ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim ŞAHİN

GELECEĞİN TEMİZ ENERJİSİ HİDROJEN GAZININ ELEKTROLİZLE ELDESİNDE TİYOÜRE VE NİKEL KATODUN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2009

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GELECEĞİN TEMİZ ENERJİSİ HİDROJEN GAZININ ELEKTROLİZLE ELDESİNDE TİYOÜRE VE NİKEL KATODUN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

İbrahim ŞAHİN
YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI

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

İmza.....	İmza…….	İmza…….
Prof.Dr.Birgül YAZICI Danışman	Doç.Dr.Gülfeza KARDAŞ Üye	Yrd.Doç.Dr.Muzaffer ÖZCAN Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof.Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Birimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2008YL37

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GELECEĞİN TEMİZ ENERJİSİ HİDROJEN GAZININ ELEKTROLİZLE ELDESİNDE TİYOÜRE VE NİKEL KATODUN ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

İbrahim ŞAHİN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Birgül YAZICI
Yılı : 2009, **Sayfa:** 114
Jüri : Prof. Dr. Birgül YAZICI
Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ
Yrd.Doç.Dr. Muzaffer ÖZCAN

Bu çalışmada platin, nikel ve nikel kobalt kaplı nikel katotların farklı konsantrasyonlarda tiyoüre (0, 5, 15 and 50 m M) içeren asit ve baz çözeltilerinde hidrojen gazı üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri, hidrojen çıkışının gerçekleştiği farklı potansiyellerde Nyquist eğrileri ve dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan 50 mM tiyoüre içeren asit çözeltilerinde H_2 gazı çıkışının diğer çözeltilere göre daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, Tiyoüre, Kompozit Kaplama,

ABSTRACT

MS THESIS

THE EFFECT OF THIOUREA AND NICKEL CATHODE , TO INVESTIGATE, THE FUTURE OF CLEAN ENERGY IN THE HYDROGEN GAS OBTAINED BY ELECTROLYSIS

İbrahim ŞAHİN

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

Supervisor: Prof. Dr. Birgül YAZICI
Year : 2009, **Pages:**114
Jury : Prof. Dr. Birgül YAZICI
Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Asst. Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN

In this study, hydrogen gas efficiency was investigated on the platinum,nickel and electrodeposited nickel cobalt on nickel cathodes reagent and different concentration thiourea (0, 5, 15 and 50 mM) containing acid and alkaline solution. For this purpose, cathodic polarization curves, Nyquist plots at different hydrogen evolution potentials and cyclic voltammetry technique obtained using three-electrode technique. From obtaining results, Thiourea (TU) can catalyse H_2 evolution in 50 mM containing thiourea acidic solutions is greater than other solution.

Keywords: Hydrogen, thiourea, Composite Coating

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim sayın hocalarım, Prof Dr. Mehmet ERBİL, Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ, Doç. Dr. Tunç TÜKEN, Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER, Yrd. Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ, Arş. Gör. Başak DOĞRU MERT' e teşekkür ederim.

Her konuda desteğini gördüğüm çalışma arkadaşlarım Ece ALTUNBAŞ, Ali DÖNER'e teşekkür ederim.

Her konuda desteğini esirgemeyen, sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ……I
ABSTRACT…... II
TEŞEKKÜR…... III
İÇİNDEKİLER…….. IV
ÇİZELGELER DİZİNİ…….....VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ…….. X
SİMGLER VE KISALTMALAR……XVI
1.GİRİŞ…….1
1.1. Hidrojenin Tarihçesi……..……..2
1.2.Hidrojenin Özellikleri…….....3
1.3. Hidrojen Enerjisi …….....3
1.3.1.Hidrojen Yakıtının Özellikleri ……..5
1.3.1.1.Hidrojen ve Diğer Motur Yakıtlarının Karşılaştırılmalı Temel Özellikleri…….6
1.3.1.2.Çevresel Zarar ve Çevresel Uygunluk Faktörü…….....7
1.3.2. Hidrojenin Kullanım alanları…….....7
1.3.3. Hidrojen Üretimi ……...9
1.3.3.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi……9
1.3.3.2. Suyun Elektrolizi ……10
1.3.3.3. Isıl Kimyasal Yöntem……..……10
1.3.3.4. Güneş Hidrojen Sistemi……...10
1.3.3.5. Foto Kimyasal Yöntem ……11
1.3.3.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler ……11
1.3.4.7. Foto Biyolojik Sistemler……...12
1.3.4. Hidrojenin Depolanması……12
1.3.4.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma……13
1.3.4.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama……..13
1.3.4.3. Metal Hidrit Sistemi İle Depolama…….……..14

1.3.4.4. Karbon Adsorpsiyon Tekniği…….……14
1.3.4.5. Cam Mikro Kürelerde Depolama……15
1.3.4.6. Yerinde Kismi Oksidasyon….. ..……...15
1.3.4.7. Diğer Teknikler……15
1.3.5. Hidrojenin Taşınması……...…….15
1.3.5.1. Hidrojen Taşınırken Enerji Kaybı…….....16
1.3.5.2. Taşımada Etkili Olan Faktörler.....17
1.3.5.2.(a). Miktar…….17
1.3.5.2.(b). Mesafe ……...18
1.3.5.2.(c). Güç Tedariki ……..18
1.4. Elektrokataliz…….……..18
1.5. Fermi Dinamiği …….....20
1.6. Metal Kaplama ……...21
1.7. Aşrı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi …….22
1.8. Hidrojen Oluşum Reaksiyonu.……24
1.9. Eloktrokimyasal Tepkimeler……...25
1.9.1. Arayüzeyde Elektrot Potansiyelinin Oluşumu …….……25
1.10. Platin-Su Sistemi için 25 ºC de Potansiyel–pH Denge Diyagramı …27
1.10.1. İki Katı Madde……27
1.10.2. Bir çözünmüş ve Bir Katı Madde……28
1.11. Nikel-Su Sistemi için 25 ºC de Potansiyel–pH Denge Diyagramı…..29
1.11.1. İki Çözünmüş Madde……..30
1.11.2. İki Katı Madde……30
1.12. Kobalt-Su Sistemi için 25 ºC de Potansiyel–pH Denge Diyagramı…32
1.12.1. İki Çözünmüş Madde……..…….…….....32
1.12.2. İki Katı Madde…….……..…….....32
1.12.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde……..…...…….33
1.13. Elektrolitik Kaplama…….34
1.13.1. Bir Kaplama İşlemi Genel Olarak Şu İşlemleri Kapsar……..35
1.13.2. Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Etmenler…….35
1.14. Çalışmanın Amacı…….36

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……..……...37
3. MATERYAL VE METOD……..……..44
3.1. Materyal……..44
3.2. Metod……..45
3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması……45
3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler……..46
3.2.2.1.Dönüşümlü Voltomogram Eğrilerinin Elde Edilmesi…46
3.2.2.2. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi…46
3.2.2.3. İmpedans Ölçümleri……..47
3.2.2.2.1. AC impedans Ölçümleri……48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA……50
4.1. Platin ile Elde Edilen Deneysel Bulgular…….....50
4.1.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltomogramlar……50
4.1.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltomogramlar ……51
4.1.3. Asidik Ortamda Elde Edilen Katodik Akım – Potansiyel Eğrileri…….....52
4.1.4. Asidik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri……53
4.1.5. Bazik Ortamda Elde Edilen Akım – Potansiyel Eğrileri……..58
4.1.6. Bazik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri……..59
4.2. Platin Elektrotta Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi ……..64
4.2.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirmesi……64
4.2.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirmesi……..70
4.3. Nikel ile Elde Edilen Deneysel Bulgular……73
4.3.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltomogramlar……..73
4.3.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltomogramlar……74
4.3.3. Asidik Ortamda Elde Edilen Katodik Akım – Potansiyel Eğrileri…….75
4.3.4. Asidik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri……..76
4.3.5. Bazik Ortamda Elde Edilen Akım – Potansiyel Eğrileri……81
4.3.6. Bazik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri……82
4.4. Nikel Elektrotta Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi…….87

4.4.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirilmesi…...87
4.4.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirilmesi…….90
4.5. Nikel / Kobalt Kaplı Nikel ile Elde Edilen Deneysel Bulgular……92
4.5.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltomogramlar……...92
4.5.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltomogramlar…….93
4.5.3. Asidik Ortamda Elde Edilen Katodik Akım – Potansiyel Eğrileri……...94
4.5.4. Asidik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri……95
4.5.5. Bazik Ortamda Elde Edilen Akım – Potansiyel Eğrileri……..98
4.5.6. Bazik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri……..99
4.6. Nikel kobalt kaplı nikel Elektrotta Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi ……101
4.6.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirilmesi……101
4.6.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirilmesi…….104
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER……..……...106
KAYNAKLAR……...……...109
ÖZGEÇMİŞ……...……114

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1.	Hidrojenin bazı özellikleri……	4
Çizelge 1.2.	Bazı Büyük Hidrojen Boru Hatları……	16
Çizelge 1.3.	Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması……	20
Çizelge 4.1.	Platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (d) mM Tiyoüre çözeltisinden katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları……	69
Çizelge 4.2.	Platin elektrotun 0,5 M HCl + 0, 5, 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı katodik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri…….……..	70
Çizelge 4.3.	Platin elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden farlı aşırı gerilimlerde katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları……...	72
Çizelge 4.4.	Platin elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri……	72
Çizelge 4.5.	Nikelin elektrotun 0,5 M HCl + 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden farlı aşırı gerilimlerde katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları……...	89
Çizelge 4.6.	Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0, 5, 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı katodik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri…….. ……..	89

Çizelge 4.7. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden farlı aşırı gerilimlerde katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları……... 91

Çizelge 4.8. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri…… 92

Çizelge 4.9. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden farlı aşırı gerilimlerde katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları…….. 103

Çizelge 4.10. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0, 5, 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı katodik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri……. 103

Çizelge 4.11. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden farlı aşırı gerilimlerde katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları……. 105

Çizelge 4.12. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri…… 105

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1. Volkan eğrisi ……..21

Şekil 1.2. Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi …….....27

Şekil 1.3. 25 ºC de platin-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı……..29

Şekil 1.4. 25 ºC de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.....31

Şekil 1.5. 25 ºC de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı…….33

Şekil 3.1. Katodik akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan anot ve katodu ayrılmış cam hücre……..47

Şekil 3.2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği…….47

Şekil 3.3 İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı……..49

Şekil 4.1. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a) ve 50 (b) mM Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı……..51

Şekil 4.2. Platin elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) mM Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı……...52

Şekil 4.3. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (d) mM Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri…….....53

Şekil 4.4. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….54

Şekil 4.5. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 5 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….....56

Şekil 4.6. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 15 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….....57

Şekil 4.7. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 50 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….58

Şekil 4.8. Platin elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri…… 59

Şekil 4.9. Platin elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri……..... 60

Şekil 4.10. Platin elektrotun 0,5 M NaOH+ 5 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri……... 62

Şekil 4.11. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 15 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri……... 63

Şekil 4.12. Platin elektrotun 0,5 M NaOH + 50 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri……..... 64

Şekil 4.13. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı…… 73

Şekil 4.14. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) mM Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı…… 74

Şekil 4.15. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (d) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri ……..……. 76

Şekil 4.16. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….77

Şekil 4.17. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 5 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….78

Şekil 4.18. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 15 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri….....80

Şekil 4.19. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 50 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….81

Şekil 4.20. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri……82

Şekil 4.21. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….83

Şekil 4.22. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 5 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….84

Şekil 4.23. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 15 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri….....85

Şekil 4.24. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 50 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri……...86

Şekil 4.25. Nikel-Kobalt kaplı Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı……...93

Şekil 4.26. Nikel-Kobalt kaplı Nikel elektrotun 0,5M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı……94

Şekil 4.27. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri…….95

Şekil 4.28. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….96

Şekil 4.29. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl +5 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….....97

Şekil 4.30. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri……98

Şekil 4.31. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….....100

Şekil 4.32. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 50 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri…….....101

SİMGELER VE KISALTMALAR

E : Elektrot potansiyeli (V)

F : Faraday sabiti (96485 $C.mol^{-1}$)

I : Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)

η : Aşırı gerilim (V)

µm: mikron

V : Volt

1. GİRİŞ

Dünyanın enerji gereksiniminin büyük bölümünü karşılayan fosil kaynaklar hem gün gittikçe azalmakta hem de çok ciddi çevre ve hava kirliliğine sebep olmaktadır. Hidrojen, bir enerji taşıyıcısı olarak bu sorunların çözümü için bir potansiyel oluşturmaktadır. Bu sebeple son yıllarda hidrojen enerjisi üzerinde yoğun araştırma ve geliştirme faaliyeti sürdürülmektedir(Crnkovic ve ark., 2004). Temiz ve yenilenebilir hidrojen enerjisinin dünyanın artan enerji gereksinimini karşılayacağı bir gelecek için gelişmiş ülkeler çok yoğun bir şekilde büyük ölçekli teknolojik araştırma ve geliştirme programları yürütmektedirler (Crnkovic ve ark., 2004). Su, hidrojen ve oksijenden oluşur ve akarsu ve denizlerde çok miktarda bulunmaktadır. Hidrojen doğada saf halde bulunmaz. Ancak çeşitli yöntemlerle elde edilebilir. Bu sebeple yenilenebilir bir yakıttır. Bunun yanında yakıtlar içerisinde çevresel açıdan en temizidir. Birincil enerji kaynakları kullanarak hidrojen üretilip bunun gereksinim duyulan yerlere iletilerek çeşitli yöntemlerle enerjiye çevrilmesine hidrojen enerji sistemi denir. Hidrojen yakıtının en önemli kullanım alanı ulaşım sektörü (otomobil, otobüs, uçak, tren ve diğer taşıtlar) olmaktadır. Hidrojen halen bir yakıt olarak uzay mekiği ve roketlerde kullanılmaktadır. Düşünülen diğer kullanım yerleri ise mobil uygulamalar (cep telefonu, bilgisayar, vs) ve yerleşik uygulamalar (yedek güç üniteleri, uzak mekanlarda güç gereksinimi, vs) dır. Hidrojen enerji sistemi şu kısımlardan oluşur:

- Hidrojen üretimi,
- Depolama ve iletim,
- Enerji çevrimidir.

Hidrojen enerjisi konusunda son yıllarda meydana gelen gelişmeler, 2010 yılından itibaren hızlanan bir süreç içinde hidrojenin özellikle ulaşım sektöründe diğer yakıtların yerine geçeceğini işaret etmektedir. Bu görüş doğrultusunda hidrojenin çeşitli üretim yerlerinden kullanım yerlerine ulaşması için gereken dağıtım altyapısı ve hidrojen istasyonları da yer almaktadır.

Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcısı" da denir. Hidrojen 21. yüzyıla damgasını vuracak bir enerji

taşıyıcısıdır. Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınmasında çok az enerji kaybı olan, her yerde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanılabilen, tükenmez, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif olan hidrojenin yalnız 21. yüzyılın değil, güneş ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olacağı söylenebilir .

Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır. Üretilmesi aşamasında buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, fotosüreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur (Crnkovic ve ark., 2004). Üretilen hidrojen boru hatları veya tankerler ile büyük mesafelere taşınabilir. Hidrojen diğer yakıtlara göre pahalı olmasına rağmen uzun dönemde teknolojik ilerlemelerle enerji kullanımında önemli rol oynayacaktır. Pazarın bölgesine ve boyutuna bağlı olarak hidrojenin kg başına maliyeti 2,35-7$ arasındadır. Ancak bu maliyet göreceli olup, hidrojen çağına adım atılmakla hızlı düşüşü beklenmektedir. Çevresel zararlar ve yüksek kullanma verimi dikkate alındığında solar hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir.

1.1. Hidrojenin Tarihçesi

Hidrojen gazını yapay olarak ilk defa T. Von Hohenheim (ayrıca Paracelsus, 1493 - 1521, olarak da bilinir) tarafından güçlü asitlerle metalleri karıştırarak elde etmiştir. Bu kimyasal reaksiyon sonucu elde edilen bu yanıcı gazın yeni bir element olduğunun farkına varamamıştır. 1671 yılında hidrojen Robert Boyle tarafından demir çubuk ve seyreltik asit çözeltilerinin reaksiyonu sonucu üretilerek yeniden keşfedilmiştir. 1766 yılında Henry Cavendish metal asit reaksiyonuyla elde edilen, havada yanan, yandığı zaman su açığa çıkaran hidrojenin ayrı bir element olduğunun farkına varmıştır. Cavendish'in hidrojenle tanışması cıva ve asitlerle yaptığı deneyler zamanında olmuştur. Başlangıçta hidrojenin cıvayı oluşturan birimlerden biri olduğunu, cıvanın asitle reaksiyonundan ortaya çıktığını düşünmüş, buna rağmen hidrojenin pek çok önemli özelliğini gerçekci şekilde tasvir

edebilmiştir. 1783'te Antoine Lavoiser Laplace ile Cavendish'in bulduklarını tekrarlarken, yandığı zaman su üreten bu gaza hidrojen adını vermiştir. Hidrojenin ilk kullanım yerlerinden biri balonlar ve daha sonraları zeplinlerdir. Bu amaçlar için hidrojen metalik demir ve sülfürik asidin reaksiyona girmesiyle elde edilmiştir. Hidrojen Hindenburg adlı, havada yanarak yok olan zeplinde kullanılmıştır. Balonlarda daha sonraları oldukça patlayıcı olan hidrojenin yerine inert helyum kullanılmıştır.

1.2. Hidrojenin Özellikleri

Renksiz, kokusuz bir gaz olan hidrojen 2,016 g moleküler ağırlığı ile en hafif elementtir. Yoğunluğu havanın yoğunluğundan 14 kat küçüktür (standart sıcaklık ve basınçta 0,08376 kg/m^3'tür). Hidrojen 20,3 K'in (atmosferik basınçta) altındaki sıcaklıklarda sıvı şeklindedir. Hidrojen birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (Isıl değeri 141,9 MJ/kg'dır ve gazolinin ısıl değerinden 3 kat fazladır). Hidrojen gazının tüm özellikleri Çizelge 1.1. de verilmiştir.

1.3. Hidrojen Enerjisi

Son tüketiciye enerji "yakıt" ve/veya "elektrik" biçiminde sunulmaktadır. İkincil enerji olan elektriğin çeşitli kullanım avantajlarının bulunmasına karşın, teknoloji yalnızca elektriğe bağlı olarak değil, yakıtı da gerektiren biçimde gelişmiştir. Bunun nedeni, genel enerji tüketiminin % 60'ının ısı biçiminde gerçekleşmesidir. Birincil enerji kaynaklarının, fiziksel durum değişimi içeren biçimde dönüştürülmesi ile elde olunan ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcısı" denir. Elektrik 20. yüzyıla damgasını vuran bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen ise 21. yüzyıla damgasını vuracak bir diğer enerji taşıyıcısıdır.

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri (Muhtesipoğlu, 2002; BOS A.Ş.Web Sitesi)

Sembol	H
Atom Numarası	1
Proton ve Elektron Sayısı	1
Nötron sayısı:	0
Elektron Dizilişi	$1s^1$
Erime Noktası	-259,14 °C
Kaynama Noktası (1 atm)	-252,87 ^oC
Yoğunluk, sıvı (b.pt)	0,071 kg/L
Spesifik Isı (b.pt)	3,41 J/gm ^oC
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 ^oC
Kritik Basınç	12,8 atm

Endüstri devrimi ile 1750 yılından bu yana, teknik yeniliklere dayalı olarak dünya genelinde ekonominin gelişmesi, peş peşe beş ayrı dalgalanma biçiminde sürmüştür. 1750-1825 yılları arasındaki birinci dalgalanmanın başta enerji kaynağı kömürdür. 1825-1860 arasındaki ikinci dalgalanmada, ekonomiye ivme kazandıran elektrik olmuştur. 1860-1910 yılları arasındaki üçüncü dalgalanmada elektrik etkisini sürdürmüş, ama yeni kaynak olarak petrol ortaya çıkmıştır. 1910-1970 arasındaki dördüncü dalgalanmada ekonomiyi büyüten yeni enerji kaynağı nükleer enerjidir.

Şimdi 1970'lerde başlayan 21. yüzyılın neresinde biteceği henüz bilinmeyen yeni bir dalgalanma içindeyiz. Bu yeni dalgalanmayı etkileyen enerji türü hidrojendir. Hidrojen kullanım verimi yüksek bir yakıttır. Çevre dostudur. Teknolojik gelişim, çevre etkisini de içeren effektif maliyetinin diğer yakıtlardan düşük olmasını sağlar duruma gelmiştir.

Hidrojenin kullanılmasını gerektiren başlıca iki neden olup, biri fosil yakıtların yanma emisyonu karbon dioksitin artmasından kaynaklanan, global

ısınmaya neden olan çevre sorunu, diğeri petrol ve doğal gaz gibi akışkan hidrokarbonların bilinen üretilebilir rezerv ömürlerinin insan ömrü ile kıyaslanabilecek boyuta düşmüş olmasıdır. Bu bölümde, hidrojen enerjisinin gelişimi, hidrojenin yakıt olarak özellikleri, hidrojenin üretim, depolanma ve kullanım teknolojileri üzerinde durulmakta, Türkiye açısından hidrojen teknolojisi kazanımı ve hidrojen üretim kaynakları irdelenmektedir.

1.3.1 Hidrojen Yakıtının Özellikleri

Bugün yakıt seçimindeki kriterler olarak; motor yakıtı olma özelliği, dönüşebilirlik ya da çok yönlü kullanıma uygunluk, kullanım verimi, çevresel uygunluk, emniyet ve efektif maliyet açısından yapılan değerlendirmeler, hidrojen lehine sonuç vermektedir. Yakıtın dönüşebilirliği ya da çok yönlü kullanımı, yanma işlemi dışında, diğer enerji dönüşümlerine uygunluğunu gösterir. Hidrojen alevli yanmaya, katalitik yanmaya, direkt buhar üretimine, hidridleşme ile kimyasal dönüşüme ve yakıt hücresi ile elektrik dönüşümüne uygun bir yakıt iken, fosil yakıtlar yalnızca alevli yanmaya uygundur.

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

Hidrojen, en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütlesinin ısıl değeri 141.9 MJ/kg olup, petrolden 3.2 kat daha fazladır. Sıvı hidrojenin birim hacminin ısıl değeri ise 10.2 MJ/m^3 tür ve petrolün % 28'i kadardır. Gaz hidrojenin birim kütlesinin ısıl değeri sıvı hidrojenle aynı olup, doğal gazın 2.8 katı kadarken, birim hacminin ısıl değeri 0.013 MJ/m^3 ile doğal gazın % 32.5'i olmaktadır. Metal

hidridlerin kütlesel enerji içeriği 2-10 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hidridlerin hacimsel enerji içeriği 12.6-14.3 MJ/m^3 ile gaz ve sıvı hidrojenden büyüktür.

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

1.3.1.1. Hidrojen ve diğer motor yakıtlarının karşılaştırmalı temel özellikleri

Hidrojen diğer tüm otomotiv yakıtlarından üstün özellikler taşımaktadır ve ideal bir yakıttır. Akaryakıt motorlarında görülen buhar tıkacı, soğuk yüzeylerde yoğuşma, yeterince buharlaşamama, zayıf karışım gibi sorunlar hidrojen motorlarında yoktur. Hidrojen motorları 20.13 K (-253 ^oC) de ilk harekete sokulurken bile sorun çıkarmaz. Hidrojen yüksek alev hızına, geniş alev cephesine ve yüksek detanasyon sıcaklığına sahip olup, kontrolsuz yanmaya (vuruntuya) karşı dayanıklıdır. Hidrojenin geniş bir tutuşma açıklığı olduğundan, bu tür motorlar değişik hava fazlalık katsayılarında çalıştırılabilmektedir.

Hidrojenle çalışan içten yanmalı motorun yanma sırasında oluşan azot oksit (NO_x) emisyonu, mevcut bir motordan 200 kat daha azdır. Kaldı ki, benzin-hava karışımına % 5 hidrojen eklenince NO_x emisyonu % 30-40 azalma göstermektedir. Bu da çevre açısından önemli bir kazançtır. Nitekim, son yıllarda çift yakıtlı motorlar denilen, hidrojen/benzin ve hidrojen/doğal gaz karışımlı Otto çevrimli motorların ortaya çıkarılmasının nedeni, karışımın fakirleştirilmesi ile özgül yakıt tüketiminin azaltılmasıdır. Fakir karışımlı motorların CO_x ve HC emisyonları azalmaktadır. Çift yakıtlı motorların, günümüz klasik motorları ile hidrojen motorları arasında bir geçiş aşaması oluşturması beklenmektedir.

Yakıtlar için önemli olan bir özellik de çevresel uygunluktur. Fosil yakıt kullanımının hava kalitesi, insanlar, hayvanlar, plantasyonlar ve ormanlar, akuatik ekosistemler, insan yapısı yapılar, açık madencilik, iklim değişikliği, deniz seviyesi yükselmesi üzerindeki olumsuz etkilerinden kaynaklanan çevre zararları dünya

genelinde, 1990 verileriyle; kömür için 9.8 ABD $/GJ, petrol için 8.5 ABD $/GJ ve doğal gaz için 5.6 ABD$/GJ olarak saptanmıştır.

Çevresel zarar ve çevresel uygunluk faktörü için fosil yakıt sistemi, kömür/sentetik yakıt sistemi ve güneş-hidrojen sistemi (güneş PV panellerinden sağlanacak enerji ile hidrojen üretim sistemi), bu verilerin ışığında karşılaştırılmıştır. Güneş-hidrojen üretim sisteminde çevresel zarar 0.46 ABD $/GJ gibi yok denecek düzeye düşmekte ve çevresel uygunluk faktörü üst sınıra çıkarak 1 olmaktadır.

1.3.1.2. Çevresel zarar ve çevresel uygunluk faktörleri

Yakıtın zehirliliği, yanma ürünlerinin zehirliliği, diffüzyon katsayısı, ateşleme enerjisi, patlama enerjisi, alev emissivitesi gibi faktörlere göre yapılan emniyet değerlendirmesi açısından, hidrojen en emniyetli yakıttır. Hidrojenin emniyet faktörü 1 iken, benzinde 0.53 ve metanda 0.80 olmaktadır. Kısacası benzin ve doğal gaz hidrojene göre tehlikeli yakıtlardır. Hidrojenin benzin ve metana göre yanma tehlikesi daha azdır.

1.3.2. Hidrojenin Kullanım Alanları

Ulaşımda, endüstride ve evlerde hidrojen kullanımı aslında sanıldığı kadar yeni değildir. Dünyanın pek çok yerinde hala evlerde kullanılmakta olan havagazı aslında hidrojen ve karbon monoksitin bir karışımıdır. Zeplin ve bazı balonlar gibi hava taşıtlarında hidrojen kullanılmıştır. Sanayide petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörlerinde kullanılmaktadır. Uzay mekiğinin roketlerinin yakıtı da hidrojendir. Evlerde, sanayide ve ulaşımda elektrik üretimi ve yakıt olarak hidrojen kullanımı için araştırmalar devam etmektedir (www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/cevre.htm, 2004).

Uygun şekilde depolanabildiği takdirde, hidrojen, ister gaz ister sıvı halde bulunsun yakıt olarak kullanılabilir. Motorlu araçlar ve fırınlar hidrojen yakacak şekilde modifiye edilebilirler. 1950'lerden beri bazı hava taşıtlarında yakıt olarak hidrojen

kullanılmıştır. Otomobil üreticileri hidrojenle çalışan otomobiller geliştirmişlerdir. Hidrojen benzinden %50 daha verimli yanar ve daha az kirliliğe yol açar. Kirliliğin azaltılması için benzin, etanol, metanol ve doğal gazla karıştırılabilir. Benzin/hava karışımına sadece %5 oranında hidrojen eklenmesiyle azot oksit salınımı %30-40 arasında azaltılabilir. Tamamıyla hidrojen yakan bir motor sadece su ve az miktarda azot oksit üretecektir. Hidrojen daha yüksek ateşleme hızına , daha geniş ateşleme sınırlarına, daha yüksek patlama sıcaklığına sahiptir, daha yüksek sıcaklıkta yanar ve benzinden daha düşük ateşleme enerjisine ihtiyaç duyar. Bu hidrojenin daha hızlı yandığı ama erken ateşleme tehlikesi taşıdığını gösterir. Hidrojenin taşıtlarda yakıt olarak kullanılması için önemli avantajları olsa da benzinin yerini alabilmesi için daha pek çok araştırma yapılmalıdır. Hidrojenle çalışan taşıtların yaygınlaşması için en azından 20 yıllık bir sürenin geçmesi gerektiği öngörülmektedir (www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/cevre.htm,2004).Hidrojenin birim ağırlık başına enerji kapasitesi çok yüksek olduğu için hidrojenle çalışan hava taşıtları daha fazla yük taşıyabilirler ya da menzilleri önemli ölçüde artabilir.

