda gözlenmektedir. Şekil 4.2. ve Şekil 4.4. ile kıyaslandığında bütün eğrilerde $-0,60 \text{ V}$ dolayında Fe/Fe^{2+} dönüşümü gözlenmektedir. Demirin kaplama içerisinde daha fazla miktarda bulunması yüksek elektrokimyasal reaksiyon hızı nedeni ile bu bölgede oluşması beklenen Ni/Ni^{2+} dönüşüm pikleri görülmemektedir. Bununla birlikte $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ dönüşümü açık bir şekilde gözlenmiştir. Zn içeren üçlü kaplamalarda piklerin şekilleri değişmekte ve Zn uzaklaştırılan elektrotlarda akım değerlerinin arttığı

görülmektedir. Piklerde gözlenen bu akım artışları elektrot yüzeylerinin daha da gözenekli hale getirildiğini göstermektedir.



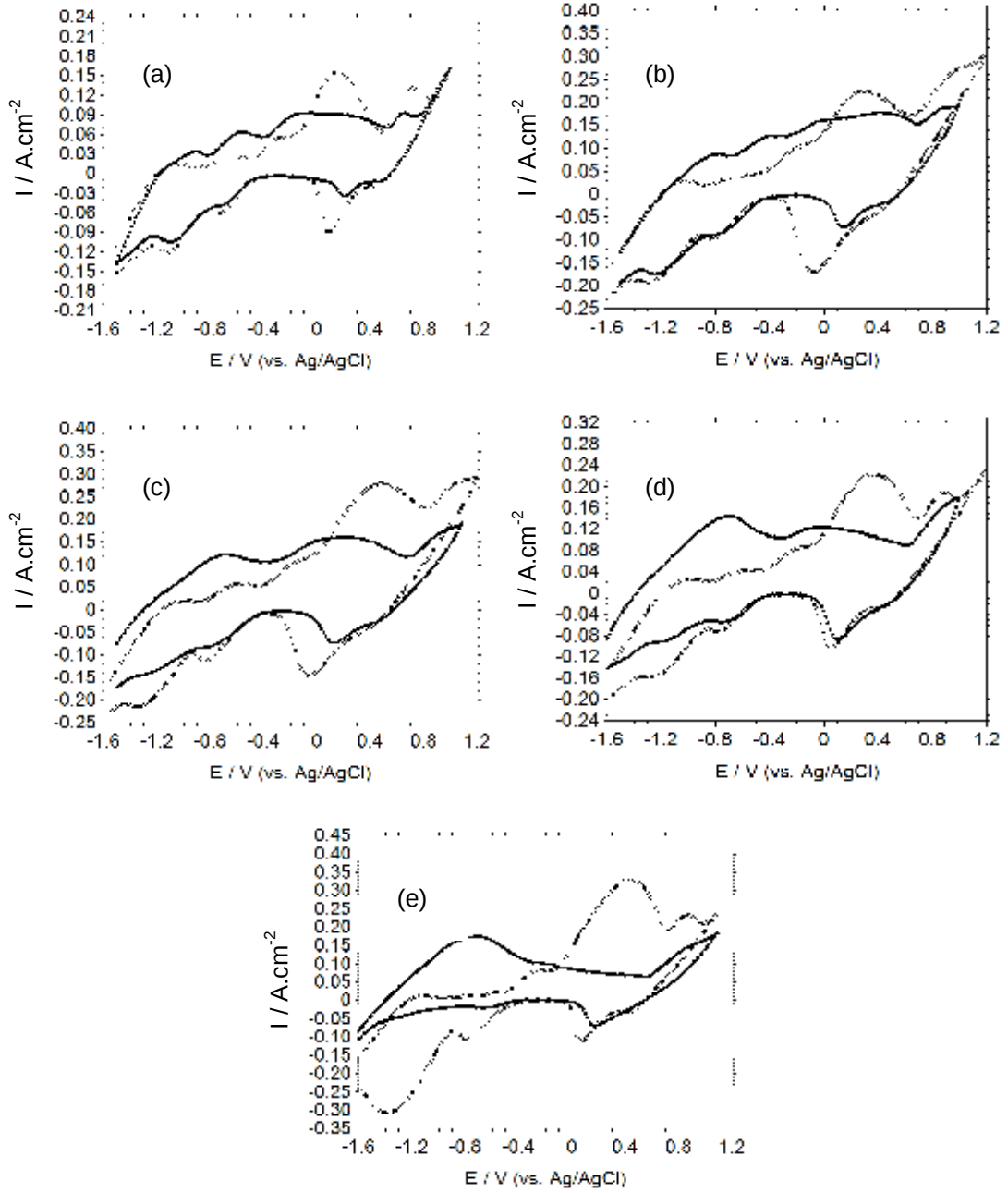
Şekil 4.9. Cu/NiFeZn-1 (a), Cu/NiFeZn-2 (b), Cu/NiFeZn-3 (c), Cu/NiFeZn-4 (d) ve Cu/NiFeZn-5 (e) çinko uzaklaştırılmadan (●) ve çinko uzaklaştırıldıktan sonra (○) elektrotların dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 4.10. Cu/NiCu-1 (a), Cu/NiCu-2 (b), Cu/NiCu-3 (c) ve Cu/NiCu-4 (d) elektrotların 1 M KOH çözeltisinde 298 K de elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v : 0,100 Vs^{-1}).

Şekil 4.10'da 50 mA.cm^{-2} sabit akım yoğunluğu uygulanarak değişik oranlarda Ni ve Cu içeren NiCu kaplanan bakır elektrotların 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1 ve 4.2'de verilen Cu ve Cu/Ni elektrotlara ait voltamogramlar ile kıyaslandığında her iki metale karşılık gelen piklerin oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu sonuç bakır yüzeyinde nikel ve bakırın bir arada kaplanabildiğini göstermektedir. Şekil 4.11a'dan görüldüğü gibi bakır miktarının daha az kaplamalarda Ni pikleri daha belirgin olmaktadır. Şekil 4.10a eğrisinde -0,80 V dolayında gözlenen pikler Ni/Ni^{2+} dönüşümüne 0,55 V ve 0,25 V dolaylarında gözlenen yükseltgenme ve indirgenme pikleri ise $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ dönüşümüne karşılık gelmektedir. Aynı egride -0,40 V ve -0,20 V dolaylarında ise Cu/Cu^+ ve Cu/Cu^{2+} dönüşümleri gerçekleşmektedir. Kaplama

banyosunda bakır miktarının artırılması ile bakırın elektrokimyasal davranışına karşılık gelen dönüşümler daha baskın hale gelmekte ve nikel a ait pikler bakır pikleri ile kapatılmaktadır. NiCu ikili kaplamaların voltamogramlarında oluşan pik akımlarının saf haldeki metallerin pik akımlarından önemli ölçüde yüksek olması ikili kaplamaların yüzey alanının önemli ölçüde arttığını göstermektedir.

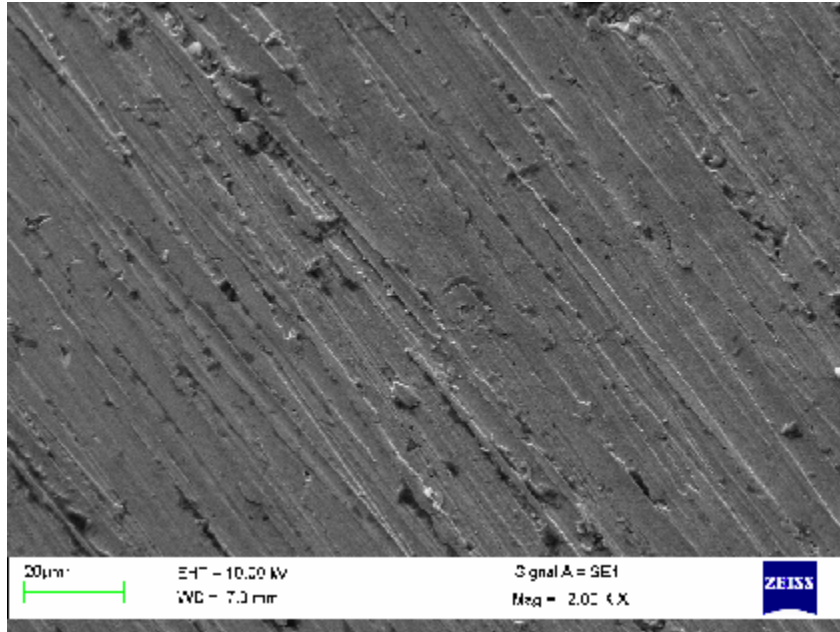


Şekil 4.11. Cu/NiCuZn-1 (a), Cu/NiCuZn-2 (b), Cu/NiCuZn-3 (c), Cu/NiCuZn-4 (d) ve Cu/NiCuZn-5 (e) çinko uzaklaştırılmadan (●) ve çinko uzaklaştırıldıktan sonra (○) elektrotların dönüşümlü voltamogramları.

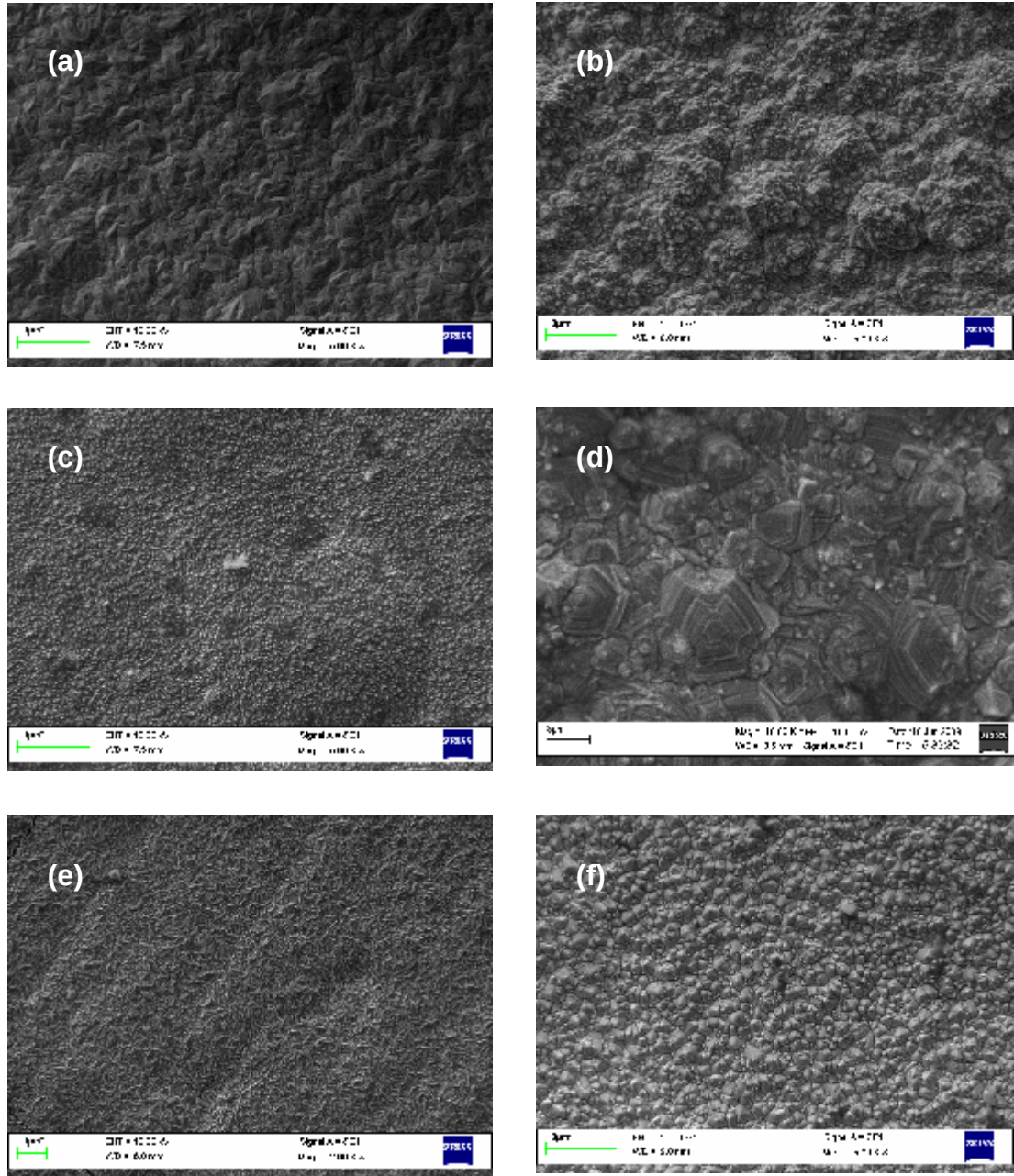
Şekil 4.11’de NiCuZn kaplanmış bakır elektrotların Zn uzaklaştırılmadan ve yüzeyindeki Zn uzaklaştırıldıktan sonra 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Elde edilen eğriler incelendiğinde her bir bileşene ait piklerin oluştuğu görülmektedir. Bununla birlikte ikili NiCu kaplamalar ile kıyaslandığında pik akımlarının arttığı görülmektedir. Yüzeydeki Zn metalinin derişik NaOH içerisinde çözülerek uzaklaştırıldığında akım yoğunluklarının daha da artması elektrotların yüzey alanlarının arttığını göstermektedir.

4.1.3. Taramalı Elektron Mikroskopi

Elektrotların yüzeyi kaplandıktan sonra yüzeyde oluşturulan kaplamaların yapısı SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış elektrotun yüzey görüntüsü de alınmıştır. Kaplanmamış Cu elektrotun yüzeyinin SEM görüntüsü Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi çıplak bakır elektrotta sadece metal parlarcıda oluşan zımpara izleri görülmektedir.



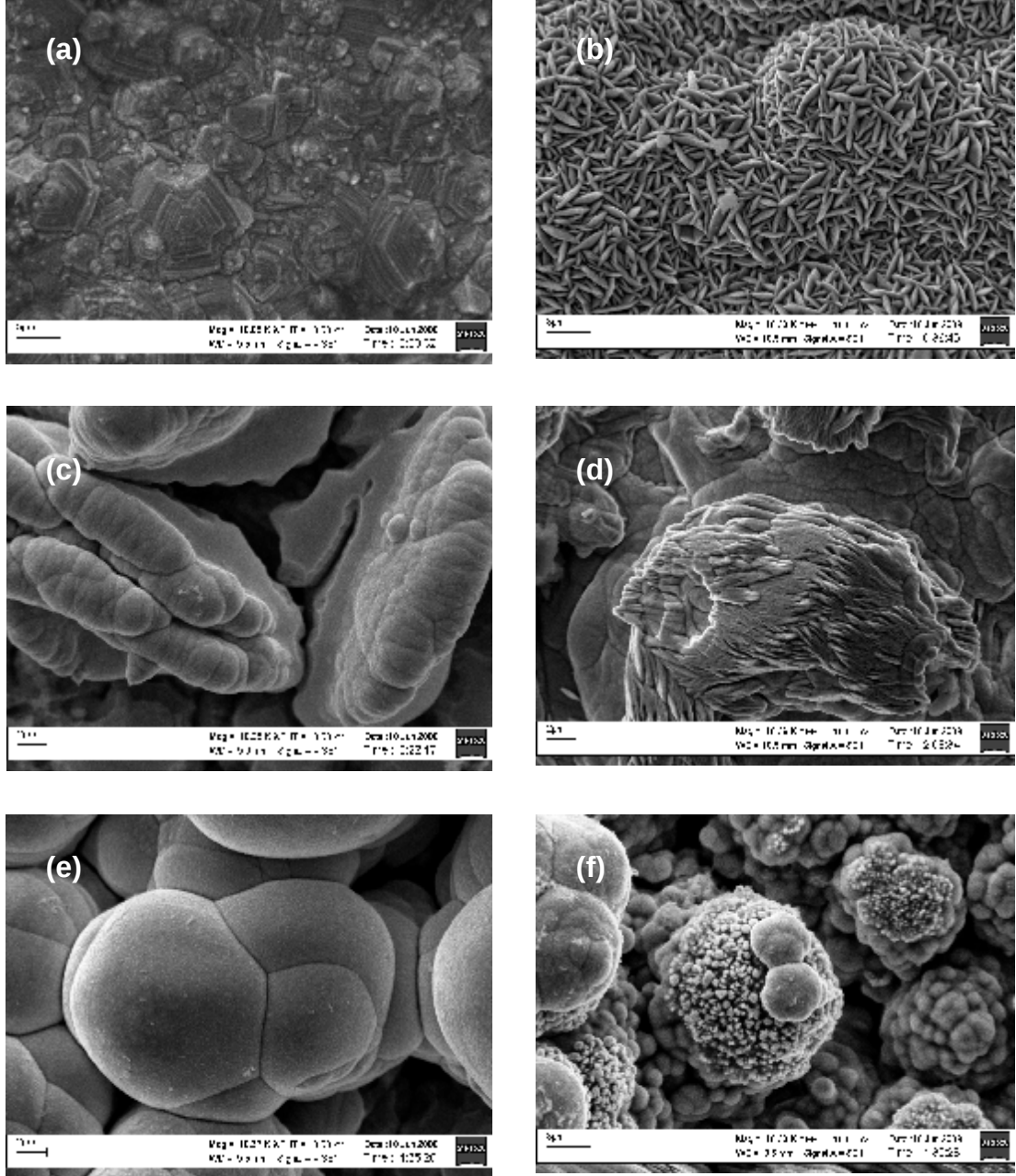
Şekil 4.12. Kaplanmamış Cu elektrotun yüzey görüntüsü.



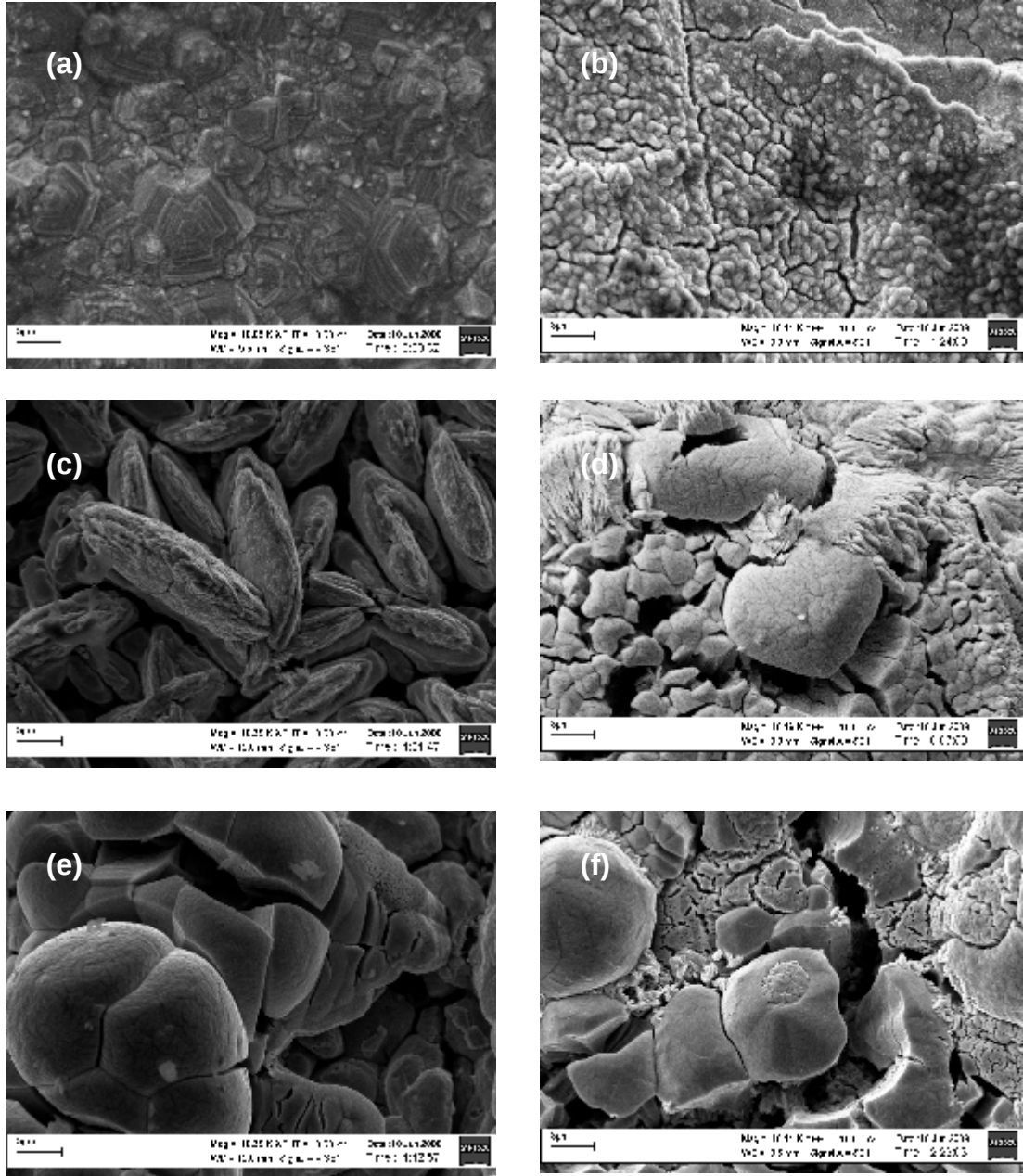
Şekil 4.13. Cu/Ni (a), Cu/Co (b) Cu/NiCo-1 (c), Cu/NiCo-2 (d), Cu/NiCo-3 (e) ve Cu/NiCo-4 (f) elektrotların SEM görüntüleri.

Şekil 4.13'te saf Ni, saf Co ve değişik oranlarda Ni ve Co içeren ikili NiCo kaplamaların SEM görüntüleri verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bakır yüzeyine oldukça homojen olarak dağılmış ve yüzeye sıkı bir şekilde tutunmuş gözenekli kaplamalar elde edilmiştir. Ni için benzer görüntü literatürde verilmiştir (Navvaro-Flores ve ark, 2005). NiCo ikili kaplamalarda kobalt oranı arttıkça yüzey görüntüsü

kobaltın yapısına benzemektedir. NiCo ikili kaplamalarda bütün oranlarda, tekli kaplamalara kıyasla farklı yüzeyler oluşmakta ve bu farklılıklar elektrotun katalitik etkisi üzerinde etkili olmaktadır (Giz ve ark. 1995).



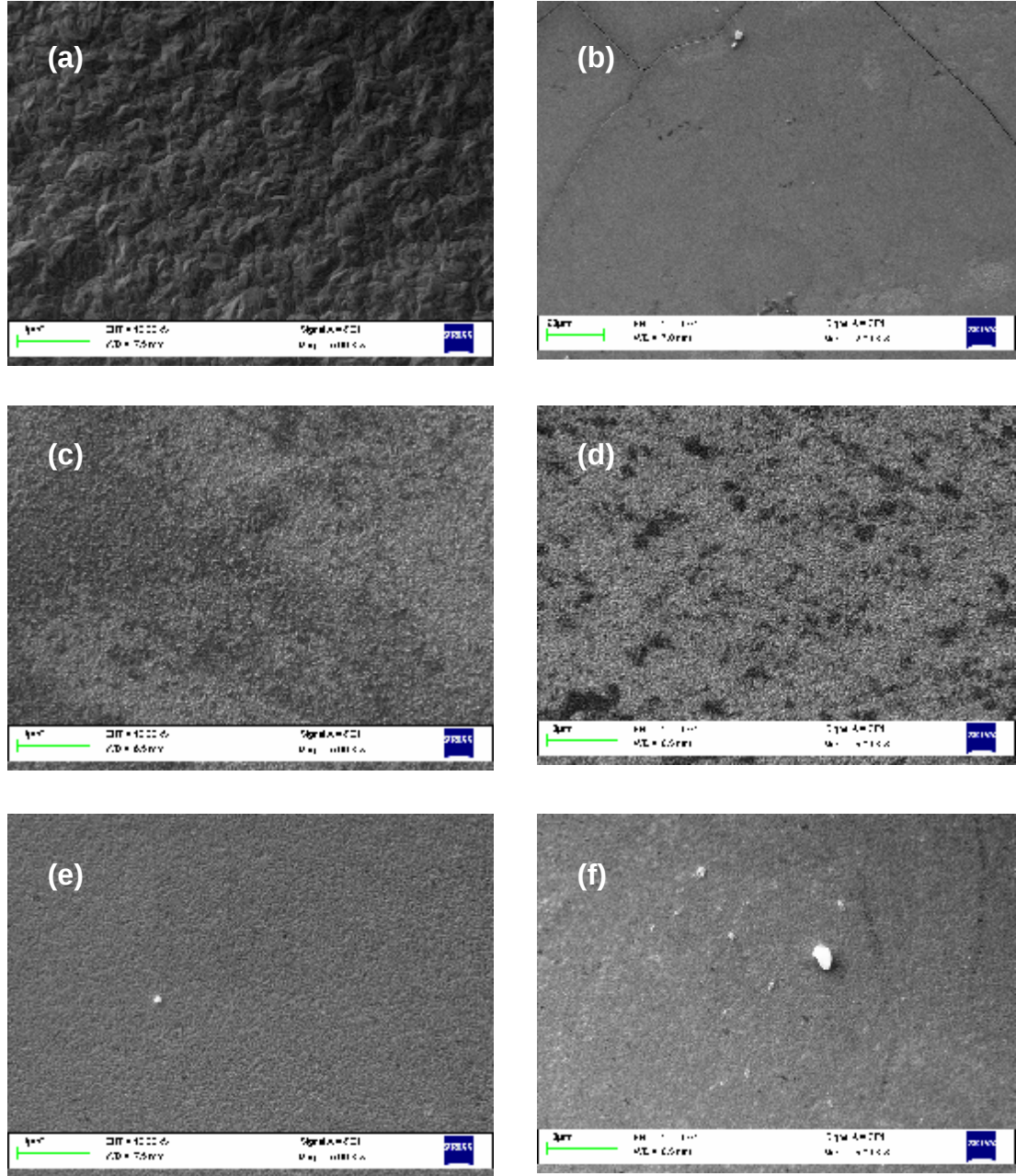
Şekil 4.14. Cu/NiCo-2 (a) Cu/NiCoZn-1 (b), Cu/NiCoZn-2 (c), Cu/NiCoZn-3 (d), Cu/NiCoZn-4 (e) ve Cu/NiCoZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırılmadan önce elde edilen SEM görüntüleri.



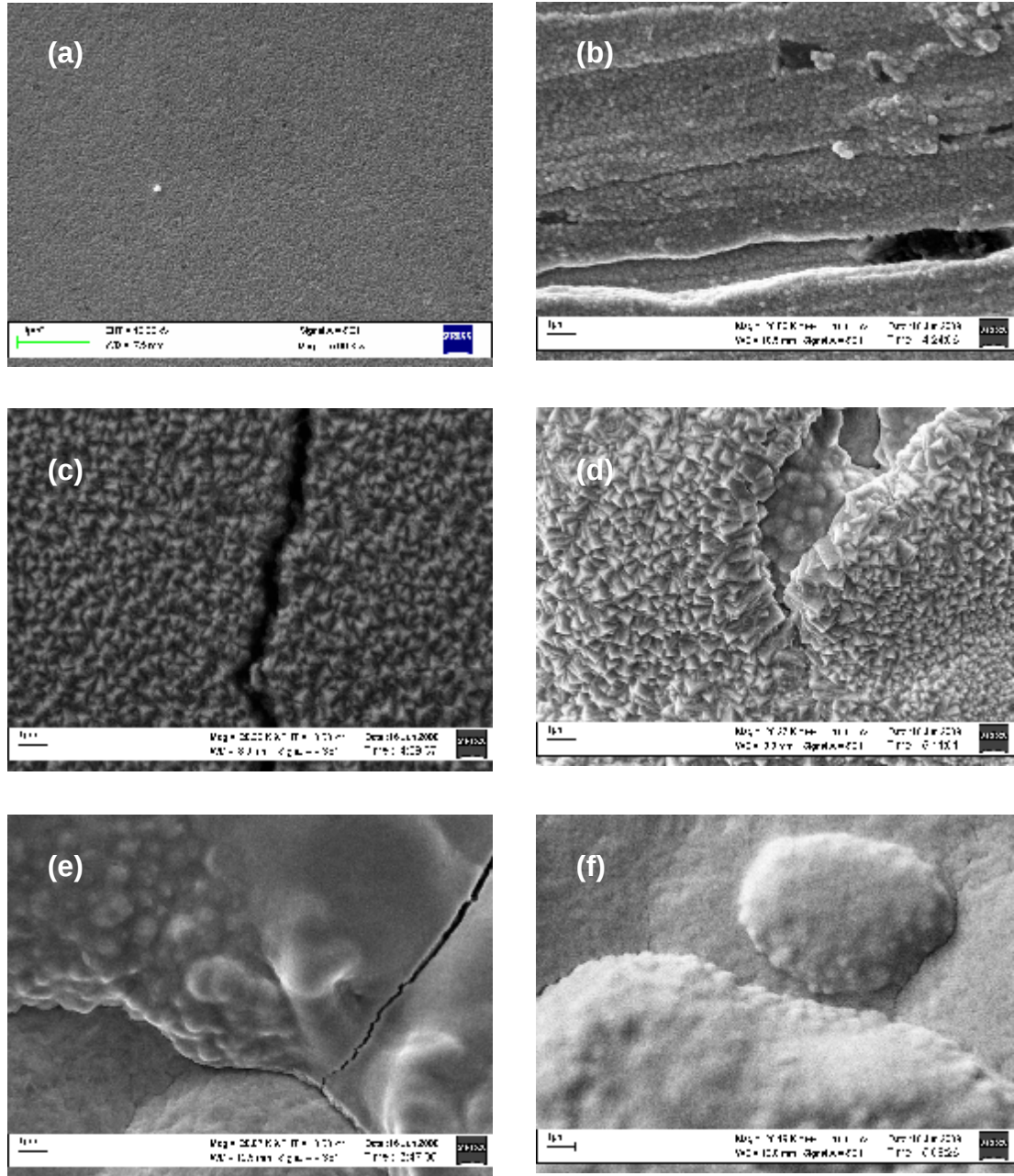
Şekil 4.15. Cu/NiCo-2 (a) Cu/NiCoZn-1 (b), Cu/NiCoZn-2 (c), Cu/NiCoZn-3 (d), Cu/NiCoZn-4 (e) ve Cu/NiCoZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri.

NiCo-2 kaplama banyosuna değişik oranlarda Zn eklenerek oluşturulan NiCoZn üçlü kaplamaların yüzeyindeki Zn uzaklaştırılmadan önce elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile Zn içermeyen NiCo-2 elektrotunun görüntüsü de aynı şekilde verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi

kaplama içerisine Zn ilave edildikten sonra Zn miktarına bağlı olarak yapısı değişen, oldukça gözenekli ve bakır yüzeyine iyi bir şekilde tutunmuş kaplamalar elde edilmiştir. Bakır yüzeyi NiCoZn ile kaplandıktan sonra derişik NaOH ile muamele edilmiş ve yüzeydeki daha aktif Zn metali çözülerek uzaklaştırılmıştır Böylece Şekil 4.15’den de görüldüğü gibi hidrojen gazı çıkışı için yüzey alanı arttırılmıştır.



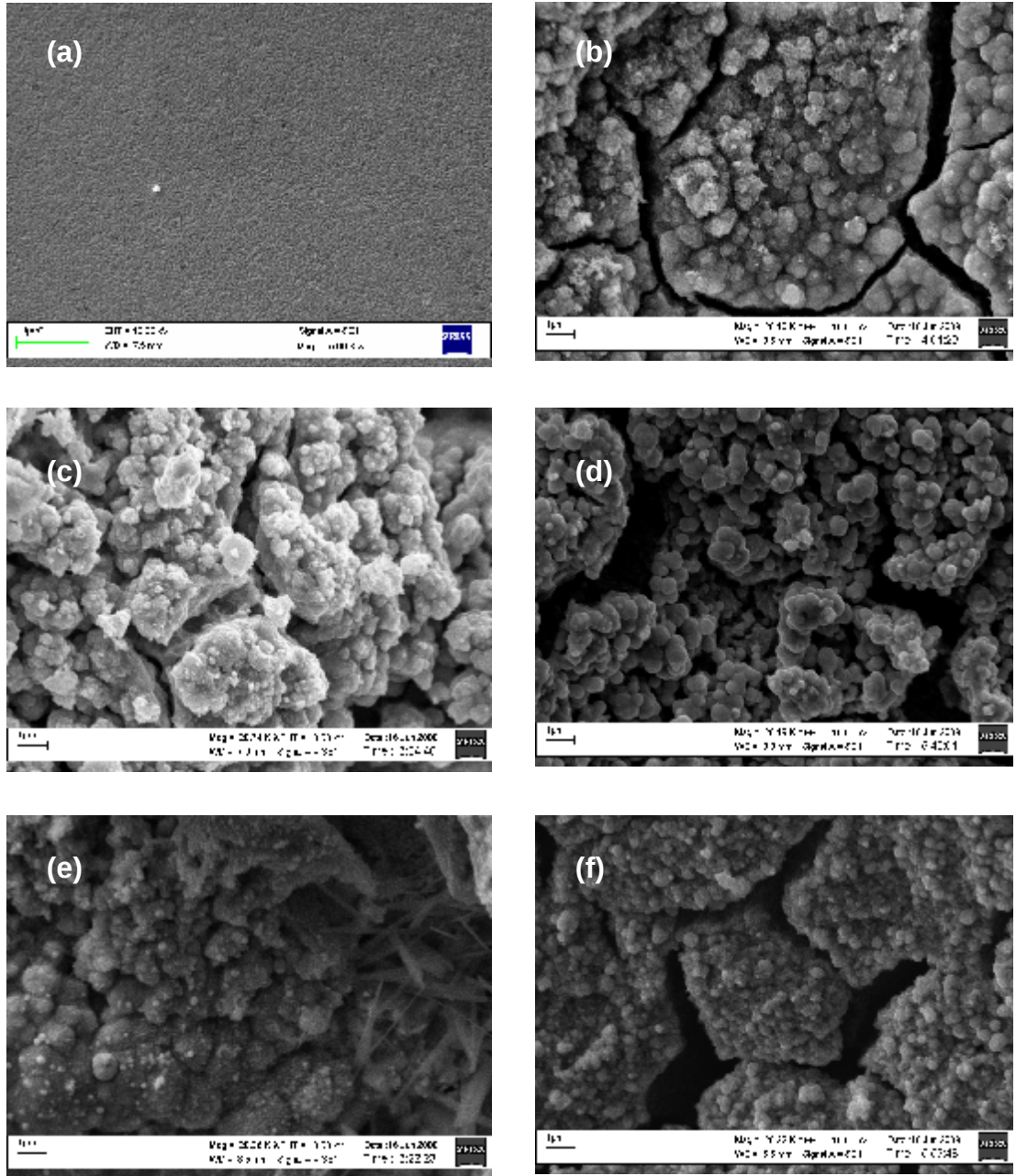
Şekil 4.16. Cu/Ni (a) Cu/Fe (b), Cu/NiFe-1 (c), Cu/NiFe-2 (d), Cu/NiFe-3 (e) ve Cu/NiFe-4 (f) elektrotların SEM görüntüleri.



Şekil 4.17. Cu/NiFe-3 (a) Cu/NiFeZn-1 (b), Cu/NiFeZn-2 (c), Cu/NiFeZn-3 (d), Cu/NiFeZn-4 (e) ve Cu/NiFeZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırılmadan önce elde edilen SEM görüntüleri.

Ni, Fe ve değişik oranlarda Ni ve Fe içeren ikili NiFe kaplamış bakır elektrotun SEM görüntüleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi bakır yüzeyinde oldukça iyi kaplamalar elde edilmiştir. Fe kaplamanın bazı

bölgelerinde çatlaklar oluşmaktadır. Benzer görüntüler literatürde de verilmiştir (Navvaro-Flores ve ark., 2005). Elde edilen görüntülerden de görüldüğü gibi Ni ve Fe bir arada kaplandığında kaplamanın yapısı değişmektedir.



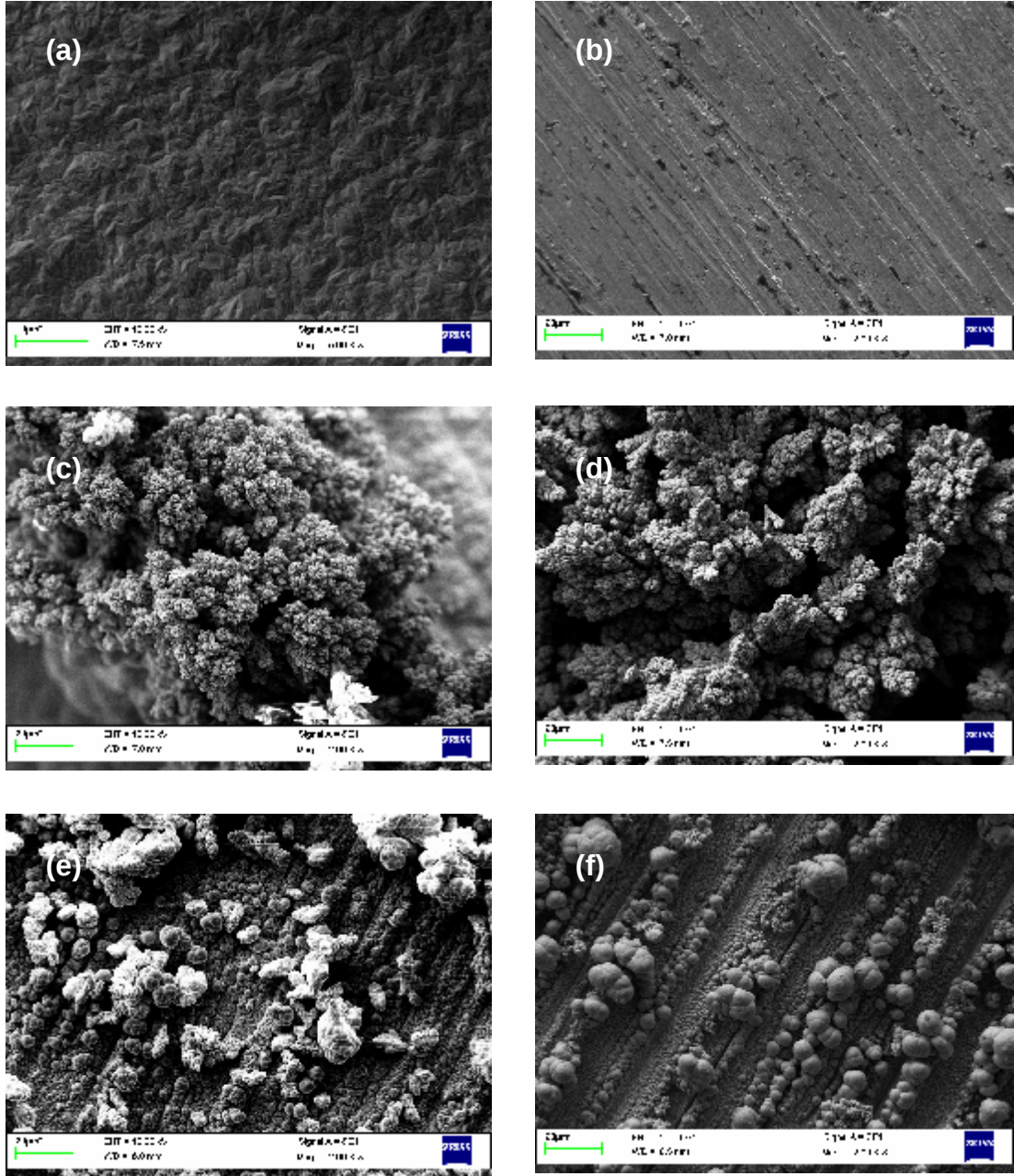
Şekil 4.18. Cu/NiFe-3 (a) Cu/NiFeZn-1 (b), Cu/NiFeZn-2 (c), Cu/NiFeZn-3 (d), Cu/NiFeZn-4 (e) ve Cu/NiFeZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri.