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

Hidrojen, sürekli üretim yapamayan (güneş, rüzgar) ya da enerji tüketim merkezlerinin çok uzağında inşa edilen (hidro-elektrik, jeo-termal) enerji üretim tesislerinde üretilen enerjinin tamamının ya da o an için kullanılmayan kısmının depolanması için kullanılabilir. Örneğin; Humbold State Üniversitesinin Schatz Enerji Araştırma Merkezinde tasarlanan ve inşa edilen bir güneş enerjisi - hidrojen sistemi güneş enerjisi ile bir akvaryumun havalandırılmasını sağlayan kompresörleri çalıştırılmakta artan enerji ile de bir elektroliz cihazı ile hidrojen üretilmektedir. Güneş enerjisinin yetersiz olduğu zamanlarda üretilen hidrojen bir yakıt pilinde yakılarak enerji ihtiyacı karşılanmaktadır

(www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85 /cevre.htm, 2004). Hidrojenin büyük elektrik santrallerinde yakılıp enerji üretilmesine yönelik çalışmalar bulunmakla beraber maliyetlerin çok yüksek olması sebebiyle yakın zamanda bu mümkün görülmemektedir. Ancak, doğal gaza hidrojen eklenerek doğal gaz santrallerinin yarattığı kirlilik azaltılabilir. ABD 2030 yılından sonra toplam enerji ihtiyacının %10'unu hidrojenden karşılamayı düşünmektedir.

1.3.3. Hidrojen Üretimi

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

1.3.3.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

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

1.3.3.2. Suyun Elektrolizi

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

1.3.3.3. Isıl Kimyasal Yöntem

Suyun ısı enerjisi ile ayrıştırılması için en az 2500 ^{0}C lik bir sıcaklık gerekmektedir. Burada, tek basamakta termo-kimyasal işlem yerine, birkaç basamaklı işlemler ön görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı ısıl kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950 ^{0}C ye kadar indirilmiş, toplam verim ise %50 olarak bulunmuştur. Isıl-kimyasal yöntem üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

1.3.3.4. Güneş-Hidrojen Sistemi

Hidrojenin güneş enerjisi kullanımı ile üretilmesi, hem çevre yönünden hem de ekonomik yönden büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükeneceği gerçeği de göz önüne alındığında, son yıllarda çalışmalar güneş-hidrojen sistemi üzerinde yoğunlaşmıştır. Güneş-Hidrojen sistemi son derece temiz ve güvenli bir enerji üretim yoludur. Güneş enerjisinin faydalı enerji şekline dönüşümü, ısıl (termal) ve foton salma olarak iki kısma ayrılabilir. Isıl işlemde, güneş enerjisi önce ısıya çevrilerek ya bu ısı enerjisinden yararlanılır veya enerji değişik çevrimleri ile mekanik ya da elektrik enerjisine dönüştürülür. Başka bir seçenek de, bu enerjiyi çeşitli şekilde depolamadır. Foton salma işleminde ise, fotonlar bir yutucu madde tarafından doğrudan soğurulur. Bu soğurucu maddeler foton enerjisinin bir kısmını ya doğrudan elektrik enerjisine çevirir veya suyu

hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırır. Güneş enerjisi fotonlarının başka bir çevrimi de, fotosentez ile biyo-kütle oluşumudur. Burada önce foton enerjisinden hidrojen eldesi ve bunun enerji kaynağı olarak kullanımındaki kuramsal ve deneysel verimleri incelemek gerekir. Bütün çevrim işlemlerinde olduğu gibi, güneş enerjisinde hidrojen üretimi için de, yüksek verim sağlayabilmek maliyeti düşüreceğinden, bu konuda sınırlamalar ve kayıpların neler olduğunu iyi bilmek önem taşımaktadır.

1.3.3.5. Fotokimyasal Yöntem

Bu tür yapılarda ışık soğurucu yarı-iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içinde yer alabilirler. Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen UV ışınımları 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 ışınımlarının, incelen ozon tabakasından daha fazla miktarda geçmesi, fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir öğe olarak görülse de, dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Ancak fotokimyasal yöntem için bu ışınımların 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.

1.3.3.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler

Güneş pilleri, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken sistemlerdir. Paneller birçok fotovoltaik hücreden meydana gelir ve sistemler bazen tek başlarına, bazen de diğer alışıla gelmiş kaynaklarla benzer kullanılabilirler. Bu sistemlerde güneş enerjisi ile hidrojen üretimi iki basamaklı olarak gerçekleştirilir. Burada ilk basamakta, genelde silisyumdan yapılan güneş

pili aracılığı ile DC elektrik akımı elde edilir. Daha sonra bu akım, bir elektroliz hücresinin elektrotlarına verilerek suyun oksijen ve hidrojenlerine ayrıştırılmaları gerçekleştirilir.

1.3.3.7. Foto Biyolojik Sistemler

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

1.3.4. Hidrojenin Depolanması

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

Hidrojenin sıvı olarak depolanmasında, sıvı hidrojen taşınım tanklarına benzer tanklar kullanılır. Örneğin Kennedy Uzay Merkezinde fırlatma alanının yanında 3217 m^3 hacminde küre kullanılır ve bu tanktan uzay mekiğine 38 m^3/dk hıza kadar aktarım olabilmektedir. Sıvılaştırma tesislerinde ise depolama genellikle 1514 m^3 hacminde vakum-izole küresel tankta yapılır.

Araçlarda hidrojen kullanımında başlıca engel hidrojenin depolanmasıdır. Hidrojen gaz formunda oda sıcaklığı ve basıncında aynı eşdeğer enerji miktarına

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

1.3.4.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma

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

1.3.4.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama

Bu teknikte hidrojen atmosfer basıncında, 20 K'de oldukça iyi izole edilmiş tankta depolanmaktadır. Hidrojen sıvı şekilde olduğu için, eşdeğer ağırlıktaki gazolinden 3 kat fazla enerji içerir ve eşdeğer enerji içerdiği durumda da 2,7 kat fazla hacim gerektirir. Bu teknik tank ve izolasyon dahil ağırlıkça %16 hidrojen depolar.

Ayrıca, sıvılaştırma yakıtın enerji içeriğinin %40'ı kadarını gerektirir. Diğer bir dezavantaj izolasyona rağmen tanka ısının sızmasıdır. Bu sızma sonucunda hidrojen kaynar. Ancak basınçlı tank kullanılarak bu problem çözülebilir ama bu da ağırlığı ve boyutu artırır.

1.3.4.3. Metal Hidrit Sistemi İle Depolama

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

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

Absorpsiyon : $M + xH_2 \longrightarrow MH_{2x} + ısı$ (1.1)

Desorpsiyon: $MH_{2x} + ısı \longrightarrow M + xH_2$ (1.2)

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

1.3.4.4. Karbon Adsorpsiyon Tekniği

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

1.3.4.5. Cam Mikroküreler de Depolama

Küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 mm arasında değişen ve duvar kalınlıkları ~1mm olan cam küreler kullanılır. Bu mikroküreler 200-400 ^{0}C'de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerin içine dolar.

Cam oda sıcaklığına soğutulduğunda, hidrojen kürelerin içine hapsolur. Kullanılacağı zaman kürelerin ısıtılması ile hidrojen tekrar açığa çıkar.

1.3.4.6. Yerinde Kısmi Oksidasyon

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

1.3.4.7. Diğer Teknikler

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

1.3.4. Hidrojenin taşınması

Hidrojen gazı, doğal gaz veya hava gazına benzer olarak borular aracılıyla her yere kolaylıkla ve güvenli olarak taşınabilmektedir. Doğal gaz için kurulan yer altı boru dağıtım ağının ileride çok az bir değişiklikle hidrojen içinde kullanılması olanaklıdır. Boru hatları dışında hidrojen, basınçlı gaz olarak veya sıvılaştırarak tüplere konup tankerlerle taşınabilir. Çift çeperli yalıtılmış 25m^3 hacmindeki

tanklara konulan sıvılaştırmış hidrojen, karayolu ile yine benzer şekilde 130m^3 hacminde tanklara konulan sıvı hidrojen ise demiryolu ile taşınabilmektedir.

Hidrojen boru ile taşınmasına, Texas da petrol endüstrisi tarafından kullanılmakta olan ve 80 km uzunluğuna sahip boru şebekesi ile Almanya da Ruhr havzasında 1938 yılında işletmeye açılan ve bu gün 15 atmosfer basınç altında hidrojen taşımaya devam eden 204km lik boru hattı örnek olarak gösterilebilir.

Çizelge 1.2. Bazı Büyük Hidrojen Boru Hatları

Yer	İşlem Yılı	Çap (mm)	Uzunluk (km)	Basınç (Mpa)	Saflık
AGEC,Alberta Kanada	1987	273	3,7	3,79	99,90%
Air Liquide,Fransa	1966	Çeşitli	290	6,48-10	saf ve ham
Air Products,USA	1969	114-324	100	0,35-5,5	saf ve ham
Chemische Werke,Huls	1938	168-273	215	2,5	ham gaz
Cominco,Kanada	1964	5	0,6	30	62-100%
Gulf Petroleum,Kanada		168,3			93,50%
ICI Bilingham,U.K.				30	saf
Philips Petrol	1986	203		12	

1.3.5.1 Hidrojen Taşınırken Enerji Kaybı

Günümüzde petrol tankerlerinden sızan veya kaza sonucu her yıl denizlere saçılan binlerce ton ham petrol, bilindiği üzere telafisi çok zor, hatta olanaksız olan büyük zararlara yol açmaktadır. Elektrik enerjisi taşıma ve dağıtma hatlarında ise, yine büyük enerji kayıpları vardır. Ülkemizde elektrik enerjisinin taşınması sırasında kaybolan enerji miktarının Keban Barajı nın bir yılda ürettiği elektrikten neredeyse 1.5 kat fazla olduğu hesaplanmıştır. Kömür çıkartılması ve dağıtılması oldukça yüksek maliyet gerektiren bir işlemdir. Doğal gaz ve petrol yataklarının belirli bölgelerde bulunmasından dolayı, bu yakıtların kullanılacak yere boru hatları ile taşınması için çok uzun, bazen birkaç ülkeyi kapsayan binlerce kilometrelik boru hatları, dolayısıyla yatırım maliyeti getirmektedir. Hidrojen ise her yerde bölgesel olarak üretilebildiği için çok uzun boru hatlarına gerek yoktur.

1.3.5.2. Taşımada etkili olan faktörler;

1.3.5.2.(a). Miktar

Büyük miktarlardaki hidrojen için en ucuz taşıma yöntemi boru hatlarıyla taşımadır.Fakat okyanusların geçilmesi sözkonusu oluyorsa doğal olarak en ucuz yöntem sıvı hidrojenin tankerlerle taşınması olacaktır. Sıvı hidrojenin taşınması ikinci en ucuz iletim yöntemidir. Boru hattıyla taşımanın çalıştırma maliyetleri çok düşük olmasına rağmen ilk yatırım maliyeti çok yüksektir. Diğer tarafta sıvı hidrojenin de çalıştırma maliyetleri yüksek fakat ilk yatırım maliyetleri hidrojen miktarı ve taşıma yapılacak mesafeye bağlı olmak üzere daha düşüktür. Küçük miktarlardaki hidrojen için boru hattı karlı olmamaktadır.Çünkü boru hattına yapılacak ilk yatırım maliyeti çok yüksek olacaktır. Bu durumda en uygun yöntem sıkıştırılmış gaz halde taşımadır. Sıvı hidrojenle kıyaslandığında sıkıştırılmış gaz hidrojenin enerji tüketimi ve ilk yatırım maliyeti daha düşüktür. Her ne kadar aynı miktardaki hidrojen için daha fazla tüp treylere ihtiyaç duyulsa da ilk yatırım maliyeti çok daha aşağıda kalmaktadır.

Bu ikisi arasında hangisinin ekonomik olarak tercih edileceği taşınacak mesafeye bağlı olmaktadır. Uzun mesafeler için sıvılaştırmanın yüksek enerji maliyeti dengeyi bozacaktır. Mesafe kısa ve miktar çok küçük ise sıkıştırılmış gaz hidrojen en uygun seçim olacaktır. Ayrıca kısa mesafeler için aynı tüp treyleri bir gün içersinde birden fazla defa kullanma söz konusu olabilmektedir.

Metal hidrit taşıma maliyeti gaz ve sıvı hidrojenin arasında kalmaktadır. İlk yatırım maliyeti çok yüksek olmasına karşın metal hidrit sıkıştırılmış gaz hidrojene kıyasla çok daha fazla miktarlarda hidrojen taşıma kapasitesine sahip olduğundan tercih edilebilir.

1.3.5.2.(b). Mesafe

Daha önce de değinildiği üzere mesafe taşıma maliyetleri üzerinde çok etkilidir. Kısa mesafeler için boru hatları çok ekonomik olmaktadır. Boru hattının ilk yatırım maliyeti tanker yada tır tüplerinin maliyetine yakın olmaktadır ve ek olarak taşıma ve sıvılaştırma maliyeti de bulunmamaktadır. Mesafe arttıkça boru hattının ilk yatırım maliyeti hızlı bir şekilde artmaktadır ve ekonomiklik taşınacak miktara bağlı kalmaktadır.

Mesafe sıvı ve sıkıştırılmış gaz hidrojen arasında bir karar faktörü olabilmektedir. Uzun mesafelerde aynı miktardaki gaz hidrojeni taşımak için gereken tır miktarı sıvı hidrojene göre çok daha fazla olacaktır. Yani uzun mesafedeki gaz hidrojeni taşıma maliyeti, sıvılaştırma maliyetleri eklenmiş sıvı hidrojeni taşıma maliyetinden daha fazla olmaktadır.

1.3.5.2.(c). Güç Tedariki

Hidrojenle ilgili özel bir durum,enerjinin uzun mesafe iletimidir. Hidrojeni üretip boru hatlarıyla ısı yada elektrik enerji ihtiyacı olan yere taşımak düşük enerji kayıplarından dolayı çok daha ucuz olmaktadır .Hidrojenin taşınmasındaki yöntemleri kısaca en uygun koşullara göre özetleyecek olursak;
Boru hattı, büyük miktarlar ve uzun mesafelerdeki güç iletimi için,
Sıvı hidrojen, uzun mesafelere taşımada,
Sıkıştırılmış gaz, küçük miktarlar ve kısa mesafelerdeki taşımalarda,
Metal hidrit, kısa mesafelerde taşımada kullanılması en uygun yöntemlerdir.
(http://www.bilgiustam.com/hidrojenin-tasinmasi/)

1.4. Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran ya da azaltan maddelere katalizör denir. 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 elektrota göre daha hızlı gerçekleşiyorsa, bu elektrot diğer elektrota 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_o ($\eta = 0$ iken tepkime hızı) kıyaslanabilir. Ancak bu uygulama tepkime mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i' nin ve E' nin de logi ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir. Bazı elektrotlar, denge akımına (i_o) göre iyi bir elektrokatalizör olmaması beklenirken, Tafel değerleri, b, çok küçükse düşük aşırı gerilimlerde gayet iyi elektrokatalitik etkinlik gösterebilirler. Bir elektrokatalizörü karekterize 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 1.3.' te verilmektedir (Bockris,1970).

Çizelge 1.3. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin Karşılaştırılması

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

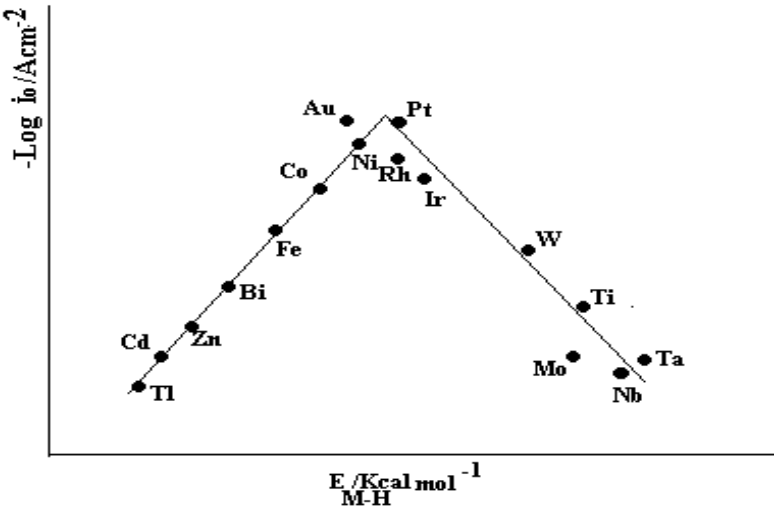
($\Delta\phi$)* : Elektrodun iç potansiyeli olarak tanımlanan birim yükün aktivasyon engelini aşabilmesi için gereken enerjidir.

1.5. Fermi Dinamiği

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

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

Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 1.4'de gösterilmiştir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafiğe göre, görüldüğü gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu ($\boldsymbol{i_o}$) önce artmakta sonra azalmaktadır. Üzerinde en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh v.b metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.



Şekil 1.1. Volkan eğrisi (J.O'M. Bockris).

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

1.6. Metal Kaplama

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

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

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

5) Kaplanan yüzeyin temizlenmesi

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

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

Ayrışma gerilimleri birbirine yakın olan iki metal birlikte çökerler. Şartları iyice saptamak suretiyle iki veya daha fazla metali bir alaşım halinde çöktürmek mümkündür. Kaplamanın niteliğine etki eden etmenler yukarıda anlatılanların benzeridir. En iyi sonuç bu etkenleri deneysel olarak iyice saptamak gereklidir. Bunun için kaplama alaşımından yapılmış anotlar veya metalin çözünen anodu kullanılır.

1.7. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Akım altındaki elektrotun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir (η= Ei-Ed). Katodun aşırı gerilimi ηc her zaman negatif, anodun ise ηa her zaman pozitiftir. Aşırı geriliminin birçok nedeni vardır. En önemlileri; aktivasyon ya da yük transferi gerilimi, derişim (konsantrasyon) gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimidir.

Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot/elektrolit faz sınırında yük aktarımının engellenmesinden

kaynaklanır. Bir elektrot/elektrolit faz sınırındaki elektriksel çift katman içinde elektrot tepkimesinin aktivasyon enerjisini değiştirerek elektrot tepkimesinin hızını etkileyen aşırı gerilime "aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi, η_a" denir. Çözeltinin neden olduğu aşırı gerilime "direnç aşırı gerilimi, η_Ω" denir. Çözeltinin direncinin büyük ya da devreden geçen akımın büyük olduğu ya da elektrot yüzeyinde akım geçişini güçleştiren bir katman oluştuğu zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olayına katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması yeterli kadar değilse, bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime "difüzyon aşırı gerilimi", η_d denir. Genellikle yalnız indirgenme olayları için önemlidir ve karıştırma ile azaltılabilir. Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin belirli bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklulukların neden olduğu aşırı gerilime "kristal aşırı gerilimi, ηk" denir. Elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden olduğu aşırı gerilime ise "reaksiyon aşırı gerilimi, ηr" denir.

Toplam aşırı gerilim bunların toplamıdır (Üneri, 1978);

$$\eta = h_a + h_d + h_r + h_k + h_\Omega \qquad (1.3)$$

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

Elektrolit içerisinde sürekli bir ayrışmayı sağlamak üzere iki elektrot arasına uygulanması gereken minimum potansiyele "ayrışma gerilimi" denir. Ayrışma geriliminin değeri tersinir pil potansiyelinden aşırı gerilim kadar daha fazladır. Aşırı gerilim ne kadar az ise ayrışma gerilimi de o kadar az olur.

1.8. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları

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

Hidrojen oluşturma tepkimeleri asit çözeltisi içerisinde,

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \qquad (1.4)$$

ve alkali çözeltilerde,

$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ şeklindedir. (1.5)

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

1.9. Elektrokimyasal Tepkimeler

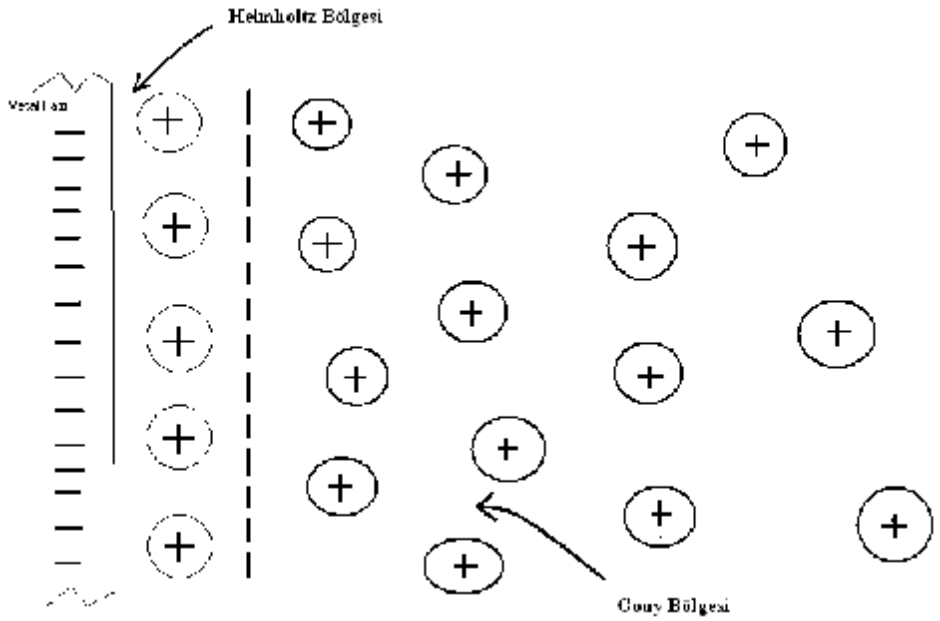
Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlara elektrokimyasal tepkimeler denip, elektron alış-verişi metal yüzeyine sıfır mesafede gerçekleşmez. Ancak elektronlar arayüzey adı verilen bölgede transfer edilir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrooksidasyon ve katotta 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 aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

Elektrot yüzeyine adsorpsiyon
Elektrokataliz
Elektrodun türü (Fermi dinamiği)
Elektrot potansiyeli
Ortamın bileşimi
Ortamın pH' sı vb.

1.9.1. Arayüzeyde 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 ara yüzeydeki 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. Söyleyebileceğimiz şey, 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. Bu model 1879' da H. Helmholtz tarafından önerilmiştir. Helmholtz modeli ancak sistemin sıcaklığının mutlak sıfıra eşit olduğu (yüklü taneciklerin termal hareketlerinin durduğu) bir ideal sınır halinde ve ancak bir dereceye kadar geçerli olabilir. Mutlak sıfırdan yüksek sıcaklıklarda, çift tabakanın çözelti yanını oluşturan iyonların bir kısmı termal hareketlerle ara yüzeyden uzaklaşır (Şekil 1.2). Böylece, çift tabakanın çözelti yanı, ara yüzeyin hemen yanında ki durağan bir bölge ile, ondan sonra gelen yaygın bir bölgeden oluşmuş gibi düşünülebilir. Elektriksel çift tabakadaki durağan bölgeye Helmholtz bölgesi, yaygın bölgeye ise Gouy bölgesi deniyor (Bockris, 1977).



Şekil 1.2. Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi (Bockris,1977)

1.10. Platin-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı

Platin elektrotun sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışı Pourbaix tarafından oluşturulan 25 ^{o}C de nikel-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramı aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.

1.10.1. İki Katı Madde

$$1.\ Pt + H_2O \rightleftharpoons PtO + 2\,H^+ + 2e^- \qquad (1.6)$$

$$\log(Pt^{++}) = -7{,}06 - -2pH. \qquad (1.7)$$

$$2.\ PtO + H_2O \rightleftharpoons PtO_2 + 2\,H^+ + 2e^- \qquad (1.8)$$

$$E° = 1{,}188 - 0{,}0298 \log(Pt^{++}) \qquad (1.9)$$

3. $PtO_2 + H_2O \rightleftharpoons PtO_3 + 2\,H^+ + 2e^-$ (1.10)

$E° = 2{,}000 - 0{,}0591pH$ (1.11)

1.10.2. Bir çözünmüş ve Bir Katı Madde

4. $Pt^{2+} + H2O \rightleftharpoons PtO + 2\,H^+ + 2e^-$ (1.13)

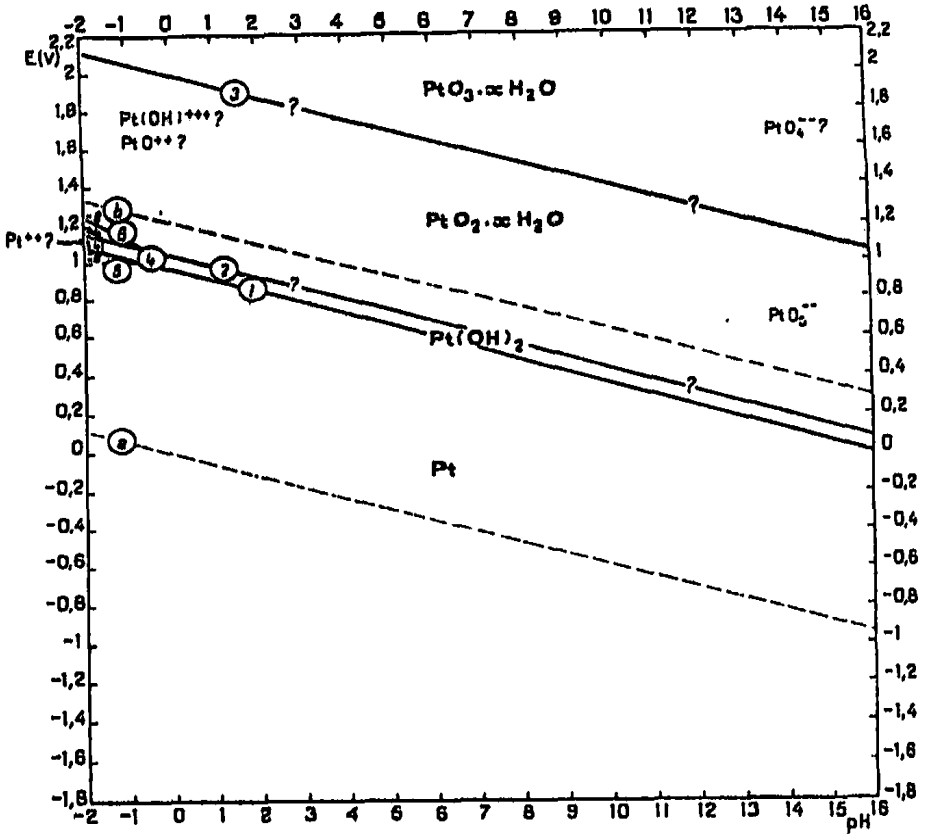
$E°=0{,}837-0{,}1182pH-0{,}0591pH$ (1.14)

5. $Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e\text{-}$ (1.15)

$E°=1{,}188-0{,}1182pH-0{,}0591pH$ (1.16)

6. $Pt^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PtO + 4\,H^+ + 2e^-$ (1.17)

$E°=0{,}837-0{,}1182pH-0{,}0591pH$ (1.18)



Şekil 1.3. 25 ºC de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966)

Şekil 1.3'de platin-su sistemi için potansiyel - pH denge diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi platin asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. Platin yüzeyinde pH= 3 de $Pt(OH)_2$ 0,8 V ta oluşurken, pH = 8 de 0,51 V ta oluşmya başlamaktadır. Platin yüzeyinde $PtO_2.xH_2O$ pH= 3 de 0,87 V ta pH = 8 de ise 0,57 V ta oluşmaktadır. Bazik ortamlarda elektrot yüzeyi daha erken oksitlerle kaplanmaktadır.

1.11. Nikel-Su Sistemi için 25 ºC de Potansiyel–pH Denge Diyagramı

Nikel elektrotun sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışı Pourbaix tarafından oluşturulan 25 ^oC de nikel-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramı aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.

1.11.1. İki Çözünmüş Madde

1. $Ni^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons HNiO_2^- + 3H^+$ $\sum u_i m^\circ = nFE^\circ$ (1.18)

1.11.2. İki Katı Madde

2. $Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + 2H^+ + 2e^-$ (1.19)

a) $E^\circ = 0{,}110 - 0{,}0591pH$ (1.20)

b) $E^\circ = 0{,}116 - 0{,}0591pH$ (1.21)

3. $3NiO + H_2O \rightleftharpoons Ni_3O_4 + 2H^+ + 2e^-$ (1.22)

a) $E^\circ = 0{,}897 - 0{,}0591pH$ (1.23)

b) $E^\circ = 0{,}876 - 0{,}0591pH$ (1.24)

4. $2NiO + H_2O \rightleftharpoons Ni_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$ (1.25)

a) $E^\circ = 1{,}032 - 0{,}0591pH$ (1.26)

b) $E^\circ = 1{,}020 - 0{,}0591pH$ (1.27)

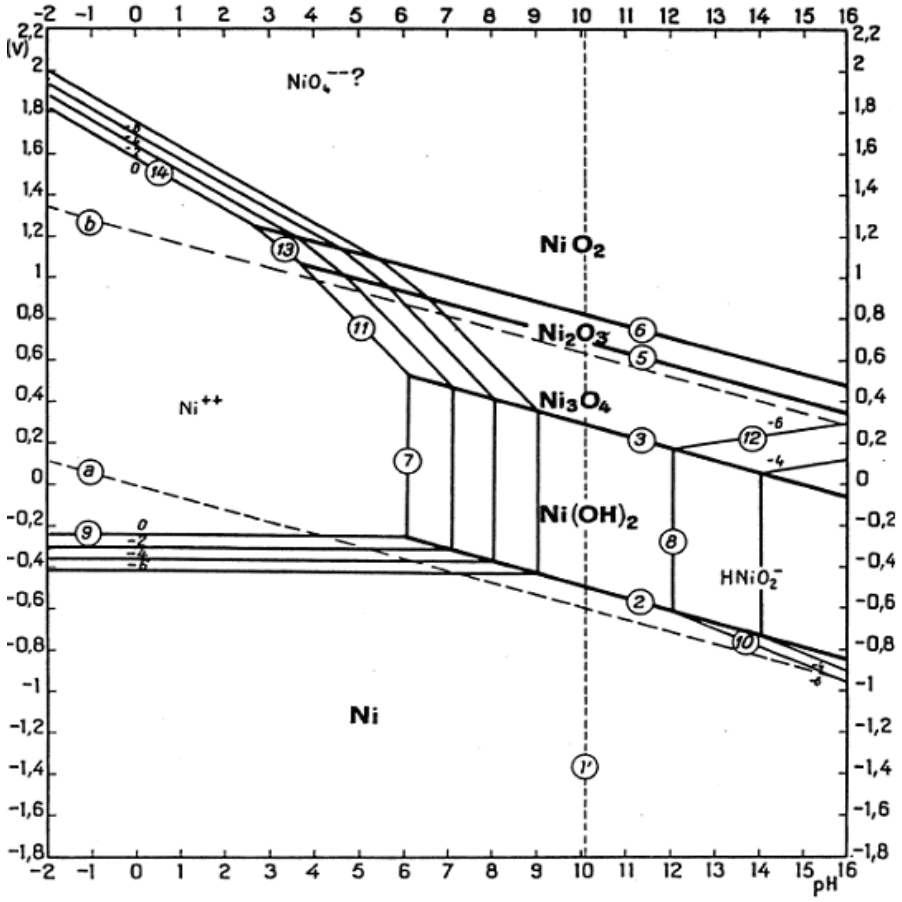
5. $Ni_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2NiO_2 + 2H^+ + 2e^-$ (1.28)

$E^\circ = 1{,}434 - 0{,}0591pH$ (1.29)

6. $Ni^{2+} + H_2O \rightleftharpoons NiO + 2H^+$ (1.30)

7. $Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^-$ $E^\circ = -0{,}250 + 0{,}0295\log$ (1.31)

$$E° = 0{,}648 - 0{,}088pH + 0{,}0295\log \qquad (1.32)$$



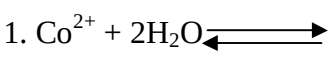
Şekil 1.4. 25 ºC de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966)

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

1.12. Kobalt-Su Sistemi için 25 ºC de Potansiyel–pH Denge Diyagramı

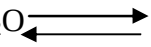
Kobalt elektrotun sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışı Pourbaix tarafından oluşturulan 25^{o}C de kobalt-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramı aşağıdaki formüller kullanılarak elde edilmiştir.

1.12.1. İki Çözünmüş Madde



1. $Co^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons HCoO_2^- + 3H^+$ $\sum u_i m^\circ = nFE°$ (1.33)

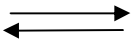
1.12.2. İki Katı Madde



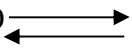
4. $Co + H_2O \rightleftharpoons CoO + 2H^+ + 2e^-$ (1.34)

a) $E° = 0,095 – 0,0591pH$ (1.35)

b) $E° = 0,166 – 0,0591pH$ (1.36)

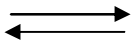


6. $2Co_3O_4 + H_2O \rightleftharpoons 3Co_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$ $E° = 1,018 – 0,0591pH$ (1.37)

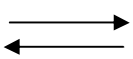


7. $Co_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2CoO_2 + 2H^+ + 2e^-$ $E° = 1,477 – 0,0591pH$ (1.38)

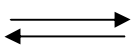
1.12.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde



10. $2Co^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Co_2O_3 + 6H^+$ (1.39)

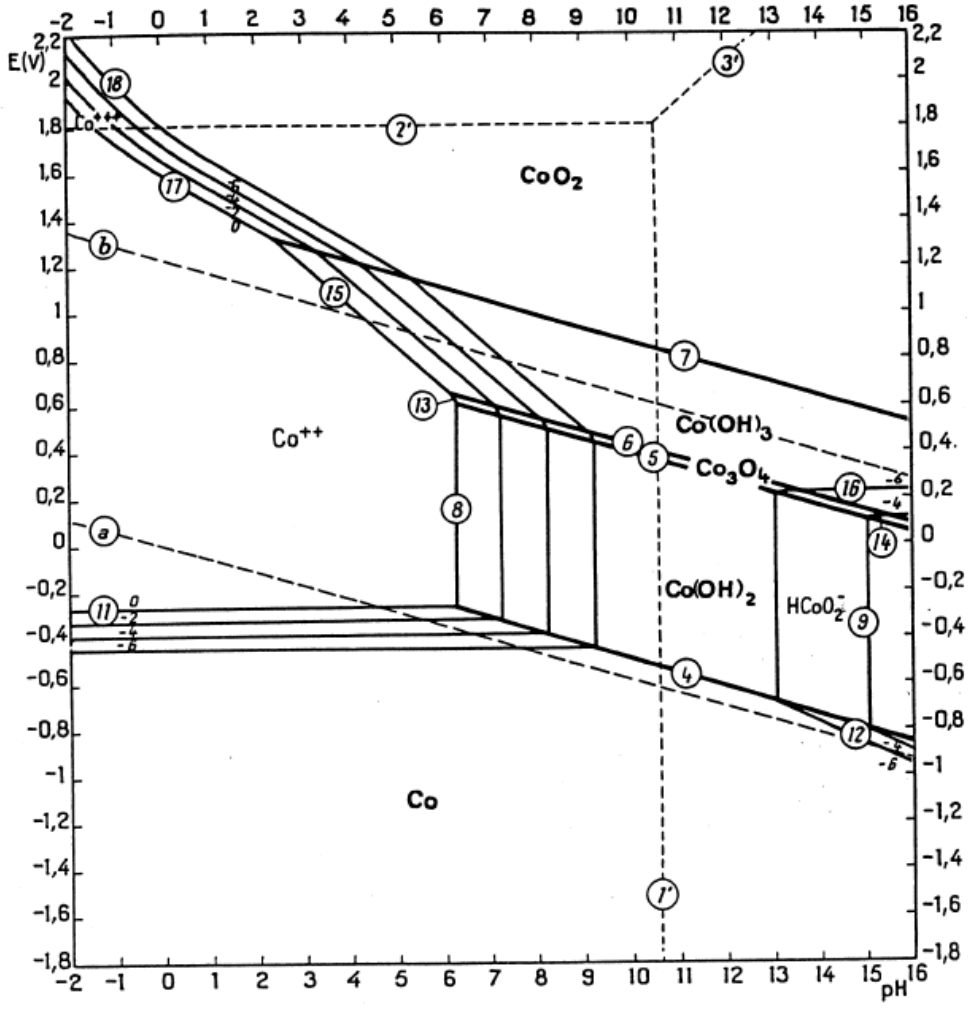


11. $Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e^-$ $E° = -0,277 + 0,0295$ (1.40)



14. $3HCoO_2^- + H^+ \rightleftharpoons Co_3O_4 + 2H_2O + 2e^-$ (1.41)

$$E° = -0,700 + 0,0295pH + 0,0886\log\left(a_{HCoO_2^-}\right) \quad (1.42)$$



Şekil 1.5. 25 ºC de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966)

Şekil 1.5'de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kobalt asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 3,5' ta Co elektrot -0,3' V un üzerinde Co^{++} şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH = 8' de ise elektrot yüzeyi -0,42 V' tan itibaren oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla $Co(OH)_2$, $Co(OH)_3$, Co_3O_4, ve CoO_2 oluşabilmektedir. Kobalt elektrot bazik bölgelerde daha negatif potansiyellerde oksitlerle örtülmektedir.

1.13. Elektrolitik Kaplama

18. yüzyılda elektriğin bulunması ile metallerin, değerli metallerle kaplanılması 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 yada çözündürülmesi bir çok metal işlerinde kullanılır. En fazla kullanılanı ve tanınanı 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., A.R., 1993).

1.13.1. Bir Kaplama İşlemi Genel Olarak Şu İşlemleri Kapsar

Temel metale iyi yapışık ve dayanıklı bir tabakanın elde edilmesinde en başta gelen etken, kaplanacak yüzeyin temizliğidir. Kaplanacak yüzeyin temizliği eksik ise yapılan uğraşlar boşuna olup, zaman, malzeme ve enerji kaybına neden olur.
Kaplama işleminde izlenecek yol
1) Mekanik yolla parçanın yüzeyinin temizlenmesi
2) Yüzeydeki yağ v.b. maddelerin temizlenmesi
3) Yüzeydeki oksit tabakasının giderilmesi
4) Banyo kaplama
5) Kaplanan yüzeyin temizlenmesi

1.13.2. Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Etmenler

İyi bir kaplama için banyonun bileşimi ne olursa olsun kimi etkenleri düzenlemek sureti ile kaplamanın kalitesi büyük ölçüde arttırılabilir. (Berkem., A.R., 1993).
Bunlar:
1) Sistemden geçirilen akım yoğunluğu
2) Konsantrasyon ve karıştırma
3) Banyo kaplama sıcaklığı
4) Banyonun bileşimi
5) Kolloidlerin etkisi
6) Banyonun pH' sı
7) Kullanılan anot ve katot
8) Banyo kabı
9) Dağılma gücü, kaplama gücü

1.14. Çalışmanı Amacı

Geleceğin enerji kaynağı olarak gösterilen hidrojen değişik yöntemlerle elde edilmektedir. Bu yöntemlerden biride elektroliz ile hidrojen elde edilmesidir. Bu yöntem günümüzde oldukça maliyetlidir. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve elektrolit yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Bu çalışmada, platin anot katot olarak platin(Pt), nikel(Ni) ve nikel-kobalt kaplı nikel(Ni-Co/Ni) elektrotların asidik ve bazik çözeltilerde hidrojen gazı eldesi araştırılmıştır. Çalışmadaki amaç; hidrojen eldesi için ayrışma gerilimi en düşük, en aktif elektrotun ve en aktif koşulların belirlenmesidir. Bunu belirlemek için dönüşümlü voltamogoramlar, katodik akım-potansiyel eğrileri ve katodik potansiyellerdeki AC impedans ölçümleri yapılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

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

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

Giz ve ark (1992), Ni ve NiCoZn alaşımlarında alkali ortamda hidrojen çıkışını incelemişler ve hazırlanan elektrotların oldukça etkin olduklarını belirlemişlerdir.

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

B. Yazıcı, G. Tatlı, H. Galip ve M. Erbil (1995), Çalışmalarında alüminyum, demir, civa çeliği (HgÇ), krom-nikel çeliği (CrNi) ve platinin 2 N NaCl elektrolitinde (pH=5) elektroliz yöntemiyle anodik ve katodik davranışlarını araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, en uygun elektroliz sistemi için 2 N

NaCl (pH=5) elektrolitinde Pt'in anot ve Al veya HgÇ'nin katot olduğu eşlemeler ve Al'un anot ve Pt'in katot olduğu eşlemelerin yapılması önerilmiştir.

B. Yazıcı (1995), Elektroliz yöntemi ile değişik konsantrasyonlarda sodyum 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.
Akım yoğunluğunu arttırdığı ve bunun da reaksiyonun katalitik etkinliğini arttırdığını belirlemişlerdir.

B. Yazıcı, G. Arslan, M. Erbil ve S.Zor (1998), Hidrojen çıkışı üzerine tiyoürenin etkisi 1M NaSO4 + Xm Tiyoüre içerisinde elektroliz sistemi kullanılarak araştırılmıştır.Elde edilen sonuçlar pH = 8 de 1M Na_2SO_4 + 50 mM tiyoüre çözeltisi kullanılarak en yüksek hidrojen miktarının elde edildiğini göstermektedir.

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

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

ilavesinin anodik aşırı gerilimi düşürdüğünü ve hidrojen verimini arttırdığını belirlemişlerdir.

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

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

E. Navarro-Flores, Z. Chhong, S. Omanovic (2005), Bakır üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmış Ni, NiMo, NiW ve NiFe kaplamalarının sülfürik asit içerisinde Tafel ve impedans tekniklerini kullanarak hidrojen gazı çıkışını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre Ni'in Fe, Mo ve W ile alaşım haline getirildiğinde hidrojen gazı eldesi için sadece nikel kullanıldığı duruma göre daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Bu sonucu, kaplanan metallerin elektrokatalitik etkinlikleri ve elektrotların daha geniş yüzey alanlarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Çalışılan elektrotlar içerisinde $Ni_{7,3}Mo$ elektrodu daha gözenekli olmasından dolayı en yüksek elektrokatalitik etkinliğe sahiptir. Elektrokatalitik

etkinliği yüksek katalizörler geçiş metallerinin sağındaki ve solundaki grupların alaşım haline getirilerek elde edilebileceğini göstermişlerdir.

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

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

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

Kardaş ve ark (2006), İnce Co filmi kaplanmış yumuşak çelik (YÇ/Co), ince kobalt filmi ve bu filmin üzerine kobalt-çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrotlarda (YÇ/Co/CoZn) hidrojen gazı eldesi araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar ince kobalt kaplanmış yumuşak çeliğin yüzeyine CoZn ile kaplandıktan sonra yüzeydeki daha aktif çinko metlinin çözünmesiyle elde edilen YÇ/Co/CoZn elektrotunun hidrojen gazı eldesi için etkinliğini oldukça arttığını ve elektroliz sisteminde kullanıldığında sistemdeki aşırı gerilimini düşürdüğünü göstermiştir.

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

F. Rosalbino, S. Delsante, G. Borzone, E. Angelini (2007), Ni, Ni-Co, Ni-Co-Y alaşımlarının 1 M NaOH çözeltisindeki HER (hydrogen evolution reaction) ve katalitik aktivitesini araştırmışlardır. Buna göre HER için Ni-Co-Y alaşımının en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır. Bu alaşımların akım potansiyel eğrileri elde edilmiş ve yüzey mirfolojisi SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile belirlenmiştir.

F. Rosalbino, D.Maccio, E. Angeline, A.Saccone, S. Delfino (2008),Bazı Fe-Zn-R kristal alaşımlarının(Fe_{80}-Zn_{10}-La_{10}, Fe_{80}-Zn_{10}-Y_{10}, Fe_{80}-Zn_{10}-Gd_{10} ve Fe_{80}-Zn_{10}-MM_{10}) elektrokimyasal özellikleri 298 K de 1M NaOH çözeltisinde hidrojen çıkış reaksiyonu için araştırmışlardır.Elektrotların mikroyapıları optik mikroskop ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile belirlenmiştir.X-ray ölçümleride yapılmıştır.Hidrojen çıkış reaksiyonları(HER) nın performansları dc polarizasyon ve ac impedans teknikleri ile belirlenmiştir.Çalışnanın sonucunda en iyi elektrokatalitik performans ve aktivite Fe_{80}-Zn_{10}-Gd_{10} elektordunda görülmüştür.

B.Habibi, M.H. Pournagzi-Azar, H. Razmi, H. Abdolmohammad-Zadeh (2008), Ni-Mo alaşımında hidrojen çıkış reaksiyonunu 1M NaOH çözeltisinde elektrokimyasal özellikleri polarizasyon ölçümleri,siklik voltametri ve EIS tekniği ile araştırmışlarıdır.Elde edilen Ni-Mo alaşımlarının polarizasyon ölçümleri sonucunda 25 ^{0}C de 1 M NaOH çözeltisinde yüksek katalitik aktiviteye sahip ve kararlı bir yapıda olduğu görülmüştür.85 ^{0}C de %33 lük NaOH de olduğunda da

Ni-Mo alaşımı yüksek katalitik aktivite göstermektedir.Fakat düşük kararlılığı,alaşımın bozulması sonucundadır.

Zhongqiang Shan, Yanjie Liu, Zheng Chen, Garry Warrender, Jianhua Tian (2008),Amorf Ni-S-Mn alaşımlı elektrotlar çöktürme ile oluşturulmuştur.Ni-S-Mn alaşımının Ni subsrat üzerinde mikroyapısı,yüzey morfolojisi X-ray kırınım(XRD),X-ray fotoelektron spektorometresi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM),X-ray in enerji dağıtım analizi (EDAX) ile belirlenmiştir.Geniş akım yoğunluğu,düşük standart aktivite enerjisi,ve geniş yüzey pürüzlülüğünden dolayı,Ni-S-Mn amorf alaşım elektrotunun çeşitli sıcaklıklarda %30 KOH çözeltisinde HER için büyük kararlılık ile Ni-S alaşım elektortundan daha yüksek elektrokimyasal aktivite performansına sahip olduğu görülmüştür.

N.V. Krstajic, V.D. Jovic, Lj. Gajic-Kristajic, B.M. Jovic, A.L Antozzi, G.N. Martelli (2008),Yeni temizleniş Al elektrot üzerine çöktürülmüş Pt elektrotların ve anodizing Al elektrotların (Al_2O_3) / Al) siklik voltometrelerini çalışılmışlardır.Pt /Al ve Pt / Al_2O_3 / Al elektrotların elektrokimyasal ve katalitik aktiviteleri 1 M H_2SO_4 çözeltisinde çalışılmıştır.Hidrojen çıkış reaksiyonu üzerine çeşitli parametrelerin etkisi örneğin çöktürme metodu,Pt miktarı,sülfirik asit konsantrasyonu ve sıcaklık ortamı olarak belirlenmiştir.HER ün kinetiği Pt/Al elektrot üzerinde tartışılmıştır.

Mukesh Bhardwaj, R. Balasubramaniam, (2008), Hidrojen çıkış reaksiyonu Volmer-Heyrovsky-Tafel basamakları üzerinden devam eder ve bunun belirlenmesi çeşitli aşırı gerilimlerde difüzyon kontrollü olmayan afel polarizasyonu, farklı frekanslarda AC giriş dataları ile karakterize edilmiştir.. Bazı reaksiyonlar 4 kinetik parametreye bağlı değildir. Yüzey kaplaması için yük gerektiren bir deneysel sabit gerekmektedir.Kinetik parametrelerin belirlenmesinde yeni bir yöntem olan Heyrovsky ve Tafel geri reaksiyon hızları önerildi.Bir aşırı gerilimde deneysel veriler kullanılarak 4 kinetik sabit belirlenmiştir. Bu amaçla Levenberg-Marquardt algoritması bu sorunu çözmede kullanılmıştır.

Solmaz ve ark (2009), Bu çalışmada Ni/Cu bileşimi elektrokimyasal olarak bakır elektrot yüzeyinde biriktirilmiş katodik akım potansiyel eğrileri ve impedans spektroskopisi teknikleri yardımı ile 1 M KOH çözeltisinde uzun süreli elektroliz yapılarak hidrojen çıkış reaksiyonları (HER) için testler yapılmıştır. Kaplamanın yüzey bileşimi AAS ve EDX ile belirlenmiştir. Yüzey morfolojisi SEM ile araştırılmıştır. Cu/NiCu elektrotun korozyonuna elektrolizin etkisi de belirlenmiştir. NiCu kaplamanın sıkı ve zamanla poroz yapıda olduğu belirtilmiştir. Kaplamanın HER aktivitesi 120 saat elektrolizde kararlıdır ve HER mekanizması operasyon süresince değişmemektedir. Korozyon testleri Cu/NiCu kaplamanın korozyon dayanıklılığının katodik akım uygulandığında değiştiğini göstermektedir.

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 kataklitik etkisini 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile incelemişlerdir. NiW/TiO_x'in hidrojen çıkışını katalizlediğini belirlemişlerdir.

C.Lupi, A. Dell'Era, M. Pasquali (2009), Bu çalışmada hidrojen birikmesi için alkali ortamda nikel-kobalt alaşımının elektrokatalitik performansı çalışılmıştır. 0-%100 aralığında değişen oranlarda Ni-Co alaşımı alüminyum destek üzerinde hazırlanmış ve bu alaşımların tafel parametreleri ve aşırı gerilimleri hesaplamak için polarizasyon ölçümlerinden yararlanılmıştır. Ayrıca yapılan dayanıklılık testinde tüm aralıklarda iyi sonuçlar elde edilmiştir. Nikel miktarı kütlece %35-59 aralığında iken hidrojen aşırı gerilimi en az bulunmuştur. Nikel katalitik özellikleri bu yüzde de düşük hidrojen aşırı gerilimine ve kobalt yüksek hidrojen adsorpsiyonuna sahiptir, bu şartlar altında en yüksek fark ve yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Elektrolit: Deneysel çalışmalar 0,5 M HCl ve 0,5 M NaOH çözeltilerine değişik derişimler de tiyoüre ilavesi ile yapılmıştır.

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

Nikel Banyosu (A banyosu): % 30 $NiSO_4.6H_2O$, % 1 $NiCl_2.6H_2O$, % 1,25 H_3BO_3 pH = 5,6 – 6,2

Kobalt Banyosu (B banyosu): % 30,02 $CoSO_4.7H_2O$, % 1 $CoCl_2.6H_2O$, % 1,25 H_3BO_3 ,pH = 2,5-3,0

Nikel-Kobalt : Kaplama banyosuna farklı oranlarda [Ni^{2+}] ve [Co^{2+}] iyonlarını içerecek şekilde A ve B banyolarından uygun hacimlerde karıştırılarak hazırlanmıştır.

Kompozit kaplamalarda her oran için ortalama molekül ağırlıkları ve yoğunluklar kullanılarak kaplama süreleri Faraday yasalarından yararlanılarak teorik olarak hesaplanmıştır.

Çalışma Elektrotları: 1) Platin elektrot (Pt), 2)Nikel elektrot (Ni), 3)Nikel-kobalt kaplanmış nikel elektrot (Ni/Ni-Co).

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

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

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

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 660 Electrochemical Analyzer, Seri No. F1070): Katodik akım-potansiyel eğrilerini elde etmek için kullanılmıştır.

Avometre: Kaplama sırasında hücreden geçen akımı okumak amacıyla kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

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

Metal Parlatıcı: Elektrotların yüzeyinin parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotları silindirik metal çubuklardan yaklaşık 5 cm uzunluğunda kesilmiş, taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece diğer taban alanı (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan nikel elektrotun yüzey alanı 0,2826 cm^2' dir. Çalışma elektrotları bütün ölçümlerden önce mekanik parlatıcı da değişik tanecik boyutlu (320-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra sırasıyla saf su ile yıkanmış, CCI_4' den geçirilmiş ve saf su ile tekrar yıkandıktan sonra filtre kağıdı ile kurutulup çözeltiye daldırılmıştır.

Platin ve Nikel elektrotlar, 1 cm^2 yüzey alanına sahip levhalar cama gömülü olarak hazırlanmıştır. Platin elektrotun yüzeyi bütün ölçümlerden önce 1:1 HNO_3(aq) çözeltisinde yaklaşık 5 dakika bekletilmiş ve saf sudan geçirilerek kimyasal olarak temizlenmiştir. Ayrıca nikel elektrotun yüzeyi 100 $mA.cm^{-2}$' lik katodik akım 10 dakika boyunca uygulanarak elektrokimyasal olarak ta temizlenmiştir.

İki elektrot tekniğinde, Pt elektrot hidrojen hacimleri ve ayrışma gerilimlerinde anot olarak kullanılmıştır. Ayrıca üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinde karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

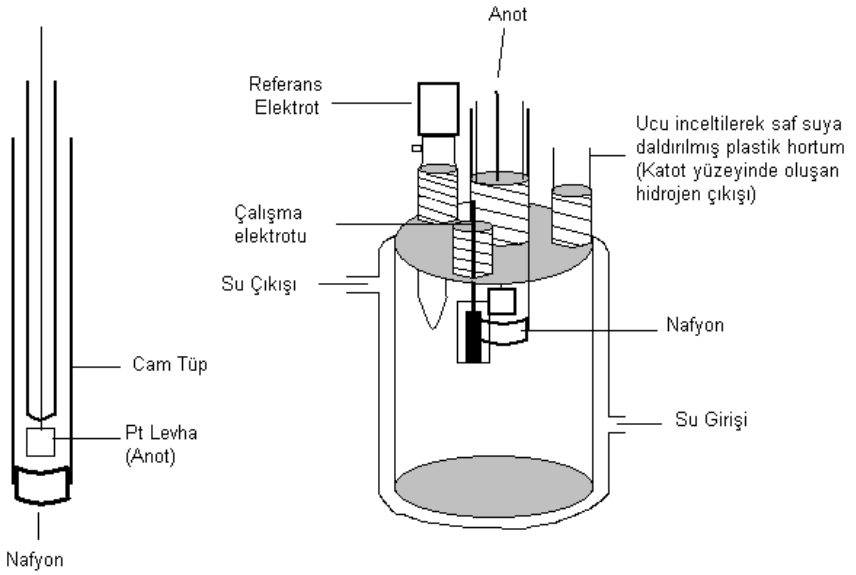
3.2.2.1. Dönüşümlü Voltamogramların Elde Edilmesi

Dönüşümlü voltamogramlar CHI 660 elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Bu amaçla çalışma elektrotları katot, platin anot ve Ag/AgCl,Cl^- (doy.) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Dönüşümlü voltomogram eğrileri 0.1 $V.s^{-1}$ tarama hızı ile elde edilmiştir.

3.2.2.2. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Katodik polarizasyon eğrileri üç elektrot tekniği kullanılarak CHI 660 elektrokimyasal analiz cihazı ile yapılmıştır. Platin karşıt ve Ag/AgCl,Cl^- (doy.) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Katodik polarizasyon eğrileri -1,8 V ile açık devre potansiyeli aralığında 0,001 $V.s^{-1}$ tarama hızı ile elde edilmiştir.

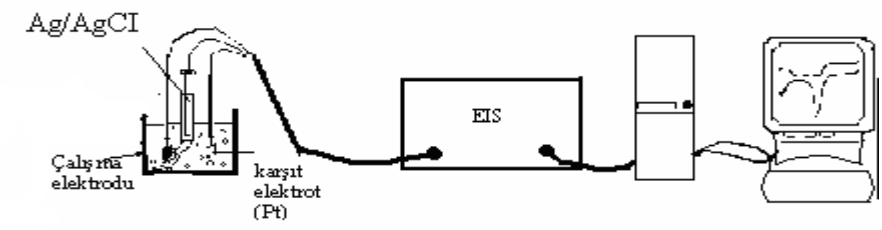
Katodik akım-potansiyel eğrilerinde oksijen indirgenmesini ortadan kaldırmak için Şekil 3.1' de verilen anot ve katot bölmeleri ayrılmış cam hücre kullanılmıştır. Hücrede anot bölmesi, iç içe geçirilmiş cam tüp ile Nafion 117 kullanılarak katot bölmesinden ayrılmıştır. Bütün ölçümlerden önce -1,8 V' luk sabit potansiyel 30 dakika boyunca sisteme uygulanarak elektroliz yapılmıştır. Bu şekilde elektrot kararlı hale gelmiş ve ayrıca katot yüzeyinde oluşan hidrojen ile çözünmüş oksijen ortamdan uzaklaştırılmıştır. Deneyler 25 ± 0,1°C' de yapılmış ve çözeltinin sıcaklığı Nuve marka termostat&Kriyostat ile ayarlanmıştır.