Her dört kaplama oranında elde edilen görüntülerden yüzeyde oluşan yapının daha çok saf Fe kaplamada oluşan görüntüye benzemesi kaplamada Fe oranının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Demir oranı yüksek NiFe-4 kaplamada elde edilen görüntü demir kaplamanın yapısına benzemektedir.

NiFe kaplama banyosuna değişik oranlarda Zn eklenerek oluşturulan NiFeZn üçlü kaplamaların SEM görüntüleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Elde edilen görüntülerden de açıkça görüldüğü gibi NiFe kaplama içerisine Zn eklendiğinde kaplamanın yapısı değişmekte ve oldukça gözenekli kaplamalar elde edilmektedir. Kaplamanın yapısı ve gözenekliliği Zn miktarına bağlı olarak değişmektedir. Yüzeydeki Zn uzaklaştırıldığında bütün oranlarda NiFeZn kaplamaların yüzey alanı artmakta ve oldukça gözenekli yapılar ve çatlaklar oluşmaktadır. Yüzey alanı bu şekilde arttırılmış değişik kimyasal bileşime sahip NiFeZn kaplanmış bakır elektrotların yüzey görüntüleri Şekil 4.18’de verilmiştir. Şekil de görüldüğü gibi en gözenekli yapı NiFeZn-2 kaplı bakır elektrotta olmaktadır.

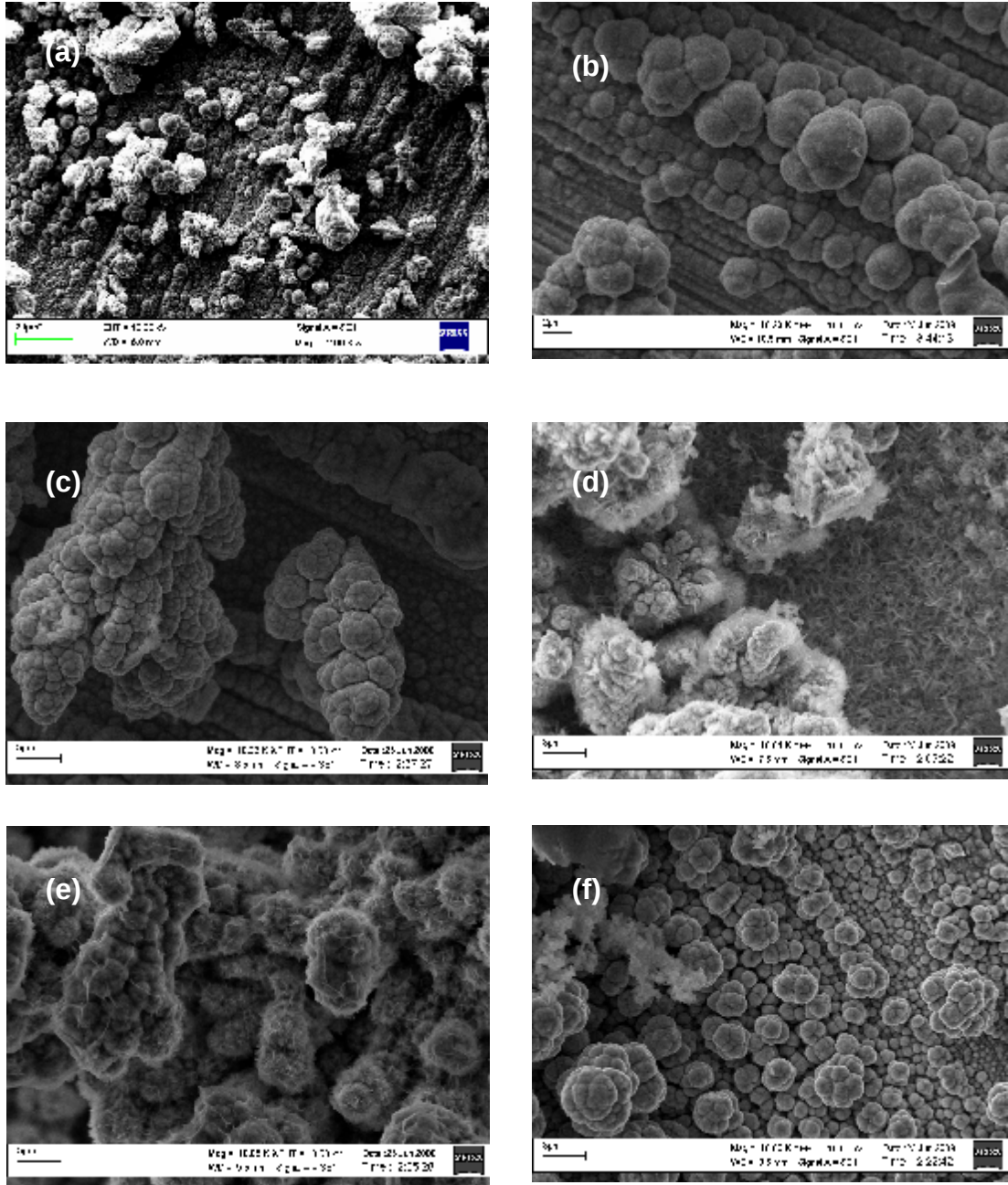
Ni ve Cu’nun farklı oranlarda oluşturulan ikili kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.19’da verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile saf Ni kaplı ve kaplanmamış bakır elektrotların yüzey görüntüleri de aynı şekilde verilmiştir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde ikili kaplamaların oldukça gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Kaplamanın yapısı kaplama banyosunun ve dolayısı ile kaplamanın kimyasal bileşimine önemli ölçüde bağlıdır. Cu miktarının yüksek olduğu kaplamalarda elektrot yüzeyinde oldukça küçük yarıçaplı kristaller bir araya gelerek yaprak şeklinde yapılar oluşturmaktadır. Kaplama içerisindeki Cu miktarı azaldıkça yapı karnabahar ve yuvarlak kristaller şeklinde olmaktadır. Kaplamaların yüzeye sıkı bir şekilde tutunduğu elde edilen görüntülerden görülmektedir.

Şekil 4.20’de NiCu-3 kaplama banyosuna değişik oranlarda Zn eklenerek oluşturulan NiCuZn üçlü kaplamaların SEM görüntüleri verilmektedir (yüzeydeki Zn uzaklaştırılmadan). Elde edilen görüntülerde Zn içeren kaplamaların yapısının NiCu ikili kaplamasının yapısından oldukça farklı olduğu görülmektedir. Zn üçlü kaplamaların yapısı Zn içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Bütün kaplamalar oldukça gözenekli ve yüzeye sıkı bir şekilde tutunmuştur.

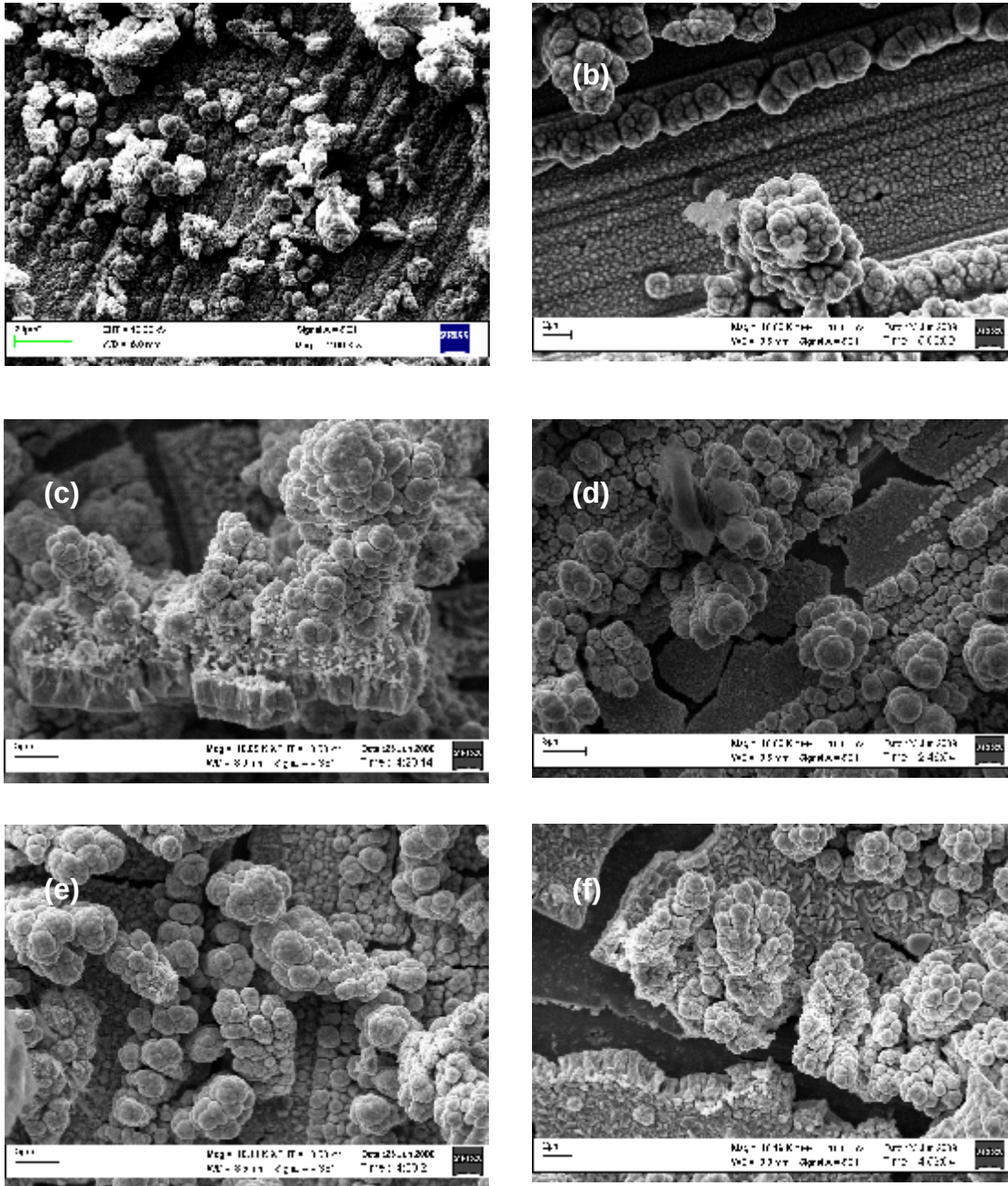


Şekil 4.19. Cu/Ni (a), Cu (b) Cu/NiCu-1 (c), Cu/NiCu-2 (d), Cu/NiCu-3 (e) ve Cu/NiCu-4 (f) elektrotların SEM görüntüleri.

NiCuZn kaplı elektrotların derişik NaOH içerisinde bekletilerek yüzeydeki Zn uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.21’de verilmektedir. Şekil 4.21’den de görüldüğü gibi Zn metalinin çözülerek yüzeyden uzaklaştırılması sonucu yüzeyde çatlaklar oluşmakta ve yüzey oldukça gözenekli olmaktadır.



Şekil 4.20. Cu/NiCu-3 (a) Cu/NiCuZn-1 (b), Cu/NiCuZn-2 (c), Cu/NiCuZn-3 (d), Cu/NiCuZn-4 (e) ve Cu/NiCuZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırılmadan önce elde edilen SEM görüntüleri.



Şekil 4.21. Cu/NiCu-3 (a) Cu/NiCuZn-1 (b), Cu/NiCuZn-2 (c), Cu/NiCuZn-3 (d), Cu/NiCuZn-4 (e) ve Cu/NiCuZn-5 (f) elektrotların Zn uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen SEM görüntüleri.

4.1.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Metallerin alaşım içerisindeki oranları, kaplama sırasında elektroliz sistemine uygulanan potansiyel, akım yoğunluğu veya metallerin kaplama banyosundaki miktarları ile değiştirilebilmektedir. Bu çalışmada kaplanacak metallerin tuzları farklı oranlarda karıştırılarak kaplama banyoları hazırlanmış ve elektroliz sistemine sabit akım yoğunluğu uygulanarak farklı oranlarda metalleri içeren kompozit kaplamalar elde edilmiştir. Kompozit kaplı elektrotların yüzeyindeki kaplamalar mekanik olarak yüzeyden sökülerek, seyreltik $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ 'te çözülmüştür. Kaplamaların kimyasal bileşimi AAS ile belirlenmiş ve sonuçlar yüzde metal oranları olarak verilmiştir.

NiCo ikili ve NiCoZn üçlü kaplamaları için metallerin kimyasal bileşimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde Ni ve Co'nun kaplama banyosundaki mol oranları değiştirildiğinde metallerin kaplama içerisindeki oranlarının da değiştiği görülmektedir. Ancak metallerin kaplama içerisindeki oranları banyo içerisindeki oranlarından farklı olmaktadır. Bu sonuç Ni^{2+} ve Co^{2+} 'nin farklı indirgenme hızları ile açıklanabilir. Ni ile kıyaslandığında Co'nun elektrokimyasal olarak daha hızlı indirgenmesinden dolayı kaplama içerisindeki oranı daha yüksek olmaktadır. NiCo içerisine Zn ilave edildiğinde ikili kaplama içerisindeki metal oranları ile kıyaslandığında Co yüzdesinin azaldığı ve Ni oranının arttığı görülmektedir. Bu sonuç çinkonun Ni^{2+} ve Co^{2+} 'nin indirgenme mekanizmalarını etkilediğini göstermektedir. Banyo içerisindeki çinko oranının arttırılması ile kaplama içerisindeki Zn oranının arttığı Çizelge 4.1'den açık bir şekilde görülebilmektedir.

Üçlü kaplamalarda elektrotların yüzeyinde daha gözenekli bir yapı oluşturmak amacı ile Zn kullanılmıştır. Yüzeydeki çinko kaplamaya anodik bir potansiyel uygulanarak elektrokimyasal olarak veya sadece çinkonun çözündüğü uygun bir çözeltide kimyasal olarak uzaklaştırılabilir. Ancak bu işlemler sırasında çinko dışındaki metallerin çözünmemesi ve kaplamanın dayanıklılığının azalmaması gerekmektedir. Zn uzaklaştırmak için herhangi bir anodik potansiyel uygulanması metal yüzeyinde çözünme etkisi ile kaplamanın yüzeyden ayrılmasına neden olabilir. Ayrıca anodik potansiyel uygulandığında kaplama

içerisindeki diğer metallerde yükseltgenecektir. Literatürde benzer şekilde daha gözenekli elektrot oluşturulması amacı ile metaller çinko ile birlikte kaplanmış ve yüzeydeki çinko bu %28-30 NaOH veya KOH çözeltilerinde değişik sıcaklıklarda ve sürelerde bekletilerek çinko uzaklaştırılmıştır (Sheela ve ark, 2002; Hitz ve. Lasia, 2001; Hu ve Tsay, 2003; Shervedani ve Lasia, 1999; Giz ve ark, 2000). Kaplı elektrotlar daha yüksek sıcaklıklarda NaOH çözeltisinde tutulduğunda daha fazla çinko uzaklaştırılabilir. Ancak bu durumda hızlı çözünmeden dolayı kaplamaların dayanımı da azalacak ve aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda Co, Ni ve Fe'nin çözünürlükleri de artacaktır. Bu nedenle, literatürde çinkoyu uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerin tamamı dikkate alınarak en uygun olanı (%30 NaOH) seçilmiştir. Çizelge 4.1'de verilen Zn oranları incelendiğinde kaplama içerisindeki Zn'nun büyük bir çoğunluğunun bu yöntemle uzaklaştırılabildiği görülmektedir. Zn uzaklaştırıldıktan sonra kaplama yüzeyinde oldukça gözenekli bir yapının oluştuğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. NiCo ve NiCoZn kaplamalarının AAS tekniği ile belirlenen kimyasal bileşimleri ve EDX ile belirlenen yüzey bileşimleri.

	Zn uzaklaştırılmadan			Zn uzaklaştırıldıktan sonra			
	Kaplamalar	%Ni	%Co	%Zn	%Ni	%Co	%Zn
AAS	NiCo(8:2)	28,3	71,7				
	NiCo(6:4)	16,5	83,5				
	NiCo(4:6)	5,8	94,2				
	NiCo(2:8)	3,1	96,9				
	NiCoZn(6:4:0,2)	18,6	71,6	9,8	22,0	69,5	8,3
	NiCoZn(6:4:0,4)	19,4	58,4	22,2	25,5	64,0	10,5
	NiCoZn(6:4:0,6)	21,5	43,0	35,5	26,3	62,4	11,3
	NiCoZn(6:4:0,8)	31,0	32,4	36,6	35,2	48,9	15,8
	NiCoZn(6:4:1,0)	21,3	31,5	47,3	29,7	50,2	20,1
EDX	NiCo(6:4)	10,6	89,4				
	NiCoZn(6:4:0,6)	6,3	43,5	50,2	21,8	57,9	20,3

Çizelge 4.2. NiFe ve NiFeZn kaplamalarının AAS tekniği ile belirlenen kimyasal bileşimleri ve EDX ile belirlenen yüzey bileşimleri.

	Kaplamlar	Zn uzaklaştırılmadan			Zn uzaklaştırıldıktan sonra		
		%Ni	%Fe	%Zn	%Ni	%Fe	%Zn
AAS	NiFe(8:2)	32,9	67,1				
	NiFe(6:4)	16,9	83,1				
	NiFe(4:6)	10,5	89,5				
	NiFe(2:8)	1,9	98,1				
	NiFeZn(4:6:0,2)	10,5	80,7	8,8	14	80,2	5,8
	NiFeZn(4:6:0,4)	15,1	73,5	11,4	28,8	68,5	2,7
	NiFeZn(4:6:0,6)	12,3	60,6	27,1	22,2	67,7	10,1
	NiFeZn(4:6:0,8)	11,8	48,4	39,8	17,9	65,1	17,0
	NiFeZn(4:6:1,0)	12,0	46,0	42,0	15,3	64,7	20,0
	NiFe(4:6)	7,9	92,1				
EDX	NiFeZn(4:6:0,4)	6,0	23,5	70,6	15,3	67,3	17,4

Değişik oranlarda Ni, Fe ve Zn içeren NiFe ikili ve NiFeZn kaplamalarının Zn uzaklaştırılmadan ve Zn uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen AAS sonuçları Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarından Ni ve Fe'in bir arada kaplanabildiği ve banyo bileşiminin değiştirilmesi ile kaplama içerisindeki metal oranlarının değiştirilebildiği görülmektedir. Alaşım içerisindeki Fe miktarının Ni'e oranla daha yüksek olması Fe^{2+} 'nin indirgenme hızının daha fazla olması ile açıklanabilir. NiFe içerisine Zn ilave edildiğinde elde edilen kaplamaların içerisindeki Ni ve Fe oranı azalmaktadır. Kaplama içerisindeki Zn miktarının arttırılması ile alaşım içerisindeki Zn miktarı da artmakta Ni ve Fe oranı ise azalmaktadır. Hazırlanan kaplamalar %30'luk NaOH ile muamele edildiğinde Zn'nin büyük bir kısmının uzaklaştırıldığı görülmektedir. 4:6:0,2 oranında $Ni^{2+}:Fe^{2+}:Zn^{2+}$ içeren banyoda hazırlanan kaplama alkali çözelti ile muamele edildiğinde Fe oranının da azaldığı Çizelge 4.2'den görülmektedir. Bu sonuç kaplamanın derişik alkali çözeltisi ile muamele edilmesi ile Fe'nin bir kısmının

çözüldüğünü göstermektedir. Çinko içeren diğer kaplamalar ile kıyaslandığında NiFeZn kaplamanın alkali çözelti ile muamelesi sırasında gaz çıkışının daha yavaş olduğu çıplak göz ile gözlenmiştir.

Çizelge 4.3'te NiCu ikili kaplamalar ve NiCuZn kaplı elektrotlarda Zn uzaklaştırılmamış kaplamalar ve Zn uzaklaştırılmış kaplamaların yüzde bileşimleri verilmektedir. İkili kaplamalarda Cu^{2+} 'nin indirgenme hızının Ni^{2+} 'den daha yüksek olması nedeni ile kaplama içerisindeki oranı daha yüksek olmaktadır. Banyo içerisindeki çinko miktarının artması ile kaplama içerisindeki çinko miktarı artmakta buna karşın üçlü alaşım içerisindeki Ni ve Cu miktarı azalmaktadır. Çinko içeren kaplamaların NaOH çözeltisinde bekletildikten sonra Zn'nun büyük bir bölümünün uzaklaştığı AAS sonuçlarından görülmektedir.

Çizelge 4.3. NiCu, NiCuZn ve NiCuZn kaplamalarının AAS tekniği ile belirlenen kimyasal bileşimleri ve EDX ile belirlenen yüzey bileşimleri.

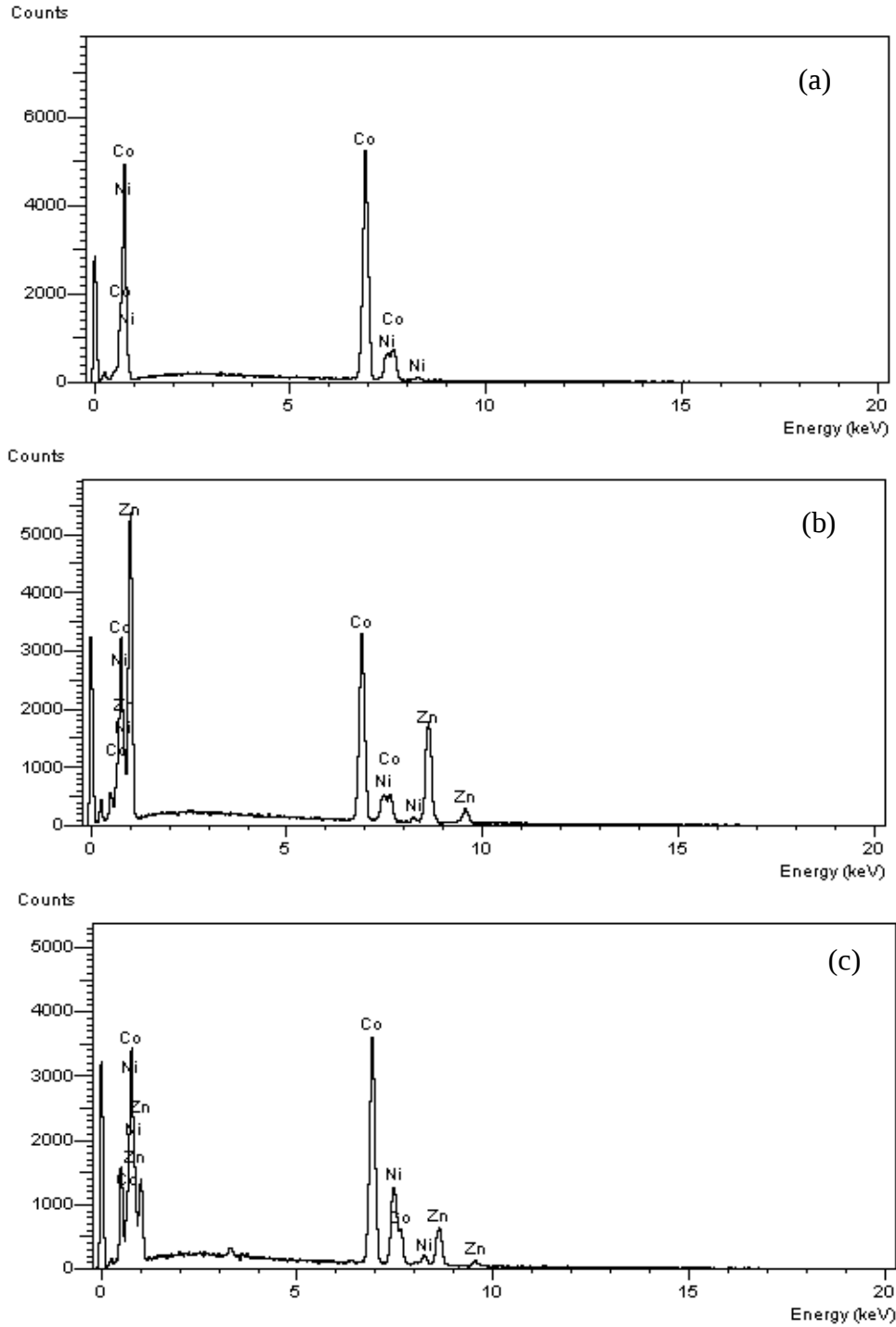
		Zn uzaklaştırılmadan			Zn uzaklaştırıldıktan sonra		
Kaplamlar		%Ni	%Cu	%Zn	%Ni	%Cu	%Zn
AAS	NiCu(80:1)	41,1	58,9				
	NiCu(40:1)	15,5	84,5				
	NiCu(20:1)	14,6	85,4				
	NiCu(10:1)	7,1	92,9				
	NiCuZn (20:1:2)	4,4	81,2	14,4	17,5	78,5	4,0
	NiCuZn (20:1:4)	5,3	73,1	21,6	12,3	83,9	3,8
	NiCuZn (20:1:6)	3,7	69,7	26,6	13,8	84,3	1,9
	NiCuZn (20:1:8)	3,1	68,9	28,0	12,2	83,1	4,7
	NiCuZn (20:1:10)	4,8	65,8	29,4	15,5	82,5	2,0
EDX	NiCu(20:1)	13,3	86,7				
	NiCuZn (20:1:6)	3,8	66,9	29,3	4,7	83,0	12,2

4.1.5. Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi

Hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi en yüksek ikili ve üçlü kaplamaların yüzeylerinin kimyasal bileşimi EDX tekniği ile belirlenmiştir. Şekil 4.22’de NiCo-2 ve NiCoZn-3 elektrotlarının Zn uzaklaştırılmadan ve uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen EDX spektrumları görülmektedir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde Ni ve Co’ya ait pikler görülmektedir. Yüzeyde O pikleri oluşmamakta bu da metallerin yüzeyde oksit halinde olmadığını metalik halde bulunduğunu göstermektedir. Üçlü kaplamalarda Ni ve Co’a ilave olarak Zn pikleri de oluşmaktadır. Şekil 2.22 b ve c incelendiğinde kaplamanın %30 NaOH çözeltisi ile muamele edilmesi ile Zn’nin önemli bir kısmının çözülerek yüzeyden uzaklaştırıldığı görülmektedir. Spektrumlardan belirlenen metal yüzdeleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. AAS ile belirlenen kaplamanın kimyasal bileşimi ile EDX ile belirlenen yüzey bileşimleri karşılaştırıldığında NiCo ikili kaplamasında her iki teknik ile belirlenen Ni ve Co miktarları bir birine oldukça yakın olmaktadır. Bu sonuç kaplamanın homojen olduğunu göstermektedir. NiCoZn için elde edilen değerler kıyaslandığında Ni miktarının yüzeyde azaldığı (EDX), Co miktarının yüzeydeki miktarı ile kaplamanın tamamındaki ortalama miktarının (AAS) aynı olduğu buna karşın Zn’nin yüzeyde daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuç NiCo kaplama banyosu içerisine çinko ilavesinin nikel iyonlarının indirgenmesini yavaşlattığını göstermektedir. Kaplamanın kimyasal bileşimi homojen olmayıp kaplamanın kalınlığının artması ile kaplamanın çinkoca zenginleştiğini göstermektedir. Kaplamanın derişik NaOH ile muamelesi sonucu çinkonun büyük bir kısmı çözülerek yüzeyden uzaklaşmaktadır.

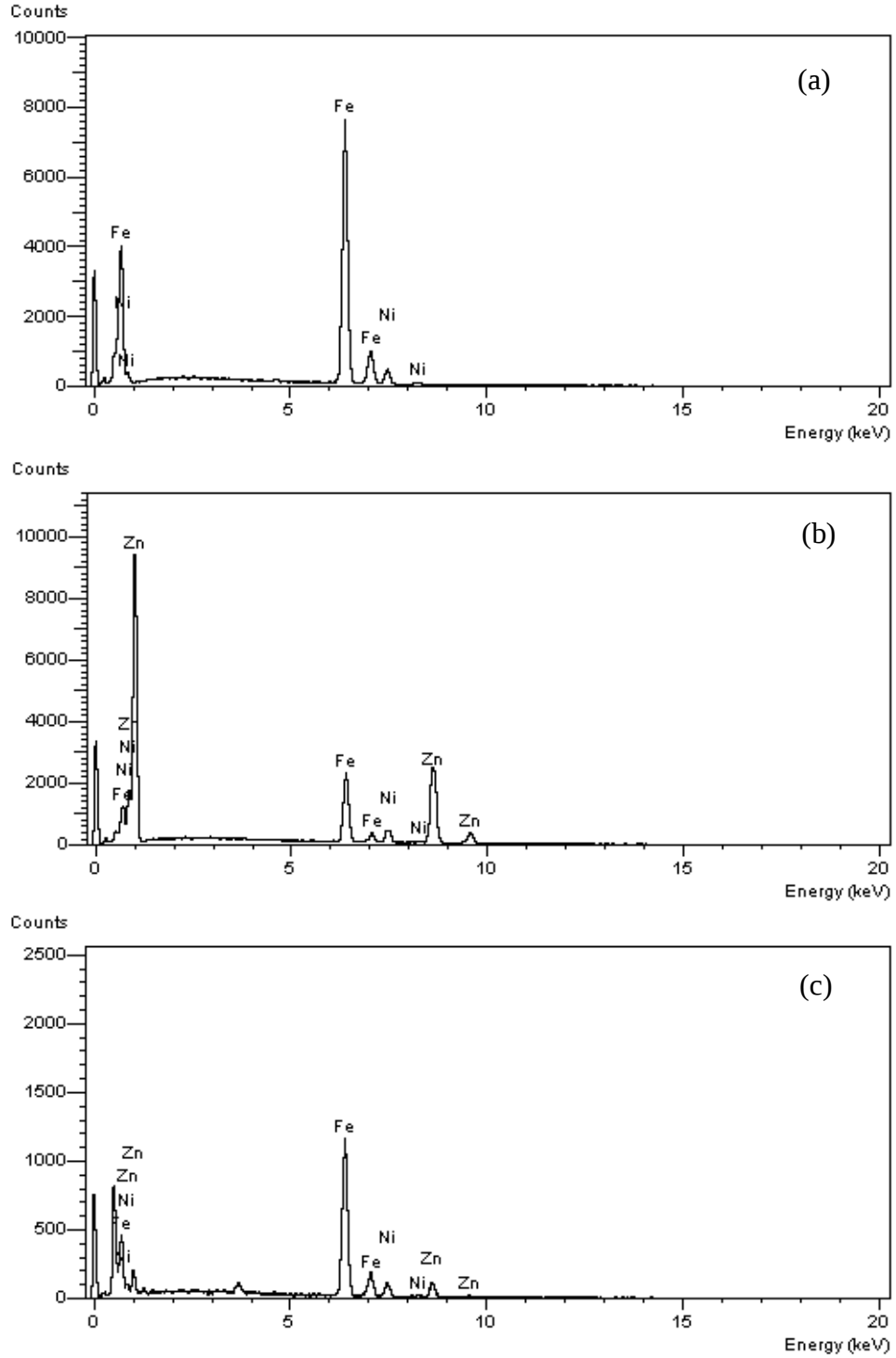
Şekil 4.23’te NiFe-3, NiFeZn-2 ve Zn uzaklaştırılmış NiFeZn-2 elektrotların EDX spektrumları verilmiştir. NiFe-3 ikili kaplaması için AAS ile belirlenen kaplamanın tamamının ortalama bileşimi ile EDX ile belirlenen yüzey bileşimleri kıyaslandığında (Çizelge 4.2) Ni ve Fe miktarlarının kaplamadaki ortalama miktarları ile yüzeydeki miktarlarının bir birine oldukça yakın olduğu ve kaplamanın homojen olduğu görülmektedir. NiFe-3 banyosuna Zn ilave edildiğinde oluşturulan NiFeZn-2 üçlü kaplamasında Ni miktarı kaplama yüzeyinde azalmakta Zn miktarı ise

artmaktadır. Kaplama %30 NaOH ile muamele edildiğinde Zn miktarı oldukça azalmıştır.

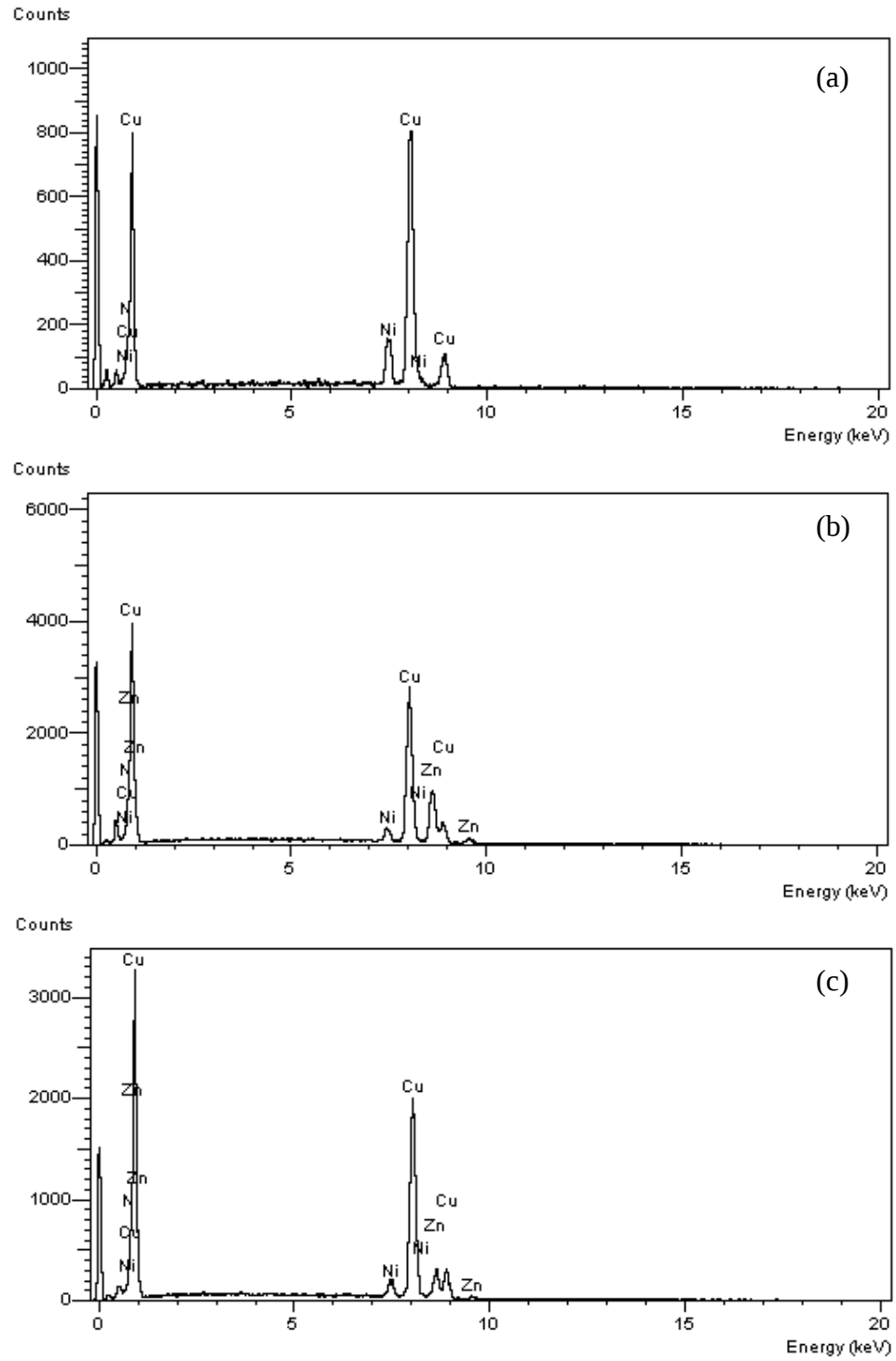


Şekil 4.22. NiCo-2 (a), ve NiCoZn-3 kaplamalarının çinko uzaklaştırılmadan (b) ve uzaklaştırıldıktan sonra (c) elde edilen EDX spektrumları.

Şekil 4.24'te NiCu-3 ve NiCoZn-3 elektrotlarının Zn uzaklaştırılmadan ve uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen EDX spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlardan belirlenen metal miktarları Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.23. NiFe-3 (a), ve NiFeZn-2 kaplamalarının çinko uzaklaştırılmadan (b) ve uzaklaştırıldıktan sonra (c) elde edilen EDX spektrumları.



Şekil 4.24. NiCu-3 (a), ve NiCuZn-3 kaplamalarının çinko uzaklaştırılmadan (b) ve uzaklaştırıldıktan sonra (c) elde edilen EDX spektrumları.