Şekil 3.1. Katodik akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan anot ve katodu ayrılmış cam hücre.

3.2.2.3. İmpedans Ölçümleri

Üç elektrot tekniğinden yararlanılarak 0,5M HCl ve 0,5 NaOH + tiyoüre çözeltisi (0,5,15,50 mM) içerisinde oda koşullarında karıştırılmadan, açık devre potansiyeli ve değişik potansiyellerde gerçekleştirilmiştir.



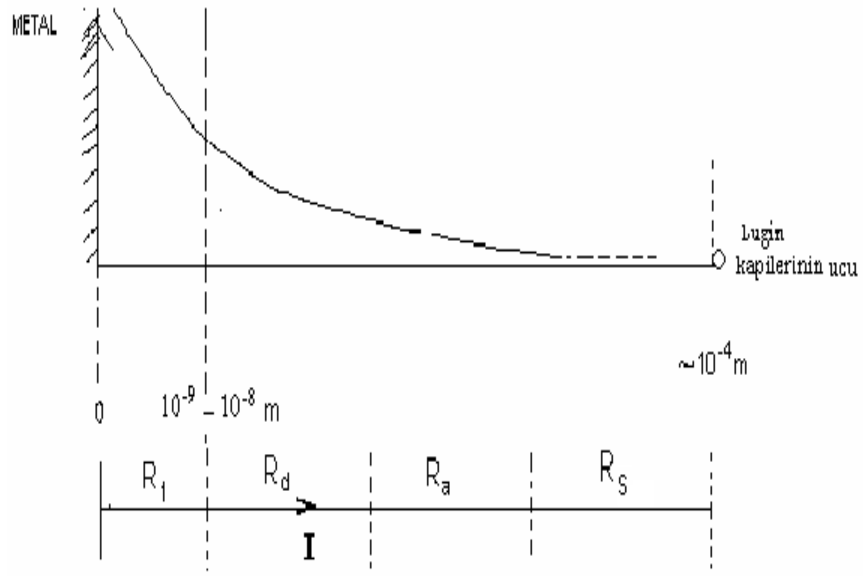
Şekil 3.2. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzene

3.2. 2.3.1. AC İmpedans Ölçümleri

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

Metal /çözelti ara yüzeyi Şekil 3.3'de görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür(Erbil 1987; 1988; Erbil, Dehri 2000; Erbil ve ark. 2002). Metal /çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 10^{-8}m uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci (Rt) ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini (Rd), birikintilerin direnci (Ra) ve çözelti direncini (Rs) içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani Rp= Rt+Rd+Ra+Rs olmalıdır. Burada yük transfer direnci (Rt) polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.

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



$R_p = R_t + R_d + R_a + R_s$

R_p= polarizasyon direnci
R_t= Faradaik direnç ya da yük transfer direnci
R_d= difüz tabaka direnci
R_a= birikintilerin direnci
R_s =çözelti direnci

Şekil 3.3. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 2002).

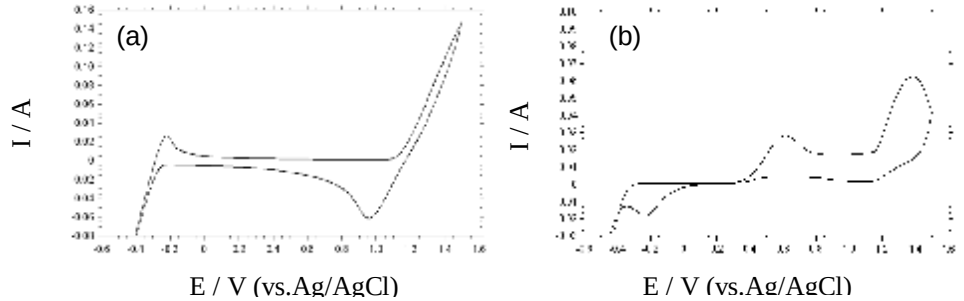
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Platin ile Elde Edilen Deneysel Bulgular

4.1.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogramlar

Şekil 4.1. de platinin 0,5 M HCl + 0 (a) tiyoüre içermeyen ve 50 (b) m M tiyoüre içeren ortamda 0,1 V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.1 (a) da görüldüğü gibi -0,4 – 1,5 V aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramda – 0,4 V tan başlayarak, -0,2 V'a kadar akım artışı görülmektedir. Pozitif potansiyele doğru gidildikçe akım azalmakta ve yaklaşık sıfır değerine düşmektedir. Akım artışının olduğu ilk bölge hidrojen adsorpsiyon bölgesi, akımın sıfır olduğu bölge ise çift tabaka bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Potansiyel artışı ile birlikte akım azalması metalin yüzeyi oksitlerle kaplanmakta böylece yüzeyde platin oksitler oluşmaktadır. Yaklaşık 1,2 V'da ise ani akım artışı görülmektedir, bu da oksijen yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır(Kardaş, 1999). Ters yöndeki taramada ise yaklaşık 1,0V da oksijen indirgenmesinden kaynaklanan pik görülmektedir. –0,2 V da başlayan akım artışı hidrojen indirgenmesini karşılamaktadır. Tiyoüre içeren çözeltide (Şekil 4.1. b) -0,4 – 1,5 V aralığında elde edilen akım – potansiyel eğrisinde anodik yönde daha önce gördüğümüz ilk pik görülmemektedir. Yaklaşık -0,3 – 0,3 V aralığında akım 0 mA de sabit kalmıştır. 0,3 V tan itibaren ise artan akım artışı tiyoürenin asidik çözeltide metal yüzeyinde etkileşmesi ile açıklanabilir. Bu ani akım artışı 0,6 V da en yüksek değere ulaşmakta ve pozitif potansiyele kaydıkça tiyoürenin metal yüzeyine adsorplanarak, asidik çözelti ile metal arasındaki etkileşimi engellemesinden dolayı akım azalmaktadır. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi 1,2 V da ki akım artışı oksijenin yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Tiyoürenin metal yüzeyini tamamen kapatmasından dolayı ters taramada platin oksit indirgemesine ait bir pik

görülmemektedir. Yaklaşık -0,2 V da görülen akımdaki azalış tiyoürenin yüzeyden uzaklaşması ile açıklanabilir. -0,4V dan itibaren hidrojen gazı çıkışı gerçekleşmektedir.

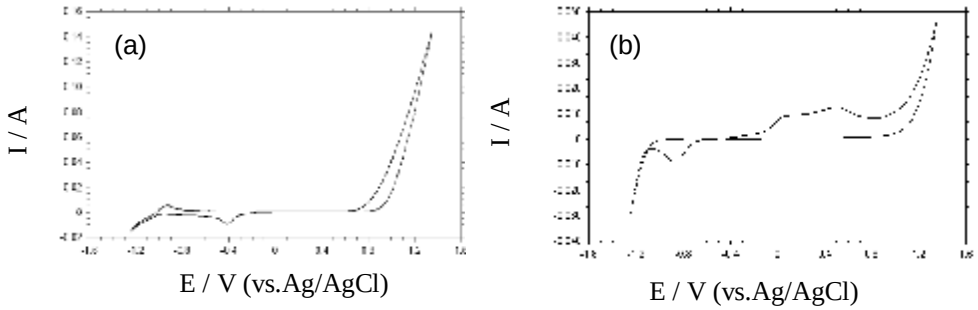


Şekil 4.1. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı

4.1.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogramlar

Şekil 4.2. de platinin 0,5 M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre içeren ortamda 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.2 (a) da görüldüğü gibi platin -1,2 – 1,3 V aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramda -1,2 V tan başlayarak ~-1,0 V a kadar akım artışı görülmektedir. Pozitif potansiyele doğru gidildikçe akım azalmakta ve yaklaşık sıfır değerine düşmektedir. Akım artışının ilk olduğu bölge hidrojen adsorpsiyon bölgesi, akımın sıfır olduğu bölge ise çift tabaka bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Potansiyel artışı ile birlikte akım azalmasının nedeni metalin yüzeyinin hidroksitlerle kaplanması ve böylece yüzeyde platin hidroksitlerin oluşmasıdır.(Kardaş,1999). Yaklaşık 0,8V da ki ani akım artışı oksijenin yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Ters yöndeki taramada ise yaklaşık -0,4 V da oksijen indirgenmesinden kaynaklanan pik görülmektedir. ~– 1,0 V da başlayan akım artışı hidrojen indirgenmesine karşılk gelmektedir. Tiyoüre içeren çözeltide (Şekil 4.2. b) -1,2 – 1,3 V aralığında elde edilen akım – potansiyel eğrisinde anodik yönde daha önce gördüğümüz ilk pik görülmemektedir.Yaklaşık ~-1,0V – ~-0,3 V aralında akım sıfır da sabit kalmıştır. ~-

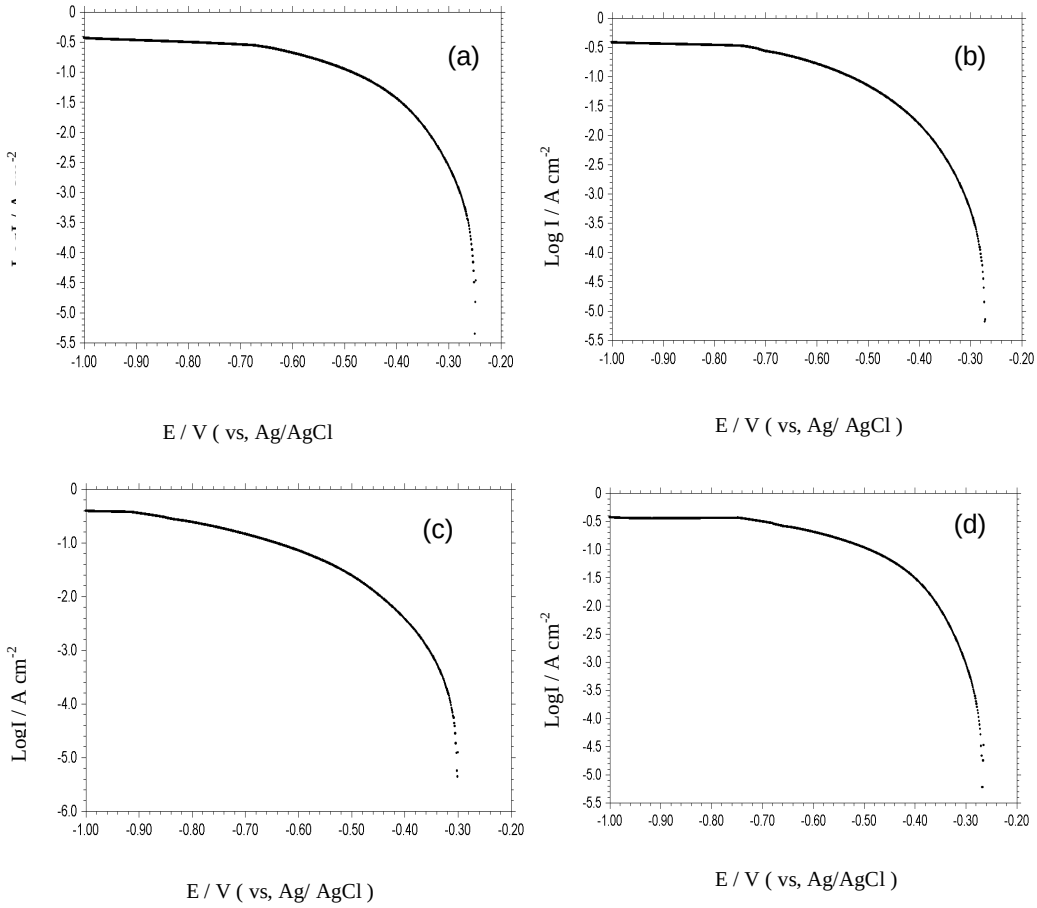
0,4 V tan itibaren ise artan akım artışı tiyoürenin bazik çözeltide metal yüzeyi ile etkileşmesinden kaynaklanabilir. Bu ani akım artışı ~0,75 V da en yüksek değere ulaşmakta ve pozitif potansiyele kaydıkça tiyoürenin metal yüzeyine adsorplanarak, bazik çözelti ile metal arasındaki etkileşimi engellemesinden dolayı akım azalmaktadır. Şekil de görüldüğü gibi ~0,9 V daki akım artışı oksijenin yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Tiyoürenin metal yüzeyini tamamen kapatmasından dolayı ters taramada oksijenin indirgemesine ait bir pik görülmemektedir. ~0,8V da görülen akımdaki azalış tiyoürenin yüzeyden uzaklaşması ile açıklanabilir.~-1,1V dan itibaren hidrojen gazı çıkışı gerçekleşmektedir.



Şekil 4.2. Platin elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

4.1.3. Asidik Ortamda Elde Edilen Katodik Akım – Potansiyel Eğrileri

Şekil 4.3. de platinin 0,5 M HCl + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (b) m M Tiyoüre içeren ortamda 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım – potansiyel eğrileri verilmiştir.Şekil 4.3.(a) da görüldüğü gibi 0,5 M HCl çözeltisindeki açık devre potansiyeli -0,25 V, Şekil 4.3 (b) de görülen eğri 0,5 M HCl çözeltisine 5 mM tiyoüre eklenmesi ile elde edilen ortamda ~-0,272 V ,Şekil 4.3 (c) asit çözeltisi içerisine 15 mM tiyoüre eklenmesi ile bu değer -0,301 V ve Şekil 4.3 (d) 50 m M tiyoüre içeren çözeltide ise -0.268V olmaktadır.

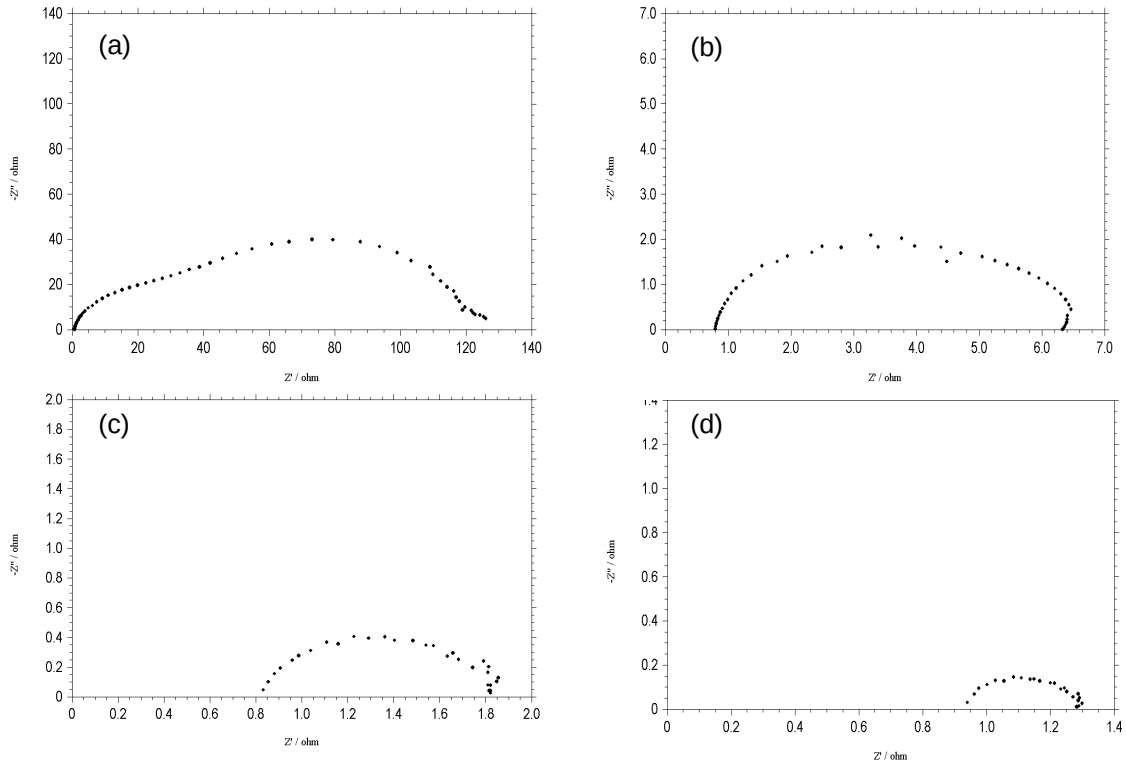


Şekil 4.3. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (d) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri.

4.1.4. Asidik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri

Şekil 4.4. de platinin 0,5 M HCl + 0 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Şekil 4.4 a'da verilen E_{ocp} (-0,250 V) den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 120 Ω'dur. Hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı

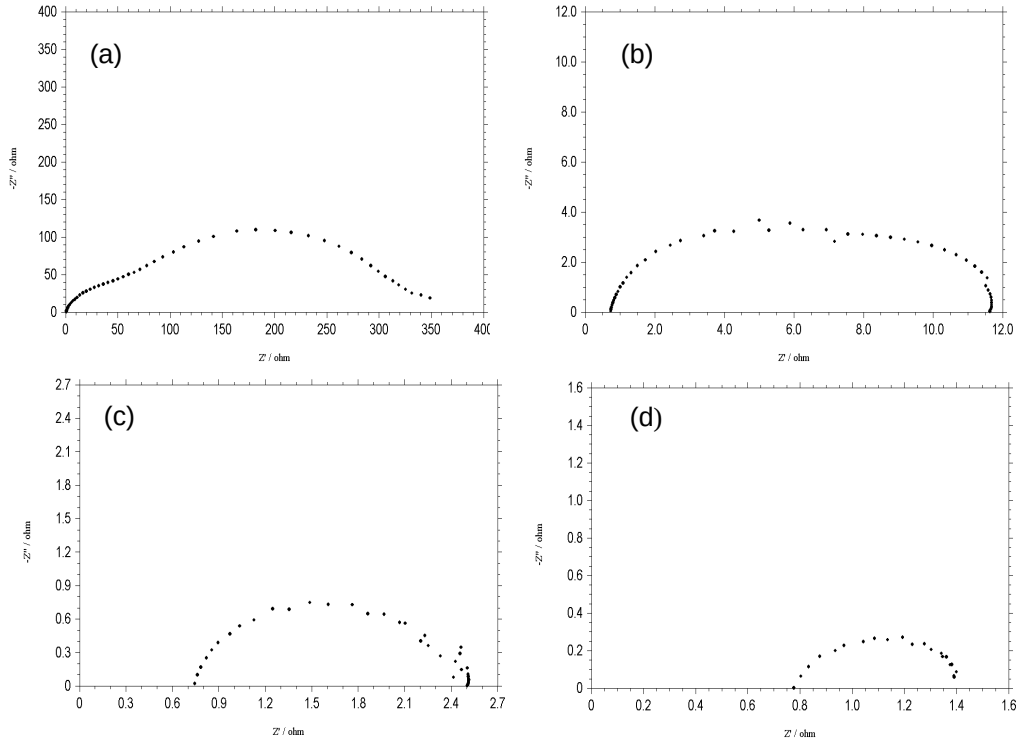
gerilimlerde uygulanan potansiyellerde elde edilen eğriler (Şekil 4.4. b-d)'de verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100 mV, 200 mV ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 5 Ω; 1 Ω; ve 0,4 Ω olmaktadır. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir .



Şekil 4.4. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.5. de platinin 0,5 M HCl + 5 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Şekil 4.5 a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta ve düşük frekans bölgesini de devam eden eliptik bir lup

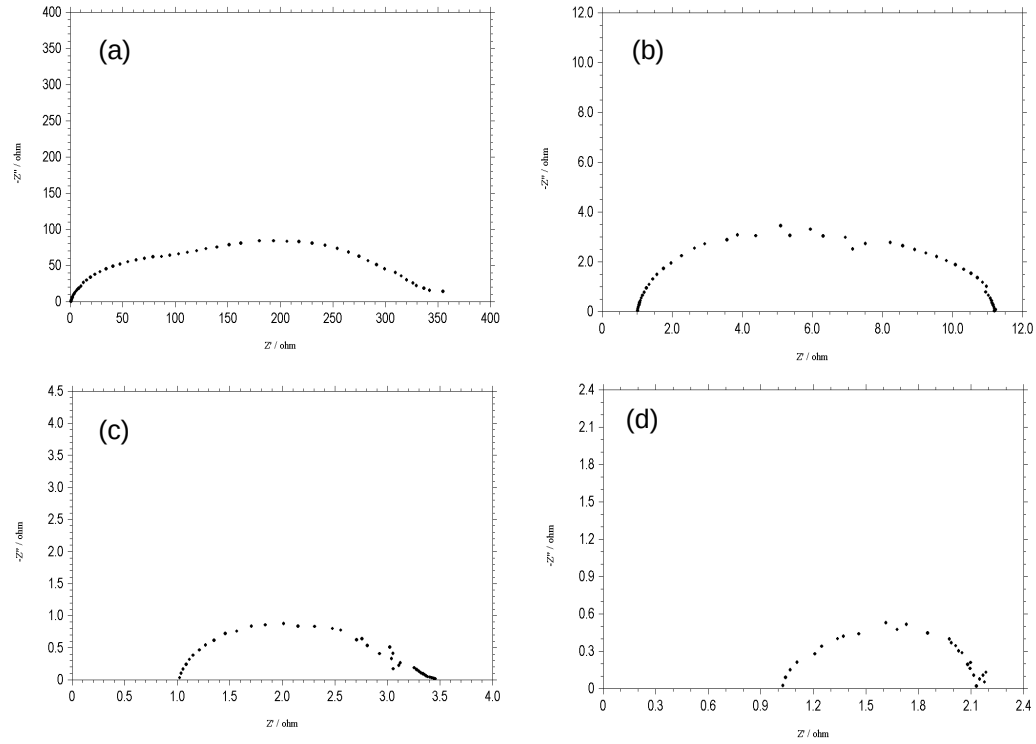
oluştuğu görülmektedir. Elde edilen eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri 350 Ω'dur. (Şekil 4.5. b-d)'de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilmiş eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalma görülmektedir. 100 , 200 ve 300 mV aşırı gerilim değerleri ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 11 Ω; 1,8 Ω; ve 0,6 Ω olmaktadır. Sisdemde ki katodik potansiyel değeri arttırıldıkça polarizasyon direncinin azaldığı belirlenmiştir. Sisteme uygulanan potansiyelin artması ile eğrinin çapındaki azalma hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 5 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.6. da platinin 0,5 M HCl + 15 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) Pt elektrotta elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Şekil 4.6 a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisi incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 340 Ω'dur. (Şekil 4.6. b-d)'de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar belirlenmiştir. 100 mV, 200 mV ve 300 mV aşırı gerilimlerin uygulaması ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 10,5 Ω; 2,5 Ω; ve 1,1 Ω'dur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır.

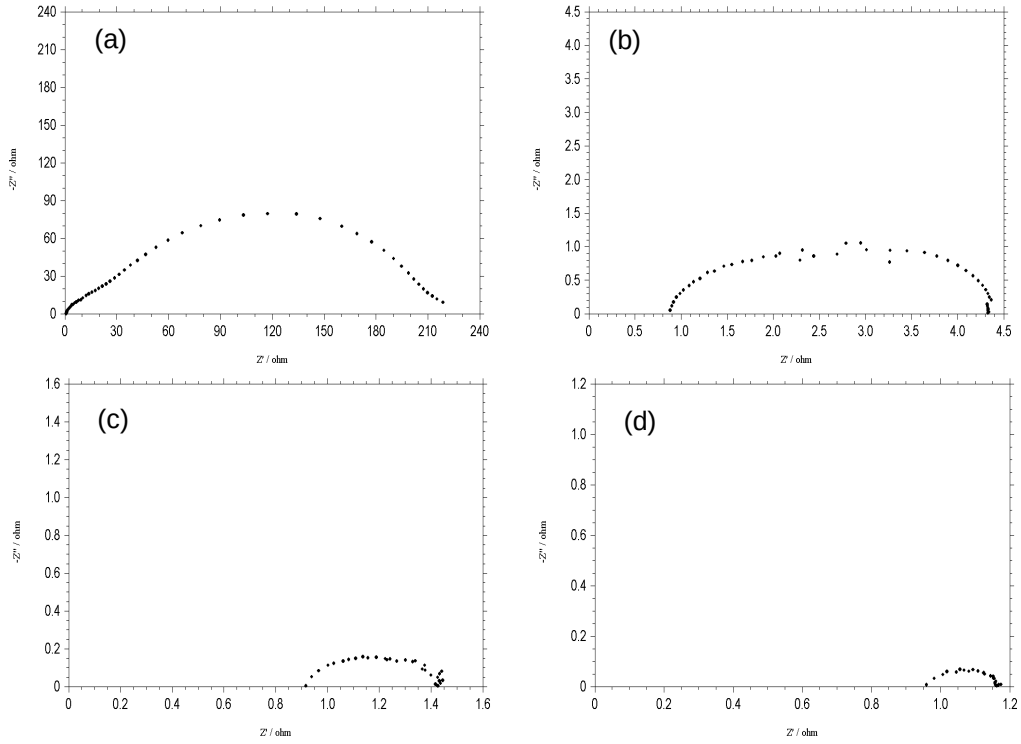
Uygulanan potansiyelin artması ile elde edilen lupun çapın da ki azalma hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 15 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.7. de platinin 0,5 M HCl + 50 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) Pt elektrotta elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Şekil 4.7 a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri 220 Ω'dur. Şekil 4.7. (b-d)'de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar

görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulanmasi ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 3,5 Ω; 0,5 Ω; ve 0,2 Ω'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Katodik aşırı gerilim değerinin artması ile elde edilen lupun çapın da ki azalma hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



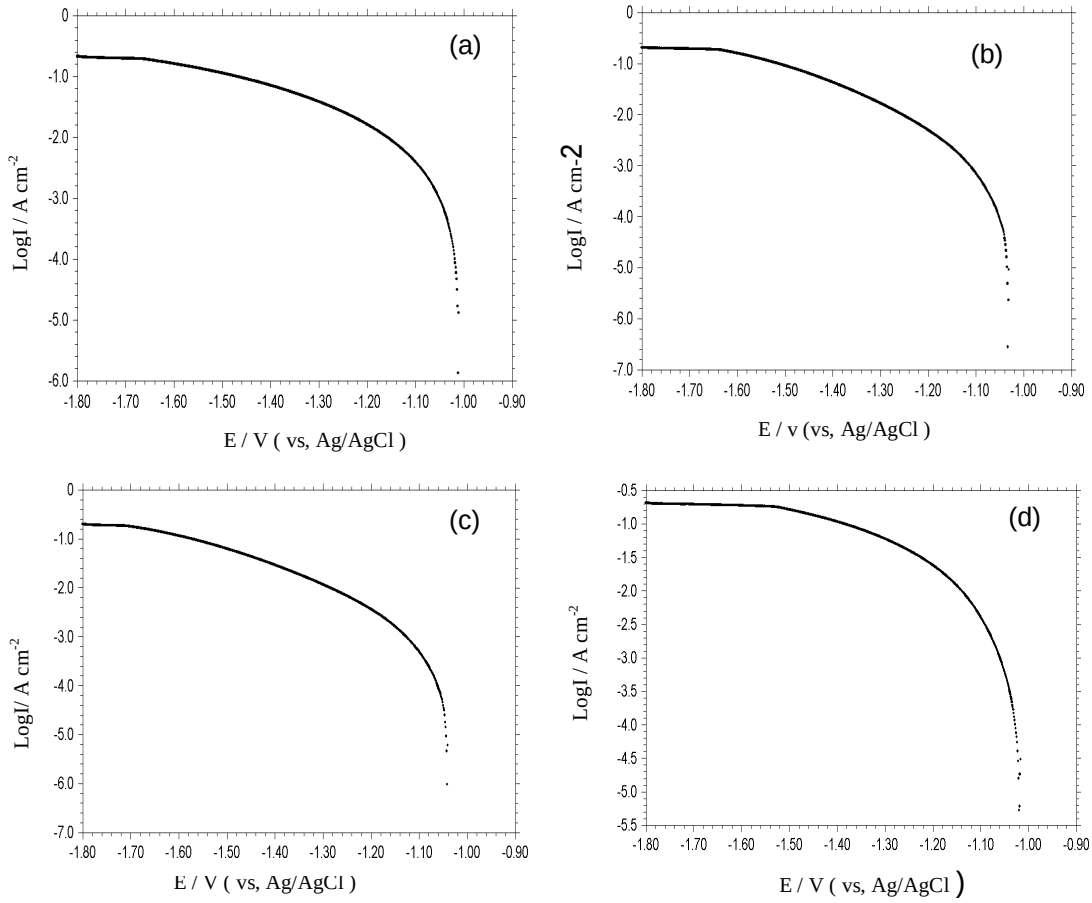
Şekil 4.7. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 50 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

4.1.5. Bazik Ortamda Elde Edilen Akım – Potansiyel Eğrileri

Şekil 4.8. de platinin 0,5 M NaOH + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (b) mM Tiyoüre içeren ortamda 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım – potansiyel eğrileri verilmiştir. Şekil 4.8.(a) da görüldüğü gibi 0,5 M NaOH çözeltisindeki açık

devre potansiyeli -1,012 V, Şekil 4.8 (b) de 0,5 M NaOH çözeltisine 5 mM tiyoüre eklenmesi ile elde edilen ortamda -1,033 V ,Şekil 4.8 (c) asit çözeltisi içerisine

15 mM tiyoüre eklenmesi ile bu değer -1,042 V ve Şekil 4.8 (d) 50 mM tiyoüre içeren çözeltide ise -1,020 V olmaktadır.

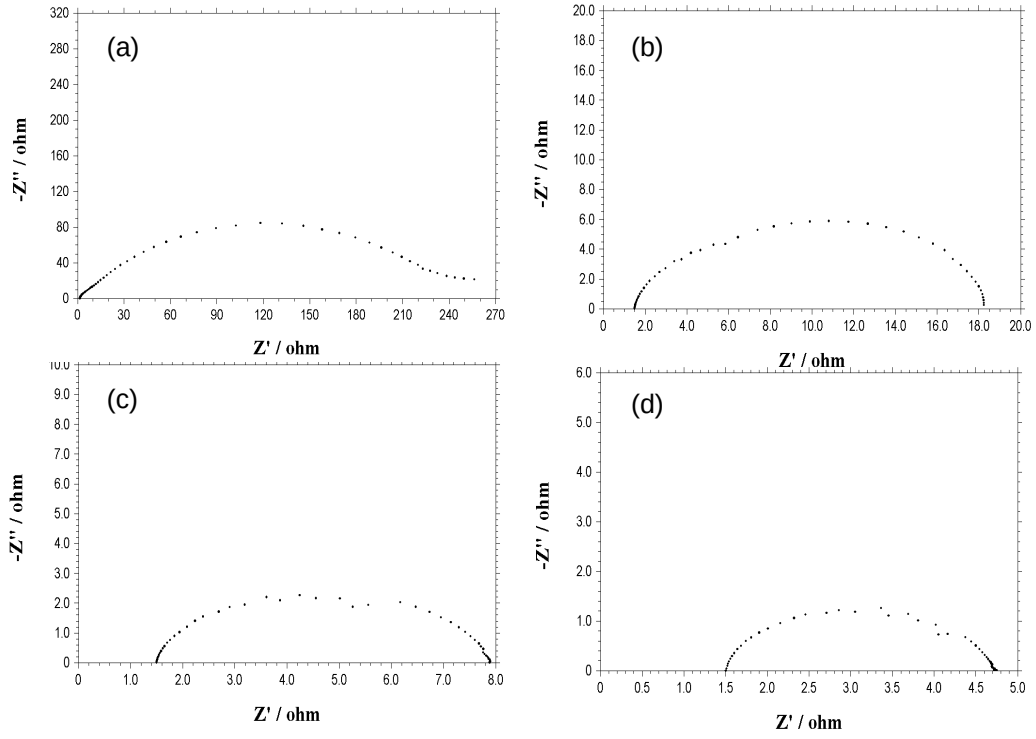


Şekil 4.8. Platin elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri.

4.1.6. Bazik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri

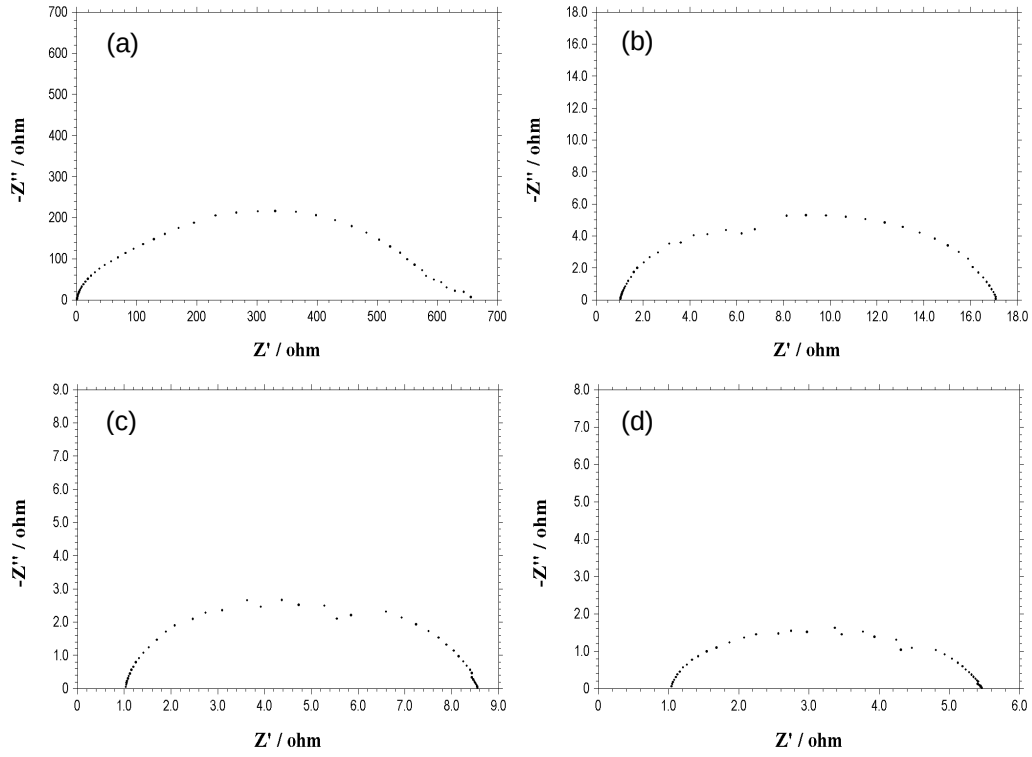
Şekil 4.9. da platinin 0,5 M NaOH + 0 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik katodik aşırı

gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. Şekil 4.3 a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri 250 Ω'dur. Şekil 4.9. (b-d) de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı katodik aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 16 Ω; 6,5 Ω; ve 3,3 Ω'tur. Sisteme uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyel ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir



Şekil 4.9. Platin elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devrepotansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

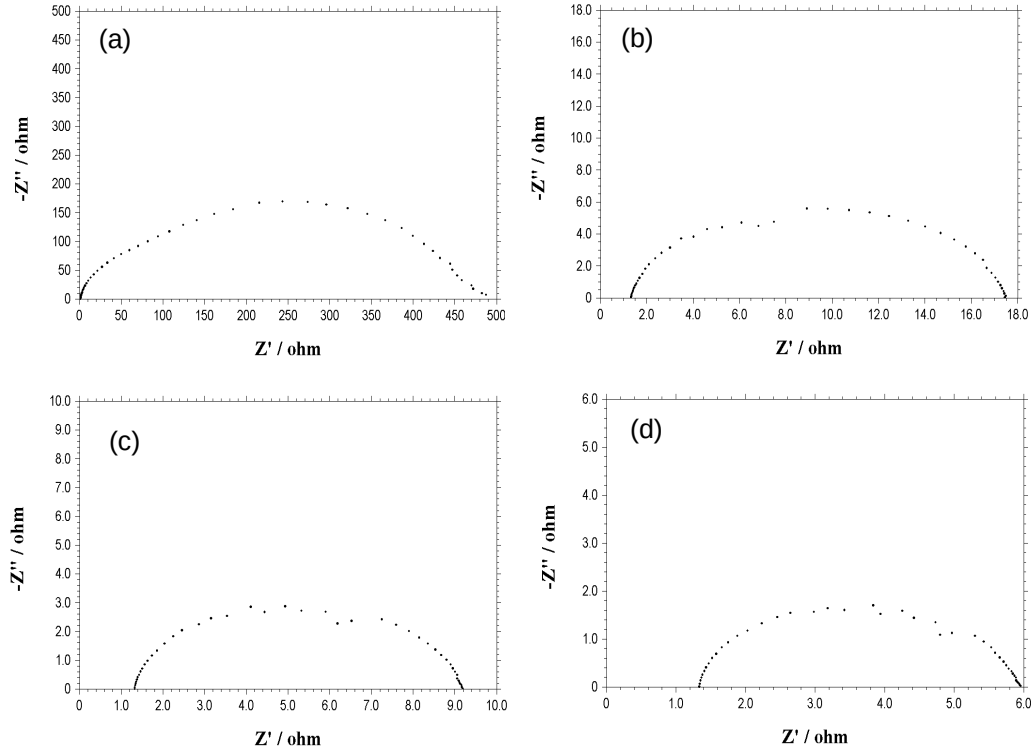
Şekil 4.10. da platinin 0,5 M NaOH + 5 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir.Şekil 4.10 a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 660 Ω'dur. Şekil 4.10. (b-d)'de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmiştir. Sistemde ki aşırı gerilim değeri artırıldıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmaların olduğu görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 16 Ω; 7,5 Ω; ve 4,5 Ω'tur. Katodik potansiyel değeri arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapı uygulanan potansiyelin artması ile azalmakta buda hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir .



Şekil 4.10. Platin elektrotun 0,5 M NaOH+ 5 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.11. de platinin 0,5 M NaOH + 15 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Şekil 4.11 a'da verilen E_{ocp} de elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri 490 Ω'dur. Şekil 4.11. (b-d) de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde uygulanan eğriler verilmiştir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 16,5 Ω; 8 Ω; ve 4,4 Ω'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen

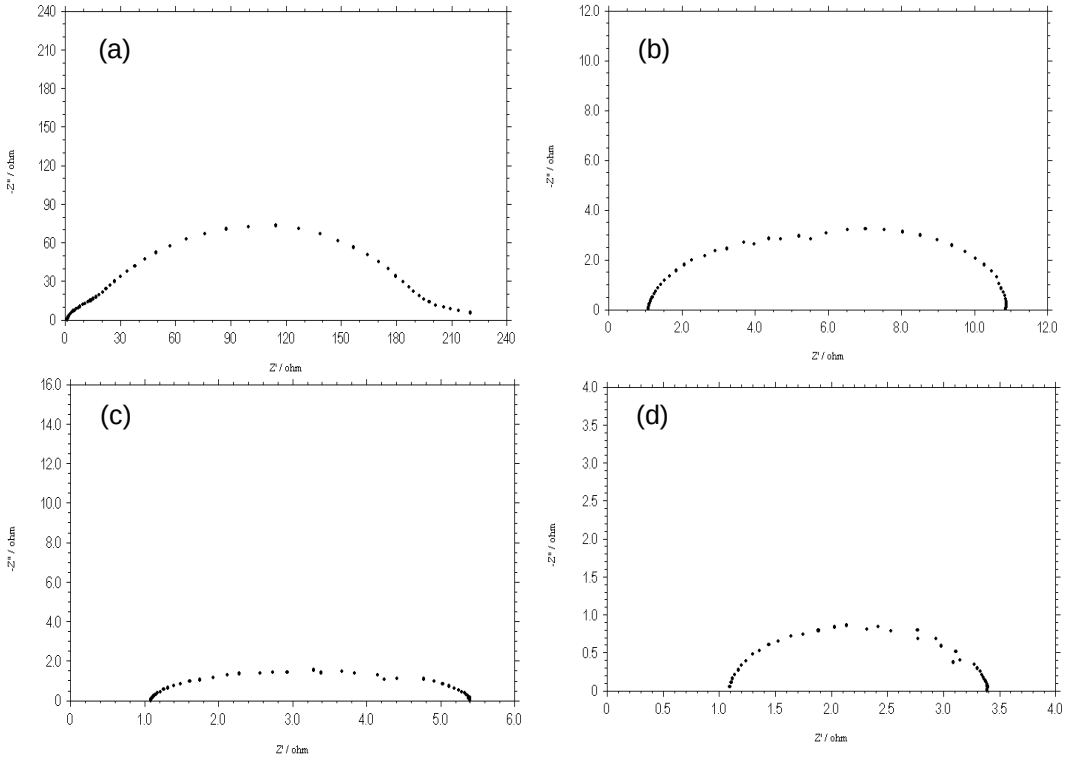
lupun çapı uygulanan potansiyelin artması ile azalmaktadır. Bu da hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 15 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.12. de platinin 0,5 M NaOH + 50 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmiştir. Şekil 4.12. a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine incelendiğinde yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesinde devam eden eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri 210 Ω'dur. Şekil 4.12.(b-d)'de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde uygulanan eğriler verilmektedir. Katodik aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen

eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 10 Ω, 4,5 Ω, ve 2,8 Ω 'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapı uygulanan potansiyelin artması ile azalmaktadır. Bu da hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.12. Platin elektrotun 0,5 M NaOH + 50 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

4.2. Platin Elektrotta Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi

4.2.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirmesi

Platinin oksit bölgesindeki yüzeyde oluşan oksitler $PtO.H_2O$, ($Pt(OH)_2$), ve $Pt.x\ H_2O$ dur. Bu oksitlerin oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Pourbaix,1966):

$$Pt + H_2O \longrightarrow PtO + 2\,H^+ + 2e \qquad 4.1$$

$$PtO + H_2O \longrightarrow PtO_2 + 2\,H^+ + 2e^- \qquad 4.2$$

$$PtO_2 + H_2O \longrightarrow PtO_3 + 2\,H^+ + 2e^- \qquad 4.3$$

Bu olayda oluşan bütün oksitler hidratize durumdadır.Elektrokimyasal olarak PtO ilk oluşan hidratize oksittir(4.1.). İkinci oksit PtO_2 ve sonra PtO_3 oluşur. PtO_3 genellikle yüksek anodik potansiyellerde gerçekleşmektedir. Çalışmamızdaki potansiyel 2,00V un altında kaldığından platinin oksit oluşum reaksiyonu genel olarak aşağıdaki şekildedir,

$$Pt + (n+2)H_2O \leftrightarrow PtO_2.nH_2O + 4H^+ + 4e^- \qquad 4.4$$

Ters taramada ise oluşan bu oksit tabakası (Burke and Casey, 1992):

$$PtO_2.nH_2O + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow Pt + H_2O \qquad 4.5$$

şeklinde indirgenmektedir.

Deneysel çalışmalarımızı yaptığımız klorür çözeltisindeki mevcut klorür iyonu spesifik adsorplanan bir iyondur. Literatürlerde de belirtildiği gibi oksit oluşma bölgelerinde klorür iyonunun aşağıdaki tepkimeleri gerçekleştirmesi olasıdır
(Trasatti, 1984; Tilak and Conway, 1992; Tompcsanyi ve ark., 1999):

$$Pt + H_2O \leftrightarrow Pt\text{-}OH^- + H^+ \qquad 4.6$$

$$Pt\text{-}OH^- \leftrightarrow Pt\text{-}OH + e^- \qquad 4.7$$

$$Pt\text{-}OH + Cl^- \leftrightarrow Pt\text{-}Cl + OH^- \qquad 4.8$$

Bu tepkimelerden 4.6 ve 4.8 kimyasal, 4.7 ise elektrokimyasal tepkimelerdir. Klorür iyonundan klor gazı oluşmasındaki standart potansiyel 1,358V tur ($2Cl^- \leftrightarrow Cl_2(aq) + 2e^-$).

Şekil 4.1(a) da görüldüğü gibi akımın ~1,3 V ta hızlı artması platinin yüzeyinde klor gazının çıkışını göstermektedir. ~-0,2 V görülen pik platin yüzeyinde PtO oluşumu ile ilgilidir.

Şekil 4.1.(a) da ~-0,2 V da görülen pik platin yüzeyinin PtO ve PtO_2 ile kapatılıyor olması muhtemeldir. Ters taramada ~-0,9 V görülen olay platin yüzeyinde anodik yöndeki taramada oluşan oksitin indirgenmesi ile açıklanabilir. Hidrojen gazı ~-0,25 V da oluşmaktadır. Asitli çözeltide hidrojen (adsorpsiyon / desorpsiyon) (Şekil 4.1 a da ki ilk pik) ve oksijen (oluşma / indirgenme) (Şekil 4.1 a da ki ikinci pik) bölgeleri görülmektedir.

Elektrolit cinsine katkı olarak ilave edilen tiyoüre metal yüzeyine seçimli adsorbe olarak H_2 eldesin de katalitik etki yaptığı literatürlerde ileri sürülmektedir(Yazıcı ve ark, 1998). Metal yüzeyine kükürt atomları ile tiyoürenin (TU) adsorpsiyonu aşağıdaki gibi olmaktadır (Yazıcı ve ark, 1998):

$$M + SC(NH_2)_2 \leftrightarrow M.SC(NH_2)_2 \qquad 4.9$$

$$M.SC(NH_2)_2 \rightarrow M.SH_2 + NH_2CN \qquad 4.10$$

$$M.SH_2 \rightarrow M.S^*.(2H) \qquad 4.11$$

Bu aşamalardan sonra anodik tepkime:

$$S^* + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^-$$

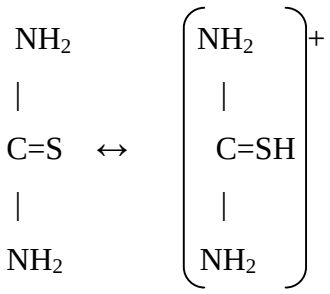
Burada S* kimyasal bağlı kükürt atomunu göstermektedir. Araştırmalarda TU'nin amin grubunun da katalitik etkisinin çok önemli olduğu ve su ile oluşturduğu ligand ile H_2 oluşumunu arttırdığı ileri sürülmektedir.

Anot(Pt)

$$S^* + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \qquad 4.12$$

$$E_{SO_4^{2-}/S^*}=0,35-0,07866pH \quad (a_{SO4}== 1\ M) \qquad 4.13$$

Tiyoüre asitli ortamlarda aşağıdaki denge uyarınca metal yüzeyine proton bağlayabilir (Yazıcı, 1995):



4.14

Şekil 4.1 (b) da asit çözeltisine tiyoüre eklenerek elde edilen dönüşümlü voltamogram görülmektedir. Asitli çözeltide görülen hidrojen adsorpsiyon piki tiyoüreli çözeltide elde edilen eğride görülmemesi (Şekil 4.1 b de) tiyoürenin asit çözeltisinde metal yüzeyine adsorplanması 4.14 tepkimesinden kaynaklanması olasıdır. ~0,6V ta görülen pik tiyoürenin protonlanarak metal yüzeyine adsroplanması olabilir. ~1,2V ta görülen pik oksijen oluşmasından kaynaklanmaktadır. Negatif yöndeki taramada oksijen indirgenmesi görülmemektedir. ~0,2V ta görülen pik adsorplanamış tiyoürenin metal yüzeyinden uzaklaşmasından dolayıdır. Hidrojen gazı ~0,45 V da oluşmaktadır.

Deneyimizde kullanılan ve elektriksel iletkenliği sağlayan 0,5 M HCl asit çözeltisindeki iyonlar aşağıdaki şekildedir :

$$HCl \leftrightarrow H^+ (aq) + Cl^-(aq) \qquad 4.15$$

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \qquad 4.16$$

Yukarda verilen tepkimelerde anoda göç eden iyonlar OH^- ve Cl^- iyonlarıdır. Bu iyonların standart indirgenme potansiyelleri $E^0_{O2/OH-} = 0,40$ V ve $E^0_{Cl2/Cl-} = 1,3583$ V değerindedir. Bu iyonların çalışma koşullarındaki elektrot potansiyelleri ise(Tatlı G, 1993):

$$E^0_{O_2/OH^-} = 0,4 - 0,059\log 10^{-9} \ (P_{O_2}=1 \text{ atm}) \quad 4.17$$

$$E^0_{O_2/OH^-} = 0,931 \text{ V} \quad 4.18$$

$$E^0_{Cl_2/Cl^-} = 1,3580 - 0,059\log 2*0,721 \ (P_{Cl_2}=1 \text{ atm}) \quad 4.19$$

$$E^0_{Cl_2/Cl^-} = 1,349 \text{ V} \quad 4.20$$

Değerlerinde olmaktadır. Bu değerlerde görüldüğü gibi oksijen çıkma olasılığı klordan fazladır. Fakat oksijenin platin üzerindeki aşırı gerilimi 0,721 V dan $E^0_{O2/OH-}$ = 1,652 V a yükselmektedir. Klorun platin üzerindeki aşırı gerilimi çok küçüktür. Bu nedenle platin üzerinde ilk önce klor gazı çıkar, ancak çok yüksek potansiyellerde oksijen gazı çıkma olasılığı vardır(Tatlı G, 1993).

Katoda göç eden iyonlar H^+ iyonlarıdır. H^+ iyonlarının standart indirgenme potansiyelleri de 0,00 V ($E^0_{H+/H2}$)' dir. Elektrot potansiyelleri ise;

$$E^0_{H^+/H_2} = 1,3580 - 0,59\log 10^{5-} = -0,295 \text{ V} \quad 4.21$$

olmaktadır. Platin üzerinde hidrojen aşırı gerilimi ihmal edecek düzeydedir. Bu nedenle katotta H_2 oluşur. Elektrot yüzeyinde suyun elektrolizi ile hidrojen gazı eldesi asidik çözeltide anot ve katotta gerçekleşen tepkimeler aşağıdaki gibidir:

Anot :

$$H_2O + 2e- \leftrightarrow 1/2O_2 + 2H^+ \quad 4.22$$

$$2Cl^- \leftrightarrow Cl_2 + 2e^- \quad 4.23$$

Katot:

$$H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2H_2 \quad 4.24$$

Çizelge 4.1 de platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 mM(d) Tiyoüre çözeltisinden değişik katodik aşırı gerilimlerde elde edilen akım yoğunlukları verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300mV katodik aşırı gerilimlerde verilen akım yoğunlukları incelendiğinde en yüksek akım yoğunluğu 50 mM tiyoüre içeren çözeltide görülmektedir. Tiyoüre molekülünün asidik çözeltideki davranışı 4.14 tepkimesinde verilmiştir. Tepkime 4.12 tepkimsinde görüldüğü gibi çözeltide kimyasal olarak bağlanmış kükürt atomları çözelti içindeki hidrojen iyonuna katkıda bulunmakta ve hidrojen gazı çıkışını katalizlemektedir.

Çizelge 4.1. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (d) m M Tiyoüre çözeltisinden katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları

Pt TÜ	Değişik Katodik Aşırı Gerilimlerde Belirlenen Akım Yoğunlukları (I / A cm^{-2})*10^{-2}		
	-100 m V	-200 m V	-300 m V
0	1,345	7,096	15,99
5	0,809	5,033	13,71
15	0,395	2,566	7,273
50	1,497	8,066	17,38

Çizelge 4.2. de platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 , 5 , 15 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden ve farklı katodik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300 mV katodik aşırı gerilimlerde verilen polarizasyon direçleri incelendiğinde 50 mM tiyoüre içeren çözeltide direncin en düşük olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler akım yoğunlukları ile polarizasyon dirençlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Literatürlerde yüksek akım yoğunluğu ve düşük direnç değerlerinde hidrojen gazı oluşumunun en fazla olduğu belirtilmektedir(Mert, 2005).

Çizelge 4.2. Platin elektrotun 0,5 M HCl + 0 , 5 , 15 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

Pt / TU	Değişik Aşırı Gerilimlerde Elde Edilen Polarizasyon Dirençleri (Rp,Ω)		
	100 m V	200 m V	300 m V
0	5	1	0,4
5	11	1,8	0,6
15	10,5	2,5	1,1
50	3,5	0,5	0,2

4.2.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirmesi

Bazik ortamda elde edilen voltamogramlarda asidik çözeltilerde elde edilen akım pikleri aynı şekilde olmamaktadır. Düşük potansiyellerde ilk önce H_2O adsorpsiyonu gerçekleşmektedir:

$$Pt + 2H_2O \leftrightarrow Pt(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad 4.25$$

Oluşan platin hidroksitler bazik ortamlarda asidik ortamlara göre daha kararlı oksitleri oluşturarak yüzeyi kapatabilmektedir. Potansiyelin artmasıyla 4.25 tepkimesinin hızı artmakta ve elektrot yüzeyinde platin oksitler oluşmaktadır.

$$Pt + H_2O \leftrightarrow PtO + 2H^+ + 2e^- \qquad 4.26$$

$$PtO + H_2O \leftrightarrow PtO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad 4.27$$

Ters taramada ise elektrot yüzeyinde oluşan platin oksitlerin (PtO veya PtO_2) indirgenerek (PtO_2 den PtO e, PtO ten Pt e) dönüşmesi görülmesi muhtemeldir.

Tiyoüre içeren çözeltilerde çıplak elektrot yüzeyinde platin oksitlerden oluşan muhtemel oksit tabaka tiyoürenin metal yüzeyine moleküler olarak

adsorplanmasından dolayı görülmemektedir. Şekil 4.2. (b) de görülen geniş pik tiyoürenin metal yüzeyine adsorbe olması ile açıklanabilir(Yazıcı ve ark, 1998). Ters taramada görülmesi muhtemel oksitlerin çözünme piki görülmemektedir. Tiyoüre içeren çözeltide yaklaşık -0,8V ta görülen pik yüzeye adsorbe olmuş tiyoüre molekülünün ve yüzeydeki oksitlerin uzaklaşması ile açıklanabilir. Çıplak ve tiyoüreli çözeltiler kıyaslandığında, çıplak çözeltide pozitif tarama da görülen ilk pik, tiyoüreli çözeltide daha pozitif potansiyele kaymıştır. Ters taramada ki pikler kıyaslandığında tiyoüreli çözeltideki pik daha negatif bölgeye kaymıştır.

Elektrot yüzeyinde suyun elektrolizi ile hidrojen gazı eldesi bazik çözeltide anot ve katot da gerçekleşen tepkimler aşağıdaki gibidir:

Anot:

$$4OH^- + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O + O_2 \qquad 4.28$$

Katot:

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^- + H_2 \qquad 4.29$$

Çizelge 4.3 de platin elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (d) m M Tiyoüre çözeltisinden değişik katodik aşırı gerilimlerde elde edilen akım yoğunlukları verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300mV katodik aşırı gerilimlerde verilen akım yoğunlukları incelendiğinde 0 ve 50 m M tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen akım yoğunluklarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. 50 m M tiyoüre içeren çözeltide az da olsa tiyoüre hidrojen gazı eldesini artırmaktadır.

Çizelge 4.3. Platin elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden farklı aşırı gerilimlerde katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları

Pt TU	Değişik Aşırı Gerilimlerde Belirlenen Akım Yoğunlukları (I / A cm^{-2})*10^{-2}		
	-100 m V	-200 m V	-300 m V
0	0,494	1,843	4,186
5	0,160	0,773	2,341
15	0,139	0,622	1,750
50	0,672	3,015	6,883

Çizelge 4.4. de platin elektrotun 0,5 M NaOH + 0 , 5 , 15 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden ve farklı katodik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300 mV katodik aşırı gerilimlerde verilen polarizasyon dirençleri incelendiğinde 50 m M tiyoüre içeren çözeltide direncin en düşük olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler akım yoğunlukları ile polarizasyon dirençlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Literatürlerde tiyoüre içeren çözeltilerin bazik ortamlarda metal yüzeyine adsorplandığı ve inhibisyona sebep olduğu ileri sürülmektedir(Yazıcı, 1995). Akım yoğunlukları ve direnç değerlerinin birbirine çok yakın olması tiyoürenin metal yüzeyine adsorplanarak metalle çözelti arasındaki iletişimi kesmesinden kaynaklanıyor olması muhtemeldir.