AAS ve EDX sonuçları kıyaslandığında NiCu ve NiCuZn kaplamaların kaplama içerisindeki ortalama bileşimleri ve yüzey bileşimlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu görölmektedir. Çizelge 4.3 ve şekil 4.24'ten göröldüğu gibi kaplama %30 NaOH ile muamele edildiğinde Zn miktarı önemli miktarda azalmaktadır.

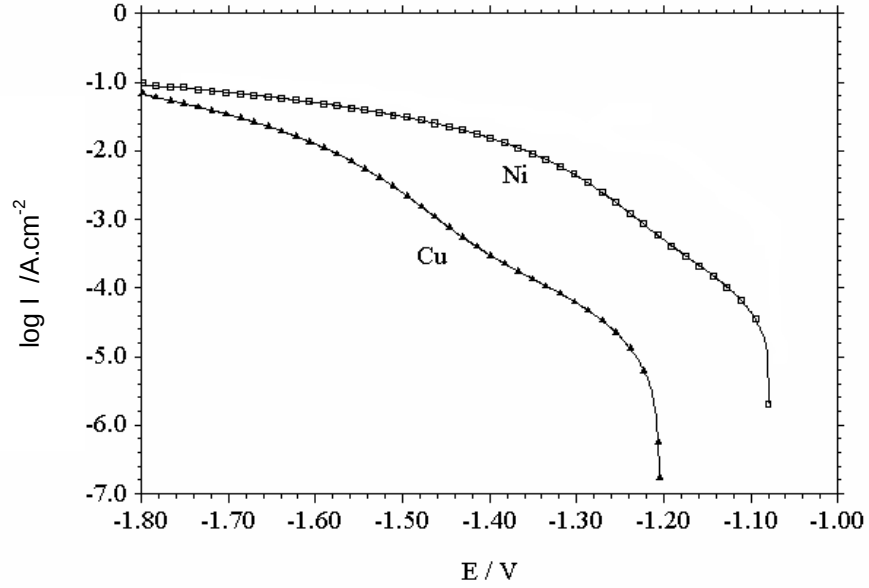
4.2. Hidrojen Gazı Çıkışı**4.2.1. Nikel Kaplamaların Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisi****4.2.1.1. Katodik Akım-Potansiyel Ölçümleri**

Nikel kaplamalar değişik sabit akım yoğunlukları elektroliz sistemine uygulanarak oluşturulmuştur. Daha sonra değişik sürelerde sabit akım yoğunluğunda farklı kalınlıklarda Ni kaplamalar yapılmıştır. Kaplama kalınlıkları, Faraday yasalarından yararlanılarak teorik olarak 10, 25 ve 50 μm hesaplanmıştır. Kaplamalar oda koşullarında yapılmıştır. Değişik akım yoğunluğu ve kalınlıklarda oluşturulan nikel kaplamaların hidrojen oluşumuna etkileri katodik polarizasyon eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile belirlenmiştir. Karşılaştırmak amacı ile Cu ve Ni elektrotlarda ölçümler yapılmıştır.

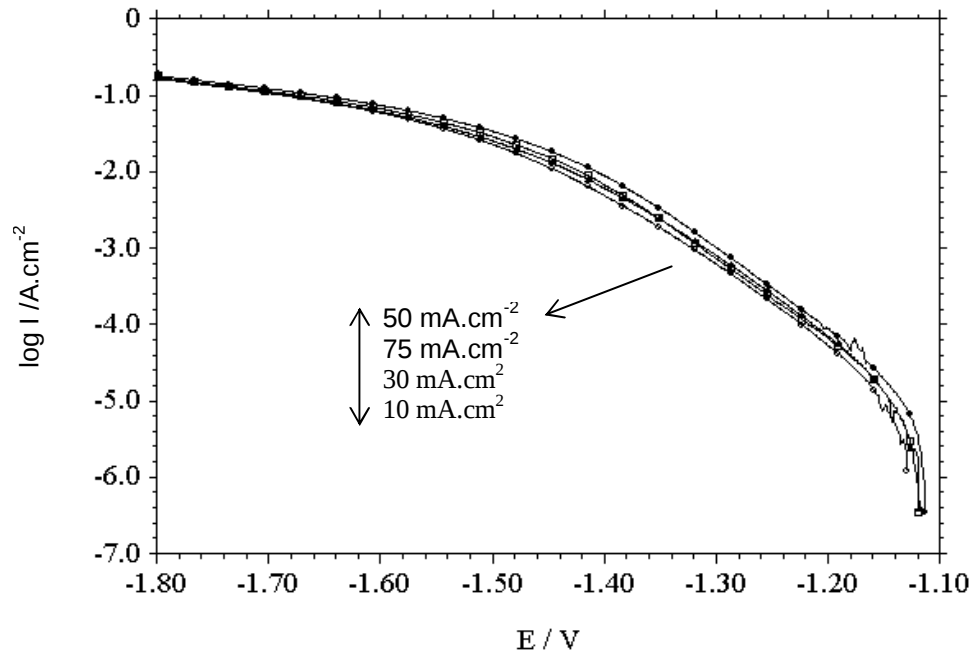
Cu ve Ni elektrotlar için elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.25’de verilmiştir. Elde edilen eğrilerde aynı aşırı gerilimde bakır elektrotta daha düşük akım yoğunluğu oluşurken, Ni elektrotta akım yoğunluğu yüksek olmaktadır. Şekil4. 25 de görüldüğü gibi hidrojen gazı çıkışı Ni elektrotta daha düşük potansiyelde başlamaktadır. Ni elektrotun Cu elektrotta göre daha etkin olması katalitik etkinliğinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Petri ve Tsirlina, 1994; Ndzebet ve Savadogo, 1992; Hitz ve Lasia, 2001; Choquette ve ark, 1990; Solmaz ve Kardaş, 2007; Kardaş ve ark, 2005; Solmaz ve ark, 2007).

Şekil 4.26’da değişik akım yoğunlukları uygulanarak 10 μm kalınlığında Ni kaplanmış bakır elektrotlara ait katodik akım-potansiyel eğrileri verilmiştir. Elde edilen eğrilerden görüldüğü gibi kaplamada uygulanan akım yoğunluğunun 50 mA.cm^{-2} ’ye kadar artması ile elde edilen elektrotların hidrojen gazı çıkışı ile orantılı olan katodik akım yoğunlukları artmaktadır. Daha yüksek akım yoğunluklarında elde edilen kaplamaların etkinliğinde bir düşüş görülmektedir. Kaplamada uygulanan akım yoğunluğunun çok fazla arttırılması ile katotta nikelin indirgenmesi ile birlikte hidrojen iyonları da indirgenmeye başlayacak ve oluşan hidrojen gazı yüzeyde daha

homojen bir kaplamanın oluşmasını engelleyecektir. Kaplama sırasında gaz çıkışı nedeni ile daha yüksek akım yoğunluklarında kaplamalar yapılmamıştır.

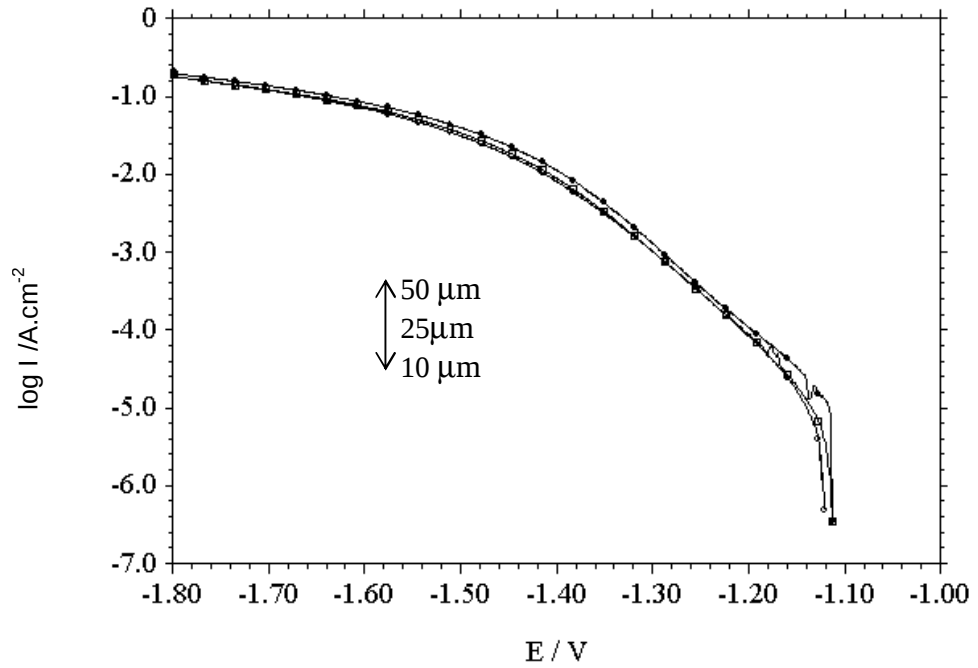


Şekil 4.25. Ni (□) ve Cu (▲) elektrotların 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.26. Değişik akım yoğunluklarında 10 µm kalınlığında nikel kaplı bakır elektrotların 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Hidrojen gazı çıkışı için en uygun akım yoğunluğu belirlendikten sonra bu akım yoğunluğu (50 mA.cm^{-2}) farklı sürelerde elektroliz sistemine uygulanarak farklı kalınlıklarda nikel kaplamalar elde edilmiştir. Bu kaplamaların katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.27’de verilmiştir. Elde edilen eğrilerde kaplamanın kalınlığının artması ile akım yoğunluklarının arttığı görülmektedir. Akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde hidrojen gazı çıkışı ile orantılı olan akım yoğunlukları belirlenmiş ve Çizelge 4.4’de verilmiştir. Elde edilen verilerden hidrojen gazı eldesi için en uygun Ni kaplama 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğu ve $50 \mu\text{m}$ kalınlıkta olmaktadır.



Şekil 4.27. Sabit 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda değişik kalınlıklarda nikel kaplanmış bakır elektrotların (Cu/Ni) 25°C 'de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Nikel kaplama koşullarının belirlenmesi amacıyla birçok denemeler yapılmış ve çalışılan akım yoğunluklarından 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda elde edilen kaplamaların daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Metal kaplamalarda kaplama akım yoğunluğu ve kalınlık, kaplamaların gözenekliliği ve yapısı gibi özelliklerini değiştirmektedir (Ferreira ve ark, 1988; Simparaga ve ark, 1997; Jafarian ve ark, 2007). Bu nedenle kompozit kaplamalara başlamadan önce bütün kaplamalarda yer alan

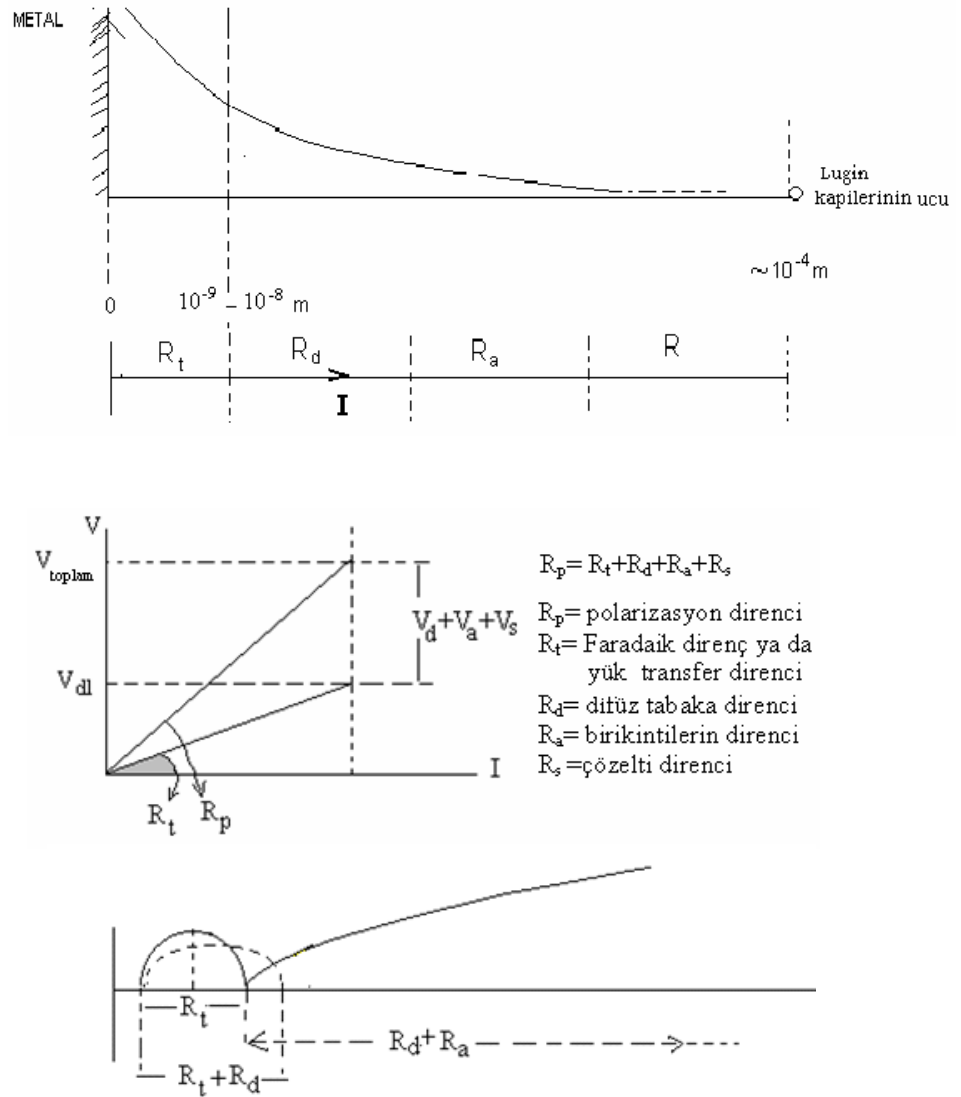
temel banyoyu oluşturan nikel kaplama kalınlığı ve koşulları belirlenerek ikili kaplamalara geçilmiştir. Daha sonra farklı kimyasal bileşime sahip üçlü kaplamalar oluşturulmuştur. En etkin üçlü kaplamaların oluşturulduğu banyoda kalınlık ve akım yoğunluğu çalışmaları yapılmıştır.

Çizelge 4.4. Cu/Ni elektrotların akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde belirlenen akım yoğunlukları.

Elektrot	Kaplama Kalınlığı (μm)	Çöktürme akım Yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Değişik aşırı gerilimdeki akım yoğunlukları (mA.cm ⁻²)		
			0,100 V	0,200 V	0,300 V
Cu			0,066	0,332	2,710
Cu/Ni	10	10	0,115	0,951	8,293
	10	30	0,113	1,199	8,427
	10	50	0,122	1,405	11,106
	10	75	0,104	1,162	9,629
	25	50	0,145	1,657	11,505
	50	50	0,147	1,688	13,933

4.2.1.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedikten 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 bilgi edinilebilmektedir (Erbil, 1987; Erbil ve Dehri, 2000, Erbil, 2004).



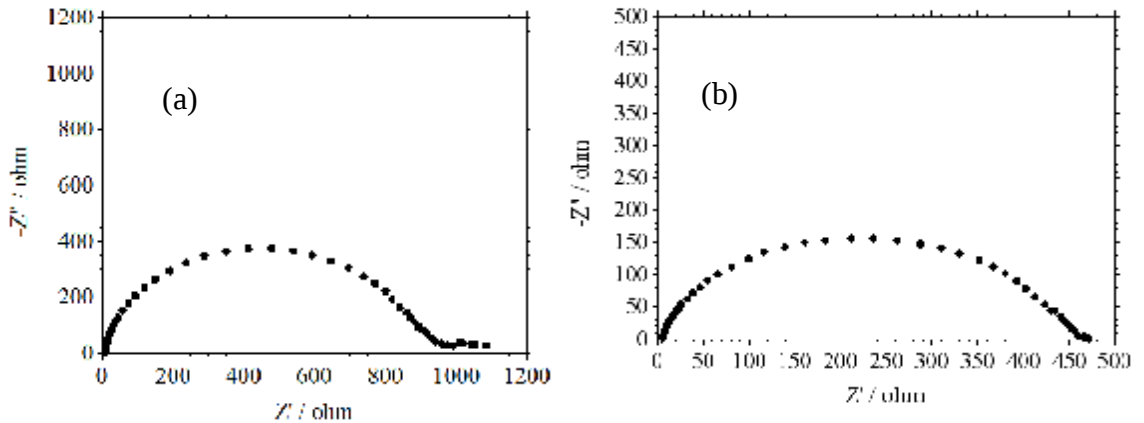
Şekil 4.28. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 1987; Tüken ve ark, 2000).

Metal /çözelti ara yüzeyi Şekil 4.28’de görüldüğü gibi tasarlanabilir (Erbil, 1987; Tuken ve ark, 2000). 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 Luggin 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.

Katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen hidrojen gazı çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. 1M KOH çözeltisinde kaplanmamış bakır ve 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 50 µm kalınlığında nikel kaplanmış bakır elektrotların -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.29'da verilmiştir. Şekil 4.29'dan görüldüğü gibi her iki elektrot için basık bir lupun olduğu görülmektedir. Elde edilen eğrilerin yarım daireden sapması elektrotların yüzeylerinin pürüzlü olduğunu göstermektedir (Rosalbino ve ark, 2005; Elumalai ve ark, 2002). Yalnızca bir basık yarım dairenin oluşması hidrojen çıkış reaksiyonunun yük transfer kontrollü olduğunu göstermektedir (Rosalbino ve ark, 2005; Navvaro-Flores ve ark, 2005)

Elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapından polarizasyon dirençleri (R_p) belirlenmiştir. Bakır ve nikel kaplı bakır elektrotlar için belirlenen polarizasyon dirençleri -0,100 V aşırı gerilimde 4000 ve 6000 Ω, -0,200 V aşırı gerilimde 1000 ve 460 Ω, -0,300 V aşırı gerilimde 300 ve 67,8 Ω olmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre elektrot yüzeyinin nikel ile kaplanması ile elektrotun polarizasyon direncinin azaldığı görülmektedir. Kaplı elektrotta polarizasyon direncinin azalması nikelin hidrojen gazı çıkışı için katalitik etkisinin yüksek olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.29. Bakır (a) ve nikel kaplı bakır (b) elektrotlarda 1 M KOH çözeltisinde 25°C'de -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.

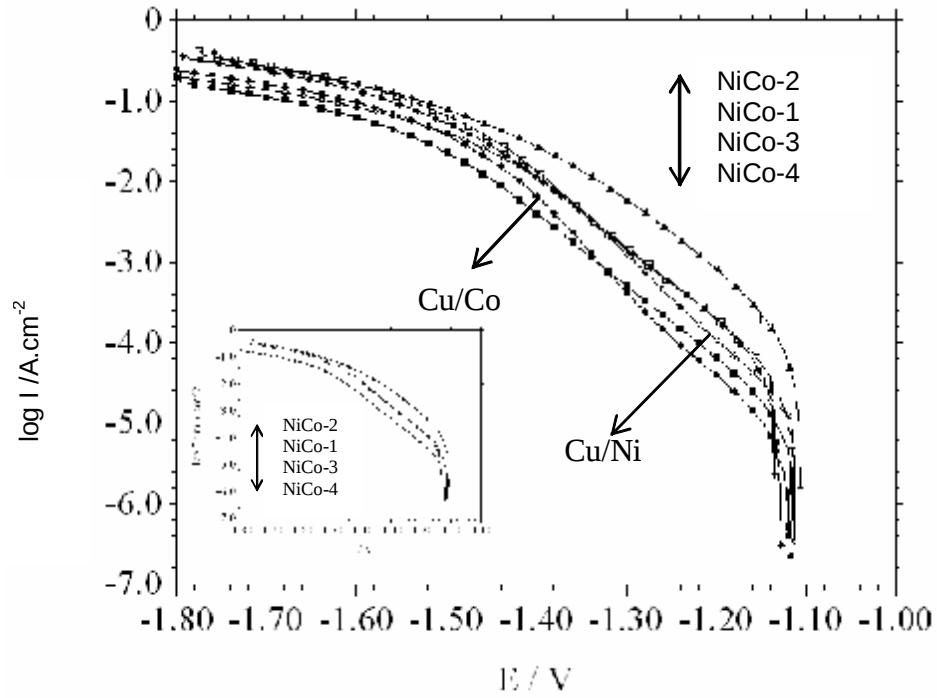
Kaplanmamış bakır ve Ni kaplanmış bakır elektrotların SEM görüntüleri kıyaslandığında (Şekil 4.12 ve 4.13 a) Ni kaplanmış bakırın daha gözenekli olduğu görülmektedir. Dolayısı ile Cu/Ni elektrotunun yüksek katalitik etkisi elektrotun yüzey alanının bakırdan daha fazla olması ile de açıklanabilir.

4.2.2. NiCo ve NiCoZn Kaplamaların Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisi

Elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak oluşturulan alaşım kaplamalar ile elektrotların elektrokatalitik aktivitesi artırılabilir. Özellikle geçiş metalleri ile oluşturulan kompozit metal kaplamalar son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır (Chen ve Lasia, 1993; Birry ve Lasia 2004; Krastajic ve ark, 2001). Brewer-Engel teorisine göre, birden fazla metal bir arada kaplandığında oluşturulan alaşım içinde yarı dolu d orbitallerinde oluşan bağlar saf metaldekine göre daha kararlı ve güçlü oluşmaktadır (Vielstich ve ark, 2005). Jaksic alaşımlardaki ve kompozit kaplamalardaki HER aktifliğini bu teoriye dayanarak açıklamaktadır (Jaksic 1986, 2001; Jaksic ve ark, 2000). Brewer-Engel teorisi katının iç yapısı ile ilişkilendirilen bir özellik olup birçok çalışmada elektrokatalitik etkinliğin yüzey özellikleri ile ilişkili olduğu belirtilmektedir (Belanger ve Vijn , 1987; Gonzalez ve ark, 1993). Yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliğinin elektrokatalitik etkinliği artırmada etkili olduğu belirtilmektedir.

Hidrojen gazı eldesi için daha etkin elektrotlar elde etmek amacı ile sabit 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğu elektroliz sistemine uygulanarak bakır yüzeyinde 50 µm kalınlıkta NiCo (farklı oranlarda) bir arada kaplanmıştır. Hidrojen gazı eldesi için en uygun metal bileşimleri belirlendikten sonra bu bileşimli elektrotun oluşturulduğu NiCo banyosu içerisine farklı miktarlarda çinko tuzları ilave edilerek üçlü NiCoZn kaplamalar elde edilmiştir. NiCoZn kaplanmış bakır elektrotlar materyal ve metod kısmında detaylı bir şekilde açıklandığı gibi derişik NaOH çözeltisi ile muamele edilerek yüzeydeki daha aktif Zn metali çözülerek uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde elektrotların yüzey alanları artırılarak etkinlikleri artırılmıştır. Elektrotların yüzey resimleri 4.1.3'te verilip tartışılmıştır. Bu kısımda bu elektrotların hidrojen gazı

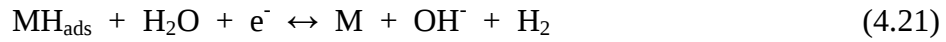
çıkışına katalitik etkileri, katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiştir.



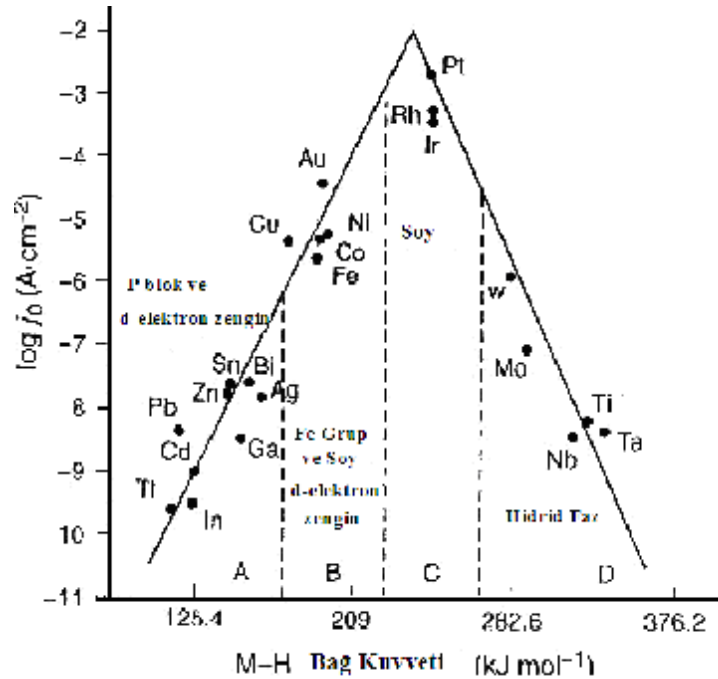
Şekil 4.30. Değişik oranlarda NiCo kaplı elektrotlarda 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

NiCo kaplı bakır elektrotların 1 M KOH çözeltisinde, üç elektrot tekniği kullanılarak 0,005 V/s tarama hızı ile elde edilen yarı logaritmik katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.30’da verilmektedir. Elde edilen eğrilerden -0,100 V, -0,200 V ve -0,300 V aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları belirlenmiş ve Çizelge 4.5’te verilmiştir. Şekil 4.30 ve Çizelge 4.5’ten görüldüğü gibi NiCo kaplamalarda akım değerleri Ni ve Co kaplı elektrotlara göre daha yüksek olmaktadır. Elde edilen değerler incelendiğinde hidrojen gazı oluşumu için en etkin elektrotun Cu/NiCo-2 olduğu görülmektedir. Kobalt oranı yüksek kaplamada Cu/NiCo-4 elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisinde akım yoğunluğu kobalt kaplamaya yakın nikel kaplı elektrottan daha düşük olmaktadır.

Alkali ortamda hidrojen gazı oluşum reaksiyonu aşağıda verilen 3 basamakta oluştuğu kabul edilmektedir.

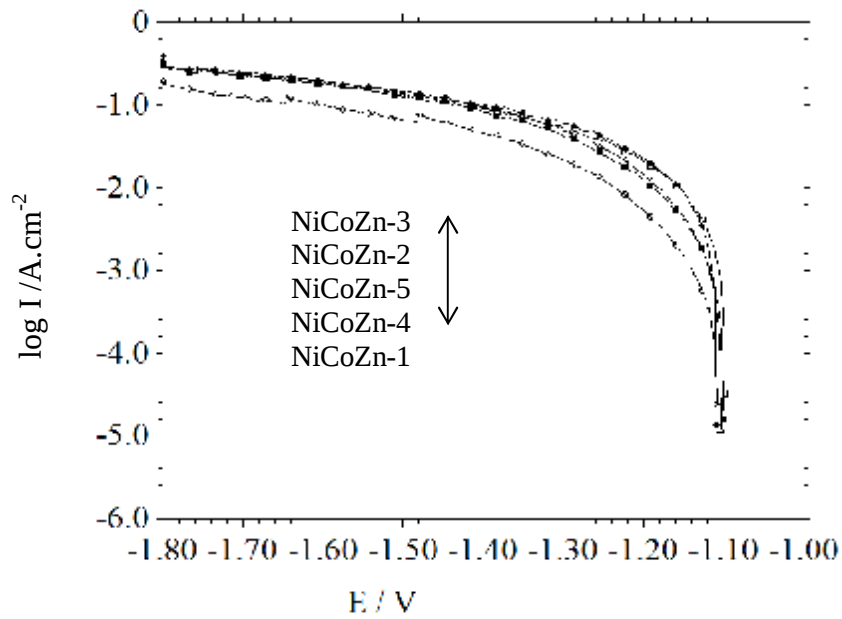


Yukarıdaki reaksiyonlara göre hidrojen indirgenmesi M-H oluşumu ile başlamaktadır. Buna göre eğer hidrojenin adsorpsiyon serbest enerjisi yüksek ise (4.20) yani hidrojen gazı oluşumunun hızlı olması beklenir. Ancak hidrojen adsorpsiyon serbest enerjisinin yüksek olması hidrojenin desorpsiyonunu zorlaştırır. Bu nedenle hidrojen oluşum reaksiyonunun hızlı olması için katot materyali (4.19) ve (4.20) reaksiyonları arasında bir denge kurmalıdır (Rosalbino ve ark., 2005). Yani suyun ayrışması için M-H₂O bağının yeteri kadar güçlü olması gerekir. Aynı zamanda hidrojenin kolay bir şekilde metal yüzeyinden ayrılabilmesi için de M-H etkileşiminin zayıf olması gerekmektedir. d orbitalleri boş veya az dolmuş geçiş metalleri d orbitalleri daha fazla dolmuş geçiş metalleri ile alaşım yapıldığında sinerjistik etki ile yüksek katalitik özelliğe sahip elektrotlar elde edilebilmektedir (Rosalbino ve ark., 2005).



Şekil 4.31. Volkan eğrisi.

Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ \leftrightarrow H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.31’de verilmektedir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafikten de, görüldüğü gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu (i_0) önce artmakta sonra azalmaktadır. Kaplanmamış bakır ve saf Ni ve Co kaplanmış bakır ile kıyaslandığında NiCo elektrotlarının yüksek etkinlikleri elektrotların yüzey alanı ve Ni ve Co arasındaki sinerjistik etki ile açıklanabilir. SEM görüntüleri hazırlanan kaplamaların gözenekli olduğunu göstermiştir (Şekil 4.13). Ayrıca bakır ile kıyaslandığında kobalt ve nikelin elektrokatalitik etkinliği daha yüksektir (Petri ve Tsirlina, 1994; Hitz ve Lasia, 2001; Solmaz ve Kardaş, 2007).



Şekil 4.32. Değişik oranlarda NiCoZn kaplı elektrotlarda 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Hidrojen gazı eldesi için en etkin olduğu belirlenen NiCo-2 elektrotunun kaplandığı banyo içerisine farklı miktarlarda Zn tuzu ilave edilerek NiCoZn kaplamalar elde edilmiştir.

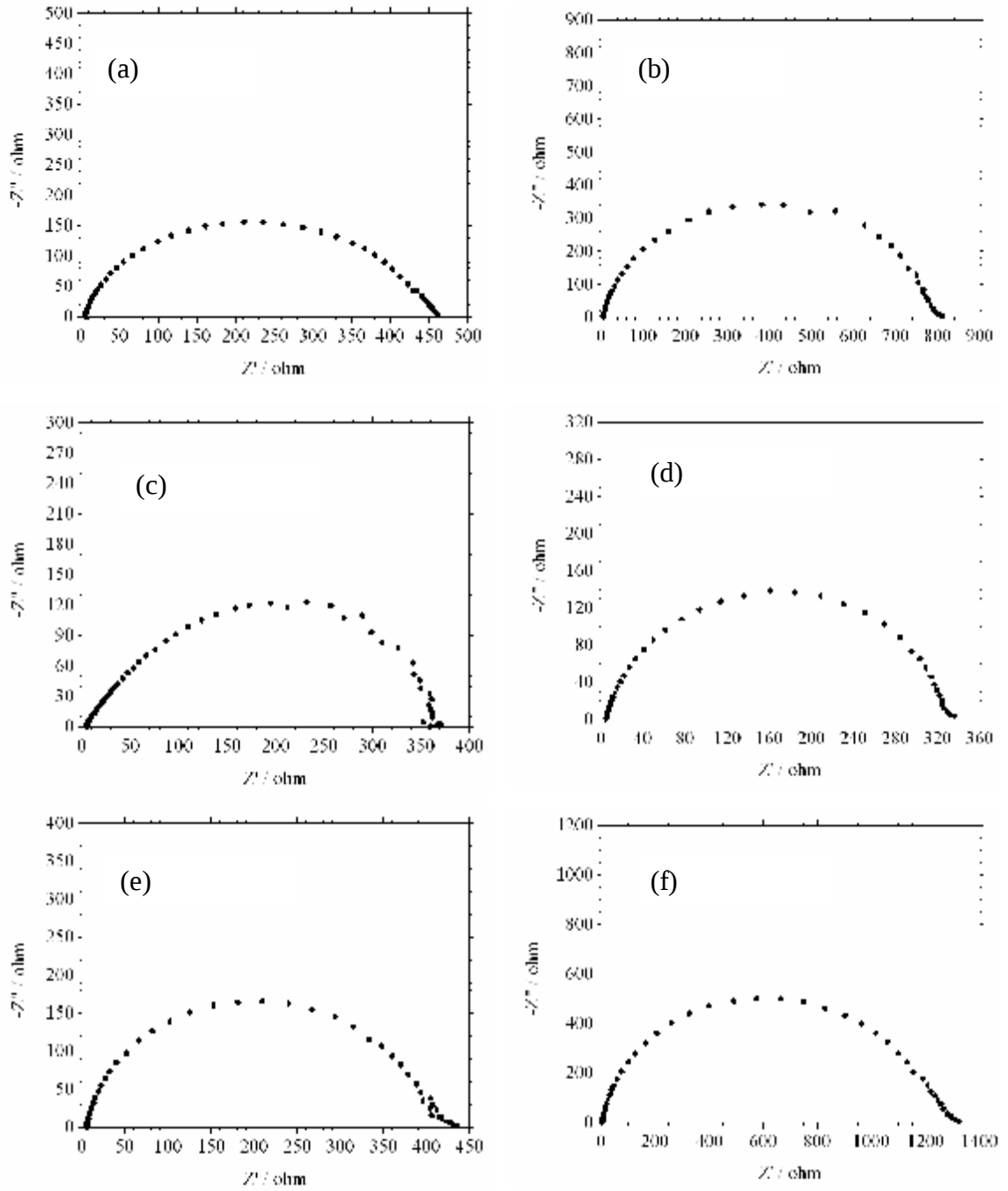
Çizelge 4.5. Çalışma elektrotlarının değişik aşırı gerilimlerde katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları.

Kaplama Koşulları		Kaplamalar	I / mA.cm ⁻²		
			-0,100V	-0,200V	-0,300V
		Cu	0,066	0,33	2,71
50 µm 50 mA.cm ⁻²		Cu/Ni	0,15	1,69	13,93
50 µm 50 mA.cm ⁻²		Cu/Co	0,056	0,67	9,57
50 µm 50 mA.cm ⁻²		Cu/NiCo-1	0,35	2,57	19,12
		Cu/NiCo-2	0,94	6,69	29,21
		Cu/NiCo-3	0,26	1,93	16,75
		Cu/NiCo-4	0,21	1,60	12,85
50 µm 50 mA.cm ⁻²		Cu/NiCoZn-1	5,98	22,97	48,09
		Cu/NiCoZn-2	20,63	52,33	88,76
		Cu/NiCoZn-3	25,54	65,55	102,40
		Cu/NiCoZn-4	12,45	42,52	82,40
		Cu/NiCoZn-5	15,28	51,66	94,91
50 mA.cm ⁻²	10 µm		4,69	30,45	68,83
	25 µm		5,30	29,86	70,81
	50 µm	Cu/NiCoZn-3	25,54	65,55	102,40
	75 µm		18,78	48,83	86,18
	100 µm		17,61	49,40	89,96
50 µm	10 mA.cm ⁻²		10,35	41,17	84,31
	25 mA.cm ⁻²		16,79	52,61	97,84
	50 mA.cm ⁻²	Cu/NiCoZn-3	25,54	65,55	102,40
	75 mA.cm ⁻²		10,31	39,51	83,89
	100 mA.cm ⁻²		9,85	37,56	77,84

Hazırlanan Cu/NiCoZn elektrotları derişik NaOH çözeltisi ile muamele edilerek yüzeydeki daha aktif Zn yüzeyden uzaklaştırılarak elektrotların yüzey alanları arttırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan ve farklı oranlarda Ni, Co ve Zn içeren NiCoZn kaplı bakır elektrotlarının (yüzeydeki Zn uzaklaştırılmış) 1 M KOH

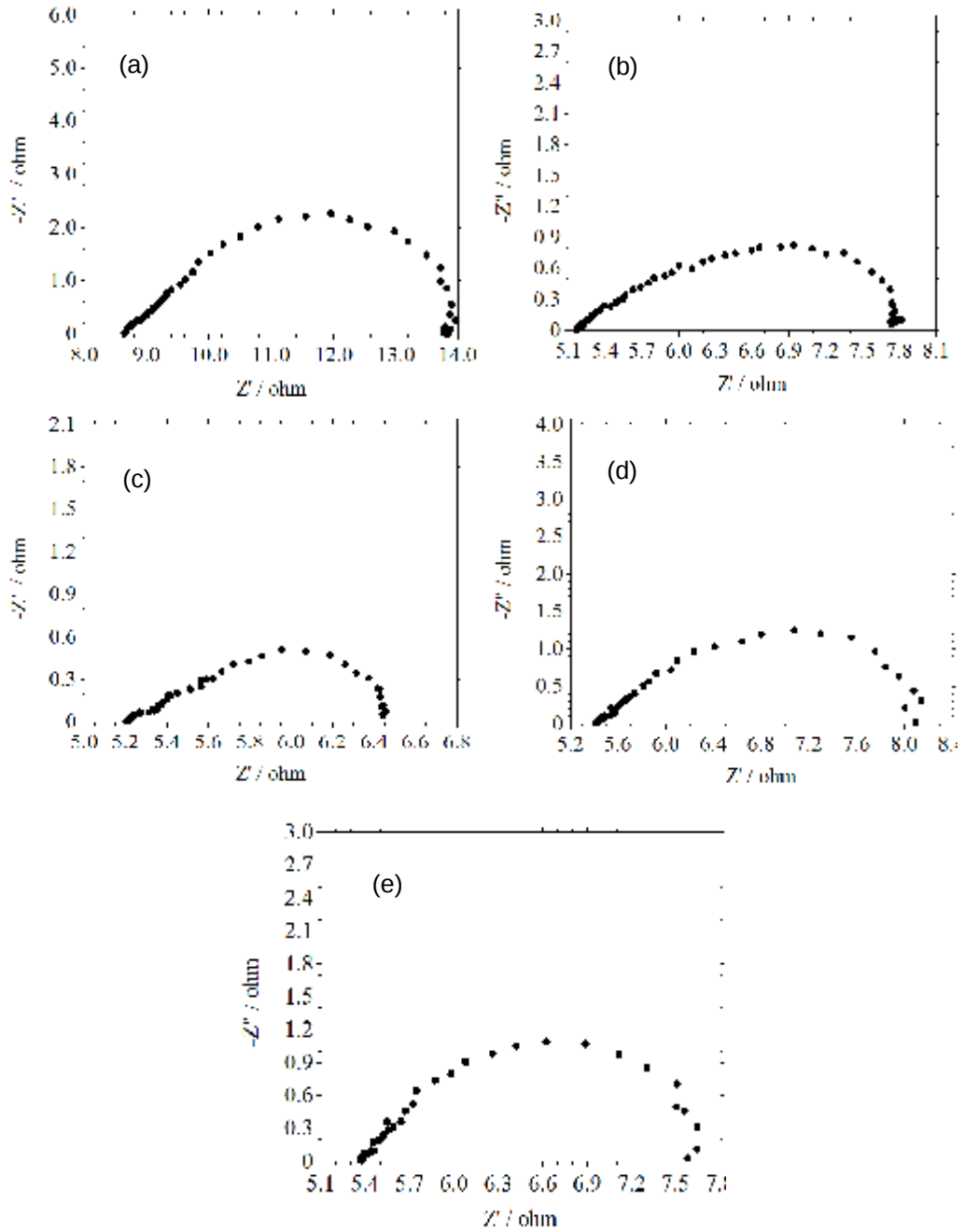
çözeltisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.32’de verilmiştir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden açık devre potansiyelinden itibaren hidrojen gazının çıktığı değişik aşırı gerilimlerde akım yoğunlukları belirlenmiş ve Çizelge 4.5’te verilmiştir. Şekil 4.32 ve Çizelge 4.5 incelendiğinde NiCoZn üçlü kaplamalarda akım yoğunlukları Zn oranına bağlı olarak değişmektedir. Aynı aşırı gerilimlerde Cu, Cu/Ni, Cu/Co ve Cu/NiCo-2 elektrotlarda elde edilen akım yoğunlukları ile kıyaslandığında NiCoZn elektrotlarda akım yoğunluklarının ve buna bağlı olarak hidrojen çıkış reaksiyonunun hızının önemli derecede arttığı görülmektedir. Farklı oranlarda çinko içeren üçlü kaplamalar kendi aralarında kıyaslandığında, NiCoZn-3 elektrotunun akım yoğunluğunun dolayısıyla etkinliğinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. NiCoZn-3 banyosunda sabit akım yoğunluğunda değişik kalınlıklarda kaplamalar elde edilmiş ve belirlenen en uygun kalınlıkta kaplama kalınlığı sabit tutularak kaplama akım yoğunluğunun elektrotun katalitik etkisi katodik akım-potansiyel eğrileri ile incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelge 4.5’de verilen değerlere göre 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda ve $50 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlıkta hazırlanan NiCoZn-3 1 M KOH çözeltisi içinde hidrojen gazı çıkışı için en etkin elektrot olmaktadır.

Saf nikel, saf kobalt ve değişik oranlarda nikel-kobalt kaplanmış bakır elektrotların 1 M KOH çözeltisinde değişik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri alınmıştır. Farklı oranlarda NiCo kaplı bakır elektrotların -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.33’te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bütün elektrotlarda basık bir lup oluşmaktadır. Elde edilen eğirlerin yarım daireden sapması elektrotların yüzeyinin gözenekli olduğunu göstermektedir (Elumalai ve ark, 2002; Rosalbino ve ark, 2005; Altube ve ark, 2001; Aitout ve ark, 2007). Nyquist eğrilerinin yarıçapından belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Belirlenen polarizasyon dirençleri kaplanmamış bakır ile kıyaslandığında bakır yüzeyinin nikel-kobalt kaplanması ile elektrotun katalitik etkinliğinin arttığı görülmektedir. Nikel-kobalt kaplı elektrotların polarizasyon direnci saf nikel ve kobalt kaplamalara göre daha düşük olmaktadır. En düşük polarizasyon direncinin Cu/NiCo-2 elektrotta olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.33. Cu/Ni (a), Cu/Co (b), Cu/NiCo-1 (c), Cu/NiCo-2 (d), Cu/NiCo-3 (e) ve Cu/NiCo-4 (f) elektrotlarda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.

Değişik oranlarda çinko içeren Cu/NiCoZn elektrotlarının 1 M KOH çözeltisinde değişik aşırı gerilimlerde impedans ölçümleri yapılmış ve -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.34'te verilmiştir.



Şekil 4.34. Cu/NiCoZn-1 (a), Cu/NiCoZn-2 (b), Cu/NiCoZn-3 (c), Cu/NiCoZn-4 (d) ve Cu/NiCoZn-5 (e) elektrotlarda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.

Elde edilen eğrilerden görüldüğü gibi bütün elektrotlarda yüksek frekans bölgesinde doğrusal bir kısım ve düşük frekans bölgesinde bir lupun oluştuğu görülmektedir.

Çizelge 4.6. Çalışma elektrotlarında değişik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

Kaplama Koşulları	Kaplamalar	R / Ω		
		-0,100 V	-0,200 V	-0,300 V
	Cu	4000	1000	300
50 μm 50 mA.cm ⁻²	Cu/Ni	6000	460	67,8
50 μm 50 mA.cm ⁻²	Cu/Co	5500	800	190
50 μm 50 mA.cm ⁻²	Cu/NiCo-1	2225	370	91,4
	Cu/NiCo-2	2000	335	68,3
	Cu/NiCo-3	3000	435	115
	Cu/NiCo-4	2850	1325	260
50 μm 50 mA.cm ⁻²	Cu/NiCoZn-1	62,6	11,47	4,56
	Cu/NiCoZn-2	6,21	2,60	1,56
	Cu/NiCoZn-3	5,54	1,47	1,03
	Cu/NiCoZn-4	8,30	2,69	1,52
	Cu/NiCoZn-5	7,35	2,29	1,37
50 mA.cm ⁻²	10 μm	26,70	3,44	1,58
	25 μm	21,50	3,80	1,98
	50 μm	4,77	1,47	1,03
	75 μm	5,00	1,81	1,16
	100 μm	6,63	2,28	1,49
50 μm	10 mA.cm ⁻²	10,23	2,41	1,50
	25 mA.cm ⁻²	7,97	2,75	1,65
	50 mA.cm ⁻²	5,54	1,47	1,03
	75 mA.cm ⁻²	12,89	3,09	1,49
	100 mA.cm ⁻²	12,28	3,33	1,70

Benzer davranış gözenekli ve hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi yüksek elektrotlarda gözlenmiştir (Hitz ve Lasia, 2001; Losiewicz ve ark. 2004; Shervedani ve ark., 2007; Martinez ve ark. 2006).

Nyquist eğrilerinin yarıçapından -0,100 V, -0,200 V ve -0,300 V aşırı gerilimlerde belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.6’de verilmiştir. Şekil 4.33, 4.34 ve Çizelge 4.6’den görüldüğü gibi NiCo kaplamanın içerisine Zn ilave edildiğinde Nyquist eğrilerinin yarıçapı yani polarizasyon direnci önemli ölçüde

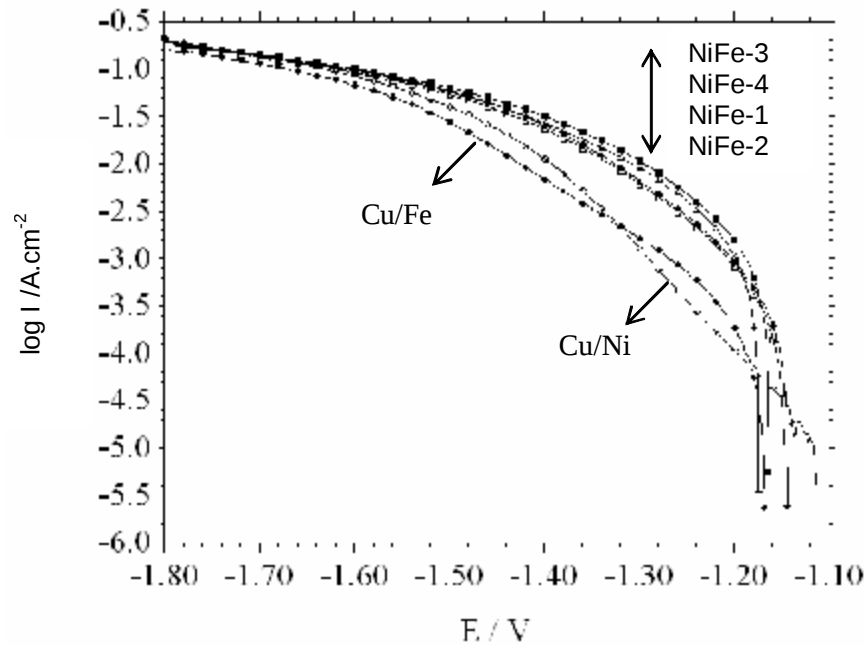
azalmaktadır. Bütün aşırı gerilimlerde belirlenen polarizasyon dirençleri (R_p) değerleri incelendiğinde, en düşük aşırı gerilimin 6:4:0,4 mol oranında Ni:Co:Zn içeren banyoda kaplanan elektrotta (Cu/NiCoZn-3) olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte bütün oranlarda NiCoZn kaplamalarda saf Ni, saf Co ve NiCo kaplamalar ile kıyaslandığında çok daha düşük dirençler oluşmaktadır. NiCoZn kaplamaların yüksek katalitik etkinlikleri Şekil 4.14'te SEM resimlerinden de görüldüğü gibi yüzey alanlarının büyük olması ve Ni, Co ve Zn arasındaki sinerjistik etki ile açıklanabilir.

En etkin elektrotun oluşturulduğu NiCoZn-3 banyosunda değişik akım yoğunluklarında ve kalınlıklarda kaplamalar yapılmıştır. Hazırlanan elektrotlarda değişik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri yapılmış ve elde edilen eğrilerden polarizasyon dirençleri hesaplanarak ve Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelge 4.6'da verilen değerlere göre 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda ve $50 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlıkta hazırlanan NiCoZn-3, 1 M KOH çözeltisi içinde hidrojen gazı çıkışı için en etkin elektrot olmaktadır. Bu sonuç katodik akım-potansiyel ölçümleri ile uyum içerisindedir.

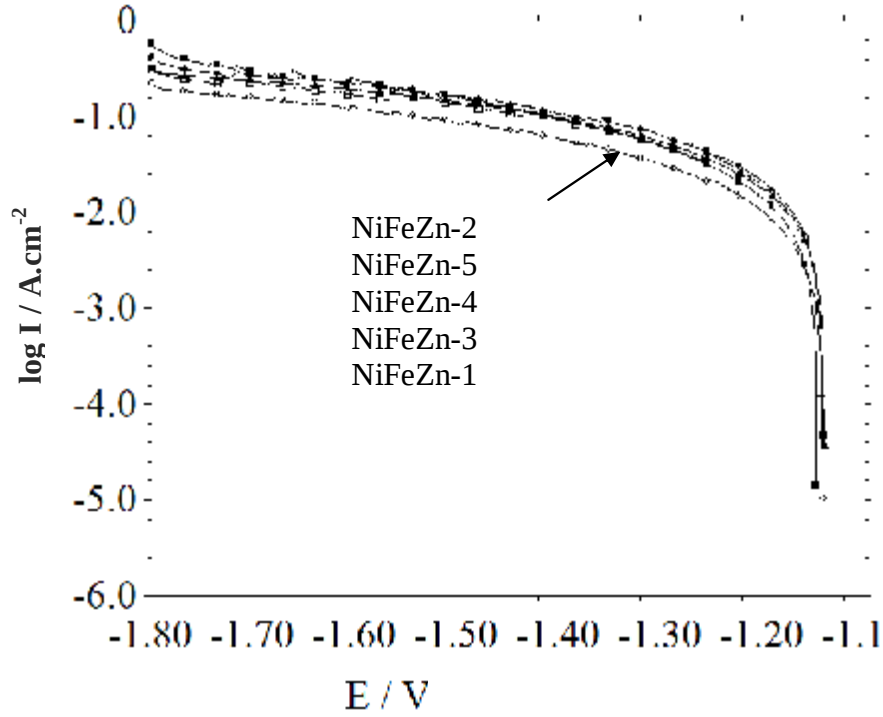
4.2.3. NiFe ve NiFeZn Kaplamaların Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisi

NiFe kaplı bakır elektrotların 1 M KOH çözeltisinde, üç elektrot tekniği kullanılarak $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.35'te verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile aynı kalınlıkta Fe ve Ni kaplanmış bakır elektrotlara ait eğriler de aynı Şekilde verilmektedir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde hidrojen gazı çıkışı ile orantılı olan katodik akım yoğunlukları belirlenmiş ve Çizelge 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.35 ve Çizelge 4.7'den görüldüğü NiFe kaplamanın etkinliği kaplamanın kimyasal bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Kaplanmamış bakır, saf Ni ve saf Fe kaplamalar ile kıyaslandığında Ni ve Fe bir arada kaplandığında elektrotun etkinliği artmaktadır. Hidrojen gazı çıkışı için en yüksek etkinlik NiFe-3 kaplı elektrotta oluşmaktadır. NiFe ikili kaplamanın yüksek etkinliği SEM resimlerinden (Şekil 4.16) görüldüğü

gibi yüzey alanının artması ve Ni ile Fe arasında oluşan sinerjistik etki ile açıklanabilir. Bu şekilde alaşımın elektron dağılımı ve M-H bağ enerjisi değişmekte ve yük değişimi akım yoğunluğu artmaktadır. Jaksic ve ark (2001) Fe, Mo W gibi periyodik Çizelgenin sol tarafında bulunan geçiş metallerinin Ni, Co, Pd, Pt gibi periyodik Çizelgenin sağ tarafında bulunan geçiş metalleri ile alaşımları oluşturulduğunda d-elektronları yoğunluğunun arttığı ve hidrojen gazı çıkışı reaksiyonunun katalizlediğini belirlemişlerdir. Yazarlar NiFe elektrotlarının yüksek etkinliğini yüzey alanlarının artması ve sinerjistik etki ile açıklamışlardır. Ananth ve Parthasaradhy (1997) farklı akım yoğunlukları uygulayarak yumuşak çelik yüzeyine NiFe ve NiFeZn kaplayarak hidrojen gazı çıkışına katalitik etkilerini araştırmışlardır. Elde ettikleri deneysel bulgulara göre kaplama akım yoğunluğunun artması ile kaplama içerisindeki Fe oranı artmakta ve oluşturulan kaplamanın hidrojen çıkışını hızlandırdığını belirlemişlerdir. Hu ve Wu (2003) 55°C ve pH 2’de NiFe kaplamalarını hazırlamış ve hidrojen çıkışına etkisini incelemişlerdir. Hazırlanan elektrotların yüzey alanın büyük olduğunu ve büyük yüzey alanının elektrotların hidrojen çıkışını arttırdığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.35. Değişik oranlarda NiFe kaplı elektrotlarda 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.36. Değişik oranlarda NiFeZn kaplı elektrotlarda 25°C’de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Navaro-Flores ve ark. (2005) Ni’in Fe, Mo ve W ile alaşımı oluşturulduğunda, elektrotun hidrojen çıkışını arttırdığını belirlemişlerdir. Artan etkinlik yüzey alanının artması ve aktivitesinin artması ile açıklanmıştır.

Değişik oranlarda Ni, Fe ve Zn içeren NiFeZn kaplı bakır elektrotlarının 1 M KOH çözeltisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.36’da verilmiştir. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde akım yoğunlukları belirlenmiş ve Çizelge 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.36 ve Çizelge 4.7’den görüldüğü gibi üçlü kaplamalarda oluşan akım yoğunlukları ikili kaplamalarda ölçülen değerlerden daha yüksek olmaktadır. Elektrotların etkinliği kaplamaların kimyasal bileşimine bağlı olarak değişmektedir. En yüksek akım yoğunluğu Cu/NiFeZn-2 elektrotta oluşmaktadır. Hidrojen çıkışı için en etkin elektrotun oluşturulduğu Cu/NiFeZn-2 banyosunda farklı akım yoğunluklarında ve kalınlıklarda NiFeZn-2 kaplamalar yapılarak kaplama kalınlığı ve kaplama akım yoğunluğunun

hidrojen gazı çıkışına etkisi incelenmiştir. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden değişik katodik aşırı gerilimlerde belirlenen akım yoğunlukları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Çizelge 4.7’den görüldüğü gibi en yüksek akım yoğunluğu 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda $50 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında kaplanan NiFeZn-2 elektrotta oluşmaktadır. Kaplama kalınlığı ve kaplama akım yoğunlukları değiştirildiğinde kaplama içerisindeki Ni, Fe ve Zn oranları değişmekte ve bunun sonucunda kaplamanın elektronik yapısı ve M-H bağ enerjisi değişmektedir. Ayrıca kaplama %30’luk NaOH çözeltisi ile muamele edildikten sonra kaplamanın gözenek sayısı ve gözenek yapısı da değişmektedir (Şekil 4.17 ve Şekil 4.18). Zn içeren NiFeZn kaplamanın yüksek magnetik süseptibiliteye sahip olduğu literatürde belirtilmiştir (Gu ve ark., 2007). Magnetik süseptibilitesi yüksek kaplamaların hidrojen verimi de yüksek olmaktadır.

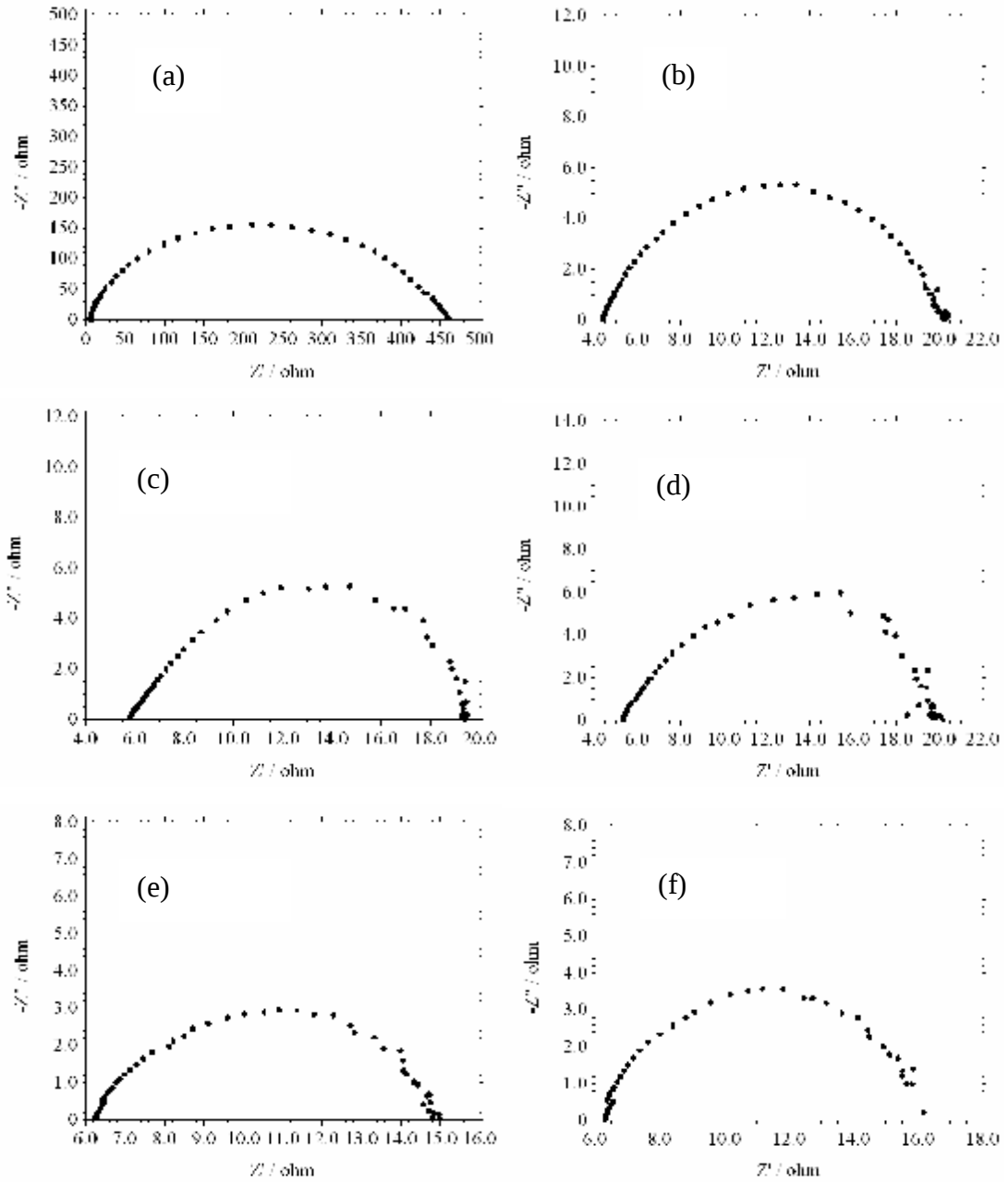
Literatürde NiFeZn kaplı elektrotlarda hidrojen gazı çalışılmış ancak metal bileşiminin hidrojen gazı çıkışı için kaplamanın katalitik etkisi çalışılmamıştır. Giz ve ark (2000) yumuşak çelik elektrot yüzeyine % 55, %1 ve % 44 oranlarında Ni, Fe ve Zn içeren NiFeZn kaplamış (tek bir oran kaplanmış) ve yüzeydeki daha aktif çinko metali 6 M KOH çözeltisinde bekleterek yüzeyden uzaklaştırmışlardır. Bu şekilde hazırladıkları elektrotun 1 M NaOH çözeltisinde hidrojen gazı çıkışına katalitik etkinliğini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre NiFeZn elektrotunun katalitik etkinliği yumuşak çelik ve nikel elektrotlardan daha yüksek olmaktadır. Ananth ve ark (1997) elektrokimyasal olarak yumuşak çelik elektrot üzerine çöktürdükleri NiFeZn elektrotunun %30’luk KOH içerisinde hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisini incelemişlerdir. Gu ve ark (2007) çalışmalarında kaplama akım yoğunluğu (2, 5, 10, 20, 30, 50 ve 80 mA.cm^{-2}), banyo sıcaklığı ve banyo içerisindeki çinko tuzu içeriğinin etkisini incelemişlerdir. En etkin elektrotu $2,1\text{g/L}$ çinko sülfat içeren banyoda elde etmişler. Kaplama akım yoğunluğu arttıkça kaplanan elektrotların katalitik etkinliği artmakta ve en etkin elektrot 50 mA.cm^{-2} ’de elde edilmektedir. Daha yüksek akım yoğunluklarında kaplanan elektrotların katalitik etkinliğinin düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuç çalışmamızda bulduğumuz değerler ile uyum içerisinde.

Çizelge 4.7. Çalışma elektrotlarında değişik aşırı gerilimlerde katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları.

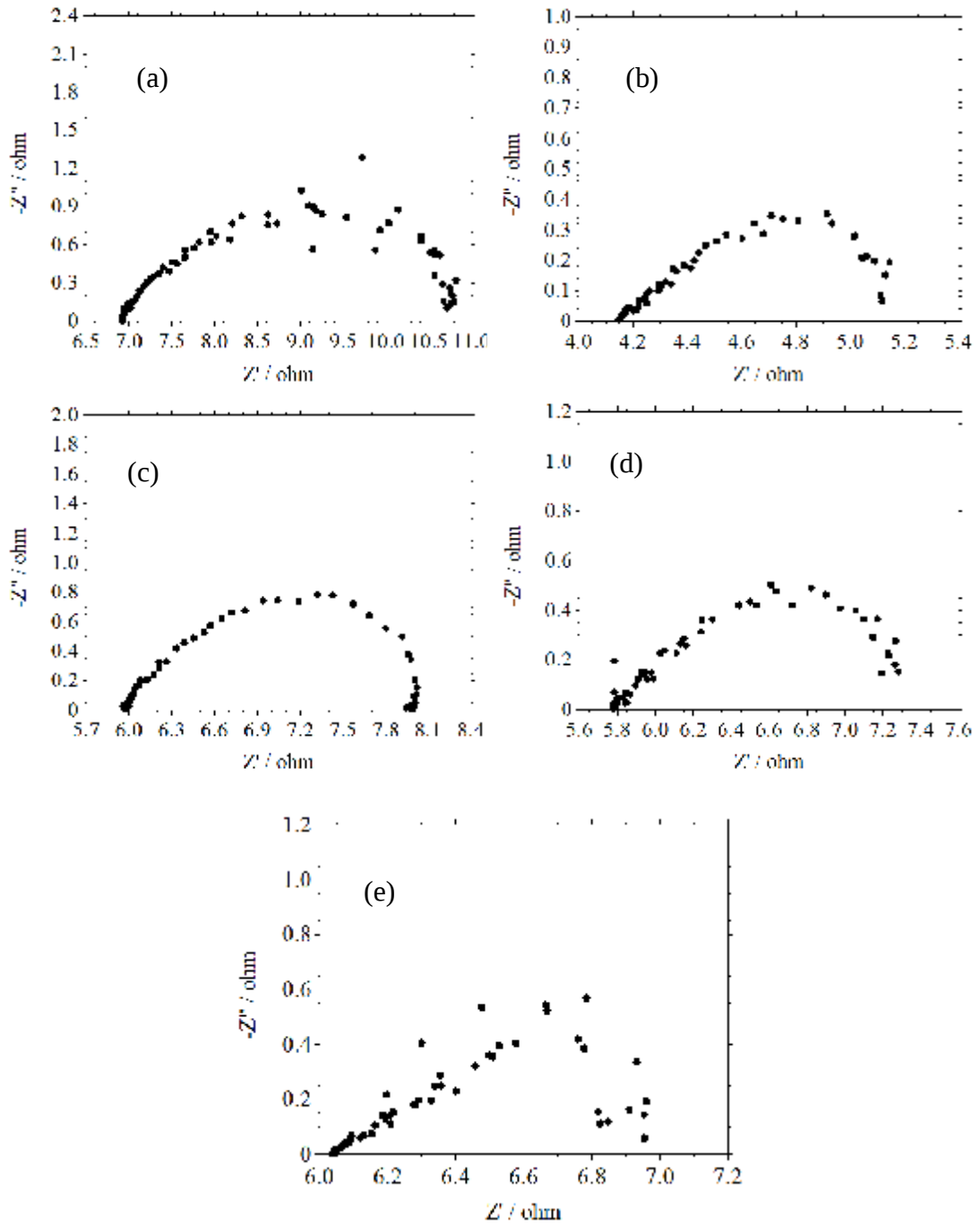
Kaplama Koşulları	Kaplamalar	I / mA.cm ⁻²		
		-0,100V	-0,200V	-0,300V
	Cu	0,066	0,33	2,71
50 µm 50 mA.cm ⁻²	Cu/Ni	0,15	1,69	13,93
50 µm 50 mA.cm ⁻²	Cu/Fe	1,00	4,35	18,27
50 µm 50 mA.cm ⁻²	Cu/NiFe-1	2,51	12,83	39,29
	Cu/NiFe-2	2,40	12,26	35,83
	Cu/NiFe-3	6,03	22,41	50,95
	Cu/NiFe-4	6,13	20,91	48,52
50 µm 50 mA.cm ⁻²	Cu/NiFeZn-1	19,53	43,14	69,54
	Cu/NiFeZn-2	37,95	82,26	137,28
	Cu/NiFeZn-3	29,27	71,06	123,43
	Cu/NiFeZn-4	35,44	66,71	104,42
	Cu/NiFeZn-5	31,29	72,19	115,44
50 mA.cm ⁻²	10 µm	21,92	54,17	94,88
	25 µm	26,10	66,54	116,57
	50 µm	37,95	82,26	137,28
	75 µm	31,41	67,35	105,37
	100 µm	15,39	48,09	88,55
50 µm	10 mA.cm ⁻²	32,90	71,91	115,23
	25 mA.cm ⁻²	32,79	74,38	124,91
	50 mA.cm ⁻²	37,95	82,26	137,28
	75 mA.cm ⁻²	31,44	69,89	113,25
	100 mA.cm ⁻²	31,95	60,99	94,10

Farklı oranlarda Ni ve Fe içeren NiFe kaplı bakır ve kıyaslamak amacı ile saf Ni ve saf Fe kaplanmış elektrotların 1 M KOH çözeltisinde katodik akım-potansiyel

eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri yapılmış ve -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.37’da verilmiştir.



Şekil 4.37. Cu/Ni (a), Cu/Fe (b), Cu/NiFe-1 (c), Cu/NiFe-2 (d), Cu/NiFe-3 (e) ve Cu/NiFe-4 (f) elektrotlarda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.



Şekil 4.38. Cu/NiFeZn-1 (a), Cu/NiFeZn-2 (b), Cu/NiFeZn-3 (c), Cu/NiFeZn-4 (d) ve Cu/NiFeZn-5 (e) elektrotlarda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.37'de görüldüğü gibi bütün tekli ve ikili kaplamalarda elde edilen Nyquist eğrilerinde yarım daireden sapan bir lup oluşmaktadır. Tek lupun oluşması hidrojen gazı çıkışı reaksiyonunun aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.8. Çalışma elektrotlarında değişik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

Kaplama Koşulları	Kaplamlar	R / Ω		
		-0,100 V	-0,200 V	-0,300 V
	Cu	4000	1000	300
50 μm 50 mA.cm ⁻²	Cu/Ni	6000	460	67,8
50 μm 50 mA.cm ⁻²	Cu/Fe	45	16	8,97
50 μm 50 mA.cm ⁻²	Cu/NiFe-1	81,7	13,6	5,04
	Cu/NiFe-2	150	24,4	9,23
	Cu/NiFe-3	34,6	9,0	4,40
	Cu/NiFe-4	35,9	10,8	4,78
50 μm 50 mA.cm ⁻²	Cu/NiFeZn-1	8,76	3,40	2,61
	Cu/NiFeZn-2	3,24	1,21	0,70
	Cu/NiFeZn-3	5,42	1,27	0,91
	Cu/NiFeZn-4	4,14	1,63	1,04
	Cu/NiFeZn-5	4,24	1,83	1,11
50 mA.cm ⁻²	10 μm	7,18	2,13	1,14
	25 μm	3,69	1,39	1,00
	50 μm	3,24	1,21	0,70
	75 μm	5,79	1,79	0,99
	100 μm	5,79	1,73	0,99
50 μm	10 mA.cm ⁻²	3,14	1,42	0,77
	25 mA.cm ⁻²	5,04	2,00	0,93
	50 mA.cm ⁻²	3,24	1,21	0,70
	75 mA.cm ⁻²	4,16	2,59	1,58
	100 mA.cm ⁻²	5,08	2,77	2,15

Değişik oranlarda Ni, Fe ve Zn içeren NiFeZn kaplanmış bakır elektrotların Nyquist eğrileri Şekil 4.38’de verilmiştir. Elde edilen eğrilerde yüksek frekans bölgesinde doğrusal bir kısım ve düşük frekans bölgesinde bir lup oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen doğrusal kısım kaplama yüzeyindeki aktifliği

fazla olan bölgelere karşılık gelmektedir. Düşük frekans bölgesinde gözlenen lup ise aktifliği daha az olan bölgelere karşılık gelmektedir.

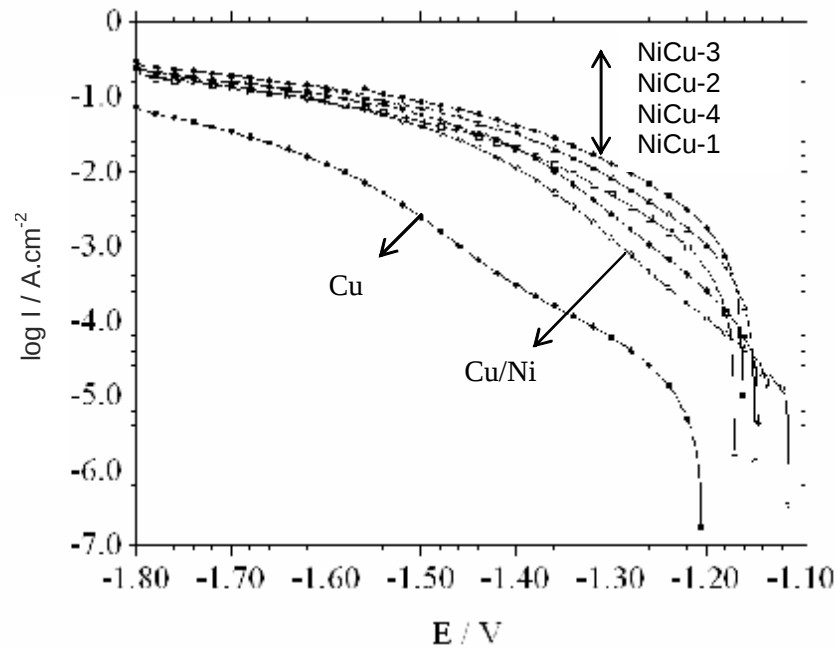
NiFe ve NiFeZn kaplanmış bakır elektrotlar için elde edilen Nyquist eğrilerinin yarıçapından -0,100 V, -0,200 V ve -0,300 V aşırı gerilimlerde belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan ikili kaplamalarda NiFe-3 elektrotta polarizasyon direnci en düşük olmaktadır. NiFe kaplamanın içerisine Zn ilave edildiğinde elde edilen Cu/NiFeZn elektrotlarda saf Ni, saf Fe ve NiFe kaplamalar ile kıyaslandığında elektrotun polarizasyon direnci önemli ölçüde azalmaktadır. Elektrotun etkinliği sinerjistik etki ve Şekil 4.18’de SEM görüntülerinde gösterildiği gibi elektrotların yüzey alanının artması ile açıklanabilir. Bütün aşırı gerilimlerde belirlenen R_p değerlerinden en düşük aşırı gerilimin 4:6:0,4 mol oranında Ni:Fe:Zn içeren banyoda kaplanan elektrotta (Cu/NiFeZn-2) olduğu görülmektedir.

En etkin elektrotun oluşturulduğu NiFeZn-2 banyosunda değişik akım yoğunluklarında kalınlıklarda kaplamalar elde edilmiştir. Hazırlanan elektrotlarda değişik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri yapılmış ve elde edilen eğrilerden polarizasyon dirençleri belirlenmiş ve Çizelge 4.8’de verilmiştir. Çizelge 4.8’de verilen değerlere göre 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda ve 50 μm kalınlıkta hazırlanan NiFeZn-2, 1 M KOH çözeltisi içinde hidrojen gazı çıkışı için en etkin elektrot olmaktadır.

4.2.4. NiCu ve NiCuZn Kaplamaların Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisi

Şekil 4.39’da farklı oranlarda Ni ve Cu içeren NiCu kaplı bakır elektrotların 1 M KOH çözeltisinde üç elektrot tekniği kullanılarak $0,005 \text{ V.s}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri verilmektedir. Kıyaslama amacı ile kaplanmamış bakır ve aynı kalınlıkta Ni kaplanmış bakırın eğrileri aynı Şekilde verilmiştir. Elde edilen eğrilerden değişik katodik aşırı gerilimlerde akım yoğunlukları belirlenmiş ve Çizelge 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.39 ve Çizelge 4.9’dan görüldüğü gibi Ni ve Cu’ın bir arada kaplanarak oluşturulan ikili NiCu kaplı elektrotlarda akım değerlerinin kaplanmamış ve saf Ni kaplanmış bakır

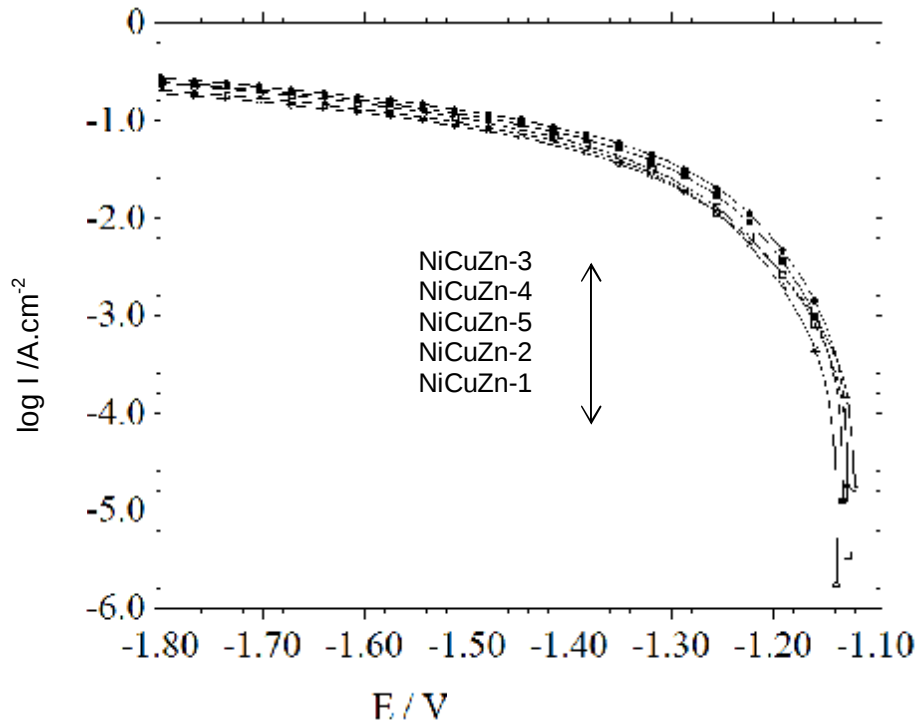
elektrotlardan daha yüksek olmaktadır. NiCu kaplamaların oldukça gözenekli oldukları SEM görüntülerinden görülmektedir (Şekil 4.19). Dolayısı ile NiCu kaplı bakır elektrotların yüksek katalitik etkileri elektrotların yüzey alanının fazla olması ile açıklanabilir. Bununla birlikte Ni ve Cu'nın sinerjistik etkisi ile ikili kaplamada katalitik etki artmaktadır. NiCu kaplamanın hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi kaplamanın kimyasal bileşimine bağlı olarak değişmektedir. 20:1 $Ni^{2+}:Cu^{2+}$ oranında oluşturulan NiCu-3 kaplamada diğer oranlara göre daha yüksek akım yoğunluğu oluşmaktadır.



Şekil 4.39. Değişik oranlarda NiCu kaplı elektrotlarda 25°C'de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Hidrojen gazı çıkışı için en etkin olduğu belirlenen NiCu-3 kaplamasının oluşturulduğu banyo içerisine değişik miktarlarda Zn tuzu ilave edilerek NiCuZn üçlü kaplamalar elde edilmiştir. NiCuZn kaplı bakır elektrotlarının (yüzeydeki Zn uzaklaştırılmış) 1 M KOH çözeltisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.40'ta verilmiştir. Hidrojen gazı çıkış hızı ile orantılı olan akım yoğunlukları değişik katodik aşırı gerilimlerden belirlenmiş ve Çizelge 4.9'da verilmiştir. NiCuZn üçlü kaplamalarda yüzeydeki daha aktif çinko uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen elektrotların akım yoğunlukları NiCu ikili kaplamalarda oluşan akım

yoğunluklarından daha yüksek olmaktadır. Akım yoğunluklarının artması gözenekli elektrot yüzeyi yanında Ni, Cu ve Zn'nun sinerjistik etki ile aktifliğinin artmasından kaynaklanabilmektedir.



Şekil 4.40. Değişik oranlarda NiCuZn kaplı elektrotlarda 25°C'de 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

En etkin NiCuZn-3 elektrotunun oluşturulduğu kaplama banyosunda kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığının hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi incelenmiş ve elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde belirlenen akım yoğunlukları Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi NiCu ikili kaplamalarda akım yoğunlukları kaplanmamış ve Ni kaplanmış bakır elektrotlara göre artmakta ve en yüksek değer Cu/NiCu-3 elektrotta ölçülmüştür. NiCu-3 kaplama banyosuna değişik miktarlarda Zn eklenerek oluşturulan NiCuZn üçlü kaplamalarda akım yoğunlukları NiCu ikili kaplamalardan daha yüksek olmaktadır. Çinko içeren üçlü kaplamaların katalitik etkinliği banyo içerisindeki metal iyonlarının miktarı ile değişmektedir. En yüksek akım yoğunluğu değeri Cu/NiCuZn-3 elektrotta oluşmaktadır.

Çizelge 4.9. Çalışma elektrotlarında değişik aşırı gerilimlerde katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları.

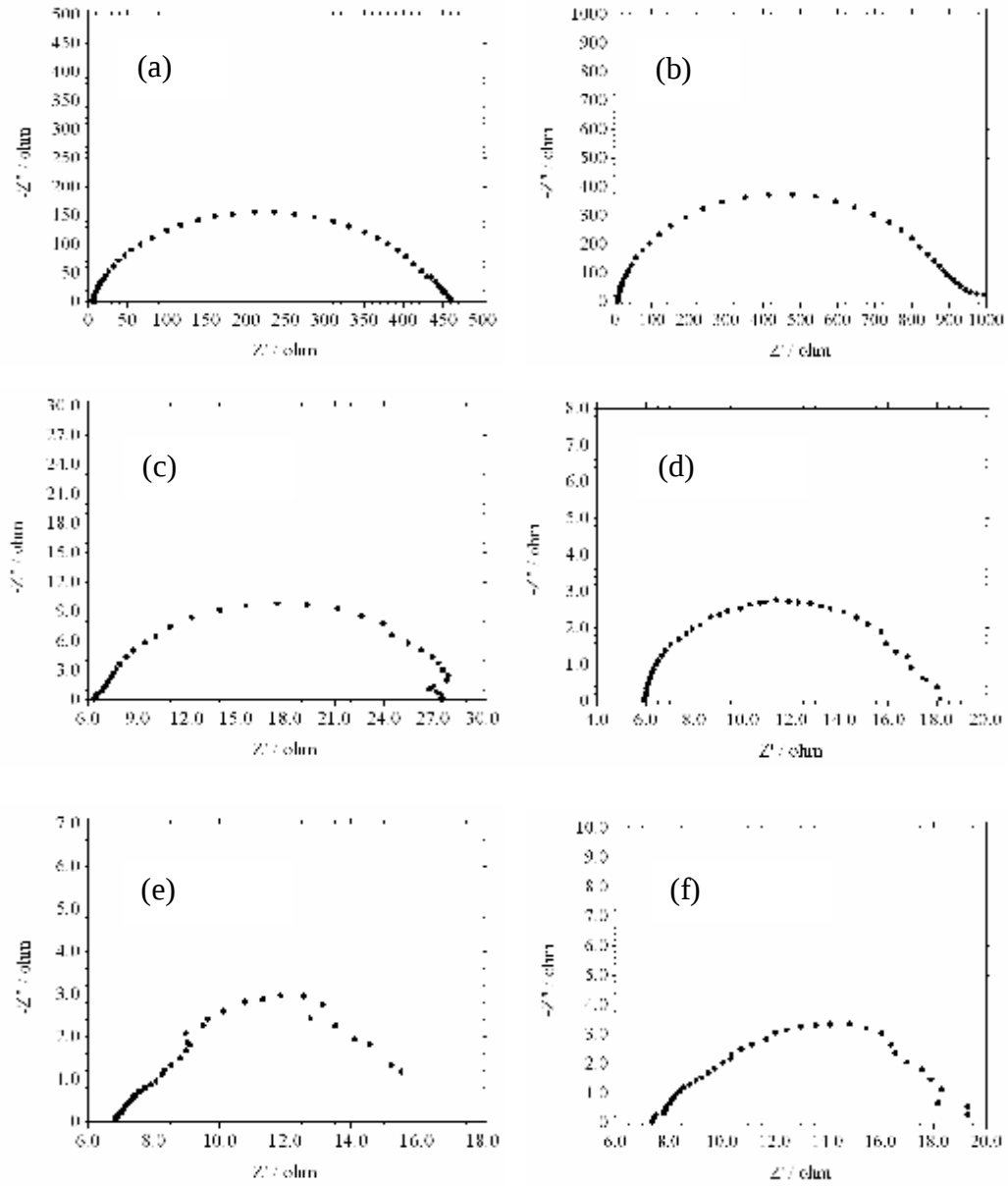
Kaplama Koşulları	Kaplamalar	I / mA.cm ⁻²		
		-0,100V	-0,200V	-0,300V
	Cu	0,066	0,33	2,71
50 µm 50 mA.cm ⁻²	Cu/Ni	0,15	1,69	13,93
50 µm 50 mA.cm ⁻²	Cu/NiCu-1	0,75	7,62	33,48
	Cu/NiCu-2	3,14	16,96	47,28
	Cu/NiCu-3	5,14	21,87	55,80
	Cu/NiCu-4	2,88	14,11	37,17
50 µm 50 mA.cm ⁻²	Cu/NiCuZn-1	5,43	26,99	58,06
	Cu/NiCuZn-2	7,08	34,11	72,33
	Cu/NiCuZn-3	11,98	47,60	91,17
	Cu/NiCuZn-4	10,87	43,32	83,82
	Cu/NiCuZn-5	7,77	34,77	69,86
50 mA.cm ⁻²	10 µm	5,52	30,65	70,07
	25 µm	9,21	36,40	72,19
	50 µm	11,98	47,60	91,17
	75 µm	15,08	50,71	92,01
	100 µm	12,68	44,13	80,71
75 µm	10 mA.cm ⁻²	13,24	45,16	82,72
	25 mA.cm ⁻²	7,96	35,06	72,47
	50 mA.cm ⁻²	15,08	50,71	92,01
	75 mA.cm ⁻²	11,48	42,26	80,11
	100 mA.cm ⁻²	10,51	45,41	88,55

Farklı kalınlıklar ve akım yoğunluklarında elde edilen NiCuZn-3 elektrotlar karşılaştırıldığında 1 M KOH çözeltisinde hidrojen gazına katalitik etkisi en iyi elektrot 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 75 µm kalınlıktaki kaplamada elde edilmiştir (Çizelge 4.9). Elektrotların yüksek katalitik etkinlikleri elektrotların gözenekli yapıda olmaları ve bunun sonucunda yüzey alanlarının büyük olmaları ile

açıklanabilir. SEM görüntülerinde NiCuZn kaplamaların oldukça gözenekli bir yapıda olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir (Şekil 4.21). NiCuZn elektrotlarının katalitik etkinliğinin çinkosuz kaplamalara oranla daha yüksek olması elektrotların gözenekli yapıda olmalarının yanında sinerjistik etkiden de kaynaklanmaktadır. Farklı kalınlıkta ve akım yoğunluklarında oluşturulan üçlü kaplamalarda en etkin elektrotun NiCuZn-3 kaplı bakır olduğu görülmektedir (Çizelge 4.9).

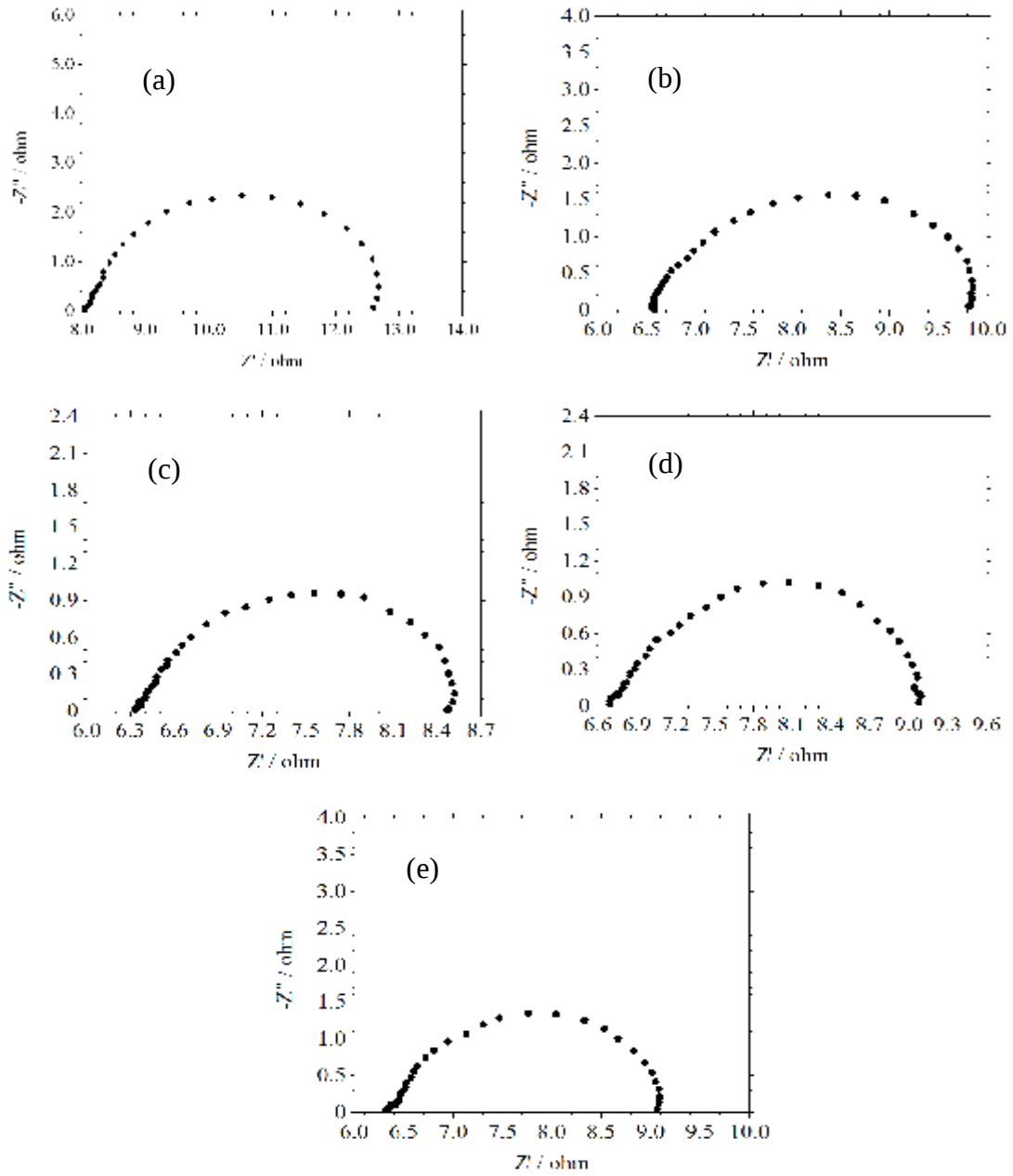
Kaplanmamış bakır, Ni kaplanmış bakır ve değişik oranlarda Ni ve Cu içeren ikili NiCu kaplı bakır elektrotların 1 M KOH çözeltisinde -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.41’de verilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrilerinde Cu/Ni ve Cu elektrotlarda tek lup oluşurken, NiCu ikili kaplamalarda iki lupun olduğu görülmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki birinci lup yüzeydeki daha aktif merkezlere düşük frekans bölgesindeki ikinci lup ise aktifliği daha az olan merkezlere karşılık gelmektedir. İkili kaplamalarda polarizasyon direncine karşılık gelen yarım dairenin yarıçapı tekli kaplamalardan çok daha küçük olmaktadır. Bu sonuçlardan ve SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi (Şekil 4.14), elektrot yüzeyleri NiCu kaplamalarda diğer ikili kaplamalara kıyasla daha gözenekli olmaktadır (Şekil 4.19). İkili kaplamalar kendi arasında kıyaslandığında Nyquist eğrilerinin yarıçapı ve şekli kaplamanın bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Elde edilen Nyquist eğrilerinden polarizasyon dirençleri hesaplanmış ve Çizelge 4.10’da verilmiştir. Şekil 4.41 ve Çizelge 4.10’dan görüldüğü gibi NiCu-3 kaplamada en düşük polarizasyon direnci oluşmaktadır.

Hidrojen gazı çıkışını en iyi katalizlediği belirlenen NiCu-3 kaplamasının oluşturulduğu banyo içerisine değişik oranlarda Zn tuzu ilave edilerek NiCuZn üçlü kaplamalar oluşturulmuştur. Farklı kimyasal bileşime sahip Cu/NiCuZn (Zn uzaklaştırılmış) elektrotlarının 1 M KOH çözeltisinde değişik aşırı gerilimlerde impedans ölçümleri yapılmış ve -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.42’de ve bu eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.10’da verilmiştir. NiCuZn kaplı bakır elektrotlarda elde edilen Nyquist eğrilerinde iki lup oluşmaktadır. Elde edilen eğrilerin yarım daireden sapması ve iki lup oluşması elektrotların yüzeylerinin gözenekli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.41. Cu/Ni (a), Cu/Cu (b), Cu/NiCu-1 (c), Cu/NiCu-2 (d), Cu/NiCu-3 (e) ve Cu/NiCu-4 (f) elektrotlarda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.

Yüksek frekans bölgesinde gözlenen ve yarıçapı oldukça küçük olan birinci lup yüzeyde aktifliği daha fazla olan bölgelere düşük frekans bölgesinde gözlenen ikinci lup ise aktifliği daha az olan bölgelere karşılık gelmektedir.



Şekil 4.42. Cu/NiCuZn-1 (a), Cu/NiCuZn-2 (b), Cu/NiCuZn-3 (c), Cu/NiCuZn-4 (d) ve Cu/NiCuZn-5 (e) elektrotlarda -0,200V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.42 ve Çizelge 4.10'dan görüldüğü gibi kaplamaların hidrojen gazı çıkışına etkisi kaplamaların kimyasal bileşimine önemli ölçüde bağlı olmaktadır. En düşük polarizasyon direnci 20:1:6 oranında $\text{Ni}^{2+}:\text{Cu}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ iyonlarını içeren banyoda oluşturulan NiCuZn-3 kaplamada oluşmaktadır. Hidrojen çıkışı reaksiyonunu en iyi

katalizleyen NiCuZn-3 kaplamanın oluşturulduğu banyo kullanılarak kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığının hidrojen gazı çıkışına etkisi incelenmiştir. Elde edilen Nyquist eğrilerinden hesaplanan polarizasyon dirençleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Farklı kalınlık ve akım yoğunluğunda oluşturulan kaplamalardan 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğu ve 75 µm kalınlıkta oluşturulan Cu/NiCuZn-3 elektrotta en düşük polarizasyon dirençleri belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. Çalışma elektrotlarında değişik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

Kaplama Koşulları		Kaplamalar	R / Ω		
			-0,100 V	-0,200 V	-0,300 V
		Cu	4000	1000	300
50 µm 50 mA.cm ⁻²		Cu/Ni	6000	460	67,8
		Cu/NiCu-1	350	21,3	5,73
		Cu/NiCu-2	64,1	12,3	4,58
		Cu/NiCu-3	41,2	9,96	3,91
		Cu/NiCu-4	47,1	12,2	9,11
		Cu/NiCuZn-1	34,31	4,60	2,18
		Cu/NiCuZn-2	14,5	3,32	1,78
		Cu/NiCuZn-3	6,16	2,15	1,40
		Cu/NiCuZn-4	6,73	2,40	1,50
		Cu/NiCuZn-5	11,63	2,73	1,83
50 mA.cm ⁻²	10 µm	Cu/NiCuZn-3	13,90	4,52	2,56
	25 µm		8,75	2,44	1,51
	50 µm		6,16	2,15	1,40
	75 µm		4,74	2,05	1,48
	100 µm		6,04	2,40	1,54
75 µm	10 mA.cm ⁻²	Cu/NiCuZn-3	7,34	2,70	1,83
	25 mA.cm ⁻²		12,88	3,31	2,07
	50 mA.cm ⁻²		4,74	2,05	1,48
	75 mA.cm ⁻²		7,09	2,55	1,51
	100 mA.cm ⁻²		7,79	2,48	1,64

NiCu ve NiCuZn kaplamaların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi ile ilgili çalışmalar literatürde bulunmamaktadır. Giz ve ark (2003) yumuşak çelik elektrot yüzeyine NiCuFe alaşımını elektrokimyasal olarak kaplamış ve NaCl+NaOH içeren bir çözeltide hidrojen gazı çıkışına etkisini incelemiş ve hazırlanan elektrotların hidrojen çıkışı için oldukça etkin oldukları belirlenmiştir.

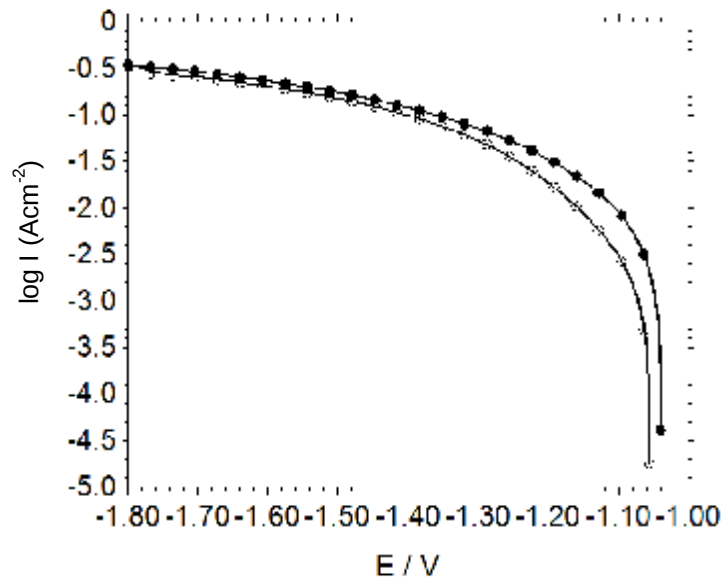
4.2.5. Kaplamaların Zamanla Değişen Kararlılıkları ve Korozyon Davranışları

4.2.5.1. NiCoZn Kaplamanın Zamanla Kararlılığı

Elektroliz sisteminde kullanılan elektrotların yüksek katalitik etkinliğe sahip olması gerekmektedir. Bununla birlikte elektrotların katalitik etkinliğinin zamanla kararlı olması gerekmektedir. Yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda çinko içeren NiCoZn, NiFeZn ve NiCuZn elektrotların derişik NaOH çözeltisi ile muamele edildiklerinde yüzey alanlarının ve katalitik etkinliklerinin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Bu şekilde gözenekleri arttırılmış ve hidrojen gazı çıkışı için en uygun kimyasal bileşime sahip, kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığında hazırlanan elektrotların 1 M KOH çözeltisindeki kararlılığı oda sıcaklığında (yaklaşık 25°C) 120 saat boyunca test edilmiştir. Bu amaçla çalışma elektrotu katot ve Pt anot olacak şekilde iki elektrot tekniği kullanılarak elektroliz sistemine sabit 100 mAcm⁻² katodik akım 120 saat boyunca uygulanmıştır. 24 saat ara ile elektroliz durdurularak katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak elektrotun katalitik etkinliğinin zamanla değişimi belirlenmiştir.

Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 24 ve 120 saat elektroliz edildikten sonra elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.43'te verilmiştir. Şekil 4.43 incelendiğinde Cu/NiCoZn-3 elektrotunun katalitik etkinliğinin elektroliz süresinin artması ile arttığı görülmektedir. Elektrotun etkinliğinin artması elektrotun gözeneklerindeki korozyon ürünlerinin elektroliz sırasında çıkan hidrojen gazı ile gözeneklerden uzaklaşması sonucu elektrot yüzeyindeki gözeneklerin açılması ve yüzeyde çatlakların oluşması sonucu elektrotun yüzey alanının artması ile

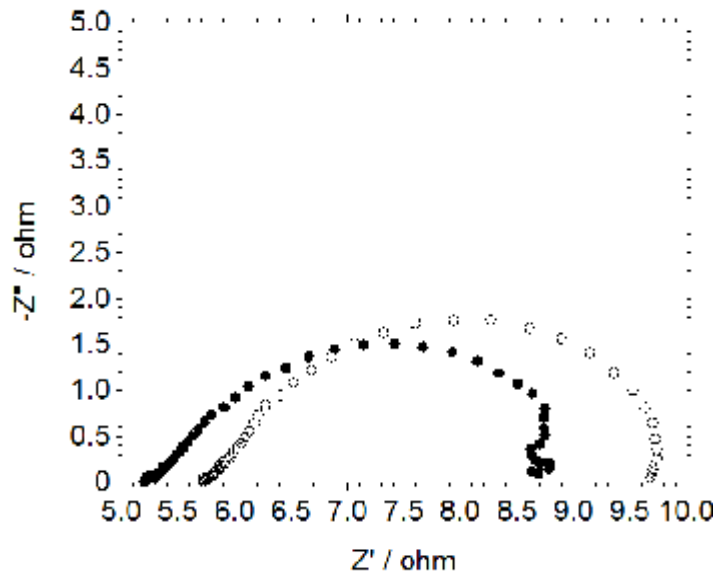
açıklanabilir. Katodik akım-potansiyel eğrileri birbirine paralel olup akım-potansiyel eğrilerinin eğimi değişmemiştir. Bu sonuç elektroliz süresince hidrojen gazı çıkış reaksiyonunun mekanizmasının değişmediğini göstermektedir. Elektrotun açık devre potansiyeli elektroliz süresinin artması ile daha pozitif potansiyele kaymaktadır. Potansiyelin daha pozitif değerlere kayması elektrotun yüzeyinin değiştiğini göstermektedir.



Şekil 4.43. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 24 saat (○) ve 120 saat (●) elektroliz sonunda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

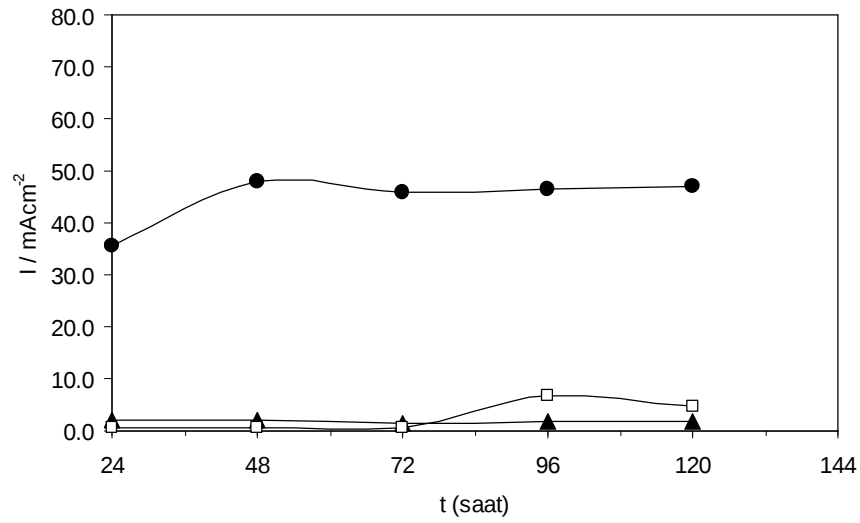
Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 24 ve 120 saat elektroliz edildikten sonra -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.44'te verilmiştir. Eğrilerde gözenekli elektrotların tipik şekilleri oluşmaktadır (Hitz ve Lasia, 2001; Losiewicz ve ark. 2004; Shervedani ve ark., 2007; Martinez ve ark. 2006). Şekil 4.44'te görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinde doğrusal bir kısım ve düşük frekans bölgesinde ikinci bir lup oluşmaktadır. Oluşan eğrilerin yarım daireden sapması elektrotun yüzeyinin gözenekli olduğunu göstermektedir (Oguzie ve ark., 2007). Elektroliz süresinin artması ile çözelti direnci azalmaktadır. Çözelti direncinin zamanla azalması gözeneklerdeki birikintilerin elektroliz sırasında çıkan gaz ile yüzeyden uzaklaşması ve böylece çözeltinin gözeneklere ulaşmasının kolaylaşması ile açıklanabilir.

Literatürde elektrotların kararlılığı genellikle sabit akım yoğunluğunda elektrotun aşırı geriliminin zamanla değişimi veya sabit aşırı gerilimde akım yoğunluğunun zamanla değişimi takip edilerek belirlenmiştir. Benzer elektrotlar için zamanla katodik akım-potansiyel eğrileri ve impedans ölçümleri literatürde verilmemiştir. Elektrotların etkinliklerini daha iyi karşılaştırabilmek için sabit -0,200 V aşırı gerilimde elektrotların akım yoğunluklarının zamanla değişimi belirlenmiş ve elde edilen değerler Şekil 4.45'te verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış bakır ve ikili NiCo-2 elektrotu için belirlenen değerler de aynı grafikte verilmiştir.

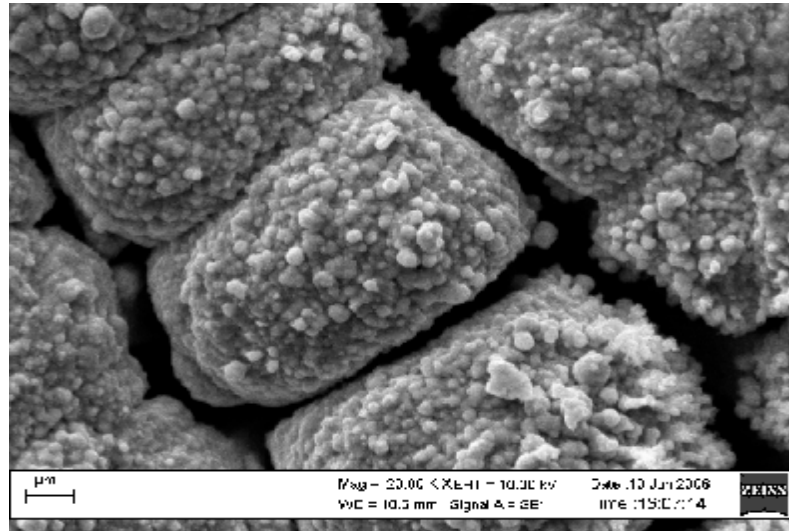


Şekil 4.44. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.45'e kaplanmamış bakır elektrotta diğer elektrotlara oranla oldukça düşük bir akım oluşmakta ve akım yoğunluğu zamanla azalmaktadır. Bakır yüzeyi ikili NiCo-2 ile kaplandığında akım yoğunluğu 72 saate kadar oldukça düşük iken 72 saatten sonra elektrotun yüzeyinin elektroliz ile aktive olması nedeni ile biraz artmıştır. Cu/NiCoZn-3 elektrotta ise etkinlik elektrolizin başlangıcında artmış ve 48 saatten itibaren hemen hemen sabit kalmıştır. Elektrotun etkinliğinin elektrolizin ilk 48 saat içerisindeki artışı elektrotun gözeneklerindeki birikintilerin elektroliz sırasında çıkan hidrojen gazı ile yüzeyden uzaklaşması ve daha gözenekli bir yüzeyin olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.45. Cu (▲), Cu/NiCo-2 (□) ve Cu/NiCoZn-3 (●) elektrotlarının -0,200 V aşırı gerilimde akım yoğunluklarının zamanla değişimi.



Şekil 4.46. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 120 saat elektroliz edildikten sonra elde edilen SEM görüntüsü.

Elektroliz sonunda elektrotun yüzey yapısındaki değişimler elektrotun SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Şekil 4.46 Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 120 saat elektrolizden sonraki yüzey yapısını göstermektedir. Elde edilen SEM görüntüsü elektrokimyasal ölçüm sonuçlarını destekler niteliktedir. Aynı elektrotun Şekil

4.15d’de verilen elektroliz edilmemiş yüzey görüntüsü ile kıyaslandığında elektrotun yüzeyinin elektroliz sonucu değiştiği görülmektedir. Elektroliz sırasında Cu/NiCoZn-3 elektrotta daha gözenekli ve derin çatlaklar oluşmuştur. Bu yapı hidrojen gazı çıkışını katalizlemektedir.

NiCoZn kaplı elektrotların hidrojen gazı çıkışı için zamanla kararlılığı literatürde verilmiş olup bu çalışmadaki sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Ancak literatürde NiCo ikili kaplaması ve NiCoZn üçlü kaplamalarının metal bileşimlerinin kaplamanın hidrojen çıkışına etkisi çalışılmamış olup bu çalışmada ilk defa verilmiştir. Yumuşak çelik elektrot yüzeyine yaklaşık 40 µm kalınlığında NiCoZn kaplanmış (daha sonra Zn derişik KOH ile muamele edilerek çözülmüş) ve %28 KOH çözeltisinde 70°C’de 1800 saat boyunca sabit 135 mAcm⁻² akım yoğunluğu uygulanarak zamanla kararlılığı belirlenmiştir (Giz ve ark., 1992) Elde edilen sonuçlara göre kaplama zamanla elektrokimyasal ve fiziksel kararlılığa sahip olmaktadır. Başka bir çalışmada (Suffredini ve ark. 2000) farklı bir kaplama işlemi kullanılarak yumuşak çelik elektrot yüzeyine kaplanan NiCoZn kaplamanın 6 M KOH çözeltisinde 70°C’de 135 mAcm⁻² akım yoğunluğu uygulanarak zamanla kararlılığı belirlenmiştir. Elektrolizin ilk 24 saati içerisinde elektrotun etkinliğinin biraz düştüğü fakat daha sonra elektroliz süresince sabit kaldığı belirlenmiştir. Elektrotun etkinliği elektrokimyasal aktif merkezlerin elektroliz sırasındaki artışı ile açıklanmıştır. Ni ve Co içeren NiFeMoCo alaşımının uzun süreli elektroliz ile kararlılığı %30’luk KOH çözeltisinde 70°C’de 180 saat boyunca 200 mAcm⁻² akım yoğunluğu uygulanarak incelemiştir (Beiping ve ark. 2007). Elde edilen sonuçlara göre elektrotun etkinliği elektrolizin başlangıcında 80 saate kadar sürekli olarak yavaş bir şekilde artmıştır. 80 saat sonunda elektroliz 2 saat durdurulmuş ve sonra tekrar başlatılmıştır. Elektrolize devam edildiğinde elektrotun etkinliğinin ve yüzey yapısının önemli ölçüde değişmediği belirlenmiştir.

4.2.5.2. NiCoZn Kaplamanın Korozyon Davranışı

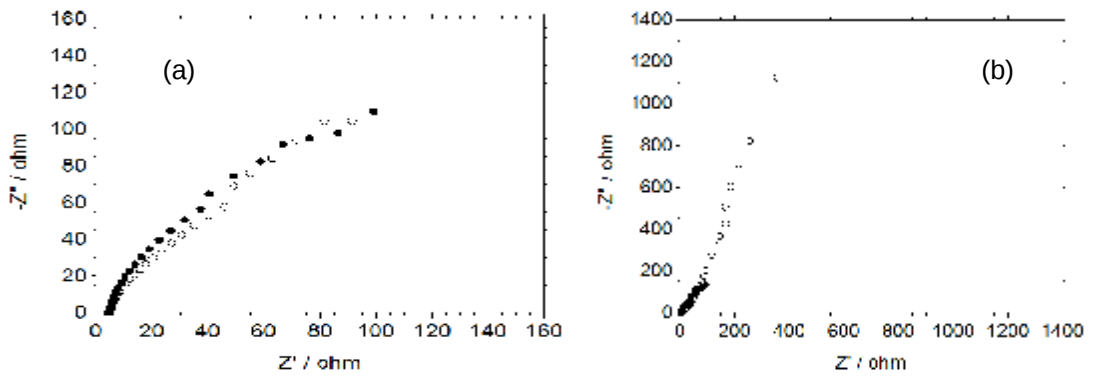
Elektroliz yönteminde elektrot olarak kullanılacak metallerin elektokatalitik etkinliklerinin yanında çalışma ortamındaki korozyon dayanımları da oldukça

önemlidir. Elektrotların korozyona uğraması elektrotun aşırı geriliminin artmasına ve çözeltinin kirlenmesine neden olmaktadır. Ayrıca korozyon sonucu elektrotun ömrünün de kısılacığı unutulmamalıdır. Elektrolizin çalışma elektrotlarının korozyon dayanımına etkisini incelemek amacı ile çalışma elektrotları katot, Pt anot olacak şekilde iki elektrot tekniği kullanılarak 1 KOH çözeltisinde elektroliz sistemine -100 mA.cm^2 'lik sabit katodik akım 120 saat boyunca uygulanmıştır. Değişik elektroliz sürelerinde elektroliz durdurulmuş ve elektrot potansiyeli dengeye ulaştıktan sonra EIS ve LPR teknikleri kullanılarak elektrolizin elektrotların korozyon dayanımına etkisi belirlenmiştir. Ölçümlerden sonra elektroliz tekrar başlatılmıştır. Karşılaştırmak amacı ile elektrotlar 1 M KOH çözeltisine daldırılmış ve sisteme akım uygulanmadan değişik daldırma sürelerinde EIS ve LPR ölçümleri alınarak korozyon davranışları ayrıca belirlenmiştir.

Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde değişik elektroliz sürelerinden sonra ve elektroliz edilmeden elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.47'de verilmiştir. Şekil 4.47a'da görüldüğü gibi 24 ve 120 saat elektroliz sonunda Cu/NiCoZn-3 elektrotu için elde edilen Nyquist eğrilerinde bir tane kapasitif lup oluşmaktadır. Elde edilen eğrilerin düşük frekans bölgesinde açılı olması korozyon reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Elektrotun aynı sürelerde lineer polarizasyon direnci (LPR) ölçümlerinden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 112Ω ve 101Ω 'tur. Elektroliz süresinin artması ile polarizasyon direncinin bir miktar azalması elektroliz sırasında elektrotun gözeneklerindeki korozyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaşması ve gaz çıkışı nedeni ile oluşan çatlaklardan kaynaklanmaktadır. Bu sonuç, elektroliz sonunda Şekil 4.46'da verilen SEM görüntülerinden açık bir şekilde görülebilmektedir.

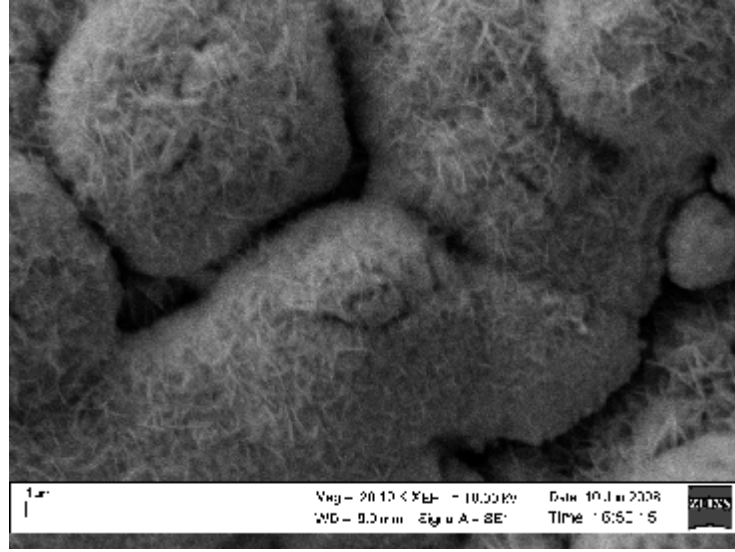
Kıyaslamak amacı ile Cu/NiCoZn-3 elektrot 1 M KOH çözeltisine daldırılmış ve elektroliz edilmeden değişik daldırma sürelerinde korozyon davranışı incelenmiştir. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun elektroliz edilmeden elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.47b'de verilmiştir. Şekil 4.47b'den görüldüğü gibi 24 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist eğrisinde bir tane kapasitif lup oluşmuştur. Daldırma süresi arttırıldığında (120 saat) yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde kapasitif ikinci bir lup oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde

gözlenen birinci lup yük transfer direncine karşılık gelmektedir. Düşük frekans bölgesinde oluşan doğrusal kısım korozyon direncinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Wang ve ark, 2006; Solmaz ve ark, 2009). 24 ve 120 saat sonunda LPR ölçümlerinden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 93Ω ve 1430Ω olmaktadır. Daldırma süresinin artması ile polarizasyon direncinin artması yüzeyde nikel ve kobalt oksit ve/veya hidroksitlerinin (NiO , Ni(OH)_2 , NiOOH , Co(OH)_2 , CoOOH) oluşumu ve zamanla kalınlaşması ile açıklanabilir. Oluşan bu tabaka yüzeyde bir bariyer etkisi yaparak elektrotun korozyon dayanımını artırmaktadır. Nikel elektrotun korozyon dayanımının elektrot yüzeyinde Ni(OH)_2 ve NiO 'in hızlı bir şekilde oluşması ve gelişmesi ile arttığı belirlenmiştir (Wang ve ark, 2006; Solmaz ve ark, 2007).



Şekil. 4.47. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde 24 saat (●) ve 120 (○) saat elektroliz edildikten sonra (a) ve elektroliz edilmeden (b) açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist eğrileri.

Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 120 saat 1 M KOH çözeltisinde bekletildikten sonra (elektroliz edilmeden) elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.48'de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsü elektroliz edildikten sonra alınan SEM görüntüsü (Şekil 4.46) ile kıyaslandığında yüzeydeki gözeneklerin metal oksit ve hidroksitleri ile kapandığı görülmektedir.

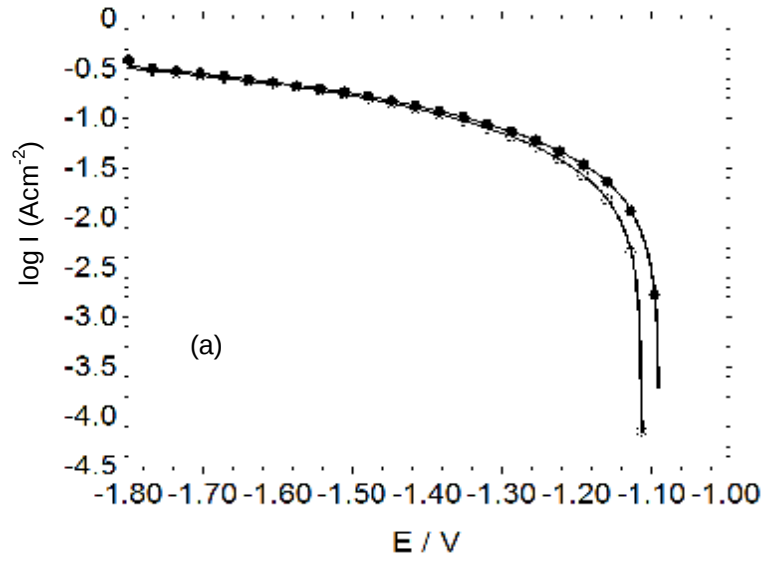


Şekil 4.48. Cu/NiCoZn-3 elektrotunun 120 saat 1 M KOH çözeltisinde bekletildikten sonra (elektroliz edilmeden) elde edilen SEM görüntüsü.

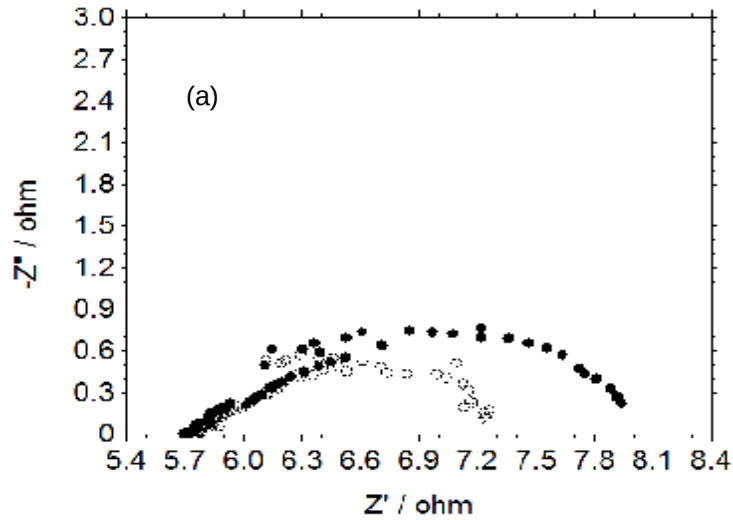
4.2.5.3. NiFeZn Kaplamanın Zamanla Kararlılığı

Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 24 saat ve 120 saat elektroliz edildikten sonra elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.49’da verilmiştir. Elde edilen eğrilere bakıldığında açık devre potansiyelinin daha pozitif potansiyele kaydığı görülmektedir. Bu kayma elektrot yüzeyinin yapısının elektroliz sırasında değiştiğini göstermektedir. 24 ve 120 saat sonunda elde edilen eğrilerden aynı aşırı gerilimdeki akım değerleri kıyaslandığında 120 saat sonunda akım yoğunluğu bir miktar azalmıştır.

Akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen ve hidrojen gazı çıkışının gerçekleştiği -0,200 V aşırı gerilimde impedans ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.50’de verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde doğrusal bir kısım ve düşük frekans bölgesinde ise kapasitif bir lupun oluştuğu görülmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki doğrusal kısım elektrot yüzeyinin oldukça gözenekli olduğunu göstermekte ve bu bölgelerin daha aktif olduklarını göstermektedir.

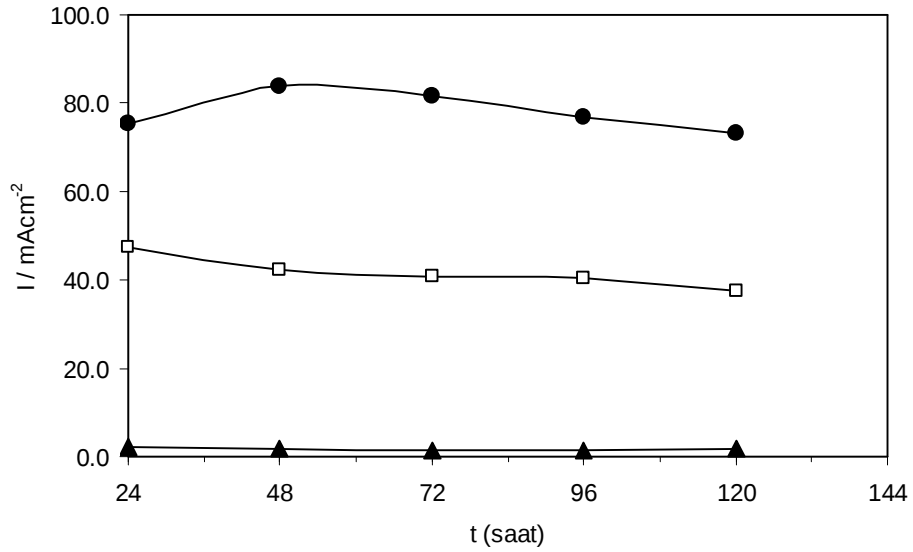


Şekil 4.49. Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.50. Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda -0,200 V aşırı gerilimde elde Nyquist eğrileri.

Sabit aşırı gerilimde Cu/NiFeZn-2 elektrotunun -0,200 V aşırı gerilimdeki akım yoğunluğu 120 saat boyunca belirlenmiş ve elde edilen akım yoğunluklarının zamanla değişimi Şekil 4.51’de verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış bakır ve Cu/NiFe-3 elektrotuna ait ölçüm sonuçları aynı şekilde verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Cu/NiFe-3 ve Cu/NiFeZn-2 elektrotların etkinliği zamanla bir miktar azalmakla birlikte kararlı olmaktadır.

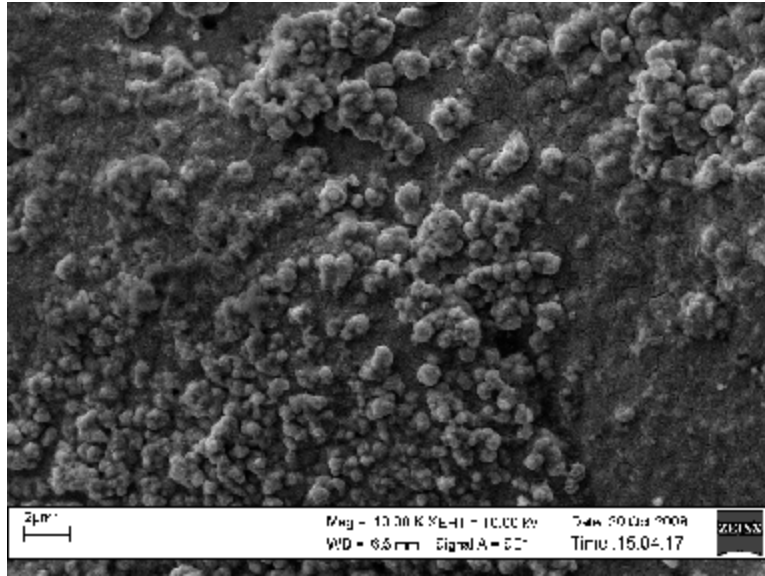


Şekil . 4.51. Cu (▲), Cu/NiFe-3 (□) ve Cu/NiFeZn-2 (●) elektrotlarının -0,200 V aşırı gerilimde akım yoğunluklarının zamanla değişimi.

120 saat elektroliz sonunda Cu/NiFeZn-2 elektrotunun yüzey resmi alınmış ve Şekil 4.52’de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsü aynı elektrotun elektroliz edilmeden önceki görüntüsü ile kıyaslandığında (Şekil 4.18c) uzun süreli elektroliz sırasında kaplamanın yüzey yapısının değiştiği görülmektedir. Bununla beraber elektrotun yüzeyi oldukça gözenekli olup elektrokimyasal ölçümle ile paralellik göstermektedir.

NiFeZn kaplı elektrotun hidrojen gazı çıkışı için zamanla kararlılığı literatürde verilmiş olup bu çalışmadaki sonuçlar ile paralellik göstermektedir. Yumuşak çelik elektrot yüzeyine kaplanan NiFeZn kaplamanın zamanla kararlılığı 6 M KOH çözeltisinde 70°’de sisteme sabit 135 mAcm⁻²’lik akım yoğunluğu 200 saat boyunca uygulanarak test etmiştir (Giz ve ark. 2000). Elde edilen deneysel sonuçlara göre kaplamanın etkinliği elektrolizin ilk birkaç saati içerisinde azalmış ancak tekrar yükselerek zamanla kararlı olmuştur. NiFeC kaplamanın 1 M NaOH çözeltisinde 25°C’de yaklaşık 40 gün boyunca elektroliz sistemine sabit -0,120 V aşırı gerilim uygulanarak test edilmiştir (Shervedani ve ark., 2007). Akım yoğunluğunun zamanla değişimi Cu/NiFeZn elektrotun davranışına benzer değişim göstermiştir. Elektrolizin başlangıcında etkinlik biraz artmış, daha sonra hemen hemen sabit kalmıştır. Bu elektrotun elektrokimyasal kararlılık yanında fiziksel olarak da elektroliz süresince

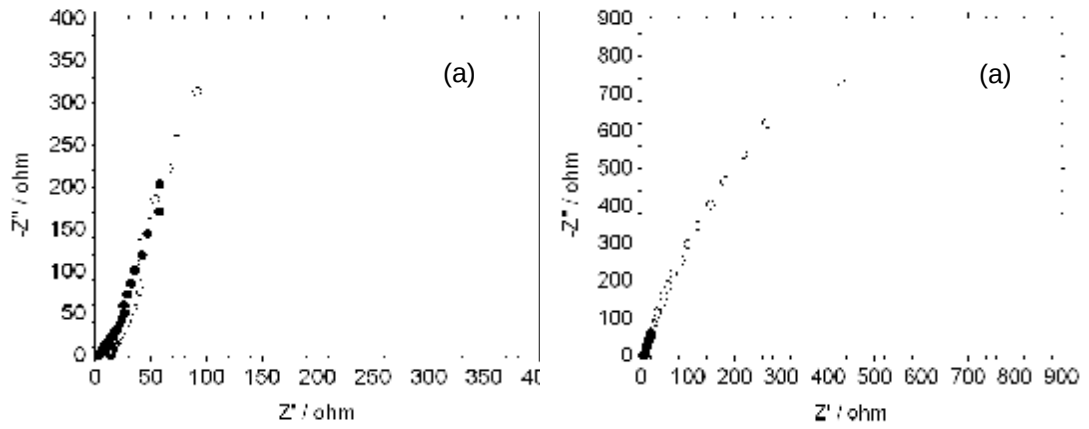
kararlı olduğu belirlenmiştir. Literatürde Ni ve Fe içeren kaplamaların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri çalışılmıştır. Ancak ikili NiFe ve üçlü NiFeZn kaplamaların kimyasal bileşiminin, kaplama kalınlığının ve kaplama akım yoğunluğunun hidrojen çıkışına katalitik etkisi çalışılmamıştır. NiFeZn kaplamanın yüzeyine yüksek katalitik etkinliğe sahip Ag, Pd ve Pt ilk defa bu çalışmada incelenmiştir.



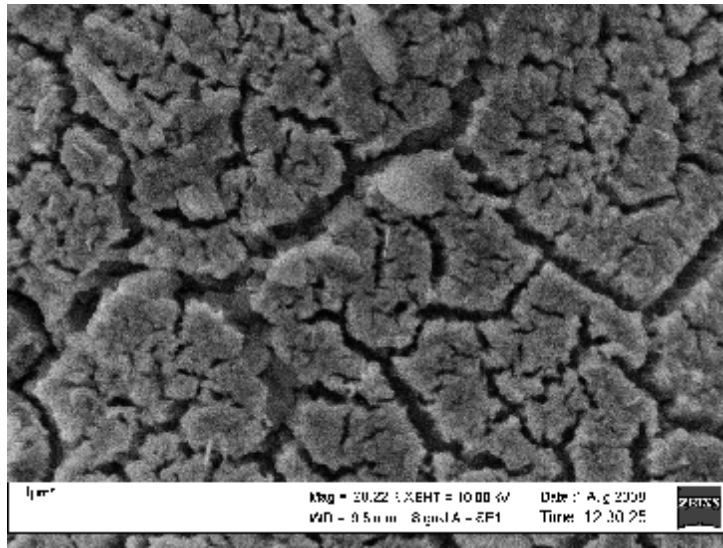
Şekil 4.52. Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 120 saat elektroliz edildikten sonra elde edilen SEM görüntüsü.

4.2.5.4. NiFeZn Kaplamanın Korozyon Davranışı

Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde 24 ve 120 saat elektroliz edildikten sonra elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.53a’da verilmiştir. Şekil 4.53 a’da görüldüğü gibi 24 ve 120 saat elektroliz sonunda Nyquist eğrilerinde bir tane kapasitif lup oluşmaktadır. Elde edilen eğrilerin düşük frekans bölgesinin açılı olması korozyon reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Elektrotun aynı sürelerde LPR ölçümlerinden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 67,6 Ω ve 128,2 Ω ’tur. Elektroliz süresinin artması ile polarizasyon direncinin artması elektroliz sırasında yüzeyde metal hidritlerin oluşumu ile açıklanabilir. 120 saat elektroliz sonunda elde edilen SEM görüntülerinden (Şekil 4.52) yüzeyde korozyon ürünlerinin olmadığı görülmektedir.



Şekil. 4.53. Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde 24 saa (●) ve 120 (○) saat elektroliz edildikten sonra (a) ve elektroliz edilmeden (b) açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist eğrileri.



Şekil 4.54. Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 120 saat 1 M KOH çözeltisinde bekletildikten sonra (elektroliz edilmeden) elde edilen SEM görüntüsü.

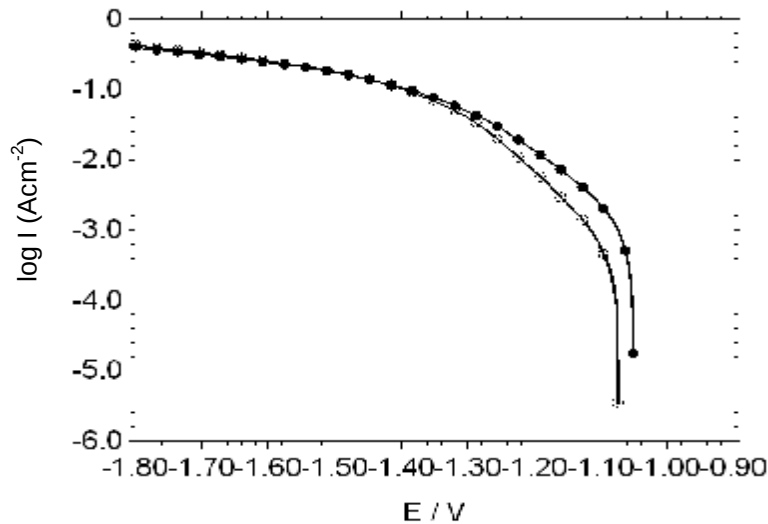
Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde değişik daldırma sürelerinde (elektroliz yapılmadan) elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.53b’de verilmiştir. Şekil 4.53b’den görüldüğü gibi 24 ve 120 saat sonunda Nyquist eğrilerinde bir tane kapasitif lup oluşmaktadır. Düşük frekans bölgesinde lupun kapanmaması korozyon direncinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Solmaz ve ark, 2009). 24 ve 120 saat sonunda LPR ölçümlerinden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile

30,7 Ω ve 1765 Ω olmaktadır. Daldırma süresinin artması ile polarizasyon direncinin artması yüzeyde koruyucu nikel ve demir oksit ve/veya hidroksitlerinin (NiO , Ni(OH)_2 , NiOOH , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH) oluşumu ve zamanla kalınlaşması ile açıklanabilir.

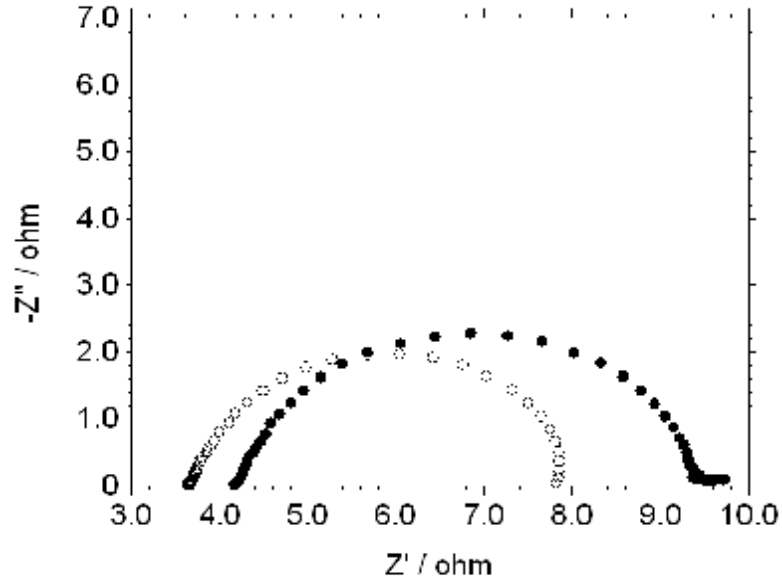
Cu/NiFeZn-2 elektrotunun 120 saat 1 M KOH çözeltisinde bekletildikten sonra (elektroliz edilmeden) elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.54'te verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsü elektroliz edildikten sonra alınan SEM görüntüsü (Şekil 4.52) ile kıyaslandığında yüzeydeki gözeneklerin metal oksit ve hidroksitleri ile kapandığı görülmektedir.

4.2.5.5. NiCuZn Kaplamanın Zamanla Kararlılığı

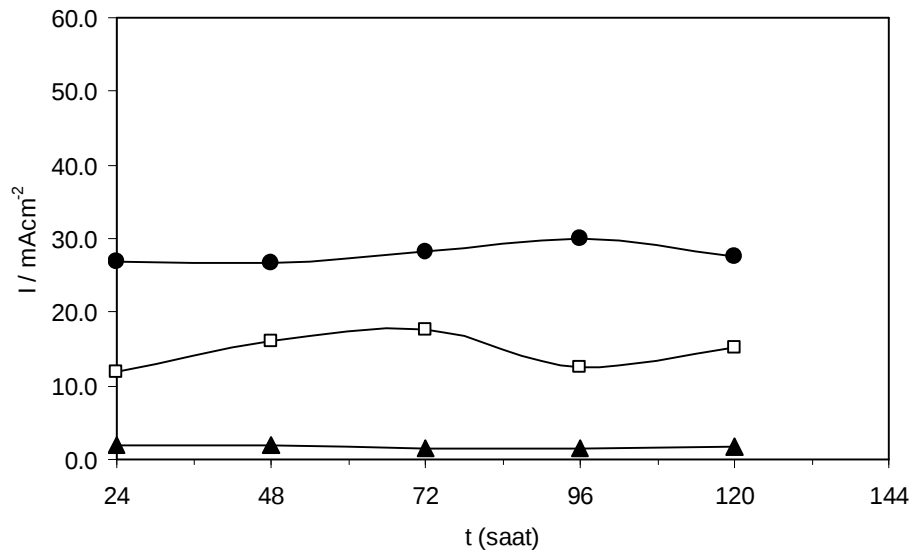
Cu/NiCuZn-3 elektrotunun 24 ve 120 saat elektroliz edildikten sonra elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.55'te verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde elektroliz süresinin artması ile açık devre potansiyelinin daha pozitif potansiyele kaydığı belirlenmiştir. Aynı aşırı gerilimde akım yoğunlukları kıyaslandığında akım yoğunluğunun elektroliz süresince hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.55. Cu/NiCuZn-3 (a) elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.56. Cu/NiCuZn-3 (a) elektrotunun 24 saat (○) ve 120 (●) saat elektroliz sonunda -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.



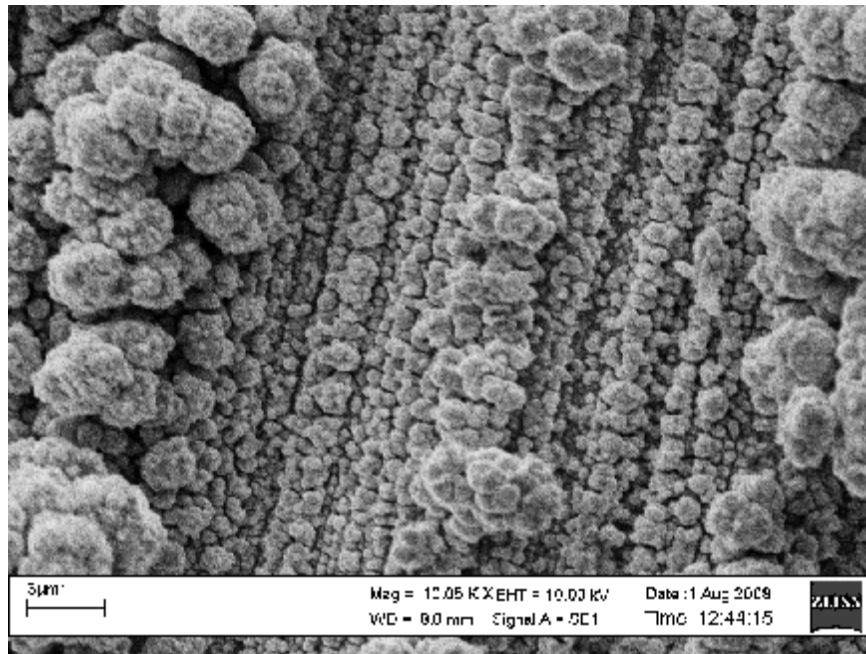
Şekil 4. 57. Cu (▲), Cu/NiCu-3 (□) ve Cu/NiCuZn-3 (●) elektrotlarının -0,200 V aşırı gerilimde akım yoğunluklarının zamanla değişimi.

Cu/NiCuZn-3 elektrotunun -0,200 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.56’da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü Nyquist eğrilerinde yarım daireden sapan basık bir lup oluşmaktadır. Oluşan lupun yarım daireden sarması elektrotun

gözenekli olduğunu göstermektedir. Elektrotun polarizasyon direnci elektroliz süresinin artması ile bir miktar artmıştır.

Elektrotun -0,200 V aşırı gerilimdeki akım yoğunlularının zamanla değişimi Şekil 4.57’de verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış bakır ve Cu/NiCu-3 elektrotuna ait eğriler de verilmiştir. Elde edilen değerler incelendiğinde elektrot yüzeyinin NiCu ile kaplanması ile etkinlik artmakta ancak etkinlik zamanla değişmektedir. Cu/NiCuZn-3 elektrotun etkinliği Cu/NiCu-3 elektrotun etkinliğine oranla önemli ölçüde daha yüksek ve zamanla kararlı olmaktadır.

Cu/NiCuZn-3 elektrotunun 120 saat elektroliz edildikten sonra yüzey yapısı SEM ile incelenmiştir. Elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.58’de verilmiştir. Aynı elektrotun elektroliz edilmeden önceki SEM görüntüsü ile kıyaslandığında (Şekil 4.21 d) elektroliz ile yüzey yapısının önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. Şekil 4.58’den de görüldüğü gibi NiCuZn-3 kaplamanın yüzeyde sıkı bir şekilde tutunduğu görülmektedir.

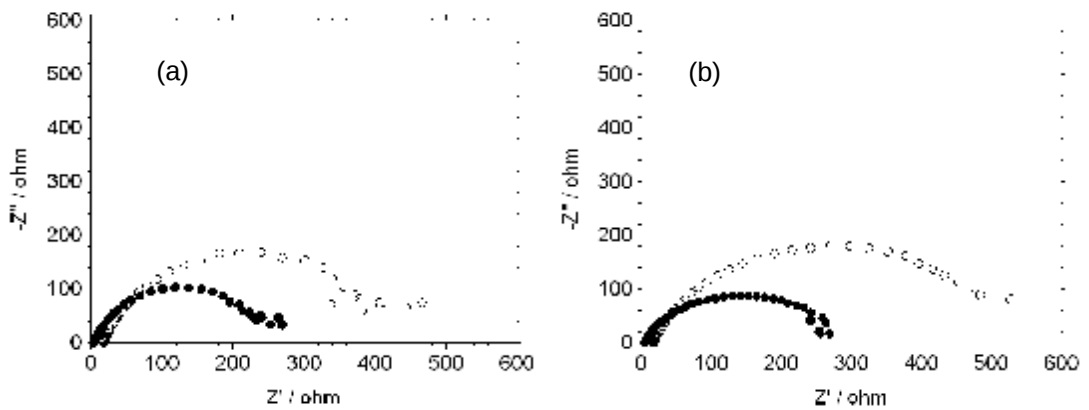


Şekil 4. 58. Cu/NiCuZn-3 (a) elektrotunun 120 (●) saat elektroliz edildikten sonra elde edilen SEM görüntüsü.

NiCu elektrotların metanol ve etanol elektrooksidasyonunu katalizlediği belirlenmiştir (Gupta ve ark., 2004; Danae ve ark., 2008). Ancak NiCu ve NiCuZn elektrotlarının hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri ilk defa bu çalışmada incelenmiştir.

4.2.5.6. NiCuZn Kaplamanın Korozyon Davranışı

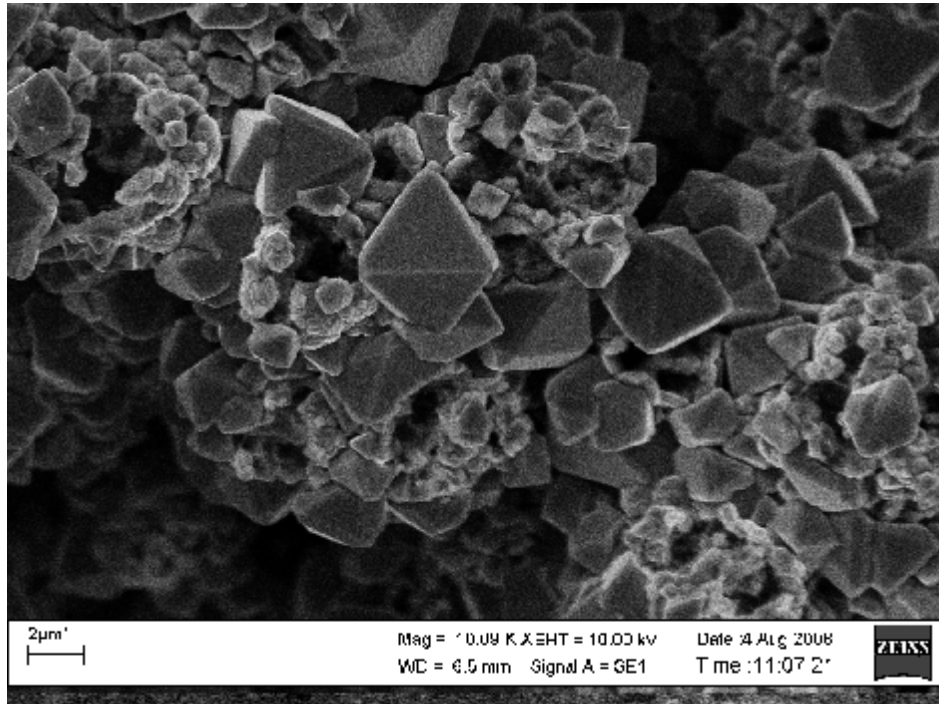
Cu/NiCuZn-3 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde değişik elektroliz sürelerinden sonra ve elektroliz edilmeden elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.58’de verilmiştir. Şekil 4.58 a’da görüldüğü gibi 24 ve 120 saat elektroliz sonunda Cu/NiCoZn-3 elektrotu için elde edilen Nyquist eğrilerinde yarım daireden sapan basık bir lup oluşmaktadır. Nyquist eğrilerinde bir lupun oluşması korozyon hızının aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Elektrotun aynı sürelerde LPR ölçümlerinden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 274 Ω ve 374 Ω ’tur. Elektroliz süresinin artması ile polarizasyon direncinin artması elektroliz sırasında elektrot yüzeyinde metal hidritlerin oluşumu ile açıklanabilir. Şekil 4.57’de SEM görüntülerinde görüldüğü gibi 120 saat sonunda kaplama yüzeyinde korozyon ürünleri oluşmamaktadır.



Şekil 4.59. Cu/NiCuZn-3 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde 24 saa (●) ve 120 (○) saat elektroliz edildikten sonra (a) ve elektroliz edilmeden (b) açık devre potansiyelinde elde edilen Nyquist eğrileri.

Cu/NiCuZn-3 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde değişik daldırma sürelerinde (elektroliz yapılmadan) elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.59b’de verilmiştir. Şekil 4.59b’den görüldüğü gibi 24 ve 120 saat sonunda Nyquist eğrilerinde yarım daireden sapan bir tane lup oluşmaktadır. Bu sonuç elektroliz ile Cu/NiCuZn-3 elektrotunun korozyon mekanizmasının değişmediğini göstermektedir. 24 ve 120 saat sonunda LPR ölçümlerinden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 232 Ω ve 450 Ω olmaktadır. Daldırma süresinin artması ile polarizasyon direncinin artması yüzeyde koruyucu nikel ve bakır oksit ve/veya hidroksitlerinin oluşumu ile açıklanabilir.

Cu/NiCuZn-3 elektrotunun 120 saat 1 M KOH çözeltisinde bekletildikten sonra (elektroliz edilmeden) elde edilen SEM görüntüsü Şekil 4.60’ta verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsü elektroliz edildikten sonra alınan SEM görüntüsü (Şekil 4.57) ile kıyaslandığında yüzeydeki gözeneklerin metal oksit ve hidroksitleri ile kapandığı görülmektedir.



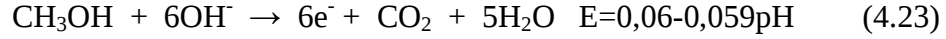
Şekil 4.60. Cu/NiCuZn-3 elektrotunun 120 saat 1 M KOH çözeltisinde bekletildikten sonra (elektroliz edilmeden) elde edilen SEM görüntüsü.

4.3. Metanol Elektrokoksidasyonu**4.3.1. Dönüşümlü Voltametri**

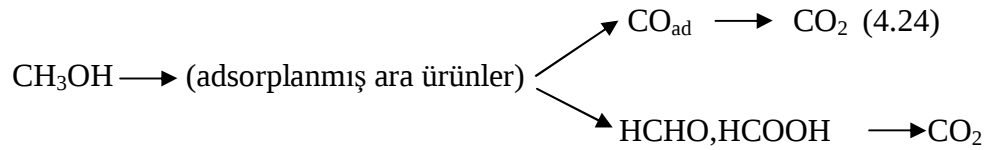
Hidrojen yakıt pillerinde yüksek bir verimle elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Yakıt pillerinde kullanılan bir diğer yakıt da, bu gün için hidrojene göre daha ucuz, kolay depolanabilen ve sıvı olduğundan dolayı daha düşük hacim kaplayan metanoldür. Ancak, dünyada hidrojen teknolojisine geçilinceye kadar, geçiş sürecinde kullanılabilecek alternatif kaynaklar arasında en uygun olanıdır. Metanol, yakıt pillerinde doğrudan kullanılabilir. Metanolün anottaki yükseltgenme reaksiyonunun yavaş olması nedeniyle bu yakıt pillerinin verimi düşüktür. Metanol oksidasyonunda kullanılacak uygun elektrot geliştirilmesi çalışmaları yapılmaktadır. Bu tür yakıt pillerinde anot olarak genellikle platin kullanılmaktadır. Ancak saf platin oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda metanol oksidasyonu sırasında oluşan karbon monoksit tarafından zehirlenmektedir (Antolini ve ark, 2005). Bu olumsuzluğun giderilmesi için platinin Ru, Pd gibi metallerle olan alaşımları kullanılmıştır (Wu ve ark, 2004) Ancak kullanılan katalizörlerin pahalı olması maliyeti arttırmaktadır. Kataliz bir yüzey işlemi olduğuna göre kullanılacak katalizörün mümkün olduğunca büyük yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Literatürde Ni ve Cu'nın metanol elektrokoksidasyonunu katalizlediği belirlenmiştir (Heli ve ark, 2004; El-Shafei, 1999). Özellikle Ni ve Cu'nın bir arada kaplanması ile oluşturulan NiCu ikili kaplama bu reaksiyonu daha iyi katalizlemektedir (Jafarian ve ark, 2006; Danaee ve ark, 2008). NiCuZn üçlü kaplamanın reaksiyona katalitik etkisi ise literatürde çalışılmamıştır.

Bu çalışmada yüzeyindeki çinko uzaklaştırılarak yüzey alanı arttırılmış NiCuZn-3 üçlü kaplamanın metanol elektrokoksidasyonuna katalitik etkisi incelenmiştir. Bu amaçla dönüşümlü voltametri, anodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Kıyaslamak amacı ile platin, kaplanmamış bakır ve nikel kaplı bakır elektrotlarda ölçümler yapılmıştır.

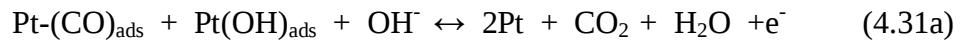
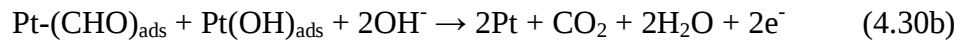
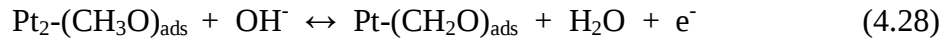
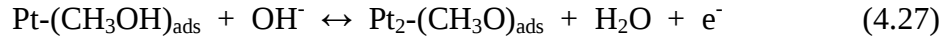
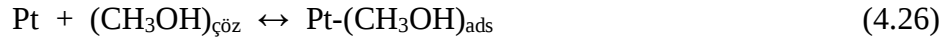
Anotta metanol oksidasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir;

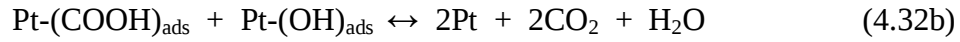
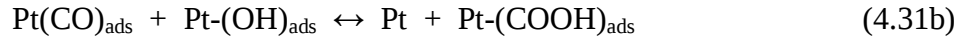


Bu tepkime birkaç yoldan gerçekleşebilir.



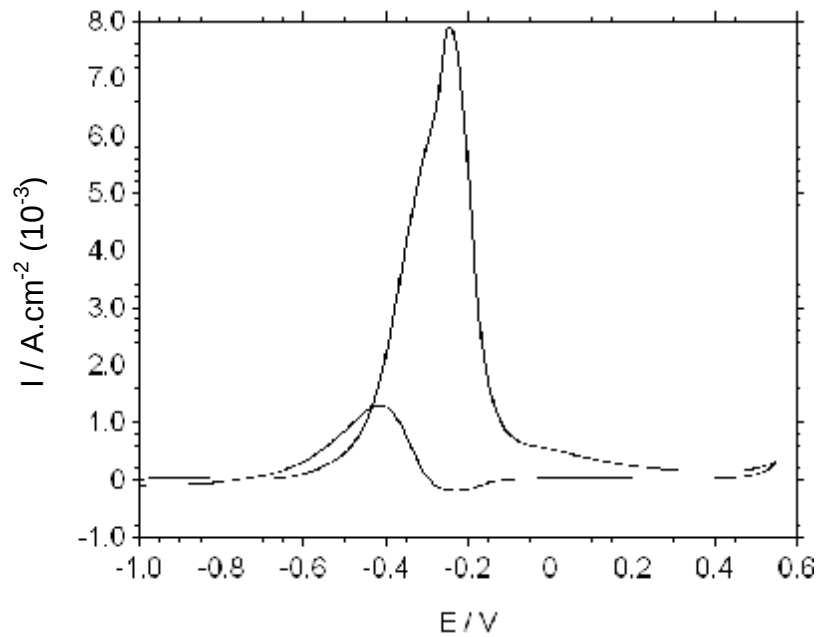
Alkali ortamda, platin elektrotta bu reaksiyonun aşağıdaki basamaklara göre oluştuğu kabul edilmektedir (E. Hao Yuo ve ark., 2003);





Hız belirleyici basamağın ara basamaklarda oluşan CHO'nun yükseltgenmesi (4.30) olduğu kabul edilmektedir (E. Hao Yuo ve ark., 2003).

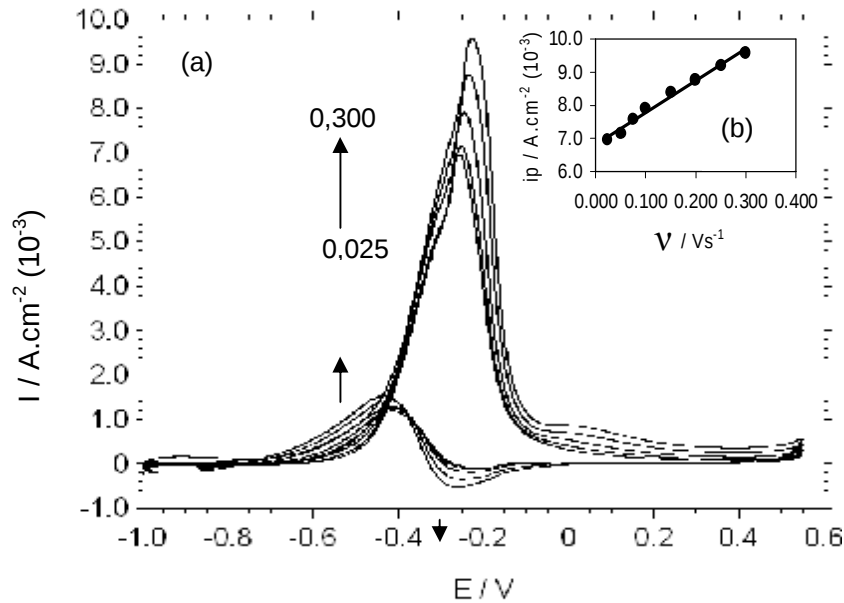
Şekil 4.61'de platin elektrotta 1 M Metanol içeren 1 M KOH çözeltisi içerisinde 298 K'de 0,100 Vs⁻¹ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir. Yaklaşık -0,60 V'tan itibaren PtO_x'lerin oluşumu ile birlikte metanol oksidasyonu başlamakta ve -0,244 V'ta maksimuma ulaşmaktadır. Oluşan pik akımı 7,95x10⁻³ A.cm⁻²'dir. Potansiyel arttıkça yüzeye adsorbe olan metanol yükseltgenmektedir. Pik potansiyelinden itibaren yüzeyde oluşan oksitler ve ara ürünlerden metanolün adsorplanacağı merkezleri kapattığından dolayı metanol adsorpsiyonu azalacaktır. Bu nedenle akım tekrar azalmaktadır. 0,50 V'tan itibaren oksijen çıkışı başlamaktadır.



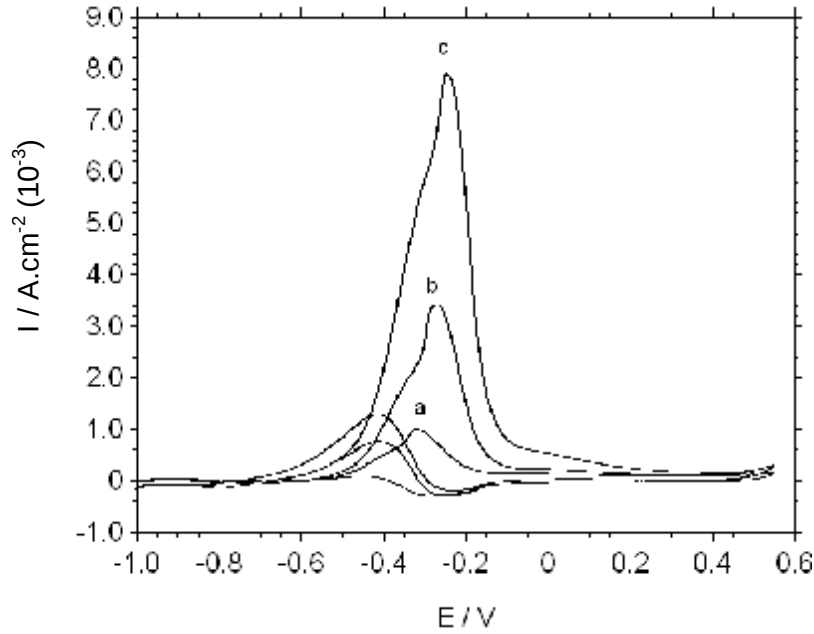
Şekil 4.61. Pt elektrotta 1M KOH+1 M metil alkol içeren ortamda 298 K'de 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Geri yönlü taramada yaklaşık -0,15 V'tan itibaren ileri yönlü tarama sırasında oluşan PtO_x 'ler indirgenmeye başlamaktadır. Ters taramada -0,416 V'ta oluşan oksidasyon piki ise yüzeyde oluşan PtO_x 'lerin (PtO ve PtO_2) indirgenmeleriyle (PtO_2 'den Pt 'e) birlikte alkol oksidasyonunun sürdüğünü göstermektedir (Morallon ve ark, 1992; Wilde ve ark, 1994; Berenz ve ark, 1998). Geri dönüşümde PtO_x 'lerin indirgenmesi ve ara ürünlerin desorpsiyonu nedeni ile metanolün adsorplanabileceği merkezler artacağından dolayı akım tekrar artmaktadır (Jafarian ve ark, 2008).

Şekil 4.62 a'da Pt elektrotta 1 M Metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (0,025, 0,050, 0,100, 0,200, 0,300 Vs^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre tarama hızının artması ile pik potansiyeli daha pozitif potansiyellere kaymakta ve pik akımı artmaktadır. Tarama hızı 0,025 Vs^{-1} 'den 0,300 Vs^{-1} 'e arttırıldığında pik akımı $6,949 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ 'den $9,584 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ 'ye çıkmıştır. Pik akımının tarama hızı ile değişimi Şekil 4.62b'de verilmiştir. Şekil 4.62b'den görüldüğü gibi değişimin doğrusal olması Pt yüzeyin de metanol elektrooksidasyonunun aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Jafarian ve ark, 2008).



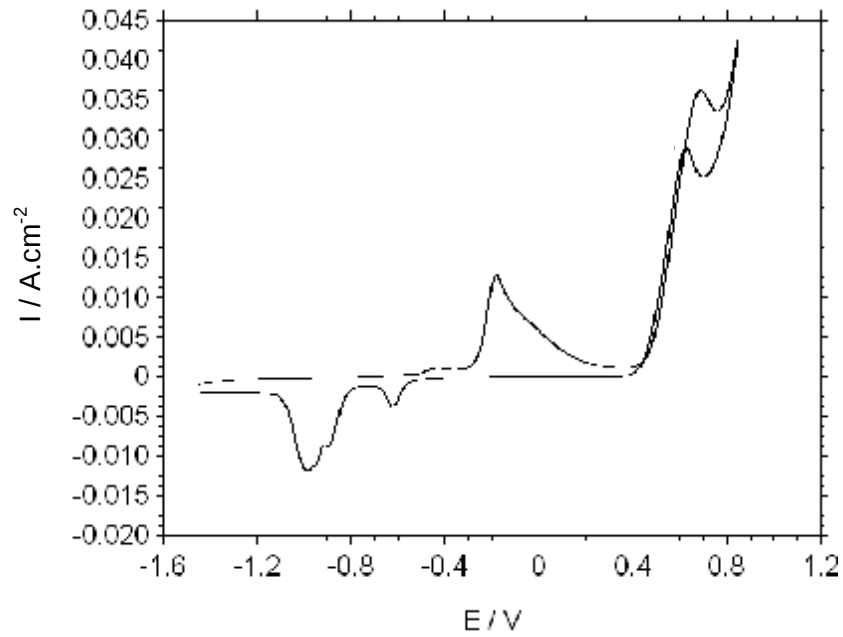
Şekil 4.62. Pt elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (0,025, 0,050, 0,100, 0,150, 0,200, 0,300 Vs^{-1}) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (a) ve pik akımının tarama ile değişimi (b).



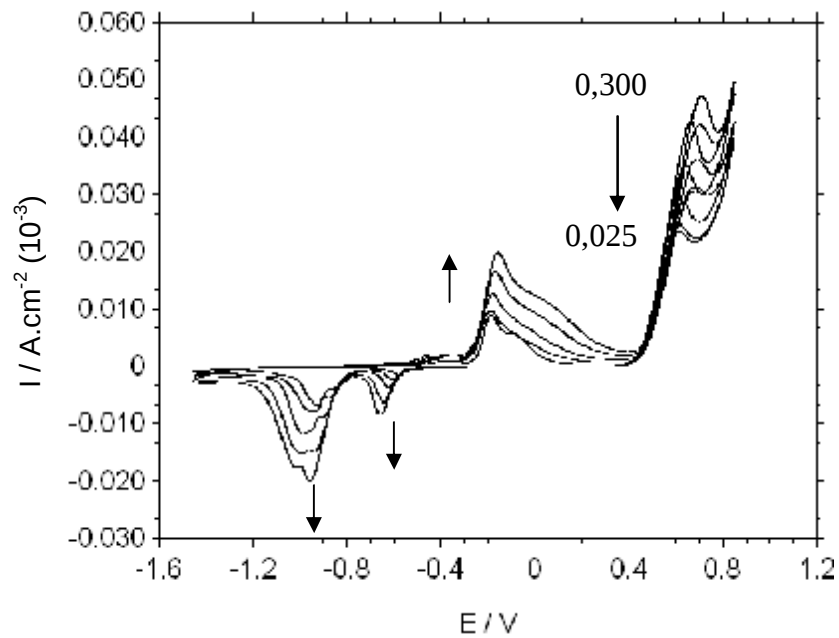
Şekil 4.63. Pt elektrotta 0,1 M (a), 0,4 M (b) ve 1,0 M (c) metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Pt elektrotta değişik metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.63'te verilmiştir. Derişimin artması ile metil alkol daha düşük potansiyelerde yükseltgenmeye başlamakta ve pik akımı artmaktadır. 0,1 M, 0,4 M ve 1,0 M metil alkol çözeltilerinde pik akımları sırası ile 1,003, 3,426 ve 7,95 A.cm⁻² olmaktadır. Pik potansiyeli ise -0,321 V, -0,269 V ve -0,244 V olmaktadır. Metil alkol derişiminin artması ile pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kayması elektrotlar üzerindeki aktif merkezlerin daha fazla molekül ile paylaşılması ile açıklanabilir.

Bakır elektrotta 1 M Metil alkol içeren 1 M KOH içinde 298 K'de 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.64'te verilmektedir. Elde edilen voltamogram incelendiğinde ileri yönlü tarama da -0,430 V'ta Cu/C⁺ dönüşümüne ait pikin oluştuğu görülmektedir. -0,178 V'ta oluşan pik ise Cu/Cu²⁺ ve Cu⁺/Cu²⁺ dönüşümlerine karşılık gelmektedir. Metanol molekülleri bakır yüzeyine adsorplanmakta ve 0,40 V'tan itibaren metil alkol yükseltgenmeye başlamaktadır (Eşitlik 4.11 ve 4.12).



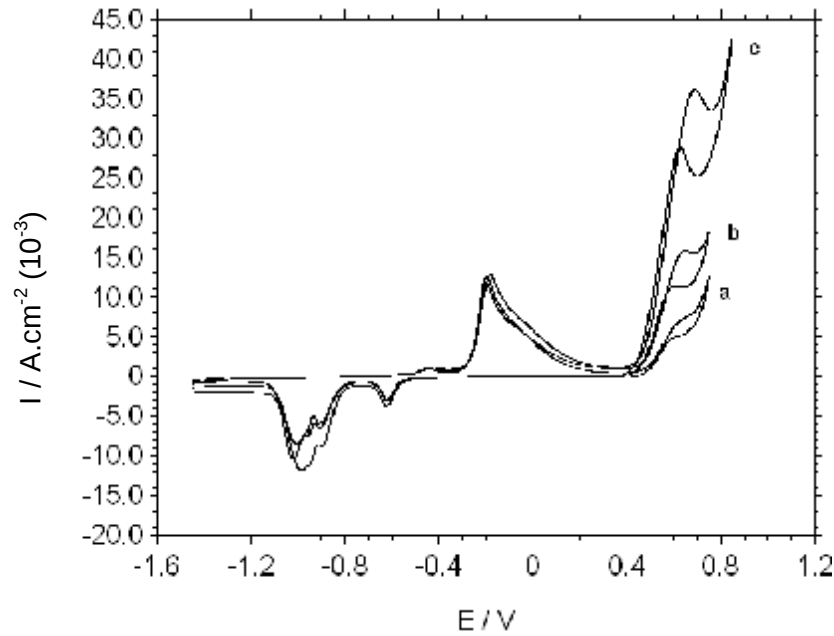
Şekil 4.64. Bakır elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K’de 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram.



Şekil 4.65. Bakır elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında (0,025, 0,050, 0,075, 0,100, 0,200, 0,300 Vs⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 4.64'te görüldüğü gibi hidroksil radikallerinin oluştuğu potansiyelde metanol oksidasyon piki artmakta ve bu da oluşan radikallerin reaksiyonu hızlandığını göstermektedir. Metanol oksidasyonu sadece anodik yönde değil katodik çevrimin başında da gerçekleşmektedir. İleri yönlü taramada yüzeye adsorplanan hidroksil radikalleri geri yönlü tarama sırasında indirgenerek metanolü yükseltmektedir.



Şekil 4.66. Cu elektrotta 0,1 M (a), 0,4 M (b) ve 1,0 M (c) metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

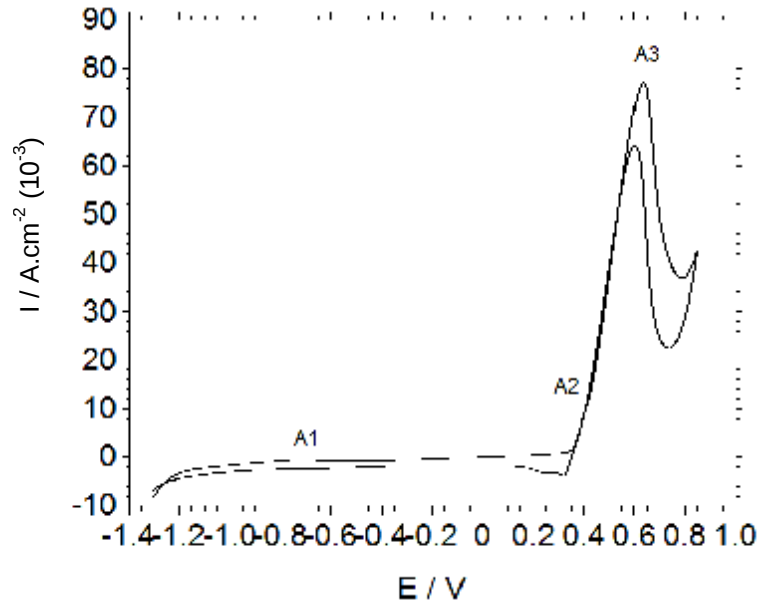
Bakır elektrotta 1 M KOH+1 M metil alkol çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (0,025, 0,050, 0,100, 0,200, 0,300 Vs⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.65'te görülmektedir. Tarama hızının artması ile Cu/Cu⁺, Cu/Cu²⁺, Cu⁺/Cu²⁺ redoks çiftlerine ait piklerin akım değeri artmaktadır. Buna karşın metanol oksidasyonuna karşılık gelen pikin akımı ise hızla düşmüştür. Yüksek tarama hızlarında metanol ve katalitik bölgeler arasındaki elektron transferi için

zaman azalmaktadır. Bu nedenle metanol oksidasyon hızı düşmektedir. Bununla beraber CuO'ın yükseltgenmesi ve CuOOH indirgenmesi tarama hızıyla artmaktadır. Bu sonuç CuO/CuOOH dönüşümünün metanol oksidasyonundan çok daha hızlı olduğunu göstermektedir.

Cu elektrotta değişik metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.66'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi metil alkol yükseltgenmesi bütün derişimlerde hemen hemen aynı olmaktadır. 0,1 M, 0,4 M ve 1,0 M metil alkol çözeltilerinde pik akımları sırası ile $7,47 \text{ A.cm}^{-2}$, $15,83 \text{ A.cm}^{-2}$ ve $36,18 \text{ A.cm}^{-2}$ olmaktadır. Pik potansiyeli ise 0,692 V, 0,650 V ve 0,634 V olmaktadır. Metil alkol derişiminin artması ile pik potansiyelinin daha pozitif değerlere kayması daha fazla metil alkolün elektrotun aktif merkezlerine adsorpsiyonu ile açıklanabilir.

Şekil 4.67'de 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda $50 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlıkta nikel kaplanmış Cu/Ni elektrotunun 1,0 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde $0,100 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramı görülmektedir. Anodik yöne doğru tarama yapıldığında Ni/Ni^{2+} (4.13) ve $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ (4.14) karşılık gelen A1 ve A2 pikleri oluşmaktadır. Ni^{3+} oluşumu ile birlikte metanol yüksetgenmeye başlamaktadır. Potansiyel arttırıldığında oluşan ara ürünler aktif merkezleri kapatmakta ve metanol adsorpsiyonu azalmaktadır. Bunun sonucunda pik akımı 0,637 V'ta maksimum olduktan sonra tekrar azalmaktadır (Jafarian ve ark, 2006). Yaklaşık 0,8 V'tan itibaren oksijen gazı çıkmaya başlamaktadır. Geri dönüşüm sırasında metanol yükseltgenmeye devam etmektedir. Aktif merkezleri kapatan ara ürünlerin yüzeyden desorpsiyonu ile metil alkol adsorpsiyonu artmakta ve akım tekrar artmaktadır.

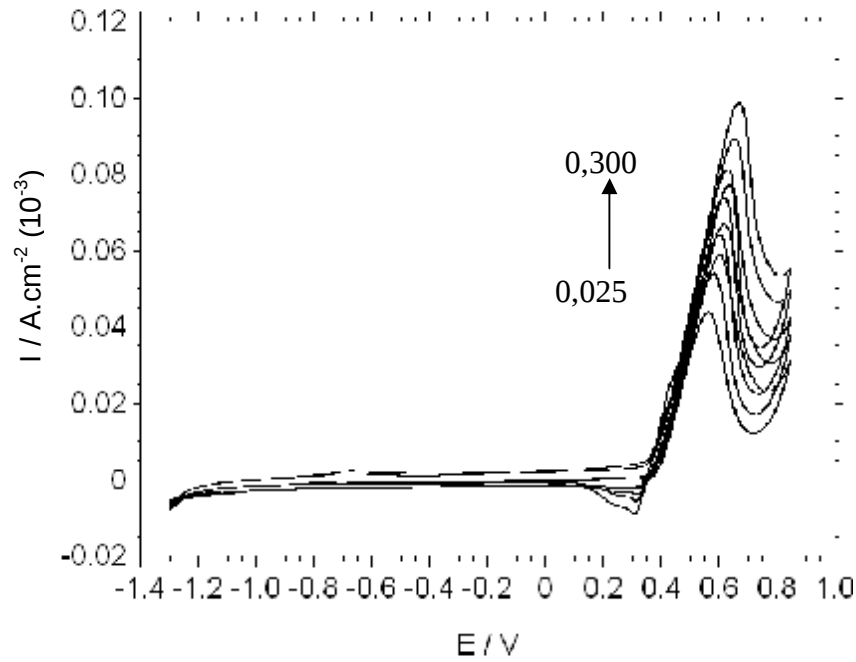
Cu/Ni elektrotta 1 M KOH+1 M metil alkol çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında ($0,025, 0,050, 0,100, 0,200, 0,300 \text{ Vs}^{-1}$) elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.68'de verilmiştir. Şekil 4.68 de görüldüğü gibi tarama hızının artması metanol oksidasyonuna karşılık gelen pikin akımı artmakta ve pik potansiyeli daha pozitif değerlere kaymaktadır.



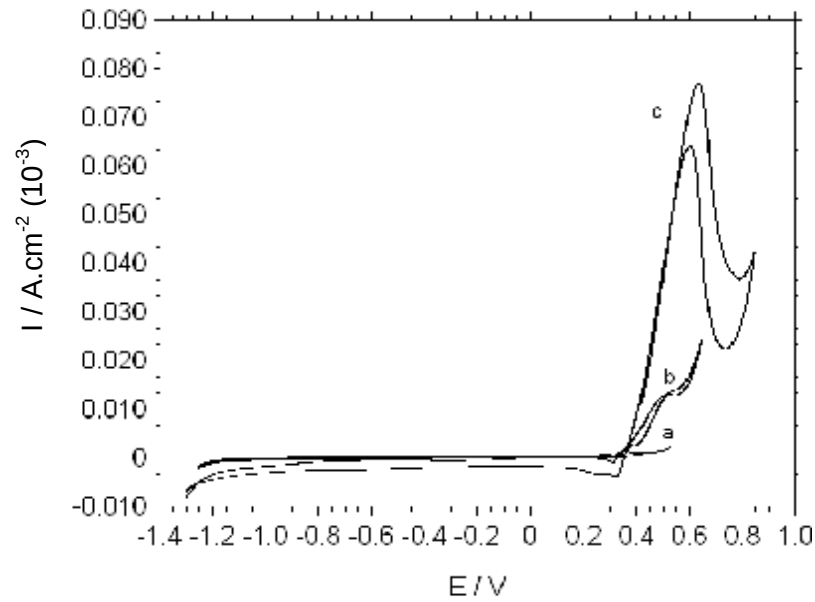
Şekil 4.67. Cu/Ni elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Cu/Ni elektrotunun değişik derişimlerde metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.69'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü derişimin artması ile pik akımları artmaktadır. Derişimin artması ile daha fazla metil alkol yüzeye tutunacak ve yükseltgenecektir. Bu nedenle de pik potansiyeli daha pozitif değerlere kaymıştır. 0,1 M, 0,4 M ve 1,0 M metil alkol çözeltilerinde pik akımları sırası ile 1,05, 13,77 ve 13,94 ve 77.14 A.cm⁻² olmaktadır. Pik potansiyeli ise 0,637 V, 0.549 V ve 0,399 V olmaktadır.

CuNiZn-3 kaplanmış bakır elektrotun 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.70'de verilmiştir. Şekil 4.70 incelendiğinde elde edilen voltamogramda hem Ni ve hem de Cu'nun elektrokimyasal davranışları görülmektedir. Pozitif yönlü taramada gözlenen A1, A2 ve A3 pikleri sırası ile Ni²⁺, Cu⁺ ve Cu²⁺ oluşumlarına karşılık gelmektedir. Yaklaşık 0,6 V'tan itibaren gözlenen akım artışı metil alkolün yükseltgenmesine karşılık gelmektedir.

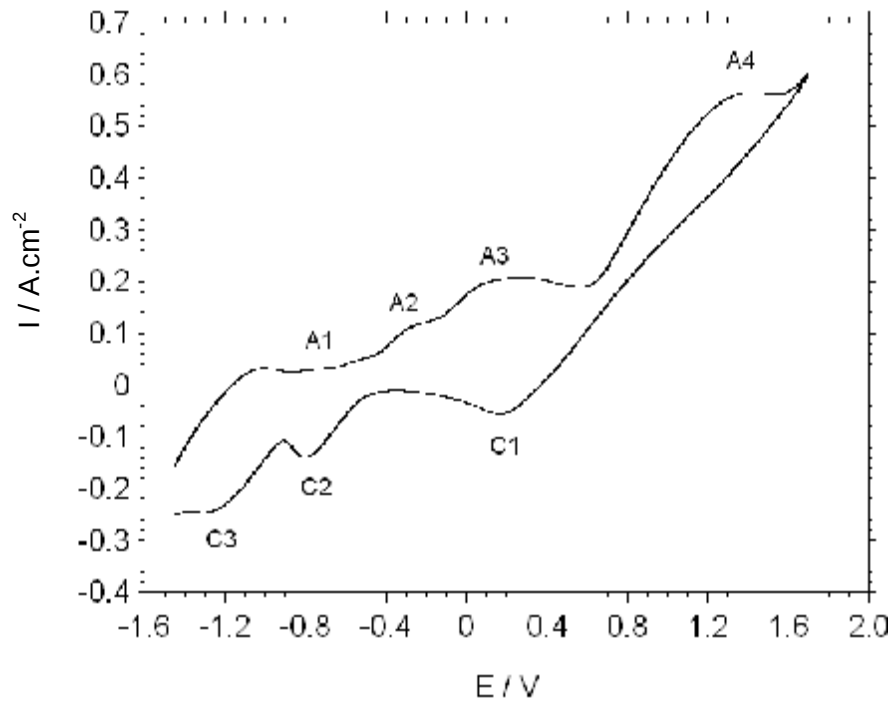


Şekil 4.68. Cu/Ni elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de değişik tarama hızlarında (0,025, 0,050, 0,100, 0,200, 0,300 Vs⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



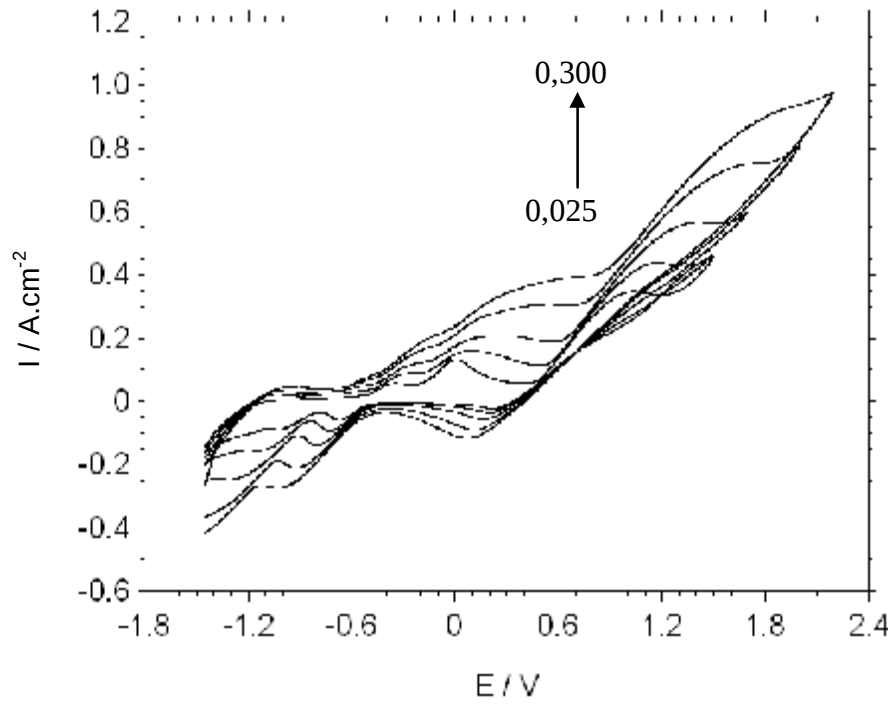
Şekil 4.69. Cu/Ni elektrotta 0,1 M (a), 0,4 M (b) ve 1,0 M (c) metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Aynı tarama hızında Cu/Ni ($77,14 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$) ve Cu ($36,18 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$) için gözlenen pik akımları ile kıyaslandığında Cu/NiCuZn-3 elektrotta ($565,1 \times 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$) çok daha yüksek pik akımının olduğu görülmektedir. Üçlü kaplamada gözlenen yüksek etkinlik Ni ve Cu arasındaki sinerjistik etki ve elektrotun yüzey alanının büyük olması ile açıklanabilir. Geri dönüşümde oluşan pikin, Cu ve Cu/Ni elektrotlara göre daha düşük olması üçlü elektrotta ara ürünlerin neden olduğu elektrot zehirlenmesinin daha az olduğunu göstermektedir. Geri dönüşümde oluşan C1, C2 ve C3 pikleri bölüm 4.1.2.'de anlatıldığı gibi Ni ve Cu iyonlarının indirgenmelerine karşılık gelmektedir.

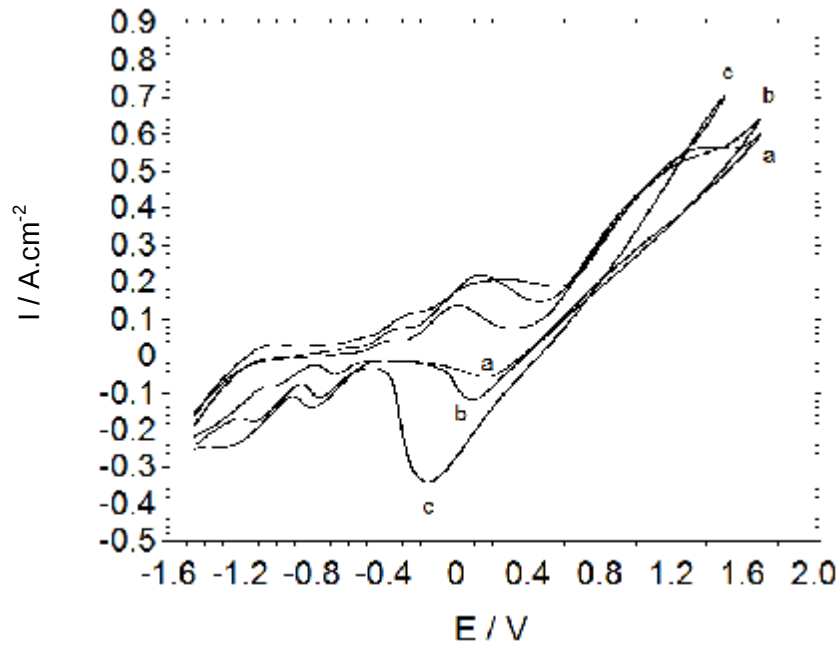


Şekil 4.70. Cu/NiCuZn-3 elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Şekil 4.71'de Cu/NiCuZn-3 elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. Tarama hızının artması ile Ni^{2+} , Cu^+ ve özellikle Cu^{2+} oluşumları ve metil alkol yükseltgenmesine karşılık gelen pik akımları önemli ölçüde artmaktadır. Tarama hızı arttırıldığında pik potansiyeli daha pozitif değerlere kaymaktadır.



Şekil 4.71. Cu/NiCuZn-3 elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K’de değişik tarama hızlarında (0,025, 0,050, 0,100, 0,200, 0,300 Vs⁻¹) elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



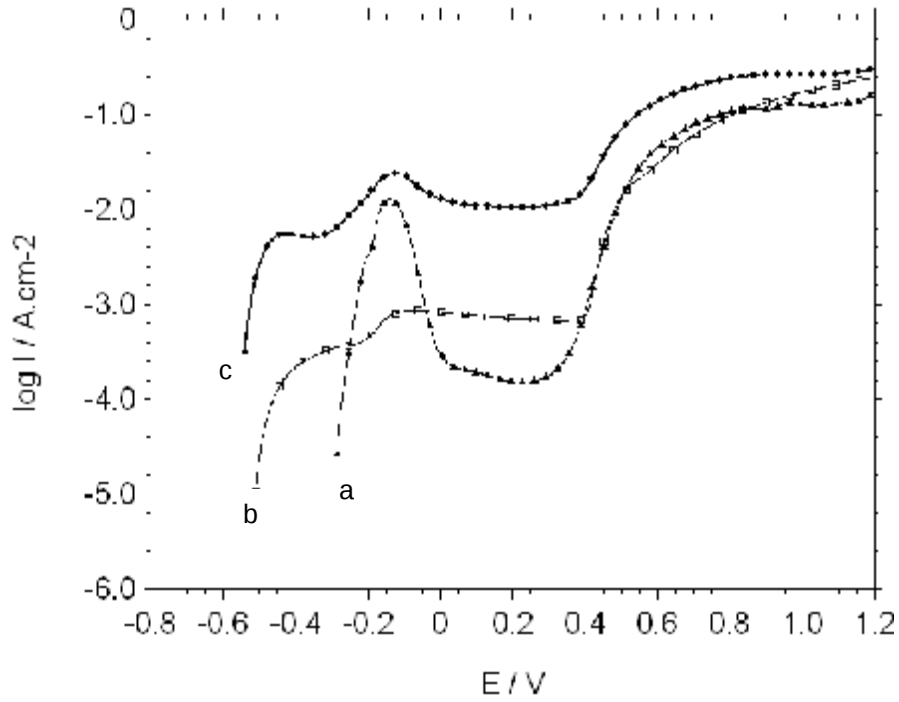
Şekil 4.72. Cu/NiCuZn-3 elektrotta 0,1 M (a), 0,4 M (b) ve 1,0 M (c) metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde 298 K’de 0,100 Vs⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Cu/NiCuZn-3 elektrotunun değişik derişimler de metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.72’de verilmiştir. Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde daha düşük derişimlerde Ni^{2+} , Cu^+ ve Cu^{2+} dönüşümlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Derişim arttıkça pik akımları artmakta ve pik potansiyelleri daha pozitif olmaktadır. 0,1 M, 0,4 M ve 1,0 M metil alkol çözeltilerinde pik akımları sırası ile $479,4 \text{ mA.cm}^{-2}$, 548 mA.cm^{-2} ve $565,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ olmaktadır. Pik potansiyeli ise 1,113 V, 1,380 V ve 1,413 V olmaktadır.

4.3.2. Anodik Akım-Potansiyel Eğrileri

Kaplanmamış bakır Ni kaplı bakır ve NiCuZn-3 kaplı bakır elektrotların 1 M metil alkol içeren, 1 M KOH çözeltisinde elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri Şekil 4.73’de verilmiştir. Cu’a ait eğride açık devre potansiyelinden daha pozitif potansiyellere doğru gidildiğinde gözlenen akım artışı 4.1.2.’de ayrıntılı bir şekilde açıklandığı gibi Cu^+ ve Cu^{2+} dönüşümlerine karşılık gelmektedir. Yakşalık 0,30 V’tan itibaren radikal oluşumu ile birlikte metil alkolün yükseltgenmesi başlamaktadır. Ni kaplanmış bakır elektrotta metanol yükseltgenmesi hemen hemen aynı potansiyelde başlamakta buna karşı metanol yükseltgenmesine karşılık gelen akım biraz daha yüksek olmaktadır. Kaplanmamış bakır ve nikel kaplanmış bakır elektrotlar ile kıyaslandığında metanol yükseltgenmesine karşılık gelen akım yoğunluğu çok daha yüksek olmaktadır.

Cu/NiCuZn-3 elektrotunun yüksek katalitik etkisi Ni, Cu ve Zn arasındaki sinerjistik etkisi ile açıklanabilir. Ayrıca Şekil 4.12, 4.13a ve Şekil 4.21 d’de verilen SEM görüntülerinden açık bir şekilde görüldüğü gibi yüzeydeki çinko uzaklaştırılmış NiCuZn-3 elektrotta yüzey alanı oldukça artmaktadır. Yüzey alanının artması metanol elektrooksidasyonunu hızlandırmaktadır. Elde edilen bulgular dönüşümlü voltametri sonuçları ile uyum içerisinde.

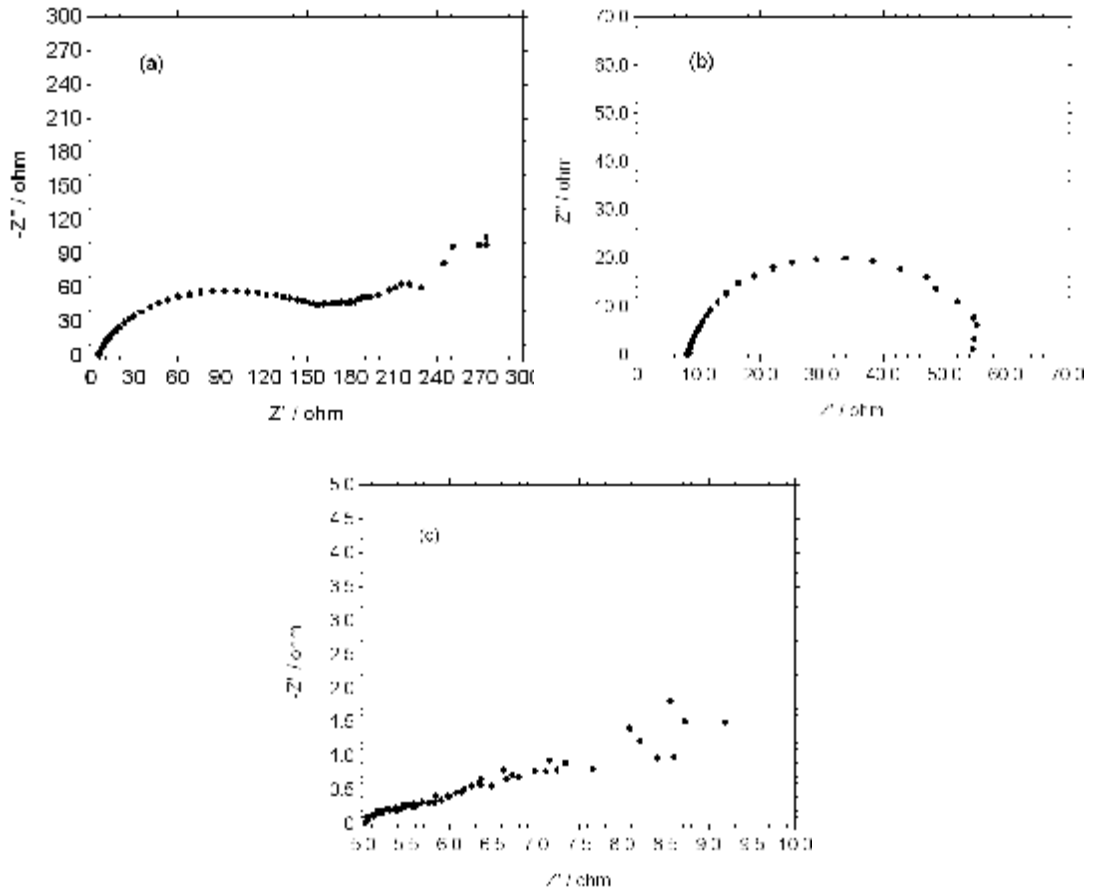


Şekil 4.73. Cu (a), Cu/Ni/ (b) ve Cu/NiCuZn-3 (c) elektrotlarının 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde elde edilen anodik-akım potansiyel eğrileri

4.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Kaplanmamış bakır, Ni kaplı bakır ve NiCuZn-3 kaplı bakır elektrotların 1 M metil alkol içeren, 1 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltametriden belirlenen pik potansiyellerinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.74'te verilmiştir. Şekil 4.74 a'da verilen kaplanmamış bakıra ait eğri incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde bir lup oluşmaktadır. Orta ve düşük frekans bölgelerinde ise kapanmayan açıl bir doğru oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen birinci lup yüzeydeki yük transfer direncine karşılık gelmektedir. Düşük frekans bölgesinde oluşan doğrusal kısım metanol elektrooksidasyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Yüksek frekans bölgesinde oluşan birinci lupun yarıçapı yaklaşık 180 Ω olmaktadır. Nikel kaplanmış Cu/Ni elektrotta ise (Şekil 4.74b) yarım daireden sapan basık bir lup oluşmaktadır. Tek bir lupun oluşması Cu/Ni yüzeyinde metanol elektrooksidasyon

reaksiyonunun yük transfer kontrollü olduğunu göstermektedir. Elde edilen eğrinin yarıçapından Cu/Ni elektrotunun polarizasyon direnci $46,6 \, \Omega$ olarak belirlenmiştir. Bakır yüzeyinin Ni ile kaplanması ile elektrotun polarizasyon direncinin düştüğü görülmektedir. NiCuZn-3 kaplanmış bakır elektrotun pik potansiyelinde elde edilen Nyquist eğrisi Şekil 4.74c’de verilmiştir. Şekil 4.74c’den görüldüğü gibi yüksek frekans bölgesinde tam olarak ayrılmamış bir lup ve düşük frekans bölgesinde kapanmayan ikinci bir lup oluşmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde oluşan birinci lup yüzeydeki aktif merkezlere karşılık gelmektedir. Yüzeyde aşırı gaz çıkışından dolayı eğride saçılmalar olmaktadır. Düşük frekans bölgesinde oluşan lupun kapanmaması reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

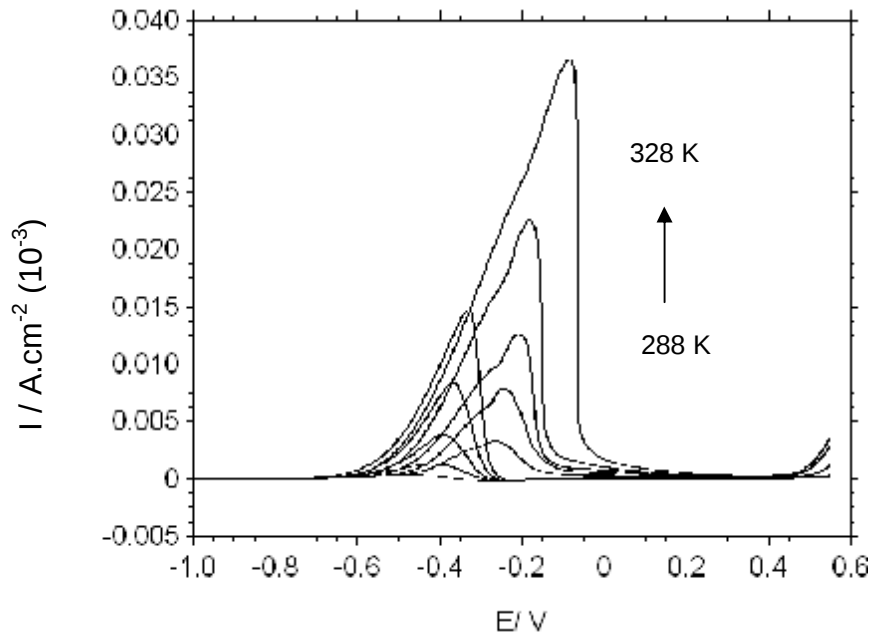


Şekil 4.74. Cu (a), Cu/Ni/ (b) ve Cu/NiCuZn-3 (c) elektrotlarının 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltametriden belirlenen pik potansiyellerinde elde edilen Nyquist eğrileri.

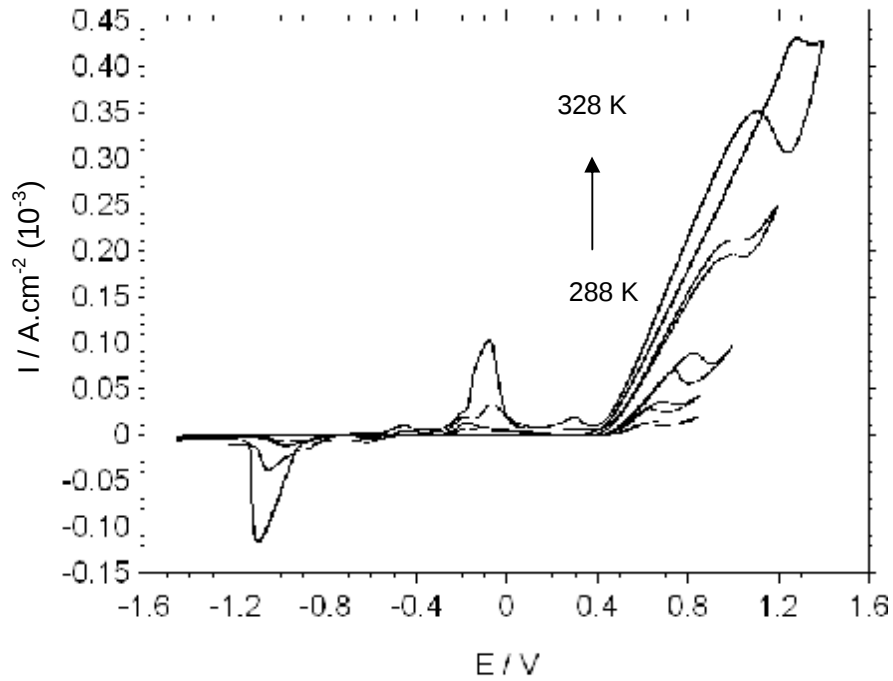
4.3.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın elektrotların metanol yükseltgenmesine katalitik etkisi değişik sıcaklıklarda dönüşümlü voltamogramları ile incelenmiştir. Pt elektrot üzerinde 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.75'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile metanol daha düşük potansiyellerde yükseltgenmeye başlamakta ve pik akımları artmaktadır. Bununla birlikte pik potansiyelleri daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Sıcaklığın 288 K'den 328 K'e arttırıldığında pik akımı $3,348 \text{ mAcm}^{-2}$ 'den $36,58 \text{ mA.cm}^{-2}$ 'e çıkmıştır.

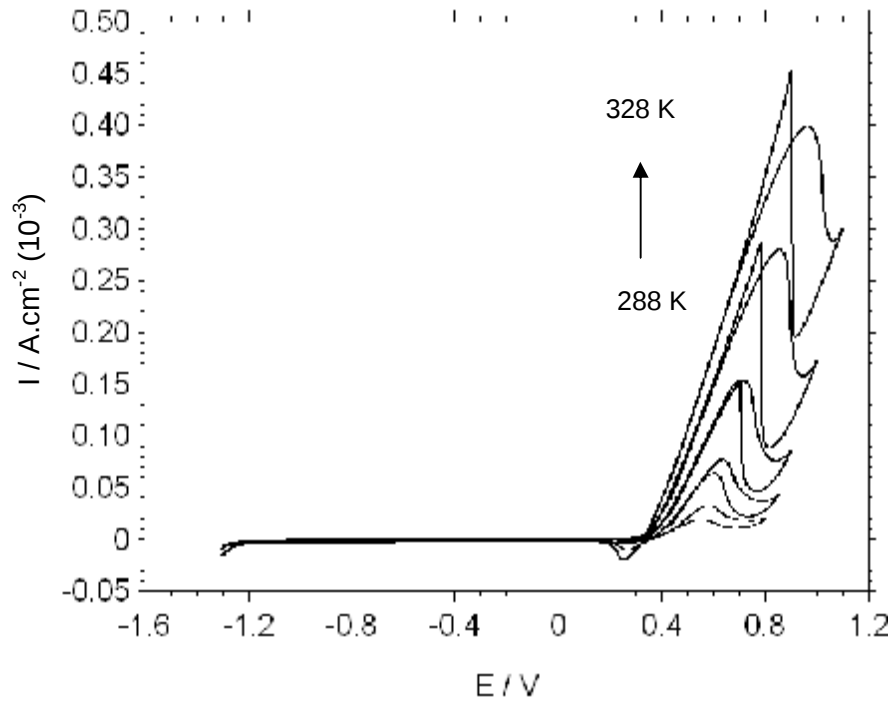
Cu elektrotun farklı sıcaklıklardaki dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.76'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile bakır oksitlerin oluşumu ve metanol elektrooksidasyon hızları artmaktadır. Şekil 4.77 de Ni kaplı bakır elektrotta benzer davranış görülmektedir.



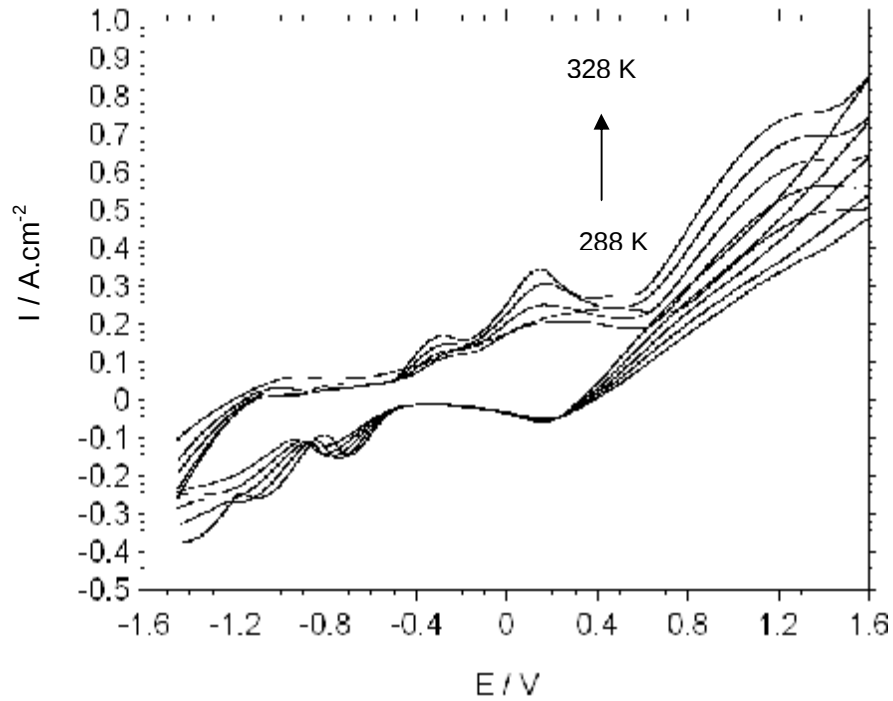
Şekil 4.75. Pt elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (288, 298, 308, 318 ve 328 K) $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 4.76. Cu elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (288, 298, 308, 318 ve 328 K) $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 4.77. Cu/Ni elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (288, 298, 308, 318 ve 328 K) $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



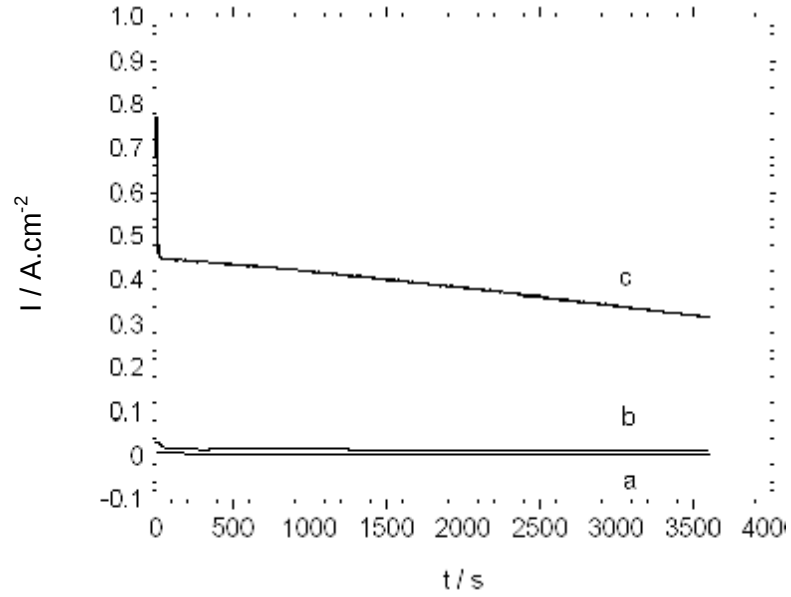
Şekil 4.78. Cu/NiCuZn-3 elektrotta 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (288, 298, 308, 318 ve 328 K) $0,100 \text{ Vs}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Şekil 4.78 de görüldüğü gibi, Cu/NiCuZn-3 elektrotta da benzer şekilde sıcaklığın artması ile nikel ve bakır oksitler daha fazla olmakta ve pik akımları önemli ölçüde artmaktadır. Buna karşın pik potansiyelleri daha düşük potansiyellere kaymaktadır.

4.3.5. Zamanla Kararlılık

Çalışma elektrotlarının kararlılığını belirlemek için dönüşümlü voltamogramlardan belirlenen pik potansiyeli 3600s sisteme uygulanmış ve okunan akım yoğunlukları zamanla grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 4.79'da verilmiştir. Şekil 4.79'dan görüldüğü gibi Cu/NiCuZn-3 elektrotunun akım yoğunluğu zamanla bir miktar azalmasına karşın diğer elektrotlardan çok daha yüksek olmaktadır. CuNiCuZn-3 kaplamanın etkinliğinin azalması oluşan ara

ürünlerin yüzeye adsorplanması veya kaplamanın yapısının bozulması ile açıklanabilir.



Şekil 4.79. Cu (a), Cu/Ni/ (b) ve Cu/NiCuZn-3 (c) elektrotlarının 1 M metil alkol içeren 1 M KOH çözeltisinde pik potansiyelinde akım yoğunluğunun zamanla değişimi.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Geleceğin enerjisi olarak kabul edilen hidrojen, değişik yöntemler kullanılarak elde edilebilmektedir. Hidrojen gazı elde edilmesinde en uygun yöntem suyun elektrolizi olmakla beraber bu yöntemle hidrojen üretimi mevcut koşullarda sistemde kullanılan elektrik enerjisi nedeni ile ekonomik değildir. Elektrolizde kullanılan katalizörlerin pahalı olması yöntemin maliyetini daha da arttırmaktadır. Hidrojen elde edilmesinde düşünülen sistem güneş enerjisi ile suyun elektrolizidir. Ancak bu sistemin verimli olabilmesi için aşırı gerilimi düşük, katalitik etkisi yüksek ve zamanla kararlı elektrot malzemelerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada hidrojen gazı çıkışı ve metanol elektrooksidasyonu için katalitik etkinliğe sahip geçiş metalleri bir arada kaplanarak NiCo, NiFe ve NiCu ikili kaplamaları oluşturulmuştur. Daha sonra kaplamaların yüzey alanını arttırmak amacı ile en uygun bileşimli ikili kaplama banyolarına çinko tuzu ilave edilerek üçlü NiCoZn, NiFeZn ve NiCuZn kaplamalar elde edilmiştir. Çinko içeren kaplamalar derişik NaOH çözeltisi ile muamele edilerek yüzeydeki çinko uzaklaştırılmıştır. Böylece elektrotların yüzey alanları arttırılarak katalitik özellikleri arttırılmıştır. Kaplamanın kimyasal bileşimi, kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığının elektrotun hidrojen gazına katalitik etkileri incelenmiş ve en uygun kaplama koşulları belirlenmiştir. Elektrotların yüzeyinde oluşan metal kaplamaların ortalama bileşimleri AAS ve yüzey bileşimleri EDX ile belirlenmiştir. Kaplamalar dönüşümlü voltametri ve SEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiştir. En etkin NiCoZn, NiFeZn ve NiCuZn elektrotlarının zamanla kararlılıkları elektroliz sistemine sabit akım uygulanarak 120 saat boyunca belirlenmiştir. Elektrolizin elektrotların korozyon dayanımlarına etkisi belirlenmiştir.

Bilindiği gibi elektrotların kimyasal bileşimi, kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığı gibi parametreler elektrotların katalitik etkilerini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle en uygun kaplama koşullarının belirlenmesi katalizde oldukça önemlidir. Literatürde NiCo, NiCoZn, NiFe ve NiFeZn kaplamaların

hidrojen çıkışı çalışılmıştır. Ancak kaplama bileşimi, kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığı gibi parametrelerin etkisi ilk defa bu çalışmada incelenmiştir. NiCu ve NiCuZn kaplamaların hidrojen çıkışına etkisi literatürde daha önce çalışılmamış olup bu çalışmada verilmektedir.

Literatürde Ni ve Cu'ın metanol elektrokoksiasyonunu katalizlediği belirtilmiştir. NiCuZn üçlü kaplamanın reaksiyona katalitik etkisi literatürde çalışılmamıştır. Bu çalışmada yüzeydeki çinko uzaklaştırılarak yüzey alanı artırılmış NiCuZn üçlü kaplamanın metanol elektrokoksiasyonuna katalitik etkisi dönüşümlü voltametri, anodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiş ve literatürde verilen NiCu ikili kaplamalar ile kıyaslanmıştır.

Elde edilen deneysel bulgulara göre;

- 1) Bakır yüzeyinin Ni ile kaplanması elektrotun hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisini arttırmaktadır. Hidrojen gazı elde edilmesi için en uygun Ni kaplama 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda $50 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlıkta olmaktadır.
- 2) Farklı kimyasal bileşime sahip NiCo ikili kaplamalar elde edilmiş ve 6:4 mol oranında $\text{Ni}^{2+}:\text{Co}^{2+}$ iyonlarını içeren banyoda elde edilen NiCo-2 kaplama hidrojen gazı çıkışı en iyi katalizlemektedir. Bu kaplamanın oluşturulduğu banyo içerisine farklı miktarlarda çinko tuzu ilave edilerek üçlü NiCoZn kaplamalar elde edilmiştir. Çinko içeren kaplamalar derişik NaOH ile muamele edilerek yüzeydeki çinko çözülerek uzaklaştırılmış ve kaplamaların yüzey alanı artırılmıştır. NiCoZn kaplamaların hidrojen çıkışına katalitik etkisi banyo içerisine eklenen çinko miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bütün NiCoZn kaplamalar NiCo ikili kaplamalardan daha etkin olmaktadır. Hidrojen gazı çıkışı için en etkin kaplama 6:4:0,6 mol oranında $\text{Ni}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ iyonlarını içeren banyoda oluşturulmuştur (NiCoZn-3)
- 3) En etkin NiCoZn-3 kaplamanın oluşturulduğu banyoda kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığının etkisi belirlenmiştir. En etkin NiCoZn kaplama 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda ve $50 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlıkta olduğu belirlenmiştir.

- 3) Farklı kimyasal bileşimli NiFe ikili kaplamalar elde edilmiş ve hidrojen gazı çıkışı için en etkin elektrot 4:6 mol oranında $\text{Ni}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$ iyonlarını içeren banyoda oluşturulmuştur. Bu kaplamanın oluşturulduğu banyo içerisine farklı miktarlarda çinko tuzu ilave edilerek üçlü NiFeZn kaplamalar oluşturulmuştur. Çinko içeren kaplamalar derişik NaOH ile muamele edilerek yüzeydeki çinko uzaklaştırılarak kaplamaların yüzey alanı arttırılmıştır. NiFeZn kaplamalar bütün oranlarda NiFe ikili kaplamalardan daha etkin olmaktadır. Kaplamaların hidrojen çıkışına katalitik etkisi banyo içerisine eklenen çinko miktarına bağlı olarak değişmektedir. Hidrojen gazı çıkışı için en etkin NiFeZn kaplama 4:6:0,4 mol oranında $\text{Ni}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ iyonlarını içeren banyoda oluşturulmuştur (NiFeZn-2). En etkin NiFeZn-2 kaplamanın oluşturulduğu banyoda kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığının etkisi belirlenmiştir. 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda ve 50 μm kalınlıkta oluşturulan NiFeZn-2 kaplamaların hidrojen gazı çıkışını en iyi katalizlediği belirlenmiştir.
- 4) Farklı kimyasal bileşime sahip NiCu ikili kaplamalar elde edilmiş ve 20:1 mol oranında $\text{Ni}^{2+}:\text{Cu}^{2+}$ iyonlarını içeren banyoda elde edilen NiCu-3 kaplama hidrojen gazı çıkışı en iyi katalizlemektedir. Bu kaplamanın oluşturulduğu banyo içerisinde farklı miktarlarda çinko tuzu ilave edilerek üçlü NiCuZn kaplamalar elde edilmiştir. NiCoZn ve NiFeZn kaplamalarda olduğu gibi çinko içeren kaplamalar derişik NaOH ile muamele edilerek yüzeydeki çinko çözülmüş ve böylece kaplamaların yüzey alanları arttırılmıştır. NiCuZn kaplamaların hidrojen çıkışına katalitik etkisi kaplamanın kimyasal bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Bütün NiCuZn kaplamalar NiCu ikili kaplamalardan daha etkin olmaktadır. Hidrojen gazı çıkışı için en etkin NiCuZn kaplama 20:1:6 mol oranında $\text{Ni}^{2+}:\text{Cu}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ iyonlarını içeren banyoda oluşturulmuştur (NiCuZn-3). Daha sonra hidrojen çıkışı en iyi katalizleyen NiCuZn-3 kaplamanın oluşturulduğu banyoda kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığının etkisi belirlenmiştir. 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda ve 75 μm kalınlıkta oluşturulan NiCuZn-3

kaplanmış bakır elektrotun hidrojen gazı çıkışını daha iyi katalizlediği belirlenmiştir.

- 5) En uygun banyoda, kaplama akım yoğunluğunda ve kalınlıkta oluşturulmuş NiCoZn-3, NiFeZn-2 ve NiCuZn-3 elektrotlarının zamanla kararlılığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NiFeZn-2 elektrotun etkinliği zamanla bir miktar azalmakla birlikte elektrotlarının 1 M KOH çözeltisinde hidrojen gazı çıkışına etkilerinin zamanla oldukça karalı oldukları belirlenmiştir.
- 6) Elektrolizin elektrotların korozyon dayanımına etkisi 120 saat boyunca elektroliz edilerek belirlenmiştir. Kıyaslamak amacı işle elektroliz edilmemiş elektrotların korozyon davranışları ayrıca belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NiCoZn-3 elektrotunun korozyon direncinin 120 saat elektroliz sonunda çok az bir azalma olmaktadır. NiFeZn-2 ve NiCuZn-3 elektrotlarının korozyon direnci ise elektroliz sırasında oluşan metal hidritlerden dolayı artmaktadır. Elektroliz edilmemiş elektrotların polarizasyon dirençleri ise zamanla yüzeylerinde oluşan koruyucu metal oksit ve hidroksitleri nedeni ile artmaktadır.
- 7) NiCuZn-3 elektrotunun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi değişik sıcaklıklarda ve derişimlerde incelenmiştir. Kaplanmamış bakır, Ni kaplanmış bakır ile kıyaslandığında NiCuZn-3 elektrotunun metanol elektrooksidasyonunu önemli miktarda katalizlediği belirlenmiştir. Hazırlanan elektrot literatürde verilen elektrotlardan metanol elektrooksidasyonunu çok daha iyi katalizlemektedir.

Elektroliz ve yakıt pillerinde genel olarak kullanılan katalizörler ile kıyaslandığında bu çalışmada kullanılan elektrotlar çok daha ucuzdur ve bu sistemlerde kullanıldıklarında maliyeti azaltacaktır. Elektrotların yüksek katalitik etkilerinden dolayı verimi de önemli ölçüde arttıracaklardır. Katalitik etkileri, kararlılıkları ve korozyon dayanımları dikkate alındığında NiCoZn-3, NiFeZn-2 ve NiCuZn-3 elektrotlarının elektroliz sisteminde katot olarak ve yakıt pillerinde anot olarak kullanılabileceği önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ABDEL RAHİM M.A., ABDEL HAMEED R.M., KHALİL M.W., 2004. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 134: 160-169.
- AITOUT, R., MAKHLOUFI, L., SAIDANI, B., Kinetics of Copper Electrodeposition onto Polypyrrole Films Previously Synthesised onto Iron in Oxalic Aqueous Solution Application To Electrocatalysis, *Thin Solid Films*, 515, 1992-1997, (2007).
- ALTUBE, A., PIERNA, A.R., MARZO, F.F., 2001. Hydrogen Evolution Reaction With Fiminet-Co Amorphous Alloys in Acidic Solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 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
- ANTOLINI E., SALGADO J.R.C., GONZALES E.R., 2005. Carbon supported Pt₇₅M₂₅ (M:Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *J. Electroanalytical Chemistry*, 580: 145-154.
- ARUL R., VASU, K.I. 1990. Transition Metal-Based Hydrogen Electrodes In Alkaline Solution- Electrocatalysis On Nickel Based Binary Alloy Coating. *J. Applied Electrochemistry*, 20 (1): 32-38.
- BARBIR, F., VEZIROGU, T.N., PLASS, H.J., 1990. Environmental Damage Due to Fossil Fuels Use. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15 (10): 739-749,
- BARBIR F., 2008. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. *Energy*, 34(3): 308-312.
- BEIPING, L., BUYE, R, YOU, X., YAJIE, Z., A New Method to Improve Surface Morphology of Ni-Fe-Mo-Co Alloy Electrode and its Catalytic Activity for HER, *Rare Metals*, 26, 205-212, (2007).
- BEI-PING LUO, ZHU-GUO GONG, BI-YE REN, YU-FANG YANG, MENG-JUN CHEN, 2006. Surface structure and catalytic activity of

- electrodeposited Ni-Fe-Co-Mo alloy electrode by partially leaching Mo and Fe, *Trans. Nonferrous MET. SOC. CHINA*, 16: 623-628.
- BELANGER, A., VIJH, A.K. Electrocatalysis of The Hydrogen Evolution Reaction with Nickel Tin Alloys and Intermetallics, *Int.J.Hydrogen Energy*, 12, 227-233, (1987).
- BERKEM, A. R., 1993. Elektrokimya. Final Ofset A.Ş. İSTANBUL
- BERKEM, A.R., 1984. Elektrokimya, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- BERKEM, A.R., 1993. Elektrokimya, Final Ofset A.Ş., İstanbul.
- BIRRY, L., LASIA, A., Studies of The Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel-Molybdenum Electrodes, *J Appl Electrochem*, 34, 735-746, (2004).
- BOCKRIS J.O'M., CONWAY B.E., 1980., Comprehensive Treatise Of Electrochemistry, 2: 167-173.
- BOCKRIS, J.O'M., and REDDY A.K.N., 1977. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432.
- BOCKRIS, J.O'M., VEZIROGLU, T.N., 1983. Asolar Economy For U.S.A. International Journal of Hydrogen Energy, 8: 323-340.
- BOKRIS J.O'M., VEZİROĞLU T.N. , 1983. A solar-hydrogen economy for U.S.A. Int J Hydrogen Energy, 8(5): 323-340.
- BURCHARDT, T., 2000. The Hydrogen Evolution Reaction On NiP_x Alloys. Int. J. Hydrogen Energy, 25: 627-634.
- BURKE, L.D., COLLINS, J.A., Role of surface defects in the electrocatalytic behaviour of copper in base, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29, 1427-1438, (1999).
- CHEN, L. LASIA, A., Ni-Al Powder Electrocatalyst for Hydrogen Evolution - Effect of Heat-Treatment on Morphology, Composition, and Kinetics, *J Electrochem Soc*, 140, 2464-2473, (1993).
- CRNKOVIC F.C., MACHADO S.A.S., AVACA L.A., 2004. Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 29: 249-254.

- ÇETİNKAYA M. ve KARAOSMANOĞLU F., 2003. Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri. Enerji 2023 Derneği.
- ÇETİNKAYA S. Yakıt Pillerinin Otomotiv Güç Kaynağı Olarak Kullanılabilme Potansiyeli, http://w3.gazi.edu.tr/web/selimc/otosel/guncel/yakit_pili/ya_kit_pili.htm
- DANAE I., JAFARIAN M., FOROUZANDEH F., GOBAL F., MAHJANI M.G., 2008. Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. International Journal of Hydrogen Energy, 33: 4367-4376.
- DE GIZ M.J., MACHADO S.A.S., AVACA L.A., GONZALEZ E.R. High area Ni-Zn and Ni-Co-Zn codeposits as hydrogen electrodes, in alkaline solutions, Journal of Applied Electrochemistry, 22, 973-977, (1992).
- DEMİR E., Nikel kaplı platin elektrotta bazik ortamda metil alkol oksidasyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, 2005, ADANA.
- DOMÍNGUEZ-CRESPO M.A., PLATTA-TORRES M., TORRES-HUERTA A.M., ORTÍZ-RODRÍGUEZ I.A., RAMÍREZ-RODRÍGUEZ C., ARCE-ESTRADA E.M., 2006. Influence of Fe contamination and temperature on mechanically alloyed Co-Ni-Mo electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline water. Materials Characterization, 56:138-146.
- ELEKTRİK İŞLERİ ETÜT İDARESİ GENEL MÜDÜRLÜĞÜ
- EL-SHAFEI A.A., Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide/glassy carbon modified electrode in alkaline medium, J. Electroanalytical chem., 471 (1999) 89-95
- ELUMALAI P., VASAN H.N., MUNICHANDRAIAH N., SHIVASHANKAR S.A., 2002. Kinetics of hydrogen evolution on submicron size Co, Ni, Pd and Co-Ni alloy powder electrodes by d.c. polarization and a.c. impedance studies. Journal of Applied Electrochemistry. 32: 1005–1010.
- FAN C.L., PIRON D.L., MIAO H.J., ROJAS M., 1993. Hydrogen evolution in alkaline water on cobalt electrode deposits prepared from baths containing different anions. Journal of Applied Electrochemistry, 23: 985-990.

- GİZ M.J., BENTO S.C., GONZALEZ E.R., 2000. NiFeZn codeposit as a cathode material for the production of hydrogen by water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25: 621-626.
- GİZ M.J., MARENGO M.C., TİCİANELLİ E.A., GONZALEZ E.R., 2003. Electrochemical and physical characterization of Ni-Cu-Fe alloy for chlor-alkali hydrogen cathodes. *Ecletica*, 28: 21-28.
- GONZALEZ, E.R., TREMILIOSI-FILHO, G., GİZ, M.J. *Curr.Top.Electrochem.*, 2 167 (1993).
- GU L., LUO, N., MILEY, G. H., Cathode Electrocatalyst Selection and Deposition for a Direct Borohydride/Hydrogen Peroxide Fuel Cell, *Journal of Power Source*, 173, 77-85, (2007).
- 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.
- HELİ H., JAFARIAN M., MAHJANI M.G., GOBAL F., 2004. Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 49: 4999-5006.
- HITZ, C., LASIA, A., 2001. Experimental Study and Modeling Of Impedans Of The HER On Porous Ni Electrodes. *J. Electroanalytical Chemistry*, 500: 213-212.
- http://www.eie.gov.tr/hidrojen/index_hidrojen.html
- HU C-C., WU Y.R., 2003: Bipolar performance of electroplated iron-nickel deposits for water electrolysis. *Material Chemistry and Physics*, 82: 588-596.
- JAFARIAN M., AZİZİ O., GOBAL F., MAHJANI M.G., 2007. Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 1686-1693.

- JAFARIAN M., MOGHADDAM R.B., MAHJANI M.G., GOBAL F., 2006. Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni-Cu alloy in alkaline medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36: 913-918.
- JAKSIC, M. M., Hypo-Hyper-D-Electronic Interactive Nature of Interionic Synergism in Catalysis and Electrocatalysis for Hydrogen Reactions, *Int.J.Hydrogen Energy*, 26 559-578, (2001).
- JAYALAKSHMI, M., BALASUBRAMANIAN, K., Cyclic Voltammetric Behavior of Copper Powder Immobilized on Parafin Impregnated Graphite Electrode in Dilute Alkali Solution, *Int.J. Electrochem. Sci.*, 3, 1277-1287, (2008).
- KARDAŞ G., SOLMAZ R., YAZICI B., ERBİL M., Elektroliz Yöntemiyle Hidrojen Gazı Eldesi, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Ulusal Sempozyumu, 2005, Mersin.
- KARDAŞ G., YAZIÇ 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.
- KARDAŞ, G., Anodik ve Katodik Tepkimeler İçin Elektrokatalitik Yüzeyli Elektrot Seçimi, Doktora Tezi 1999.
- KARDAŞ, G., SOLMAZ, R., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. Hydrogen production by electrolysis technique. III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi, Mersin, Türkiye.
- KAWASHIMA, A., AKIYAMA, E., HABAZAKI, H., HASIMOTO, K., 1997. Characterization 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.
- KRÓLIKOWSKI A., WIECKO A., 2002. Impedance studies of hydrogen evolution on Ni-P alloys. *Electrochimica Acta*, 47(13-14): 2065-2069

- KRSTAJIC, N.V., GRGUR, B.N., MLADENOVIC, N.S., VOJNOVIC, M.V. JAKSIC, M.M., The Determination of Kinetics Parameters of The Hydrogen Evolution on Ti--Ni Alloys by AC Impedance, *Electrochim Acta*, 42, 323-330 (1997).
- LASIA, A., 1998. Hydrogen Evolution/ oxidation Reactions On Porous Electrodes. *J. Electroanalytical Chemistry*, 454: 115–121.
- LEE J.K., YI Y., HYE LEE J., In Press. Sunghyun Uhma, Jaeyoung Lee, Electrocatalytic activity of Ni nanowires prepared by galvanic electrodeposition for hydrogen evolution reaction. *Catalysis Today*.
- LOSIEWICZ B., BUDNIOK A., ROWINSKI E., LAGIEWKA E., LASIA A. The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 145-157, (2004).
- MARTINEZ S., METIKOŠ-HUKOVIĆ M., VALEK L. Electrocatalytic properties of electrodeposited Ni–15Mo cathodes for the HER in acid solutions: Synergistic electronic effect, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 245, 114-121, (2006).
- MERT M.E, Nikel Kaplı Gümüş, Bakır Ve Çinko Elektrotlarda Bazik Ortamda Hidrojen Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, 2005
- MİDİLLİ A., AY M., DİNCER I., ROSEN M.A. , 2005. On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. *Renew Sust Energ Rev*, 9(3): 255-271.
- MOMİRLAN M., VEZİROĞLU T. N., (2002) Current Status of Hydrogen Energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6:141-179
- MOMİRLANA M., VEZİROĞLU T.N. 2005. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *Int J Hydrogen Energy*, 30(7): 795-802.
- NAVARRO-FLORES, E., CHONG Z., OMANOVIĆ S., Characterization of Ni, NiMo, NiW, and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, *J. Molecular Cat. A: Chemical* 226 (2005) 179-197

- OGUZIE E.E., LI Y., WANG F.H., 2007. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion. *J Colloid Interface Sci*, 310(1): 90-98.
- 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.
- PETRI, O. A., TSIRLINA, G. A., Electrocatalytic Activity Prediction for Hydrogen Electrode-Reaction - Intuition, Art, Science, *Electrochimica Acta*, 39, 1739-1747 (1994).
- POURBAIX, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE Pub., Houston (1974).
- RASHKOVA R., ARNAUDOVA, M. AVDEEV G., ZIELONKA A., JANNAKOUDAKIS P., JANNAKOUDAKIS A., THEODORIDOU E., 2009. NiW/TiOx composite layers as cathode material for hydrogen evolution reaction. *Internatinal Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2095–2100
- ROSALBINO F., MACCIO D., ANGELINI E., SACCONE A., DELFINO S., 2005. Electrocatalytic properties of Fe-R (R= rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis. *Journal of alloys and Compounds*, 403: 275-282.
- SHERIF S.A., BARBIR F., VEZIROGLU T.N., 2005. Towards a Hydrogen Economy. *The Electricity Journal*, 18(6): 62-76.
- SHERVEDANI R.K., MADRAM A.R., 2007. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni₆₂Fe₃₅C₃ cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 53: 426-433.
- SHERVEDANI R.K., LASIA A., 1999. Evaluation of the surface roughness of microporous Ni-Zn-P electrodes by in situ methods. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29: 979-986,1999.
- SIMPRAGA, R., TREMILIOSI-FILHO, G., QIAN, S.Y., CONWAY, B.E., In Situ Determination of The 'Real Area Factor' in H-2 Evolution

- Electrocatalysis at Porous Ni-Fe Composite Electrodes, *J Electroanal Chem*, 424, 141-151, (1997).
- SOLMAZ R., 2004. Değişik Metal Elektrotlarla Elektrokimyasal Yolla Asidik ve Bazik Ortamlarda Hidrojen Gazı Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- SOLMAZ R., KARDAŞ G., 2003. Nikel Kaplı Pirinç Elektrotta Alkali Ortamda Hidrojen Gazı Eldesi. XVIII. Kimya Kongresi, KARS.
- SOLMAZ R., KARDAŞ G., YAZICI B., ERBİL M., 2005. NiZn Kaplı Yumuşak Çelik Elektrotlarda Alkali Ortamda Hidrojen Gazı Eldesi. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları / Enerji Yönetimi Sempozyumu, Kayseri.
- SOLMAZ, R. KARDAŞ, G., 2004. Nikel Kaplı Pirinç Elektrotta Hidrojen Gazı Eldesi, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi Bildiri Kitabı, Kars, s.612.
- STEVANOVIC J., GOJKOVIC S., DESPIC A., OBRADOVIC M., NAKIC V. Hydrogen evolution at Zn-Ni alloys, *Electrochimica Acta*, 43, 705-711, (1998).
- SUFFREDINI, H.B., CERNE, J.L., CRNKOVIC, F.C., MACHADO, S.A.S., AVACA, L.A., Recent Developments in Electrode Materials for Water Electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 25, 415-423, (2000).
- TATLI G, 1993. Güneş Enerjisinden Hidrojen Yakıtı Eldesi için Sistem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- TUKEN T. YAZICI B., ERBİL M., 2000. Proceedings of 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez.. V, Suppl. N. 11, 2000, p. 115.
- TÜSİAD web sayfası, www.tusiad.org.tr.
- 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.

- VÁZQUEZ-GÓMEZ L., CATTARİN S., GUERRİERO P., MUSIANİ M., 2008. Hydrogen evolution on porous Ni cathodes modified by spontaneous deposition of Ru or Ir. *Electrochimica Acta*, 53(28): 8310-8318.
- VEZİROĞLU T.N., ŞAHİN S. 2008. 21st Century's energy hydrogen energy system. *Energy Convers Manage*, 49(7): 1820-1831.
- VIELSTICH, W., LAMM, A., GASTEIGER, H.A., Handbook Of Fuel Cells Fundamentals Technology And Application vol.2 Electrocatalysis, Wiley, (2005). Pp:783.
- WANG L., ZHANG J., GAO Y., XUE Q., HU L., XU T. *Scripta Mater*, 55: 657.
- WU GANG, Lİ L, XU B-Q., 2004. Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalyst on methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 50: 1-10.
- YANG JUN, Lİ JIANBAO, LİN HONG, YANG XIAOZHAN, TONG XUGUANG, GUO GANGFENG, 2006. A novel preparation method for NiCo₂O₄ electrodes stacked with hexagonal nanosheets for water electrolysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(10): 945-950.
- 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. Hydrogen 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.youthforhabitat.org.
- YU E.H., SCOTT K., REEVE R.W., 2003. A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 547: 17-24.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Bingöl'ün Genç ilçesine bağlı Servi Nahiyesi'nde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Servi Y.İ.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. 2004 yılında Doktora eğitimime başladım. Halen Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.