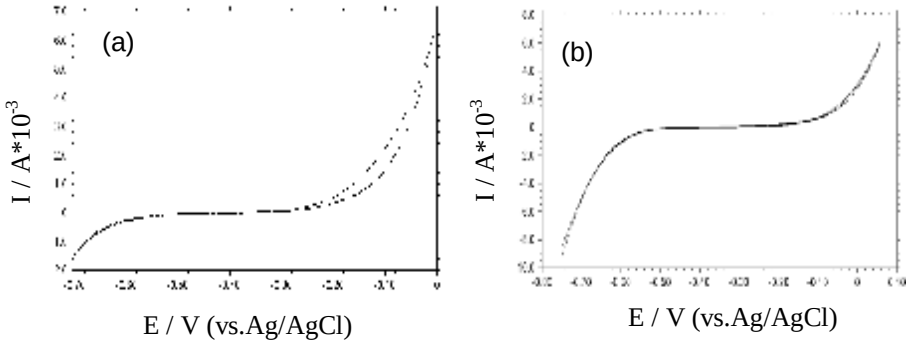
Çizelge 4.4. Platin elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

Pt / TU	Değişik Aşırı Gerilimlerde Elde Edilen Polarizasyon Dirençleri (Rp,Ω)		
	100 m V	200 m V	300 m V
0	16	6,5	3,3
5	16	7,5	4,5
15	16,5	8	4,4
50	10	4,5	2,8

4.3. Nikel ile Elde Edilen Deneysel Bulgular

4.3.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogramlar

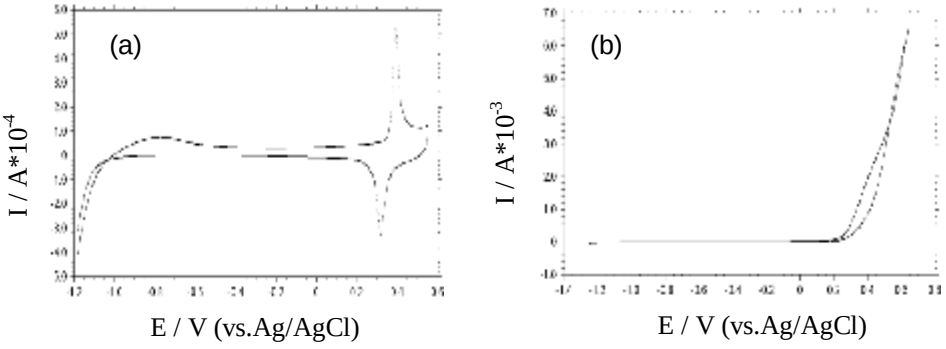
Şekil 4.13. de nikelin 0,5 M HCl + 0 (a) tiyoüre içermeyen ve 50 (b) m M tiyoüre içeren ortamda 0,1 V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.13 (a) da görüldüğü gibi -0,7 – 0,0 V aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramda -0,7 V tan başlayarak, -0,6 V kadar akım artışı görülmektedir. Pozitif potansiyele doğru gidildikçe akım yaklaşık sıfır değerine düşmektedir. Yaklaşık -0,2 V ta ise ani akım artışı görülmektedir, bu da oksijen yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Ters yöndeki taramada ise yaklaşık ~-0,2 ta kadar akım azalması görülmekte, akım yaklaşık sıfır değerine düşmektedir. ~-0,6 V civarındaki akım artışı hidrojen indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Tiyoüre içeren çözeltide (Şekil 4.14. b) -0,7 – 0,0 V aralığında elde edilen akım – potansiyel eğrisinde ~-0,5 V ta kadar bir akım artışı görülmektedir. ~-0,5 – ~0,1 V aralında akım sıfır değerinde sabit kalmıştır. ~0,1 V tan itibaren ise artan akım artışı oksijenin yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Ters yöndeki taramada ise akım yaklaşık 0,1 V a kadar azalmaktadır ve yaklaşık sıfır değerine düşmektedir. ~-0,5 V potansiyelinden sonraki akım artışı hidrojen indirgenmesinden kaynaklanmaktadır ve bu potansiyelden sonra hidrojen gazı çıkışı gerçekleşmektedir.



Şekil 4.13. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

4.3.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogramlar

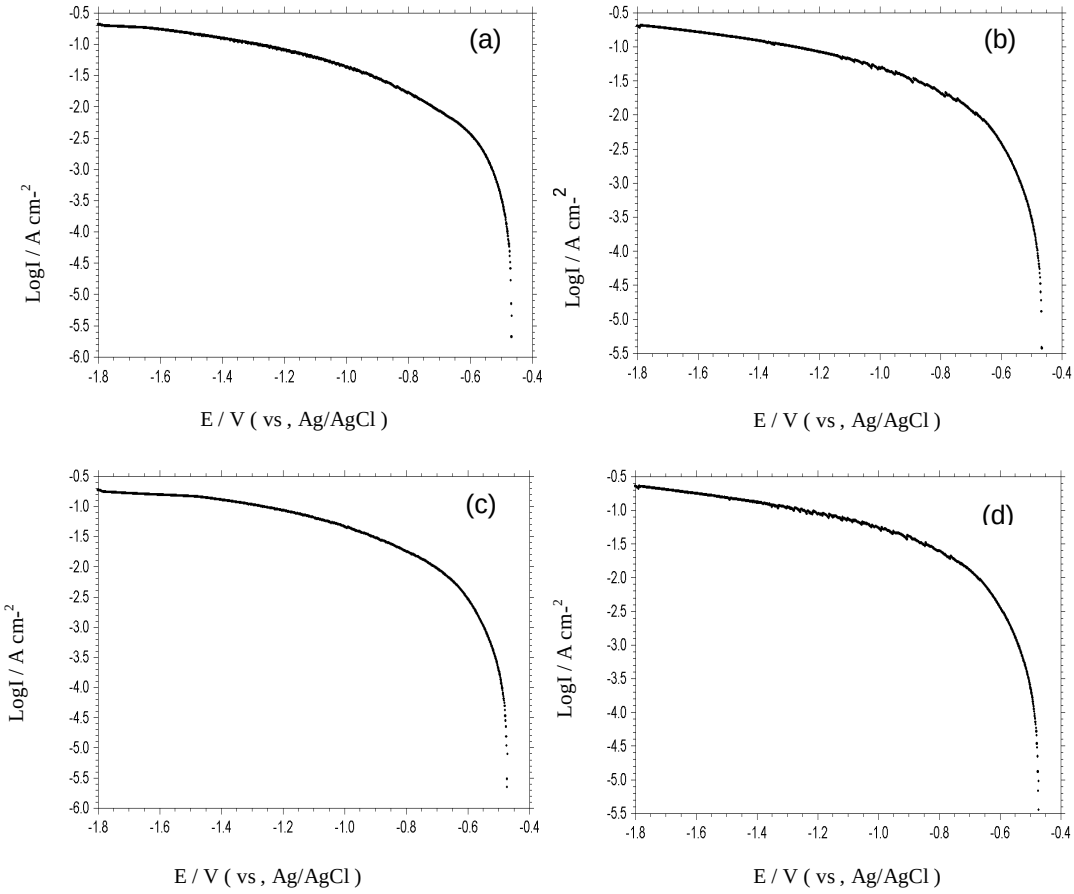
Şekil 4.14. de nikelin 0,5 M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre içeren ortamda 0,1 V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.14 (a) da görüldüğü gibi platin -1,2 – 0,5 V aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramda -1,2 V tan başlayarak ~-0,8 V a kadar akım artışı görülmektedir. Potansiyel artışı ile birlikte metalin yüzeyinde nikel hidroksitler oluşmaktadır. ~ 0,4 V daki NiOOH oluşumuna karşılık gelmektedir. Negatif yöndeki taramada ise yaklaşık 0,3 V da NiOOH indirgenmesinden kaynaklanan pik görülmektedir. ~–1V da başlayan akım artışıyla hidrojen indirgenmesini oluşmaktadır. Tiyoüre içeren çözeltide (Şekil 4.14. b) -1,2 – 0,5 V aralığında elde edilen akım – potansiyel eğrisinde anodik yönde daha önce gördüğümüz ilk pik görülmemektedir. Yaklaşık -1,2 – 0,2 V aralığında akım yaklaşık sıfır da sabit kalmıştır. ~0,3V tan itibaren ise artan akım artışı oksijenin yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Tiyoürenin metal yüzeyini tamamen kapatmasından dolayı ters taramada NiOOH indirgemesine ait bir pik görülmemektedir. Bir önceki eğride hidrojen indirgenmesinden kaynaklanan pik bu eğride görülmemektedir.



Şekil 4.14. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı.

4.3.3. Asidik Ortamda Elde Edilen Akım – Potansiyel Eğrileri

Şekil 4.15. de nikelin 0,5 M HCl + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (b) m M Tiyoüre içeren ortamda 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım–potansiyel eğrileri verilmiştir. Açık devre potansiyeli Şekil 4.15.(a) da 0,5 M HCl çözeltisinde elde edilen eğride –0,467 V, Şekil 4.15 (b) de 0,5 M HCl çözeltisine 5 mM tiyoüre eklenmesi ile elde edilen eğride -0,465 V ,Şekil 4.15 (c) asit çözeltisine 15 mM tiyoüre eklenmesi ile elde edilen eğride -0,486V ve Şekil 4.15 (d) de 50 m M tiyoüre içeren çözeltide ise -0,477 V olmaktadır.

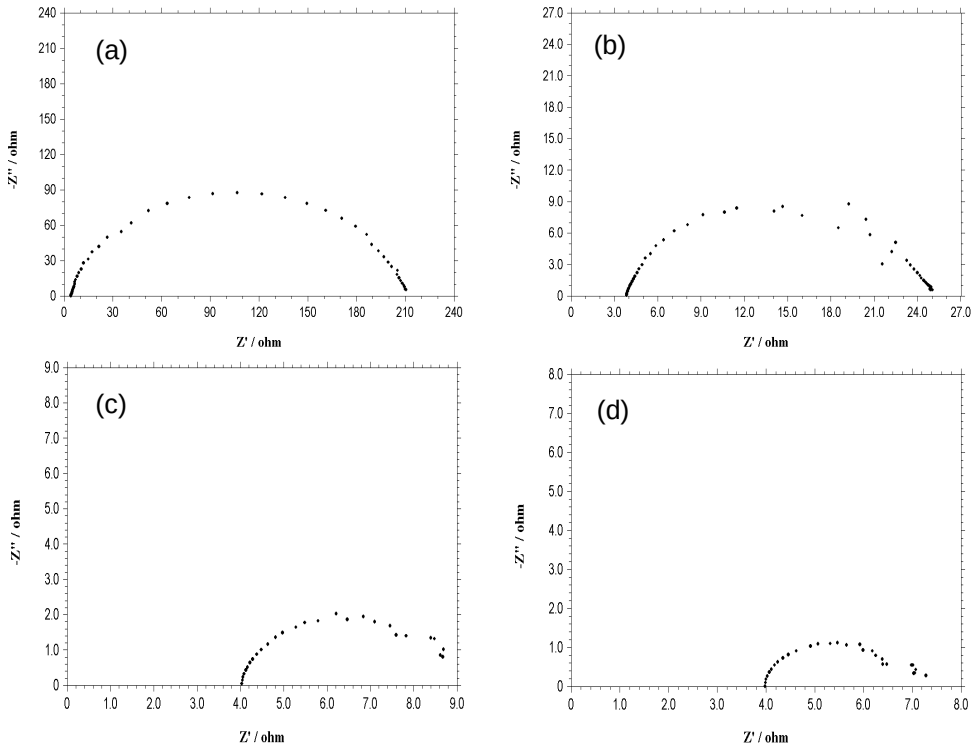


Şekil 4.15. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (d) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri.

4.3.4. Asidik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri

Şekil 4.16. da nikelin 0,5 M HCl + 0 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Şekil 4.16 a'da verilen E_{ocp} 'nin Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri yaklaşık 210 Ω'dur. (Şekil 4.16. b-d) de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı

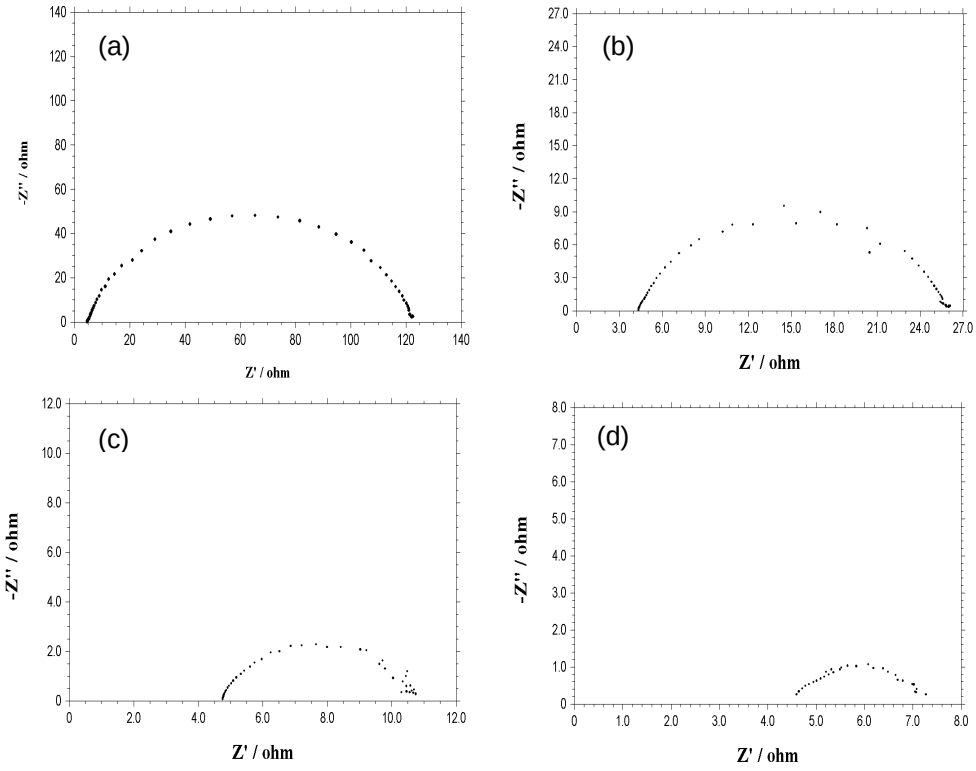
aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 21 Ω; 5 Ω; ve 3 Ω'tur. Katodik potansiyel değeri arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.16. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.17. de nikelin 0,5 M HCl + 5 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Şekil 4.17 a'da verilen E_{ocp}'nin Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini devam eden eliptik bir lup oluştuğu

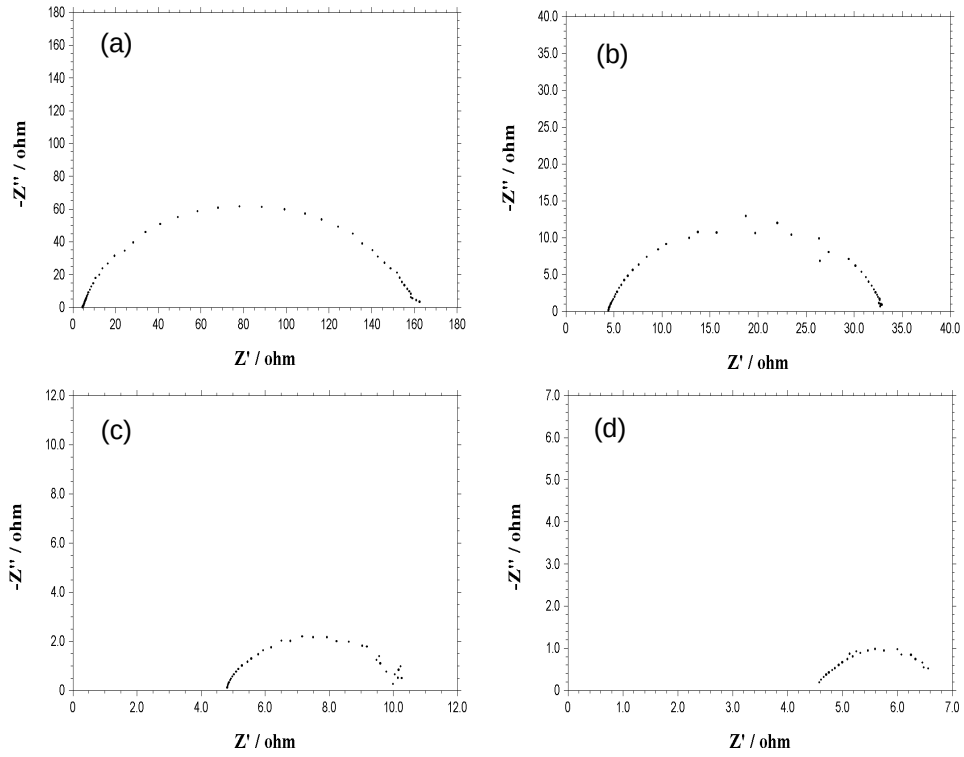
görülmektedir. Elde edilen eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri 120 Ω'dur. Şekil 4.17. (b-d)'de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğriler verilmektedir. Katodik aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 22 Ω; 6 Ω; ve 3 Ω 'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen eğrilerinin çapının uygulanan katodik potansiyel ile artması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir .



Şekil 4.17. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 5 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.18. de platinin 0,5 M HCl + 15 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde

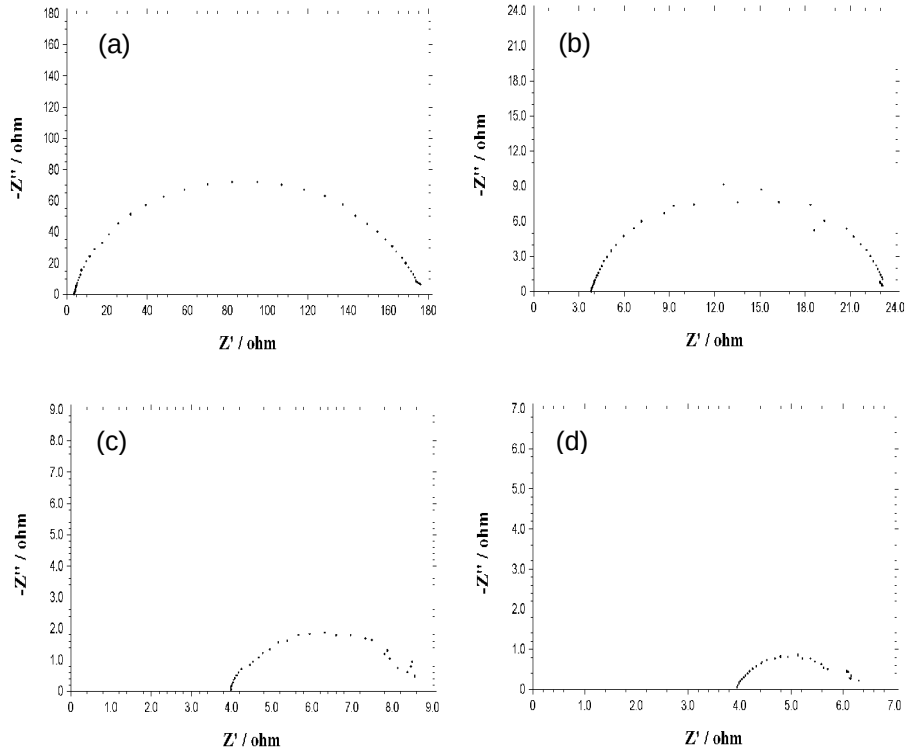
(100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Şekil 4.18 a'da verilen E_{ocp}'den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Nyquist eğrisinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle belirlenen direnç değeri 160 Ω'dur. Şekil 4.18.(b-d)'de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde uygulanan eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 28 Ω; 5 Ω; ve 2,5 Ω 'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen eğrinin çapının uygulanan katodik potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 15 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.19. da nikelin 0,5 M HCl + 50 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde(100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Şekil 4.19 a'da verilen E_{ocp}' den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 180 Ω'dur. Şekil 4.19. (b-d) de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan katodik aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV katodik aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 20 Ω; 5 Ω; ve 1,5 Ω'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen eğrinin

çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir

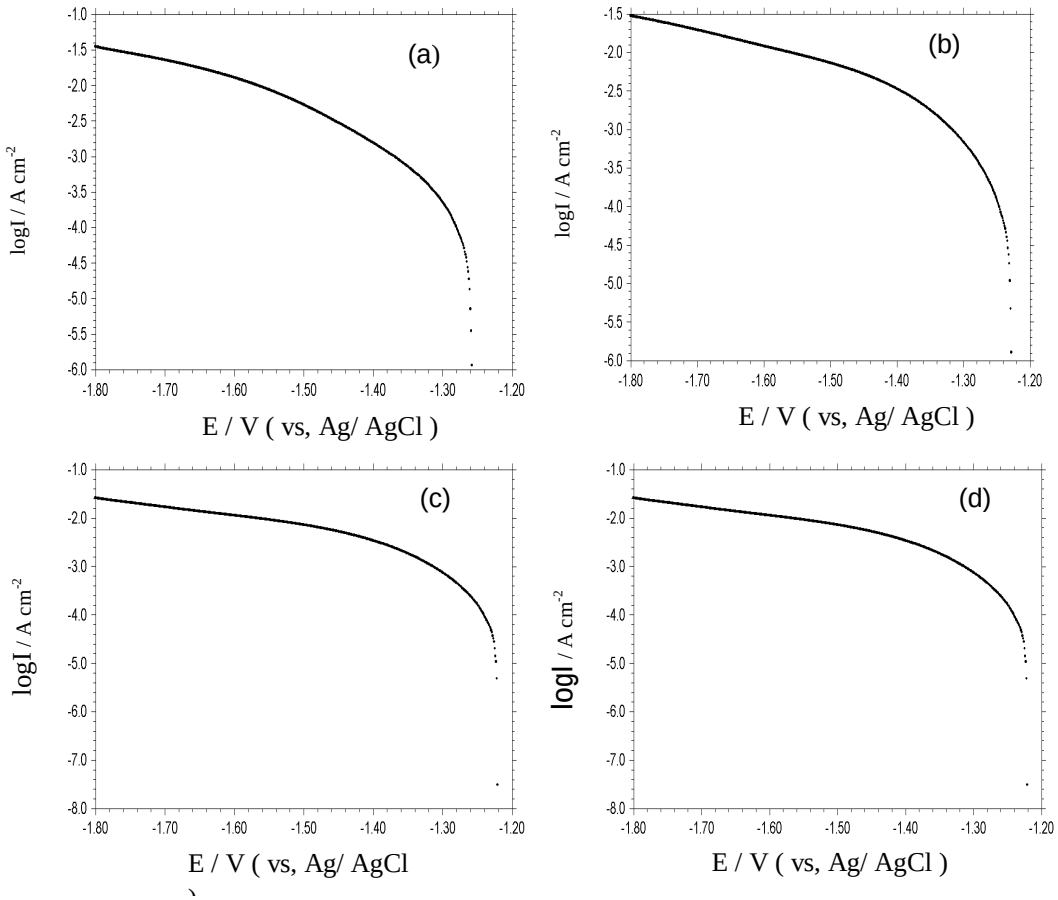


Şekil 4.19. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 50 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

4.3.5. Bazik Ortamda Elde Edilen Akım – Potansiyel Eğrileri

Şekil 4.20. de nikelin 0,5 M NaOH + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (b) mM Tiyoüre içeren ortamda 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım–potansiyel eğrileri verilmiştir. Şekil 4.20.(a) da görüldüğü gibi 0,5 M NaOH çözeltisindeki açık devre potansiyeli –1,258 V, Şekil 4.20(b) de görülen eğri 0,5 mM NaOH çözeltisine 5 mM tiyoüre eklenmesi ile elde edilen ortamda yaklaşık olarak

-1,228V ,Şekil 4.20 (c) asit çözeltisi içerisine 15 mM tiyoüre eklenmesi ile bu değer -1,221V ve Şekil 4.20 (d) 50 m M tiyoüre içeren çözeltide ise -1.215V olmaktadır.

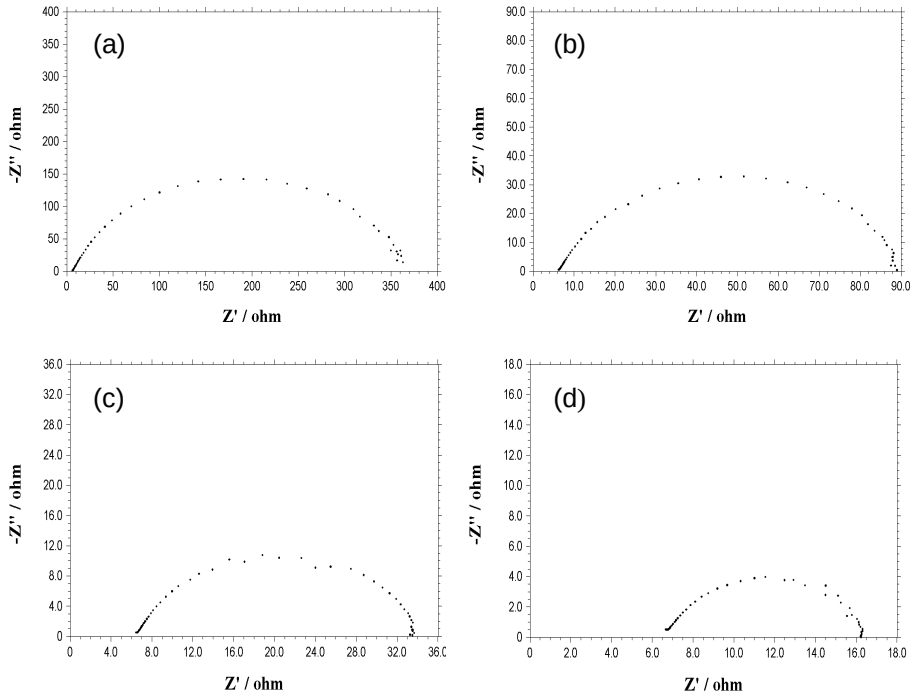


Şekil 4.20. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri.

4.3.6. Bazik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri

Şekil 4.21. a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 370 Ω'dur. Şekil 4.21. (b-d) hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100,

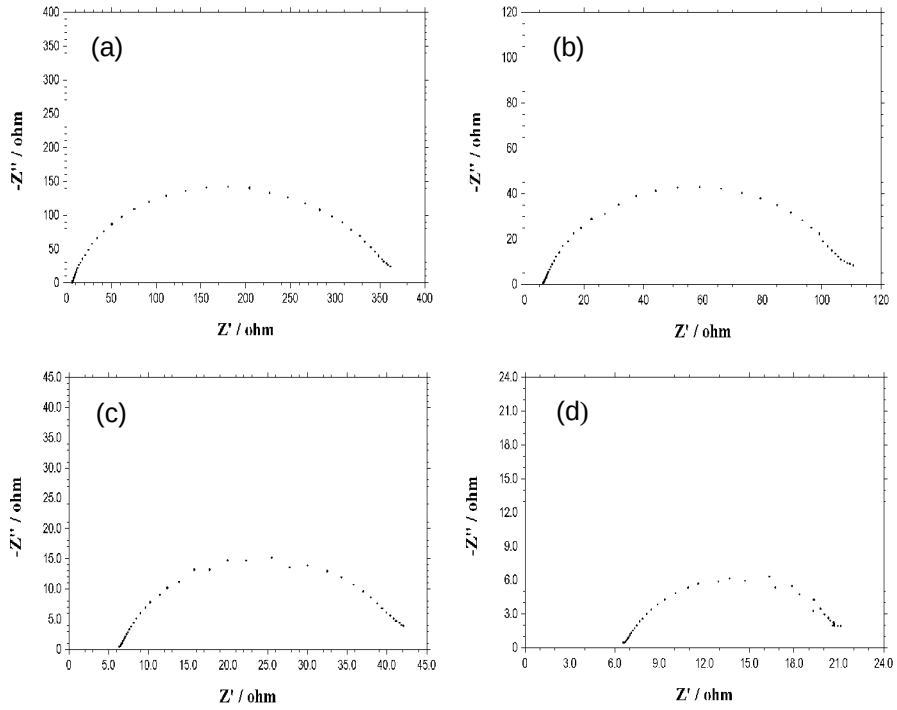
200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri yaklaşık olarak sırası ile 85 Ω; 28 Ω; ve 9 Ω'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.21. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.22. a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 380 Ω'dur. Şekil 4.22.(b-d) de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar

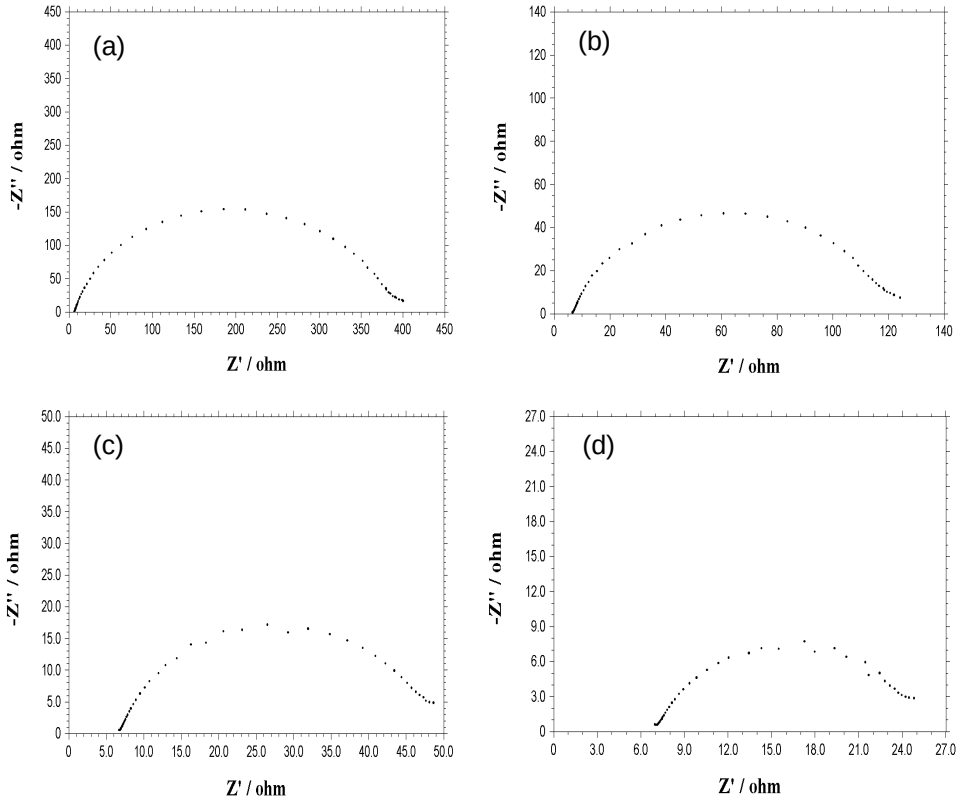
görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 110 Ω; 40 Ω; ve 18 Ω 'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir .



Şekil 4.22. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 5 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.23. a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 400 Ω'dur. Şekil 4.23.(b-d) de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen

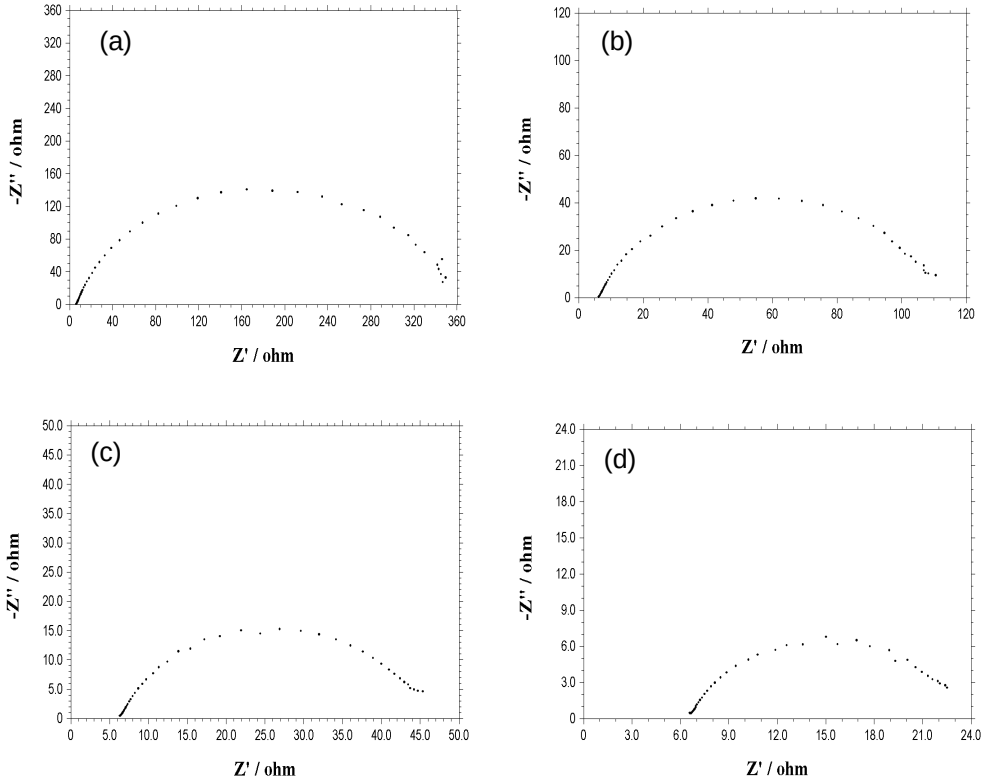
eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 125 Ω; 43 Ω; ve 20 Ω 'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir



Şekil 4.23. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 15 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.24. a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 360 Ω'dur. Şekil 4.24.(b-d) de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100 , 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen

eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 105 Ω; 40 Ω; ve 17 Ω'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir



Şekil 4.24. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 50 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

4.4. Nikel Elektrotta Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi

4.4.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirmesi

Nikelin elektrokimyasal tepkimeleri aşağıdaki şekilde verilmiştir (Pourbaix, 1996):

$$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^- \quad 4.30$$

$$Ni + 2H_2O \leftrightarrow Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \quad 4.31$$

$$Ni + H_2O \leftrightarrow NiO + 2H^+ + 2e^- \quad 4.32$$

$$3NiO + H_2O \leftrightarrow Ni_3O_4 + 2H+ + 2e^- \quad 4.33$$

$$2NiO + H_2O \leftrightarrow Ni_2O_3 + 2H^+ + 2e^- \quad 4.34$$

Nikel elektrot sulu ortamda pasifleşmeyi sağlayan su molekülleri ile sarılarak 4.31 tepkimesi ile yüzeyinde $Ni(OH)_2$ oluşmaktadır. Klorürlü ortamda nikel elektrot yüzeyinde su yerine yarışmalı olarak Cl^- iyonları adsorplanır. Adsorplanan klorür iyonları elektrot yüzeyine girerek nikelin pasifleşmesini sağlayan nikel oksit tepkimelerini engelleyebilir(El-TantaWy and Al-Kharafi, 1982; Reintjes and Fleischmann, 1984). Klorür bulunan ortamda oluşan tepkimeler aşağıda verilmiştir:

$$Ni + H_2O \leftrightarrow Ni(OH^-)_{ads} + H^+ \quad 4.35$$

$$Ni + Cl^- \leftrightarrow Ni(Cl^-)_{ads} \quad 4.36$$

$$Ni(Cl^-)_{ads} \leftrightarrow NiCl + e^- \quad 4.37$$

$$Ni(OH^-)_{ads} + Ni(Cl^-)ads \leftrightarrow Ni + NiOH^+ + Cl^- + 2e^- \quad 4.38$$

$$NiOH^{+} + H^{+} \leftrightarrow Ni^{+2}{}_{(aq)} + H_2O \qquad 4.39$$

$$NiCl + OH^{-} \leftrightarrow Ni(Cl)(OH)aq + e^{-} \qquad 4.40$$

Düşük pH larda klorürlü ortamlarda olası tepkimeler 4.35 - 4.39 olmaktadır. 4.39 tepkimesi sonucu oluşan Ni^{+2} nin çözeltiye geçmesi akım artmasına neden olmaktadır.

Tiyoüre molekülleri asit çözeltisinde proton bağlayabilmektedir. Asit çözeltisine tiyoüre eklendiğinde Şekil 4.13 (b) de görüldüğü gibi oksijen daha pozitife, hidrojen çıkışı daha negatife kaymaktadır. Çıplak ve tiyoüreli ortamlar kıyaslandığında her iki ortamda da hidrojen adsorpsiyon bölgesi görülmemektedir(Şekil 4.13 a-b).

Platindeki anodik ve katodik tepkimeler nikelde de aynen gerçekleşmesi olasıdır, nikelin anodik ($Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$ $E°= -0,230$) tepkimeyi oluşturma hızı ve istemi oksijen($E^{0}_{O2/OH-} = 1,652V$) ve klorün($E^{0}_{Cl2/Cl-} = 1,349$ V) isteminden daha fazladır. Ancak katodik tepkime aynıdır. Çizelge 4.5 de nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (d) m M Tiyoüre çözeltisinden değişik katodik aşırı gerilimlerde elde edilen akım yoğunlukları verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300mV katodik aşırı gerilimlerde verilen akım yoğunluklarına bakıldığında 50 m M tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen akım yoğunluklarının yüksek olduğu görülmektedir. 50 m M tiyoüre içeren çözeltide tiyoüre hidrojen gazı eldesini artırmaktadır.

Çizelge 4.5. Nikelin elektrotun 0,5 M HCl + 0 , 5 , 15 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden farklı aşırı gerilimlerde katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları

Ni TU	Değişik Aşırı Gerilimlerde Belirlenen Akım Yoğunlukları ($I / A\ cm^{-2}$)*10^{-2}		
	-100 m V	-200 m V	-300 m V
0	0,815	2,372	4,790
5	0,722	3,140	6,540
15	0,610	2,574	5,130
50	0,725	3,300	7,170

Çizelge 4.6. de nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden ve farklı katodik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300 mV katodik aşırı gerilimlerde verilen polarizasyon dirençleri incelendiğinde 50 m M tiyoüre içeren çözeltide direncin en düşük olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler akım yoğunlukları ile polarizasyon dirençlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Literatürlerde tiyoürenin asidik çözeltilerde protonlanarak metal yüzeyine adsorplandığını ileri sürülmektedir. Bundan dolayı asidik çözeltilerde hidrojen gazı çıkışına protonlanmış tiyoüre katkı sağlayarak hidrojen çıkışını arttırmaktadır.

Çizelge 4.6. Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

Ni / TU	Değişik Aşırı Gerilimlerde Elde Edilen Polarizasyon Dirençleri (Rp,Ω)		
	100 m V	200 m V	300 m V
0	21	5	3
5	22	6	3
15	28	5	2,5
50	20	4,8	1,5

4.4.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirmesi

Nikel elektrotun elektrokimyasal tepkimeleri 4.30-4.34 de verilmiştir. Nikel yüzeyi aşağıda gösterilen basamaklarla, su molekülleriyle sarılarak yüzeyde hızlı bir şekilde $Ni(OH)_2$ oluşmaktadır.(4.34 tepkimesi)

$$Ni + H_2O \leftrightarrow Ni(H_2O)_{ads} \qquad 4.41$$

$$Ni(H_2O)_{ads} \rightarrow Ni(OH) + H^+ + e^- \qquad 4.42$$

$$Ni(OH) + H_2O \leftrightarrow Ni(OH)(H_2O)_{ads} \qquad 4.43$$

$$Ni(OH)(H_2O)_{ads} \rightarrow Ni(OH)_2 + H^+ + 2e^- \qquad 4.44$$

Bu koşullarda oluşan $Ni(OH)_2$ bazik ortamlarda ve pozitif potansiyellerde, asidik ortamlara göre daha kararlı oksitlerine dönüşerek yüzeyi kapatabilmektedir.(4.33 ve 4.34 tepkimeleri).
Şekil 4.14 (a) de görüldüğü gibi ~ 0,5 V da gözlenen pik NiOOH olduğu literatürler de belirtilmektedir(Roslonek ve ark., 1994).

$$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^- \qquad E^0 = 0{,}51V / SHE \qquad 4.45$$

Şekil 4.14(a) de pozitif yöndeki taramada NiOOH oluşurken, ters taramada $Ni(OH)_2$ ye dönüştüğü ileri sürülmektedir(Roslonek ve ark., 1994; Jain ve ark., 1998).

Platinin bazik ortamda ki anodik ve katodik tepkimelerinin nikelde de aynen görülmesi olasıdır, nikelin anodik tepkimeyi oluşturma hızı ve istemi oksijenden daha fazladır. Ancak katodik tepkimeler yine aynıdır.

Çizelge 4.7 de nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a), 5 (b), 15 (c) ve 50 (d) m M Tiyoüre çözeltisinden değişik katodik aşırı gerilimlerde elde edilen akım yoğunlukları verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200

ve 300mV katodik aşırı gerilimlerde verilen akım yoğunlukları incelendiğinde 0 ve 50 m M tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen akım yoğunluklarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden farklı aşırı gerilimlerde katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları

Ni TU	Değişik Aşırı Gerilimlerde Belirlenen Katodik Akım Yoğunlukları ($I / A\ cm^{-2}$)*10^{-2}		
	-100 m V	-200 m V	-300 m V
0	0,292	1,165	3,312
5	0,441	1,573	2,994
15	0,406	1,487	2,873
50	0,399	1,551	3,170

Çizelge 4.8. de nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 , 5 , 15 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden ve farklı katodik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300 mV katodik aşırı gerilimlerde verilen polarizasyon direçleri incelendiğinde tiyoüre içeren ve içermeyen çözeltilerde direnç değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler akım yoğunlukları ile polarizasyon dirençlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Literatürlerde tiyoüre içeren çözeltilerin bazik ortamlarda metal yüzeyine adsorplandığı ve inhibisyona sebep olduğu ileri sürülmektedir(Yazıcı, 1995). Akım yoğunlukları ve direnç değerlerinin birbirine çok yakın olması tiyoürenin metal yüzeyine adsorplanarak metal ile çözelti arasındaki iletişimi kesmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.8. Nikel elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

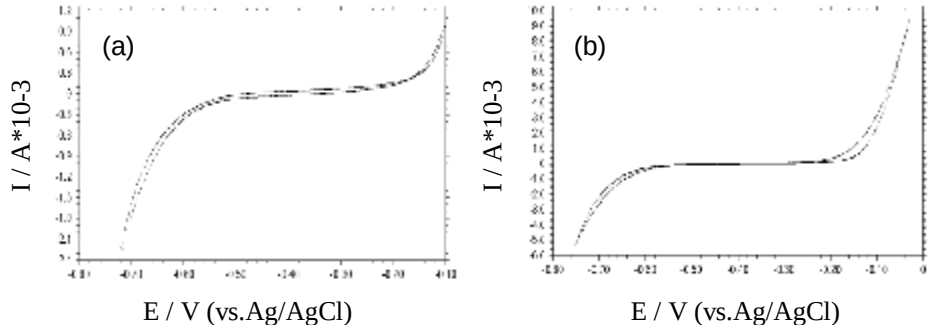
Ni / TU	Değişik Aşırı Gerilimlerde Elde Edilen Polarizasyon Dirençleri (Rp,Ω)		
	100 m V	200 m V	300 m V
0	85	28	9
5	110	40	18
15	125	43	20
50	105	40	17

4.5. Nikel / Kobalt Kaplı Nikel ile Elde Edilen Deneysel Bulgular

4.5.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogramlar

Şekil 4.25. de nikel-kobaltın 0,5 M HCl + 0 (a) tiyoüre içermeyen ve 50 (b) m M tiyoüre içeren ortamda 0,1 V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltomogramları verilmiştir. Şekil 4.25 (a) da görüldüğü gibi -0,7 – -0,1 V aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramda - 0,7V tan başlayarak, -0,6 V kadar akım artışı görülmektedir. Pozitif potansiyele doğru gidildikçe akım yaklaşık sıfır değerine sabit kalmaktadır. ~-0,2 V da ani akım artışı görülmektedir, bu da oksijen yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Ters yöndeki taramada ise yaklaşık ~-0,2V ta kadar akım azalması görülmekte, akım yaklaşık sıfır değerine düşmektedir. ~-0,6 V ta ki akım artışı hidrojen indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Tiyoüre içeren çözeltide (Şekil 4.25. b) -0,7 – 0,1 V aralığında elde edilen akım – potansiyel eğrisinde ~-0,65 V a kadar bir akım artışı görülmektedir. Yaklaşık -0,65 – 0,2 V aralığında akım sıfır değerinde sabit kalmıştır. ~-0,2 V tan itibaren ise artan akım artışı oksijenin yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Ters yöndeki taramada ise

akım yaklaşık -0,2 V a kadar azalmaktadır ve sıfır değerine düşmektedir. ~-0,65 V potansiyelinden sonraki akım artışı hidrojen indirgenmesinden kaynaklanmaktadır ve bu potansiyelden sonra hidrojen gazı çıkışı gerçekleşmektedir.

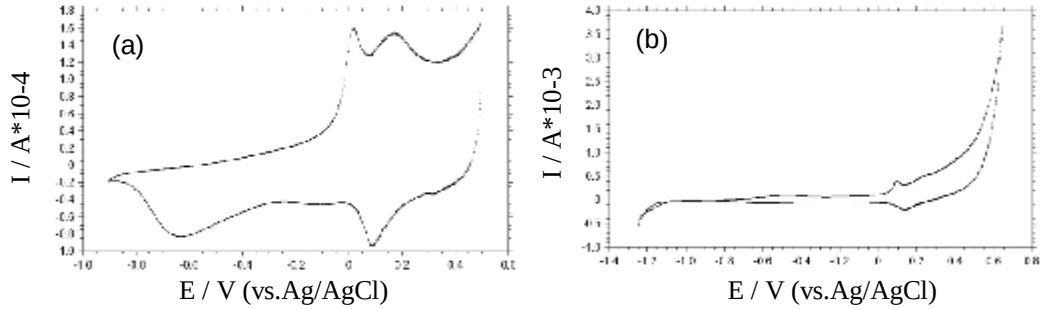


Şekil 4.25. Nikel-Kobalt kaplı Nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a) ve 50 (b) mM Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı

4.5.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Dönüşümlü Voltamogramlar

Şekil 4.26. de nikel-kobalt 0,5 M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre içeren ortamda 0,1 V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.26 (a) da görüldüğü gibi platin -0,9 – 0,5 V aralığında da elde edilen dönüşümlü voltamogramda -0,9 V tan başlayarak ~-0,8 V a kadar akım artışı görülmektedir. Pozitif potansiyele doğru gidildikçe ~0,05 V ta ve ~-0,15 V ta ani akım artışları olmuş bu potansiyellerde nikel ve kobaltın karekteristik pikleridir. ~0,1V ta ki ani akım artışı NiOOH yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Ters yöndeki taramada ise yaklaşık ~0,1 V da NiOOH indirgenmesinden kaynaklanan pik yüzeyde oluşan hidroksitlerin uzaklaşmasından kaynaklanan indirgenme piki görülmektedir. Negatif potansiyellere gidildikçe ~-0,6 V ta görülen geniş pik hidrojen indirgenmesi görülmektedir. Tiyoüre içeren çözeltide (Şekil 4.26. b) -0,2 – ~0,6 V aralığında elde edilen akım – potansiyel eğrisinde anodik yönde daha önce gördüğümüz ilk pik görülmemektedir. ~-0,15 V ta görülen pik nikel veya kobaltın

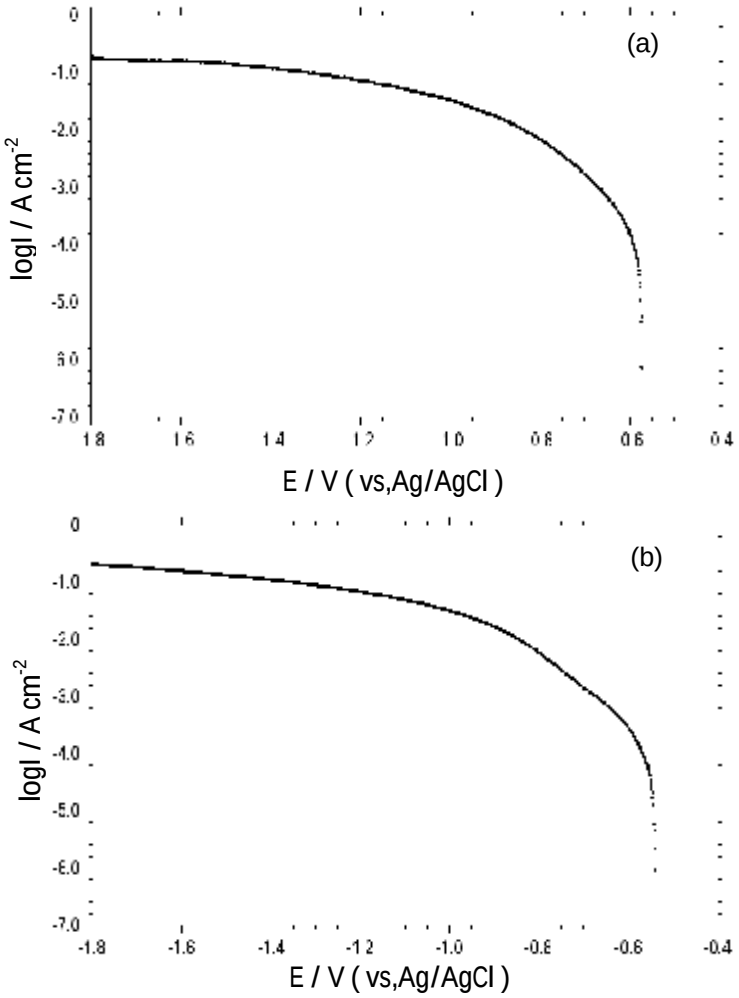
hidroksitlerinden kaynaklanıyor olması muhtemeldir. Pozitif potansiyele gidildikçe akım artmaktadır ve ~0,2V ta ani akım artışı oksijenin yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Negatif yöndeki taramada ise oksijenin indirgenmesinden kaynaklanan pik yaklaşık ~0,2 V ta görülmekte, bu potansiyelden sonra akım ~ 0,0V ta sabit kalmaktadır. ~1,2 V tan itibaren hidrojen desorpsiyonu görülmektedir.



Şekil 4.26. Nikel-Kobalt kaplı Nikel elektrotun 0,5M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,1V/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı

4.5.3. Asidik Ortamda Elde Edilen Akım – Potansiyel Eğrileri

Şekil 4.27. de nikel-kobalt kaplı nikelin 0,5 M HCl + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre içeren ortamda 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım–potansiyel eğrileri verilmiştir.Şekil 4.27.(a) da görüldüğü gibi 0,5 M HCl çözeltisindeki açık devre potansiyeli –0,572 V ve Şekil 4.27 (b) 50 m M tiyoüre içeren çözeltide ise -0.539 V olmaktadır.

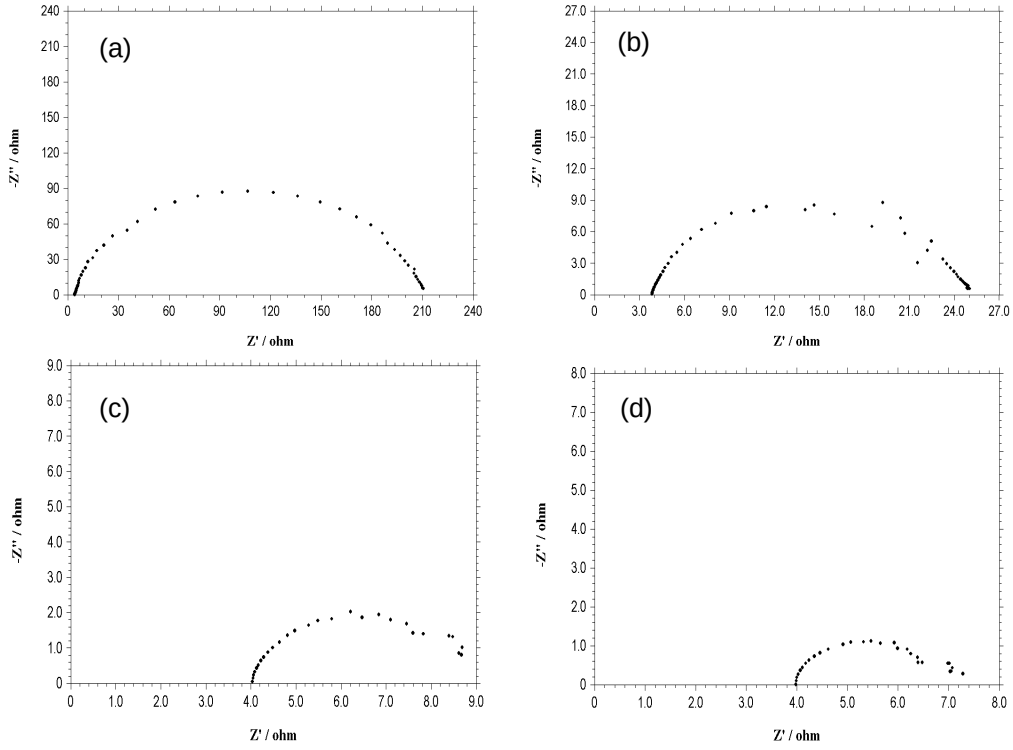


Şekil 4.27. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri

4.5.4. Asidik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri

Şekil 4.28. de nikel kobalt kaplı nikelin 0,5 M HCl + 0 mM Tiyoüre içeren ortamda açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Şekil 4.28 a'da verilen E_{ocp} 'nin Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen

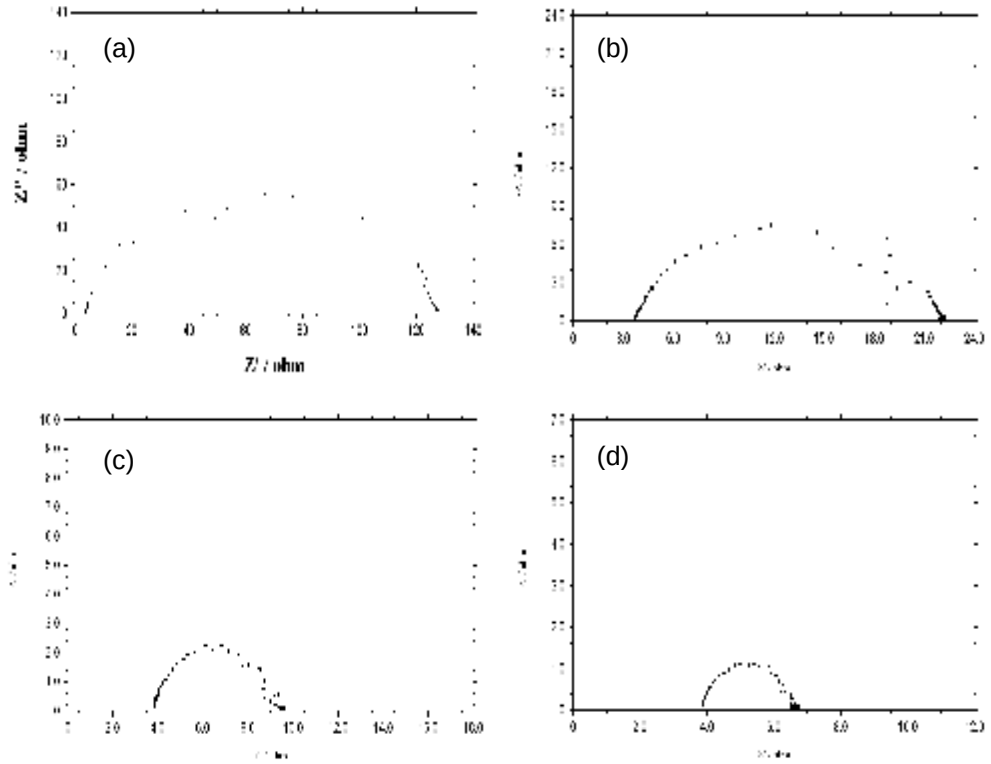
direnç değeri yaklaşık 210 Ω'dur. Şekil 4.28. (b-d) de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 21 Ω; 5 Ω; ve 3 Ω'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.28. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.29. a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle

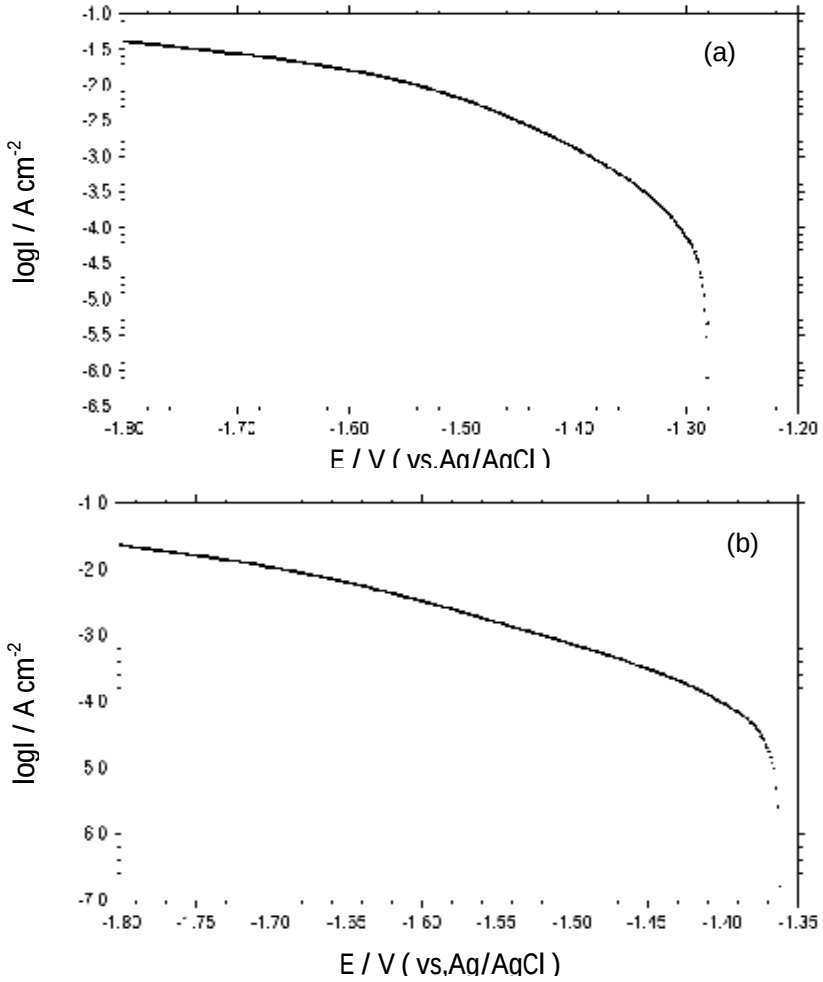
elde edilen direnç değeri 130 Ω'dur. Şekil 4.29. (b-d)'de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV katodik aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri yaklaşık olarak 18 Ω; 4,5 Ω; ve 2,5 Ω 'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.29. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl +5 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

4.5.5. Bazik Ortamda Elde Edilen Akım – Potansiyel Eğrileri

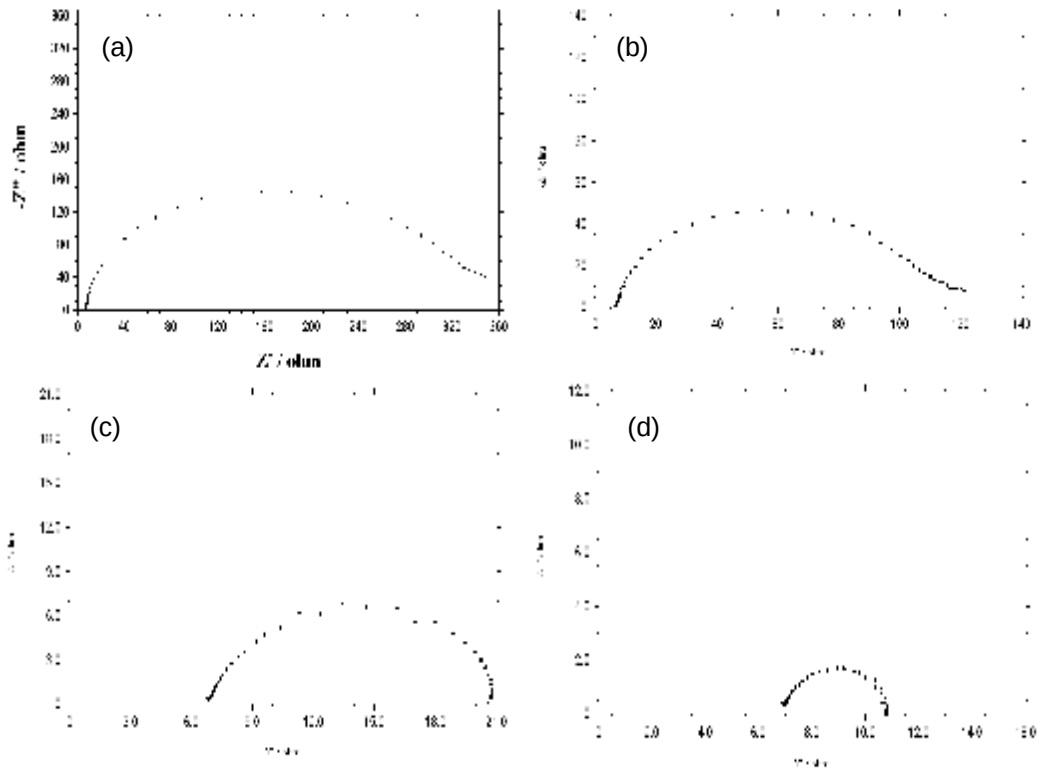
Şekil 4.30. de nikelin 0,5 M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre içeren ortamda 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım – potansiyel eğrileri verilmiştir.Şekil 4.30.(a) da görüldüğü gibi 0,5 M NaOH çözeltisindeki açık devre potansiyeli –1,281 V, Şekil 4.30 (b) de görülen eğri 0,5 M NaOH çözeltisine 50 mM tiyoüre eklenmesi ile elde edilen ortamda yaklaşık olarak -1,362Vdir.



Şekil 4.30. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden 0,001 V/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım - potansiyel eğrileri

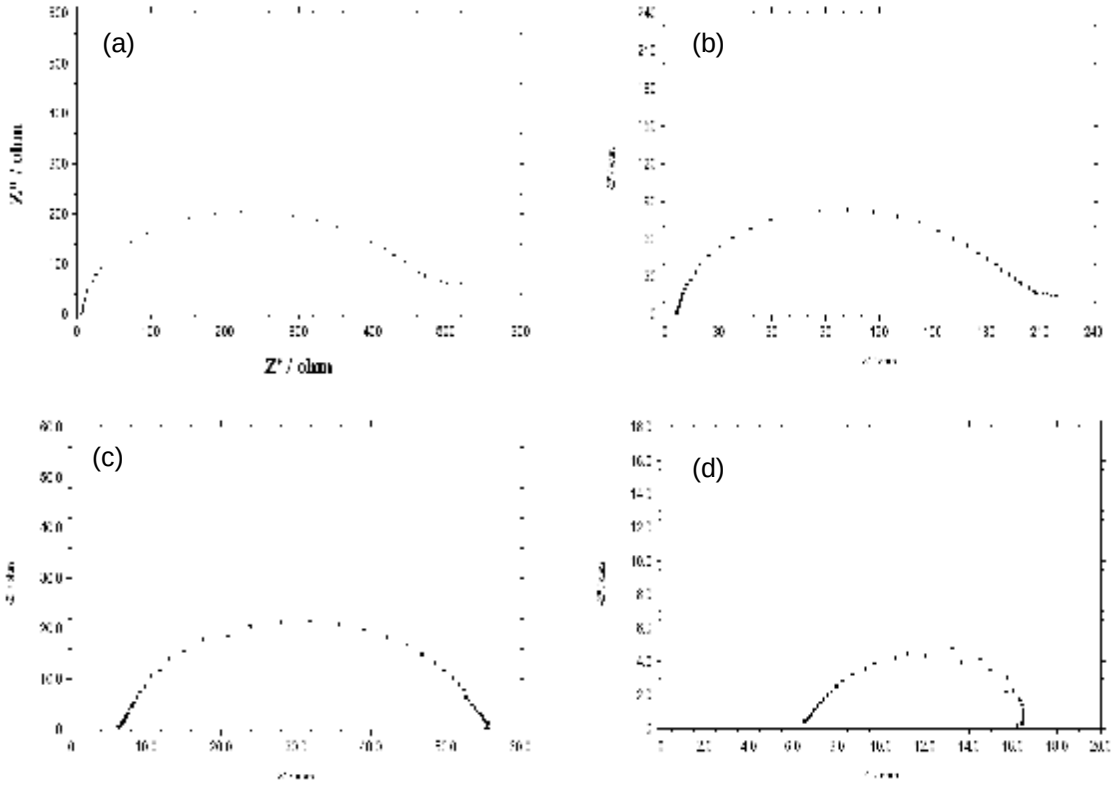
4.5.4. Bazik Ortamda Elde Edilen AC İmpedans Eğrileri

Şekil 4.31. a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 350 Ω'dur. Şekil 4.31. (b-d) de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 115 Ω; 14 Ω; ve 4 Ω 'tur. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir .



Şekil 4.31. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve 300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Şekil 4.32. a'da verilen E_{ocp} den elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri 500 Ω'dur. Şekil 4.32.(b-d)'de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren farklı aşırı gerilimlerde elde edilen eğriler verilmektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri artıkça eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100, 200 ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 210 Ω; 50 Ω; ve 10 Ω olmaktadır. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir .



Şekil 4.32. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 50 mM Tiyoüre çözeltisinde açık devre potansiyelinde (Eocp), 100 mV (b), 200 mV (c) ve300 mV (d) aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

4.6. Nikel kobalt kaplı nikel Elektrotta Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi

4.6.1. Asidik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirmesi

Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde nikel ve kobalta ait akım pikleri görülmemektedir. Nikelin elektrokimyasal tepkimeleri nikel sonuçlarının değerlendirilmesinde verilmişti. Kobaltın elektrokimyasal tepkimeleri aşağıdaki şekilde verilmiştir (Pourbaix, 1996):

$Co + H_2O \leftrightarrow CoO + 2H^+ + 2e^-$ 4.46

$2Co_3O_4 + H_2O \leftrightarrow 3Co_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$ 4.47

$Co_2O_3 + H_2O \leftrightarrow 2CoO_2 + 2H^+ + 2e^-$ 4.48

$2Co^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Co_2O_3 + 6H^+$ 4.49

$Co \leftrightarrow Co^{2+} + 2e^-$ 4.50

$3HCoO_2^- + H^+ \leftrightarrow Co_3O_4 + 2H_2O + 2e^-$ 4.51

$Co^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow HCoO_2^- + 3H^+$ 4.52

Klorürlü çözeltilerde nikel de gerçekleşen tepkimelerin nikel kobalt kaplı nikel elekrottada da gerçekleşmesi olasıdır. Şekil 25 (a-b) incelendiğinde tiyoüreli çözeletide tiyoüreli çözeltiye kıyasla hidrojen (adsorplanma / desorplanma) ve oksijen (oluşma / indirgeme) potansiyellerinin daha negatife kaydığı görülmektedir.

Platindeki anodik ve katodik tepkimeler nikelde de aynen gerçekleşmesi olasıdır, nikel kobalt kaplı nikel de ($Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ E°= -0,230 ve $Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$ E°= -0,280V) anodik tepkimeyi oluşturma hızı ve istemi oksijen($E^0_{O2/OH-}$ = 1,652V) ve klorün($E^0_{Cl2/Cl-}$ = 1,349 V) isteminden daha fazladır. Ancak katodik tepkime aynıdır.

Çizelge 4.9 de nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 (a) ve 50 (b) m M Tiyoüre çözeltisinden değişik katodik aşırı gerilimlerde elde edilen akım yoğunlukları verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300mV katodik aşırı gerilimlerde verilen akım yoğunluklarına bakıldığında
50 mM tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen akım yoğunluklarının yüksek olduğu görülmektedir. 50 mM tiyoüre içeren çözeltide tiyoüre hidrojen gazı eldesini artırmaktadır.

Çizelge 4.9. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden farklı aşırı gerilimlerde katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları

Ni/NiCo TU	Değişik Aşırı Gerilimlerde Belirlenen Akım Yoğunlukları ($I / A\ cm^{-2})*10^{-2}$		
	-100 m V	-200 m V	-300 m V
0	0,216	0,883	3,328
50	0,376	1,735	4,939

Çizelge 4.10. de nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden ve farklı katodik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300 mV katodik aşırı gerilimlerde verilen polarizasyon dirençleri incelendiğinde 50 mM tiyoüre içeren çözeltide direncin en düşük olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler akım yoğunlukları ile polarizasyon dirençlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Literatürlerde tiyoürenin asidik çözeltilerde protonlanarak metal yüzeyine adsorplandığını ileri sürülmektedir. Protonlanmış tiyoüre metal yüzeyinden uzaklaşıp hidrojen iyonuna katkı sağlamakta ve böylece hidrojen gazı eldesine artırmaktadır

Çizelge 4.10. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M HCl + 0 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

Ni/NiCo TU	Değişik Aşırı Gerilimlerde Elde Edilen Polarizasyon Dirençleri (Rp,Ω)		
	100 m V	200 m V	300 m V
0	21	5	3
50	18	4,5	2,5

4.6.2. Bazik Ortamda Elde Edilen Bulgularının Değerlendirmesi

Şekil 4.26 a da nikel kobalt kaplı nikel elektrotta nikel ve kobalta ait akım pikler görülmektedir. Literatürlerde kobalt nikel kaplamalarda kobalta ait akım piklerinin daha karekteristik olduğu belirtilmektedir. Şekilde 4.26 a da ~0,05 V ve ~0,2 V ta görülen akım pikleri nikel ve kobalta ait yükseltgenme pikleridir. ~0,4 V taki ani akım artışı oksijenin yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Ters taramada ~0,1 V ta görülen akım piki oksijenin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu akımdaki akım artışı ise yüzeyde bulunan kobalt ve nikelin indirgenerek yüzeyden uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Nikel ve kobaltın akım pikleri birbirine indirgenme potansiyellerinden dolayı çok yakındır.

$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$ $E°=-0,230V$ 4.46

$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$ $E°= -0,280V$ 4.47

Platinin bazik ortamda ki anodik ve katodik tepkimelerinin nikel kobalt kaplı nikelde de aynen görülmesi olasıdır, nikel kobalt kaplı nikelin anodik tepkimeyi oluşturma hızı ve istemi oksijenden daha fazladır. Ancak katodik tepkimler yine aynıdır. Çizelge 4.11 de nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden değişik katodik aşırı gerilimlerde elde edilen akım yoğunlukları verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300mV katodik aşırı gerilimlerde verilen akım yoğunlukları incelendiğinde 0 m M tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen akım yoğunluğunun tiyoüre içeren çözeltiden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.11. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 ve 50 m M Tiyoüre çözeltisinden farklı aşırı gerilimlerde katodik akım - potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları

Ni/NiCo TÜ	Değişik Aşırı Gerilimlerde Belirlenen Akım Yoğunlukları $(I / A\ cm^{-2})*10^{-2}$		
	-100 m V	-200 m V	-300 m V
0	0,324	1,768	5,103
50	0,136	0,665	2,544

Çizelge 4.12. de nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH + 0 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden ve farklı katodik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri verilmiştir. Çizelge de hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 100, 200 ve 300 mV katodik aşırı gerilimlerde verilen polarizasyon dirençleri incelendiğinde 50 m M tiyoüre içeren çözeltide direncin en yüksek olduğu görülmektedir. Elde edilen veriler akım yoğunlukları ile polarizasyon dirençlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. Literatürlerde tiyoüre içeren çözeltilerin bazik ortamlarda metal yüzeyine adsorplandığı ve inhibisyona sebep olduğu ileri sürülmektedir(Yazıcı, 1995). Sonuç olarak akım yoğunlukları ve polarizasyon direçleri değerlendirildiğinde bazik çözeltiye tiyoüre eklendiğinde inhibisyon etkisi göstermektedir.

Çizelge 4.12. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotun 0,5 M NaOH+ 0 , 5 , 15 ve 50 mM Tiyoüre çözeltisinden açık devre potansiyelinde ve farklı aşırı gerilimlerde Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

Ni/NiCo / TU	Değişik Aşırı Gerilimlerde Elde Edilen Polarizasyon Dirençleri (Rp,Ω)		
	100 m V	200 m V	300 m V
0	115	14	4
50	210	50	10

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Platin elektrotta 0,5 M HCl + 0, 5, 15 ve 50 m M tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen eğrilerden;

- 50 mM Tiyoüre içeren çözeltinin katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen akım yoğunlukları diğer ortamlardan daha yüksek olarak belirlenmiştir. Katodik akım potansiyel eğrilerine paralel olarak AC impedas tekniği ile değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri de diğer ortamlara göre daha düşüktür. Sonuç olarak akım yoğunluğu yüksek ve polarizasyon direnci düşük olarak belirlenen 50 mM tiyoüre içeren asidik çözeltide uygulanan katodik aşırı gerilimlerde hidrojen gazı eldesi artmaktadır.

2. Platin elektrotta 0,5 M NaOH + 0, 5, 15 ve 50 m M tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen eğrilerden;

- Farklı miktarda tiyoüre içeren bazik çözeltilerden elde edilen katodik akım – potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları birbirine çok yakındır. Katodik akım potansiyel eğrilerine paralel olarak AC impedans tekniği ile değişik aşırı gerilimlerde alınan Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleride akım yoğunlularını desteklemektedir. Elde edilen sonuçlara göre bazik ortamda tiyoürenin hidrojen gazı eldesini artırmaktan çok inhibisyon yaptığı söylenebilir. Bazik ortamda tiyoürenin yüzeyi kapattığını dönüşümlü voltamogramlar da desteklemektedir.

3. Nikel elektrotta 0,5 M HCl + 0, 5, 15 ve 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen eğrilerden;

- 50 mM Tiyoüre içeren çözeltinin katodik akım-potansiyel eğrilerisinden belirlenen akım yoğunlukları diğer çözeltiden daha yüksektir. Katodik akım potansiyel eğrilerine paralel olarak AC impedas tekniği ile değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrilerinden hesaplanan polarizasyon dirençleri de diğer çözeltilere göre daha düşük olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak akım yoğunluğu yüksek ve polarizasyon direnci düşük olan 50 mM tiyoüre içeren asidik çözeltinin uygulanan katodik aşırı gerilimlerde hidrojen gazını arttığı belirlenmiştir.

4. Nikel elektrotta 0,5 M NaOH + 0, 5, 15 ve 50 m M tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen eğrilerden;

- Değişik miktarda tiyoüre içeren bazik çözeltilerden elde edilen katodik akım–potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları birbirine çok yakındır. Katodik akım potansiyel eğrilerine paralel olarak AC impedans tekniği ile değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrilerinden hesaplanan polarizasyon dirençleri tiyoüre içermeyen çözeltiye göre daha yüksek olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bazik ortamda tiyoüre, hidrojen gazı eldesini artırmaktan çok metal yüzeyini kapatmaktadır. Bazik ortamda tiyoürenin metal yüzeyini kapattığı dönüşümlü voltamogramlar tarafından da desteklenmektedir.

5. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotta 0,5 M HCl + 0 mM tiyoüre içermeyen ve 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen eğrilerden;

- 0,5 M HCl çözeltisinde tiyoüre içermeyen ve 50 mM Tiyoüre içeren çözeltilerden elde edilen katodik akım - potansiyel eğrilerinden değişik katodik aşırı gerilimlerde belirlenen akım yoğunlukları tiyoüre içermeyen

çözeltiden daha yüksek olarak belirlenmiştir. Elde edilen AC impedans eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleride tiyoüre içeren çözeltide daha düşüktür. Sonuç olarak akım yoğunluğu yüksek ve polarizasyon direnci düşük olan 50 mM tiyoüre içeren asidik çözeltide hidrojen gazını artmaktadır.

6. Nikel kobalt kaplı nikel elektrotta 0,5 M NaOH + 0 mM tiyoüre içermeyen ve 50 mM tiyoüre içeren çözeltilerde elde edilen eğrilerden;

- Tiyoüre içeren ve içermeyen bazik çözeltilerden elde edilen katodik akım–potansiyel eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları incelendiğinde tiyoüreli çözeltide akım yoğunlunun tiyoüre içermeyenden daha az olduğu belirlenmiştir. Katodik akım potansiyel eğrilerine paralel olarak AC impedans tekniği ile değişik aşırı gerilimlerde alınan Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri tiyoüre içeren çözeltide daha yüksek olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bazik ortamda tiyoüre, hidrojen gazı eldesini artırmaktan çok azaltmaktadır. Bazik ortamda tiyoürenin metal yüzeyini kapattığı dönüşümlü voltamogramlarda açık bir şekilde görülmektedir.

Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi, bazik çözeltiye tiyoüre eklendiği zaman her üç elektrotta da inhibisyon görülmektedir. Asidik çözeltiye yüksek derişimde eklenen tiyoüre asit çözeltisinde suyun elektrolizi için uygun ortam olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

BERKEM, A. R., 1993. Elektrokimya, Final Ofset A.Ş. , İSTANBUL

BOCKRIS, J.O'M., VEZIROGLU, T.N., 1983. Asolar Economy For U.S.A. International Journal Of Hydrogen Energy, 8: 323-340.

B.HABİBİ, M.H. POURNAGZİ-AZAR, H. RAZMİ, H. ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, 2008. Elektrochemical preparation of a novel, effective and low cast catalytica surface for hydrogen evolution reaction, 33 2668-2678

BARBİR F, 2003 "Review of Hydrogen Conversion Technologies", www.iahe.org

BARBİR F., 2003 "Safety Issues of Hydrogen in Vehicles", www.iahe.org

BOS WEB SİTESİ, www.bos.com.tr.

BİLGİUSTAM WEB SİTESİ, www.bilgiustam.com.tr

CRNKOVIC, F. C., MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A., 2004. Electrochemical And Morphological Studies Of Electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn Alloys Tailered For Water Electrolysis. Int. J. Hydrogen Energy, 29: 249-254

C. LUPİ, A. DELL'ERA, M. PASQUALİ, 2009. Nickel-Cobalt Electrodeposition Alloys For Hydrogen Evolution in Alkaline Media, 34 2101-2106

DİNÇER, I, 2002 "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", International Journal of Hydrogen Energy, 27 265-285

DOOLEY, J.J., Mayıs 1999. "Energy R&D in Japan", Pacific Northwest National Laboratory, , www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/Cevre.htm, Nisan 2004, 85. sayı.

DENNIS, J.K., SUCH, T.E., 1972. Nickel and Chromium Plating, Butterworths, London, 325.

EL-TANTAWY, Y.,A. And AL-KHARAFI, F., M., 1982. Role of Cl- in Breakdown of Ni Passivity in Aqueous NaOH Solutions. Electrochimica Acta, 27, 6, 691-699.

ERBİL M, 1985. Korozyon I. Segem, ANKARA.

ERAL M, 1998. Tübitak-TTGV Bilim-Teknoloji-Sanayi Tartışmaları Platformu, Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu, Ankara

EVANS, M., Aralık 1999. "Energy R&D in Italy", Pacific Northwest National Laboratory, , www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/Cevre.htm, Nisan 2004, 85. sayı.

F. ROSALBİNO, D.MACCİO, E. ANGELİNE, A.SACCONE, S. DELFİNO, 2008. Characterization of Fe-Zn-R (R= rare eart metal) cyrstalline alloys as elektrocatalysts for hydrogen evolution, 33 2660-2667

GABE, D.R., 1972. Prinsiples Of Metal Surface Treatment and Protection, Prgamon Press, New York, 211.

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.

HİDROJEN FORUMU WEB SİTESİ, www.hidrojenforumu .com

JENSEIT, W., KHALIL, A., WENDTH, H., 1990. Materails Properties And Processing In The Production Of Fuel Cell Compenents: 1. Hydrogene Anots From Raney Nickel For Light Weight Alkaline Fuel Cells. J. Applied Electrochemistry, 20: 839-900.

JAIN, M., ELMORE, A., L., MATTHEWS, M., A., and WEIDNER, J., W., 1998. Thermodynamic Considerations of the Reversible Potential fort he Nickel Electrode. Electrochemica Acta, 43, 18 2649-2660

KARDAŞ, G., 1999. Anodik ve Katodik Tepkimeler İçin Elektrokatalitik Yüzeyli Elektrot Seçimi, Doktora Tezi. ADANA.

KARDAŞ G., YAZİC İ. B., 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.

LEE J.K., Yİ 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.

MERT, M.E, 2005. Nikel Kaplı Gümüş, Bakır Ve Çinko Elektrotlarda Bazik Ortamda Hidrojen Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, ADANA.

NAVARRO-FLORES, E., CHONG Z., OMANOVIC, S., 2005. Characterization Of Ni, NiMo, NiW, And NiFe Electroactive Coatings As Electrocatalaysts For Hydrogen Evolution In An Acidic Medium, J. Molecular Cat. A: Chemical, 226: 179-197.

N.V. KRSTAJİC, V.D. JOVİC, LJ. GAJİC-KRİSTAJİC, B.M. JOVİC, A.L ANTOZZİ, G.N.MARTELLİ, 2008. Electrodeposition of Ni-Mo alloy coating and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution, 33 3676-3687

PETRİİ VE ARK. 1994. Electrocatalytic Activity Prediction For Hydrogen Electrode Reaction. Electrochemica Acta, 39: 1739-1747.

POURBAİX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 384s.

ROSALBINO, F., DELSANTE, S., BORZONE, G., ANGELINI, E., 2007. Correlation Of Microstructure And Catalytic Activity Of Crystalline Ni-Co-Y Alloy Electrode For Hydrogen Reaction In Alkaline Solution. Journal Of Alloys And Compounds, 429: 270-275.

RASHKOVA R., ARNAUDOVA, M. AVDEEV G., ZİELONKA A., JANNAKOUDAKİS P., JANNAKOUDAKİS A., THEODORİDOU E., 2009. NiW/TiOx composite layers as cathode material for hydrogen evolution reaction. Internatinal Journal of Hydrogen Energy, 34: 2095–2100

REİNTJES, A., S. And FLEISCHMANN, M., 1984. Kinetics of Electrodeposition of Nickel from Watts Baths. Electrochimica Acta, 29,4, 557-566

ROSLONEK, G. and TARASZEWSKA, J., 1994. Application of Glassy Carbon Electrode Modificd With Ni-Tetraazamacrocyclic Complexes in Carbonate Solutions to Electrocatalytic Oxidation of Alcohols. Electrochimica Acta, 39, 11/12, 1887-1889

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

SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., 2007. Hydrogen Evolution And Corrosion Performance Of NiZn Coatings. Energy Conversition And Management, 48: 583-591.

SOLMAZ R., 2004. Değişik Metal Elektrotlarla Elektrokimyasal Yolla Asidik Ve Bazik Ortamlarda Hidrojen Gazı Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, ADANA.

SOLMAZ R., DÖNER A., KARDAŞ G., 2009. The stability of Hydrogen Evolution Activity and Corrosion Behavior of NiCu Coating with Long-Term Electrolysis in Alkaline Solution, 34. 2089-2094

TATLI G, 1993. Güneş Enerjisinden Hidrojen Yakıtı Eldesi İçin Sistem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, ADANA.

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

ÜNERİ, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi, Segem, ANKARA.

VEZİROĞLU T.N, 2003 Hydrogen Energy System:A Permanent Solution To Global Problems", www.iahe.org

ZHONGQİANG SHAN, YANJİE LİU, ZHENG CHEN, GARRY WARRENDER, JİANHUA TİAN, 2008. Amorphous Ni-S-Mn alloy as hydrogen evolution reaction cathode in alkaline medium, 33 28-33

YAZICI B, KARDAŞ G, SOLMAZ R, ERBİL M, 2006 Hidrojen Gazı Eldesinde Elektrot ve Elektrolitlerin Etkisinin İncelenmesi, VI. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, ISPARTA

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., 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.

YAZICI, B., 1995. Demir Korozyonu Üzerine Tiyoürenin İnhibitör Etkisi, Ç.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi, 10: 1-2,.

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

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Adana ili Kozan ilçesinde doğdum. İlköğrenimimi Cevherli köyü İlkokulu'nda, orta öğrenimimi Çatalan Ortaokulu'nda, lise öğrenimimi Adana Çağrıbey Lisesi'nde tamamladım. 2001 yılında başladığım Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldum. 2005 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım.