

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Mehmet Erman MERT

**NİKEL-BİZMUT KAPLI BAKIR ELEKTROTTA
HİDROJEN GAZI ÇIKIŞININ ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2012

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİKEL-BİZMUT KAPLI BAKIR ELEKTROTTA HİDROJEN GAZI
ÇIKIŞININ ARAŞTIRILMASI**

Mehmet Erman MERT

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez/...../2012 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Doç.Dr.Gülfeza KARDAŞ
DANIŞMAN

.....
Prof.Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

.....
Prof.Dr. İlyas DEHRİ
ÜYE

.....
Prof.Dr. Mustafa ÇULHA
ÜYE

.....
Doç.Dr. Muzaffer ÖZCAN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2010D8

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

1. GİRİŞ

Dünya genelinde nüfusun hızla artması, teknolojinin sürekli gelişmesi ve ülkeler arası ilişkilerin enerji stratejilerine bağlılığı, enerji üretimini önemli hale getirmiştir. Gerekli enerjinin fosil yakıtlardan karşılanması, hem çevreye olumsuz etkileri hem de rezervlerin kısıtlı olması sebebiyle, alternatif enerji kaynaklarının arayışına neden olmuştur. Bu kaynaklar; nükleer enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyoenerji, jeotermal enerji vb. olarak gruplandırılabilir. Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden (su, hava, kömür ve doğal gaz vb.) üretilen, sentetik bir yakıttır. Bu nedenle “enerji taşıyıcısı” olarak nitelendirilmektedir. Global enerji ekonomisinin bir itici gücü olarak görülen hidrojen teknolojileri, geleceğin enerji arenasında, orta ve uzun dönem için son derece olumlu sinyaller vermektedir. Hidrojen, enerji sistemleri içerisinde enerji aktarıcısı, taşıyıcısı veya değiştiricisi görevlerini gören ideal bir ara eleman olmasının yanısıra (Hidrojentürk, 2002), evrenin en basit, en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır (Aytaç, 2007).

Hidrojen, yunanca “su” anlamına gelen “hydro” kelimesi ile “oluşturan” anlamına gelen “genes” kelimelerinden oluşur. İlk olarak 1776 yılında Henry Cavendish tarafından elde edilmiştir. 1784 yılında Antoine Laurent de Lavoiser tarafından hidrojen olarak adlandırılmıştır. 1800 yılında hidrojen ve oksijenin elektroliz yöntemi ile ilk üretimi gerçekleştirilmiştir. 1898’de Linde prosesi kullanılarak hidrojen sıvılaştırılmıştır. 1902’de Oerlikon tarafından ilk ticari elektroliz ünitesi kurularak, 1929’da saf hidrojen üretimi yapılmıştır. 1931’de döteryum bulunmuştur. 1935’te fosforik asitten nötron bombardımanı yoluyla trityum elde edilmiştir. 1969’da yararlanılabilir özelliklerini kullanarak “enerji taşıyıcısı” kavramı geliştirilmiştir.

1700’lü yıllarda yanma özelliğinin farkına varılan hidrojen, bütün yakıtlar içerisinde birim kütlede en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Klug ve Faas, 2001; Ars Enerji, 2007). Günümüzde hidrojen gazı üretimi için birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlar;

Doğalgazın buhar reformasyonu; hidrokarbonların buhar reformasyonu hidrojen üretimi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. 3 ana adım içerir; Gaz üretim sentezi, su-gaz değişirmesi, gaz arıtması'dır. Reformasyon reaksiyonu doğalgaz veya fuel oil'in yanmasıyla oluşan çok güçlü ve enerji sağlayıcı reaksiyondur. Reaksiyon sıcaklığı genelde 700-925 °C arasındadır. Buhar reformasyon yöntemi verimliliği enerji girişi ve üretilen hidrojen oranı ile hesaplanır. Bu değer yaklaşık olarak % 65 ile 75 arasındadır.

Parçalı oksidasyon; hidrokarbonları neftyağından daha ağır hale çevirmek için kullanılır. Bu işlemde uygulama sıcaklığı yaklaşık olarak 1150 °C ile 1350 °C arasındadır. Genel olarak parçalı oksidasyonun verimi buhar reformasyonundan düşük olup % 50 civarındadır.

Doğalgazın termal ayrımı; uzun yıllardır değişik ürünler elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Metan-hava alevi sıcaklığı 1400 °C'nin üzerine çıkarmak için kullanılır. Yan ürün (karbon) üretebildiğinden dolayı bu yöntem ekonomik olarak oldukça uygundur. Ayrıca hidrokarbonlardan hidrojen üretiminde CO₂ emisyonu olmayan tek yöntem özelliği taşımaktadır.

Kömürün gazlaştırılması; işleminde toz haline getirilmiş kömür atmosferik basınç altında oksijen ve buhar ile hızlıca parçalanarak oksidasyona uğrattılır. Kömürün gazlaştırılması işlemi özellikle katı yakıt taşıma gerekliliği ve büyük miktardaki kül atığından dolayı çok karmaşık bir işlem halini almaktadır. Genel olarak kömür ucuz bir yakıt olmasına karşın, kömür gazlaştırma işlemi hidrojen elde etmek için ucuz bir yöntem değildir.

Biyokütleden hidrojen üretimi; bir piroliz/gazlaştırma işlemi ile elde edilebilir. Biyokütle bir reaktör içinde yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında işleme alınır. İşlem sonunda hidrojen, nitrojen, metan, karbondioksit ve karbonmonoksit elde edilir. Tüm sistem biyokütle hazırlama birimi ve reaktör dizaynı dışında kömür gazlaştırma santraline çok benzer. Ayrıca biyokütlenin daha düşük kalori değerinden dolayı kömür gazlaştırma santralinden daha büyük bir alana kurulması gerekmektedir.

Suyun termal ayrıştırılması (Termoliz); su termal olarak 2000 K sıcaklığının üzerinde ayrıştırılabilir. Ayrışma işleminin sadece % 1'lik kısmı 2000 K de, % 8,5'i

2500 K de ve % 34'ü 3000 K de gerçekleşir. Gazların karışım ürünü oldukça yüksek sıcaklıklardadır. Bu işlemin en büyük problemi; reaksiyonu gerçekleştirmek için gerekli olan malzemelerin bu sıcaklığa dayanamamasıdır. İleriki yıllarda daha yüksek sıcaklıklara dayanan malzemelerin geliştirilmesi ile bu yöntem yaygınlaşabilir. Termokimyasal çevrimler; hidrojenin termokimyasal üretimi, termoliz için gereken sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarla suyun kimyasal parçalanmasına izin verir. 1960'ların ortalarından bu yana hidrojen eldesi için 2-3.000 civarında termokimyasal çevrim bulunmuştur. Ancak bunlardan sadece 20-30 kadarı (örneğin; Sülfürik Asit-İyot Çevrimi, Hibrid Sülfürik Asit Çevrimi, Hibrid Sülfürik Asit-Hidrojen Brömür Çevrimi, Kalsiyum Bromür-İyot Oksit Çevrimi vb.) günümüzde hidrojen üretimi için kullanılabilir durumdadır. Sıcaklığa bağlı olarak değişmekle beraber bu yöntem ile oldukça yüksek (% 40-50) verim elde etmek mümkündür. Ancak kimyasalların saldığı toksik atıklar ve yüksek sıcaklıklarda malzemelerde oluşın korozyon problemi, yöntemin gelişmesi için çözölmesi gereken problemler arasında yer almaktadır.

Fotoliz; sudan hidrojen elde etmek için enerji kaynağı olarak güneş ışığını kullanan bir sistemdir ve fotobiyolojik sistemler, fotokimyasal çeviriciler veya fotoelektrokimyasal hücreler ile desteklenebilir.

Bor mineralinden hidrojen üretimi; su içerisinde çözönen sodyum borhidrit, bir karışım olarak depolanmakta, enerji üretmek için hidrojene ihtiyaç duyduğunda bu karışım katalizör vasıtasıyla kimyasal reaksiyon başlatılmaktadır. Reaksiyon sonucunda gaz halinde kalan hidrojen, yakıt pili vasıtasıyla elektriğe dönüştürölmekte veya doğrudan içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılmaktadır (www.bilgiustam.com/hidrojen).

Hidrojen gazı üretiminde en basit yöntem; suyun elektrolizidir. Bu yöntemde karşılaşılan sorun ise sistemde oluşın aşırı gerilimler nedeniyle maliyet artışıdır. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır. Son yıllarda değişik metaller, katalitik etkinlikleri yüksek çeşitli metaller ile kaplanarak daha düşük aşırı gerilimli, elektrokimyasal olarak daha aktif elektrotlar elde edilmektedir.

1.1. Hidrojenin Özellikleri

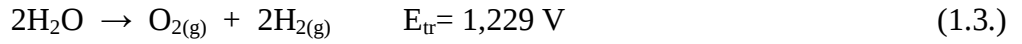
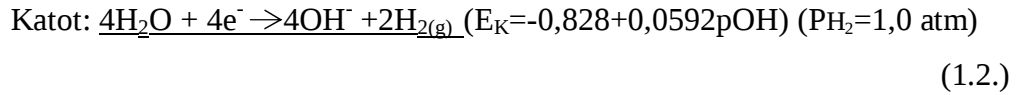
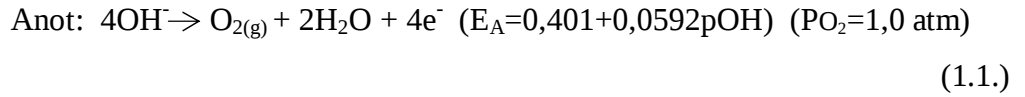
- a. Hidrojen renksiz, kokusuz, tatsız ve saydam bir gazdır.
- b. Hidrojen doğadaki gazların en hafifidir. Atom ağırlığı 2,016 g olan hidrojenin normal şartlar altındaki yoğunluğu $d = 0,08977 \text{ kg/m}^3$ 'dür. Havanın yoğunluğunun $1,293 \text{ kg/m}^3$ olduğu göz önüne alınırsa, aynı hacimdeki havadan yaklaşık 15 defa daha hafif olduğu görülmektedir.
- c. Hidrojenin sudaki çözünürlüğü çok azdır.
- d. Hidrojen çoğu gaz geçirmeyen kağıt, kumaş, kauçuk vb. malzemelerden ve hatta bazı ısıtılmış metallerden (platin, demir, çelik vb.) difüzyon ile geçebilir.
- e. Normal atmosfer şartlarında, hidrojen $-252 \text{ }^\circ\text{C}$ (21 K) de kaynar ve $-260 \text{ }^\circ\text{C}$ (13K)'de donar. Hidrojen bütün gazlar içinde en zor sıvılaştırılabilen gazdır.
- f. Sıvı hidrojenin yoğunluğu; 14 K sıcaklıkta 80 kg/m^3 , 20 K sıcaklıkta 71 kg/m^3 olarak tespit edilmiştir.
- g. Hidrojenin ısı değeri yaklaşık $241,92 \text{ kJ/mol}$ olarak tespit edilmiştir.
- h. Gaz hidrojen için ; $C_p = 28,82 \text{ J/molK}$, $C_v = 20,33 \text{ J/molK}$; sıvı hidrojen için ; 15 K de $C_p = 14,08 \text{ J/molK}$, 20 K de $C_p = 19,19 \text{ J/molK}$ dir.
- i. İzentropik üs ; $\chi = C_p/C_v = 1,42$
- j. Kritik sıcaklık; $T = 33.3 \text{ K}$, kritik basınç : 1.30 MPa 'dır.
- k. Alevlenme hızı ($2,7\text{-}2,865 \text{ m/s}$), doğal gazın alevlenme hızından ($0,3048 \text{ m/s}$) yaklaşık on kat fazladır (Maraş, 2005).

1.2. Hidrojenin Kullanım Alanları

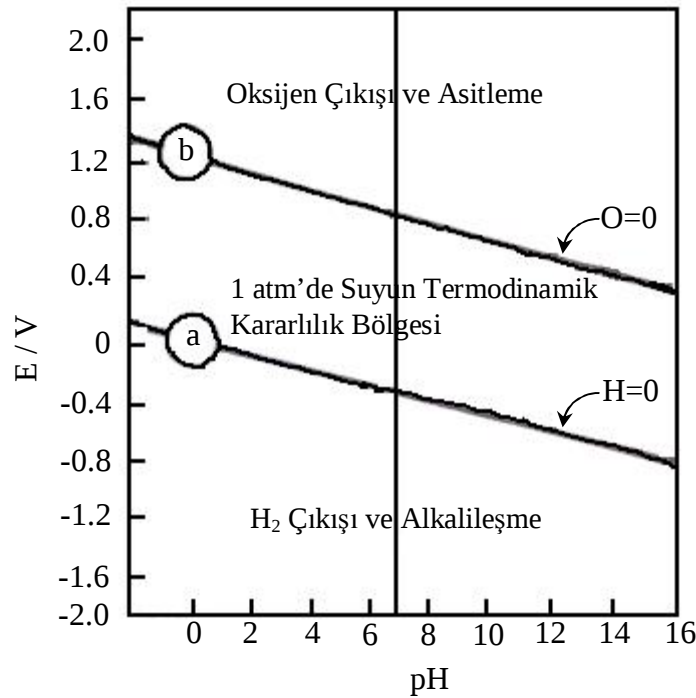
Geniş kullanım alanına sahip olan hidrojen; alevli yanma, doğrudan buhar üretimi, katalitik yanma, kimyasal dönüştürme ve elektrokimyasal dönüştürme uygulamalarında yakıt olarak kullanılabilir (TMMOB Enerji Raporu, 2006). Zeplin, uzay mekiği roketlerinde ve bazı balonlar gibi hava taşıtlarında da hidrojen kullanılmaktadır. Ayrıca sanayide, petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörlerinde hidrojenden faydalanılmaktadır.

1.3. Elektroliz

Elektroliz hücresi, genelde düzlem bir metal veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı elektrolit (genellikle $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ veya $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) çözeltiden oluşmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında, akım pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akacaktır. Bunun sonucu olarak da, elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır. Alkali suyun elektrolizi ile meydana gelen, elektrokimyasal reaksiyonlar;



Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0,037 g H_2 ve 0,296 g O_2 açığa çıkar. Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1,229 Volt yeterlidir. Ancak aşırı gerilimden dolayı daha büyük potansiyeller uygulanmalıdır. Bu değerlerin pH ile değişimi Şekil 1.1’de verilmiştir. Uygulanan potansiyel değeri arttırıldıkça sistemdeki direncin, özellikle difüzyon direncinin, artması nedeni ile kayıp enerji miktarı da artmakta ve enerjinin bir kısmı ısıya dönüşmektedir. Kuramsal olarak, her metreküp hidrojen için 2,8 kW-saat elektrik enerjisi yeterli olmakla birlikte, pratikte kullanılan elektrik enerjisi miktarı bir metreküp hidrojen üretimi için 3,9-4,6 kW-saat arasında değişmektedir. Buna göre elektroliz işleminin verimi % 70 dolayında olmaktadır. Ancak, son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar ve gelişen teknoloji sayesinde % 90 verim elde edilmiştir (Ohta, 1979).



Şekil 1.1. Suyun elektrokimyasal denge çizelgesi (Ohta, 1979)

Elektroliz sistemlerinde denge potansiyelinin üzerinde uygulanan potansiyel aşağıdaki denklemlerle açıklanabilir:

$$E = E_{tr} + \eta_a + \eta_k + IR \quad (1.4.)$$

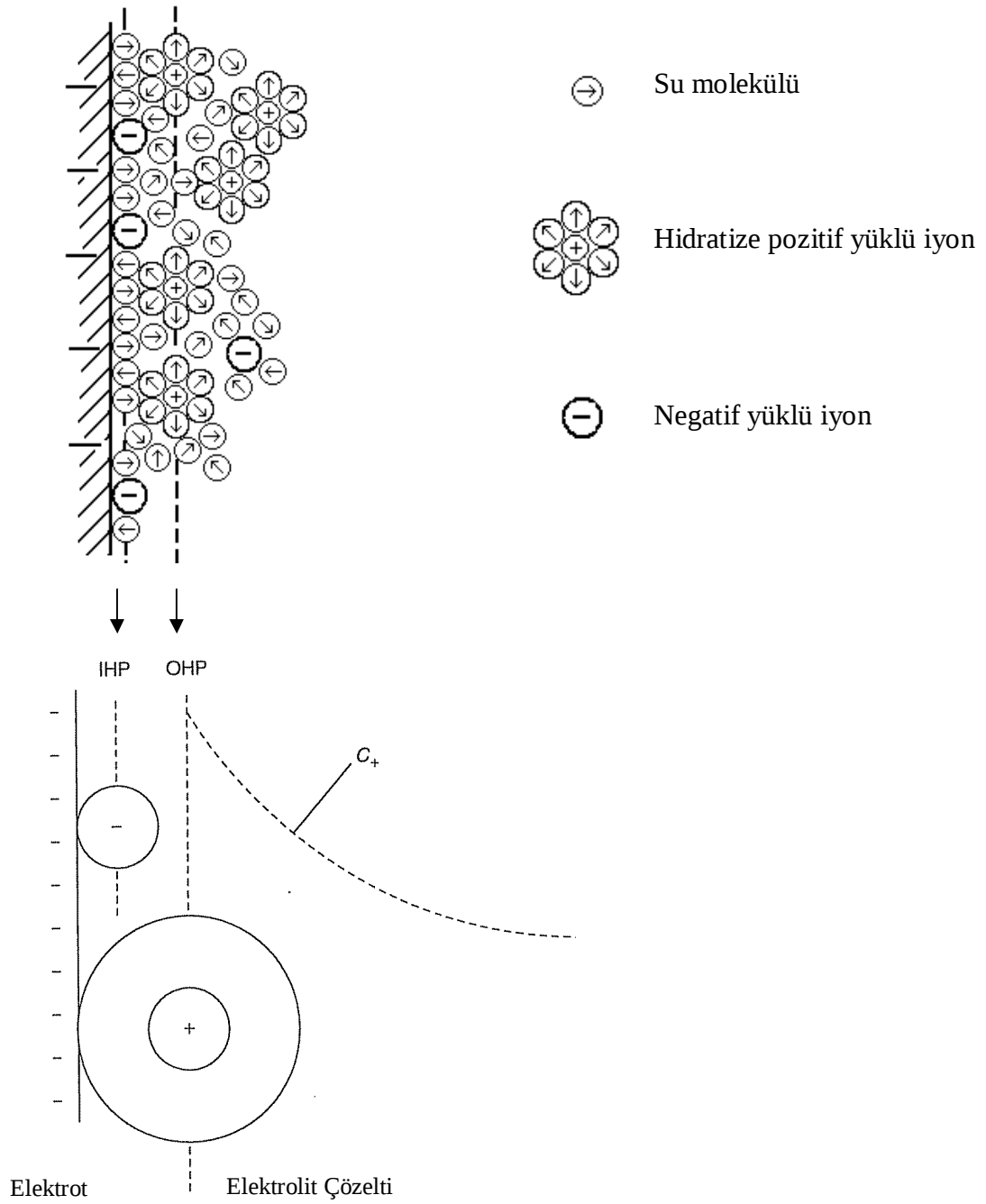
η_a ve η_k sırasıyla anodik ve katodik aşırı gerilimlerdir. I devreden geçen akım, E_{tr} suyun termo nötral elektroliz potansiyeli, R ise çözeltinin ve elektrotların elektriksel direncini göstermektedir. Sistemde bulunan aşırı gerilimler, çözelti ve elektrotların direnci, uygulanması gereken potansiyeli arttırmaktadır. Elektrolizde amaç; aşırı gerilimleri düşürmektir. Bunun için yüksek performanstaki elektrotların kullanımı ile bu sorunu ortadan kaldırmak gerekir.

1.4. Elektrokimyasal Tepkimelere Etki Eden Etmenler

Elektrokimyasal tepkimeler elektrot/elektrolit ara yüzeyinde (Şekil 1.2) elektron aktarımı ile meydana gelen tepkimelerdir. Elektriksel ara yüzey terimi bir elektrolitin sınırında fazlar arasındaki bölgeyi oluşturan iyonlar, gelişigüzel yönelmiş dipoller (su molekülleri vb.) ve elektronların sıralanışını anlatmak için kullanılır. Elektrot yüzeyinin birinci sırası su molekülleri veya bazı özel iyonlarla kaplıdır ve bu elektrotun hidrasyon tabakasıdır. Genelde anyonlar ve büyük katyonlar çözeltide hidratize halde bulunmazlar. Elektrota böyle değerek adsorplanmış iyonlara özel adsorplanmış iyonlar da denir. Elektrot yüzeyinde veya daha genel olarak bir metal yüzeyinde yürüyen olaylara yüzeyde özel adsorplanan iyonlar etki eder. Özel adsorpsiyonun büyüklüğü, çözeltideki iyonların doğası ile denetlendiği gibi, metalin doğasına ve uygulanan gerilime de bağlıdır. İkinci sıra hidratlaşma eğilimi daha fazla olan küçük pozitif yüklü iyonlardan oluşur. Metal yüzeyine adsorplanmış iyonların merkezinden geçirilen düzleme İç Helmholtz Tabakası (IHP), hidratize iyonların merkezinden geçen düzleme ise Dış Helmholtz Tabakası (OHP) denir. Elektriksel arayüzey kendi içinde iki katmandan oluşur:

1. Metal ile Dış Helmholtz Tabakası arasında kalan yoğun elektriksel çift tabaka
2. Dış Helmholtz Tabakası ile çözelti içlerine doğru uzanan ve elektriksel yük yoğunluğu çözelti içine doğru gidildikçe azalan ve sıfıra düşen difüz tabaka.

Elektrolit çözeltideki iyon veya moleküller yoğun elektriksel çift tabakaya (elektrot ile OHP arası) difüzyonla gelerek elektrot yüzeyinde adsorplanır ve elektrokimyasal tepkimelerin meydana gelmesine neden olurlar (Vielstich, 2003).



Şekil 1.2. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinin şematik gösterimi. İHP: İç Helmholtz Tabakası, OHP: Dış Helmholtz Tabakası, C_+ : Spesifik adsorplanamayan pozitif yüklü iyonun derişimi (Vielstich, 2003)

Elektrokimyasal tepkimeler deneysel çalışma koşullarında hiçbir zaman teorik olarak hesaplanan termodinamik potansiyellerde gerçekleşmez veya beklenen hızlara ulaşamaz. Bu durum sistemdeki aşırı gerilimlerden kaynaklanmaktadır.

Aşırı gerilim değerlerinin azaltılması için elektrotlar çeşitli uygulamalar ile modifiye edilebilir. Elektrotun aktivasyonu yapısal veya kimyasal modifikasyonlar ile sağlanabilir. Sistemde yük, elektrotlar arasında elektronlar, elektrolit çözeltide ise iyonlar vasıtasıyla taşınır. Bu nedenle elektrolit çözeltideki iyonlar da elektrokimyasal reaksiyonun hızına etki eder. Elektrolit çözeltiye ilave edilen organik ya da inorganik katkılar ile reaksiyon hızı değiştirilebilir (Vielstich, 2003).

1.4.1. Elektrolit

Suyun elektrolizi ile hidrojen gazı üretimde, saf suyun elektriksel iletkenliğinin düşük olması nedeniyle genellikle KOH veya NaOH'in sulu çözeltileri kullanılır. Denge konsantrasyonlarında KOH çözeltisinin iletkenliği NaOH çözeltisinden daha yüksektir. Yaklaşık % 20 NaOH ve % 28 KOH çözeltilerinde yüksek iletkenlik görülmektedir. Bu nedenle ticari olarak % 25 – 28 KOH ve % 15 – 20 NaOH elektrolitler kullanılır. Bu elektrolitler yüksek saflıkta olmalıdır ve özellikle klorür içermemelidir. Çünkü klorür, elektrotlarda özellikle anotta korozyon etkisi yapar.

Elektrolit çözeltisinde çözünen bazı gazlar (karbon dioksit vb.), elektrotu kirletir ve iletkenliğini azaltır. Bu nedenle elektrolit çözeltilerin bu gazları absorpsiyonunun az olması istenir. KOH çözeltisi NaOH çözeltisinden daha az miktarda karbon dioksit absorpladığı için tercih edilmektedir.

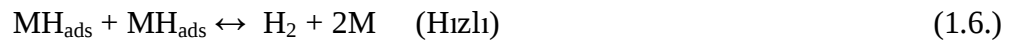
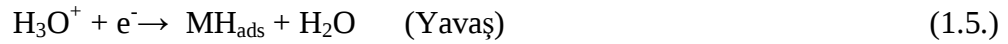
Elektrolitin iletkenliği ve suyun elektrolizinin verimi sıcaklık artışı ile artar. Günümüzde KOH hücreleri için 60 – 80 °C ve NaOH hücreleri için 50 – 70 °C sıcaklık uygulanır. Elektrolizde kullanılan suda uçucu olmayan kirlilik olmamalıdır ve yüksek saflıkta su kullanılmalıdır, bunun için yüksek kalitede su arıtma malzemelerine ihtiyaç vardır (Ohta, 1979; Bockris, 1981; Solmaz, 2009).

1.4.2. Elektrot

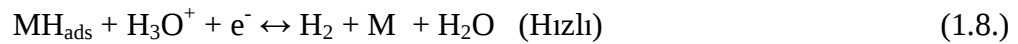
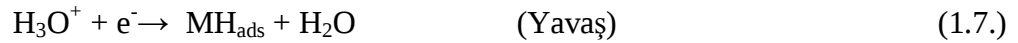
Elektrokimyasal tepkimede elektrot seçimi önemli bir yer tutmaktadır. Genellikle metallerin tercih edildiği sistemlerde, elektrokatalitik özellikler fermi

dinamiği ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemle metalin katalitik özelliği hakkında genel bir bilgi edinilebilir ve katalitik özelliği yüksek elektrot metali belirlenebilir. Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği maksimum kinetik enerjidir. Metallerdeki hareketli elektronların enerjisi fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden, çözeltideki iyonla transfer olan elektronların enerjisidir (Petri ve Tsirlina, 1994). Elektrot metallerinin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir. Bazı özel durumlar da vardır. Birincisi, akım yoğunluğu değişimleri ancak aynı reaksiyon mekanizmaları için karşılaştırılabilir, fakat hidrojen çıkış reaksiyonları (HER) her metal için farklıdır (Vielstich, 2003).

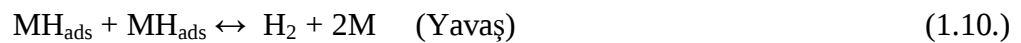
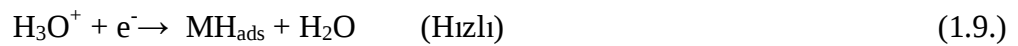
a) Volmer-Tafel mekanizması; (M: metal olmak üzere)



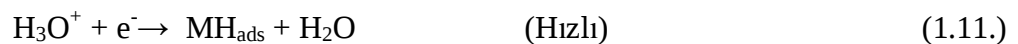
b) Volmer-Heyrovsky mekanizması;

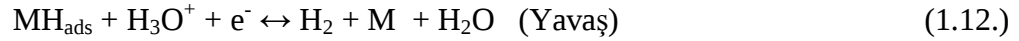


c) Tafel-Horouiti mekanizması;

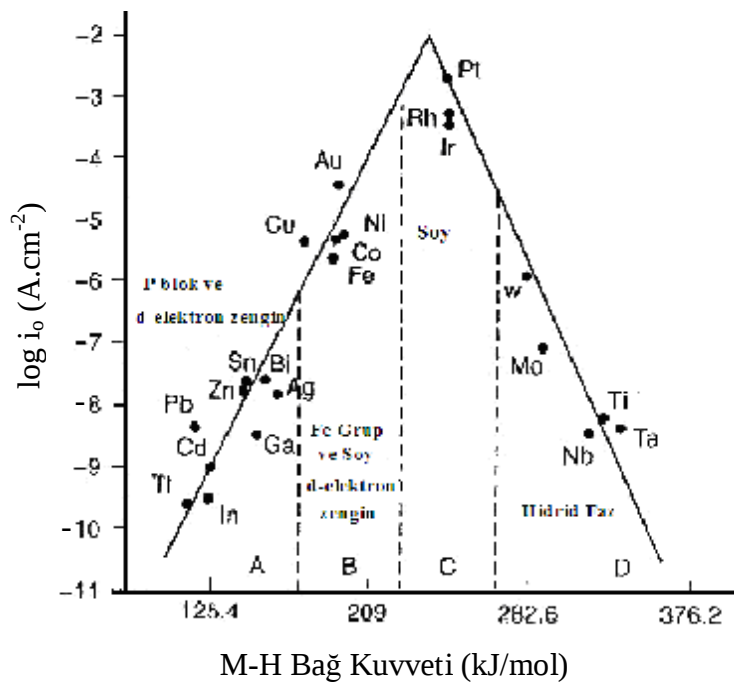


d) Heyrovski-Horouti mekanizması;





Önerilen mekanizmalarda görüldüğü gibi adsorplanan H (H_{ads}) ile metal arasındaki bağ enerjisi oldukça önemlidir. Bazı metallerin üzerinde hidrojen gazı üretimi sırasında gerçekleşen yük değişimi akım yoğunlukları, M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 1.3) (Vielstich, 2003).



Şekil 1.3. Volkan Eğrisi

Volkan eğrisi olarak adlandırılan grafiğe göre, M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu, (i_0) önce artmakta sonra azalmaktadır. Buna göre en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ir, Rh gibi metallerdir. Bu metallerin elektrokatalitik özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir. Fermi enerjisi ve diğer parametrelerden elde edilen korelasyonlar sonucunda; geçiş metallerinin alaşımlarında yüksek katalitik etki görülmektedir. Hidrojen elektrotu olarak birkaç geçiş metal alaşımı belirlenmiştir. Bunların arasında nikel ve nikel temelli alaşımlar yüksek bir katalitik etkiye sahiptir. Amorf alaşımlar dahil homojen katı çözeltiler, yüksek katalitik etkinlikli maddelerin hazırlanması için oldukça

uygundurlar. Çünkü sinerjik etkileri de dahil olmak üzere farklı metallerle alaşım oluşturarak aktif elementlerin elektronik yapısını değiştirmek mümkündür. Joanna Panek ve ark., yumuşak çelik yüzeyini nikel ile kaplamak amacıyla kullandıkları nikel banyosuna Ti, V ve Mo tuzları ilave ederek Ni-Ti, Ni-V ve Ni-Mo kompozit kaplamaları oluşturup, bazik çözeltide hazırlanan elektrotların hidrojen üretimini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Bu durumu, alaşımdaki metallerin sinerjik etkisi nedeniyle aşırı gerilim değerlerinin düşmesi ile açıklamışlardır (Panek, 2003; Panek, 2007).

1.4.3. Sıcaklık

Heterojen katalizörde çalışma sıcaklığı bir kaç yüz santigrad derecenin üzerindedir. Bununla birlikte enerji dönüşümlerinde, çoğu organik bileşiklerin oksidasyonu, gaz fazında elektrokimyasal olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Örneğin doymuş hidrokarbonların oksitlenmesi 100 °C den düşük sıcaklıklarda elektrokimyasal olarak yapılabilmektedir (Bockris ve Reddy, 1977).

1.4.4. Elektriksel Alanın Etkisi

Elektrokatalizde reaksiyon hızı üzerine arayüzeydeki elektriksel alanın etkisi oldukça fazladır. ΔG_η ve ΔG^0 sırasıyla aşırı gerilim altındaki ve aşırı gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisini göstermek üzere;

$$\Delta G_\eta = \Delta G^0 - \eta F \quad (1.13.)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada, η aşırı gerilim, $\propto$ yük transfer katsayısıdır.

Görüldüğü gibi aşırı gerilimi değiştirmek suretiyle reaksiyonun ΔG 'sini etkin bir şekilde ayarlamak mümkündür. Böyle bir durum kimyasal katalizör için söz konusu değildir (Bockris ve Reddy, 1977).

1.5. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Akım altındaki elektrotun potansiyelinin tersinir denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ($\eta = E_i - E_{tr}$). Aşırı gerilim; aktivasyon (η_A), direnç aşırı gerilimi (η_D), derişim aşırı gerilimi (η_C), vb. birçok nedenden kaynaklanmaktadır ($\eta = \eta_A + \eta_D + \eta_C$) (Bockris ve Reddy, 1977; Üneri, 1978).

Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi (η_A), potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot/elektrolit faz sınırında yük aktarımını engellenmesinden kaynaklanır. Elektrottaki işlemlerin tamamıyla elektrokimyasal reaksiyon hızı ile kontrol edildiği durumdaki aşırı gerilimdir. Kısaca; elektrot/elektrolit faz sınırında yavaş elektron transferi olması ve yüksek aktivasyon enerjisi gerektirmesi halidir.

Direnç aşırı gerilimi (η_D), elektrot dolayındaki elektrolit çözeltisi içerisinde elektrik akımı geçişinden doğmaktadır. Elektrolit çözeltiler iletken olmalarına karşın, akım geçişine direnç gösterirler. Bunun sonucunda, çalışma elektrotları arasında bir ohmik potansiyel düşmesi (IR) meydana gelir. Bu etki karşı elektrotu elektrolit ile doldurulmuş ince kapiler (Lugin kapileri) aracılığıyla çalışma elektrotunun yakınına getirilerek giderilebilir. Böylece kapilerin ucu ile elektrot yüzeyi arasında düzgün bir elektriksel alan oluşacağından direnç azalacaktır.

Derişim aşırı gerilimi (η_C), elektrokimyasal tepkimeler sonucunda elektrot dolayındaki elektrolitin derişiminin değişiminden kaynaklanmaktadır. Elektrot yüzeyi ile difüz tabakanın dış yüzeyi arasında oluşan bu derişim farklılığı difüzyon aşırı gerilimi ile ilişkilidir. Hidrojen oluşumu reaksiyon hızı elektrot yüzeyine difüzyonla kontrol edilir. Limit akım yoğunluğu (i_d) (Vielstich, 2003);

$$i_{d,H^+} = -\frac{D_{H^+} F}{d_{H^+}} C_{H^+} \quad (1.14.)$$

$$i_{d,H_2} = \frac{2D_{H_2} F}{d_{H_2}} P_{H_2} \quad (1.15.)$$

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

Hidrojen aşırı gerilimi (η_{H_2});

$$h_{H_2} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{d,H_2}}\right) + \frac{RT}{F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{d,H^+}}\right) \quad (1.16.)$$

Hidrojen aşırı gerilimi (η_{H_2}), akım yoğunluğu (i_d) arttırılarak azaltılabilir. Elektrolit çözeltiyi karıştırmak difüz tabaka kalınlığını (δ) azaltacağından i_d 'yi arttırır. Fakat çözeltiyi karıştırmak ve çözelti akışını sağlamak için belirli bir iş yapmak gerekir. Ayrıca çözelti hareketi akım yoğunluğunu istenilen değerlere kadar yükseltmez. Bu durumda elektrotun yüzey yapısının geliştirilmesi daha etkili bir yol olacaktır. Gözenekli elektrotlarda iç yüzey alanın dış geometrik alana oranı büyüktür. Bu tür elektrotlarda δ oldukça küçük bir değer almaktadır ($\approx 10^{-5}$ cm) ve akım yoğunluğu yükselir. Literatürde gerçekleştirilen birçok çalışmada elektrotun yüzey yapısının (gözeneklilik, tanecik boyutu vb.) hidrojen gazı üretiminde verimliliği etkilediği belirlenmiştir.

Elektrolit çözeltisi içerisinde sürekli bir ayrışmayı sağlamak üzere iki elektrot arasına uygulanması gereken en küçük potansiyel farkına ayrışma gerilimi denir. Teorik ayrışma gerilimi anot ve katodun denge haline karşı gelen elektrot potansiyelleri Nernst denklemi ile hesaplanarak bulunabilir;

$$E_{a.g.} = E_{anot} - E_{katot} \quad (1.17.)$$

Buradan elde edilen $E_{a.g.}$, teorik ayrışma gerilimi olup, anot ve katotta hiç aşırı gerilim olmadığı kabulüne dayanır. Deneysel ayrışma geriliminin değeri tersinir pil potansiyelinden aşırı gerilim kadar daha fazladır (Sarıkaya, 1997).

1.6. Elektrolitik Metal Kaplama

Elektrolitik metal kaplama, metalik veya metalik olmayan bir malzeme yüzeyinde elektrokimyasal metotlarla metalik film oluşturulmasıdır. Elektrolitik kaplama ile elde edilen yüzeylerin üstün özellikleri (dayanım, estetik, vb.) nedeniyle geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan elektrot uygun bir elektrolite daldırılır ve katot olarak kullanılır. Anot ise çöken metaldir (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel vb.) ve yüksek saflıkta (% 99,98) olmalıdır. Bu sisteme doğru akım uygulanır, uygulama süresine bağlı olarak kaplamanın kalınlığı değişmektedir. Kaplamanın metal yüzeyine sıkıca tutunabilmesi için yüzeyinin temiz olması, herhangi bir film veya oksit tabakası içermemesi gerekmektedir. Bazı parametreleri değiştirerek kaplama kalitesi artırılabilir. Bunlar:

a) Akım Yoğunluğu: Akım yoğunluğunun artması kristallerin oluşum hızını artırır ve ince taneli kristaller oluşur. Fakat belirli bir noktadan sonra, katot yüzeyinde deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamaz ve katotta bir fakirleşme meydana gelir, bunun sonucunda homojen olmayan, siyah ve süngerimsi bir kaplama oluşur.

b) Konsantrasyon ve Karıştırma: Düşük konsantrasyonda ince taneli, yüksek konsantrasyonda ise daha iri taneli kristaller oluşur. Katot bölgesindeki yerel fakirleşmeyi ortadan kaldırmak için elektrolitin veya katodun hareket ettirilmesi yararlıdır.

c) Sıcaklık: Sıcaklığın iki farklı etkisi vardır. Düşük sıcaklıklarda difüzyonu artırarak küçük kristallerin, yüksek sıcaklıklarda katot polarizasyonunu azaltarak iri kristallerin oluşumu sağlanacaktır.

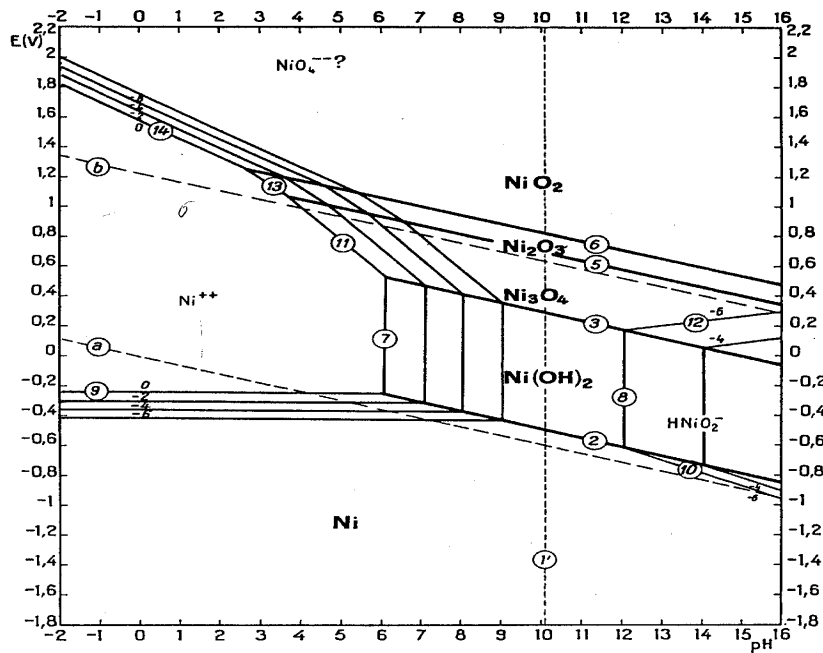
d) Elektrolit ve Kolloidler: Elektrolit genellikle kaplanacak metalin tuzlarını içeren sulu çözeltidir. Bu nedenle suda çözünürlüğü çok olan tuzlar kullanılmalıdır. Genelde kompleks tuzlarla elde edilen kaplamalar normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstündür. Banyoya ilave edilen iletkenlik ve parlaklık katkı maddelerinin miktarları ve ilave ediliş sıraları da çok önemlidir.

e) pH'ın etkisi: Elektrolitler, asidik (nikel, bakır, çinko kaplama banyoları) ya da alkali ve alkali siyanür yapılarında (siyanürlü çinko, kadmiyum, altın, gümüş vb.) hazırlanırlar. Kaplamanın gerekli pH değerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini bozar.

f) Kaplama Gücü: Düzgün yüzeyli olmayan, şekillendirilmiş bir malzeme yüzeyinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilmesi için çözeltinin gösterdiği özelliğe kaplama gücü denir. Düzgün olmayan yüzeyli bir parçanın anoda yakın kısımları daha kalın bir tabaka ile kaplanır. Çünkü ohm kanuna göre yakın noktalar arasındaki direnç değerleri daha azdır. Bu etkiyi diğer kaplama etkenleri ile ortadan kaldıracak kaplamalara iyi kaplama güçlü denir. İletkenliği yüksek çözeltilerde görülen bir özelliktir (Berkem, 1993).

1.7. Nikel ve Bizmutun Pourbaix Diyagramları

Nikel için Pourbaix tarafından oluşturulan 25 °C de, nikel-su sisteminde yürüyebilecek reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri Şekil 1.4'de verilmiştir (Pourbaix, 1974).



Şekil 1.4. Nikel'in Pourbaix diyagramı

$$Ni^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons NiOOH^- + 3H^+ \quad \log \frac{[H\dot{N}iO_2^-]}{[Ni^{2+}]} = -30,40 + 3pH \quad (1.18.)$$

$$Ni + H_2O \rightleftharpoons NiO + 2H^+ + 2e^- \quad \begin{aligned} a.E^o &= 0,110 - 0,0591pH \\ b.E^o &= 0,116 - 0,0591pH \end{aligned} \quad (1.19.)$$

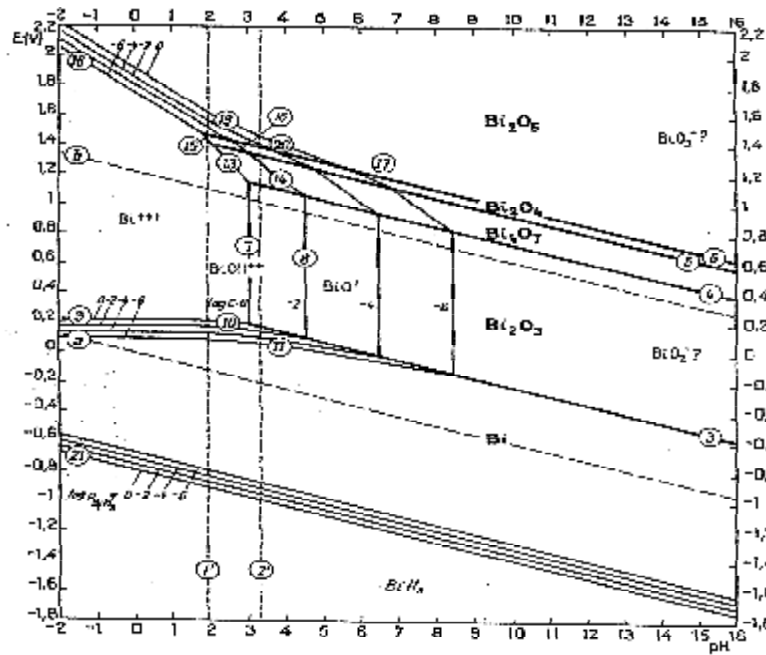
$$NiO + H_2O \rightleftharpoons NiOOH^- + H^+ \quad \begin{aligned} a.\log[H\dot{N}iO_2^-] &= -18,22 + pH \\ b.\log[H\dot{N}iO_2^-] &= -17,99 + pH \end{aligned} \quad (1.20.)$$

$$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e^- \quad E^o = -0,250 + 0,0295 \log[Ni^{2+}] \quad (1.21.)$$

$$Ni + 2H_2O \rightleftharpoons NiOOH^- + 3H^+ + 2e^- \quad (1.22.)$$

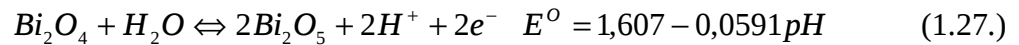
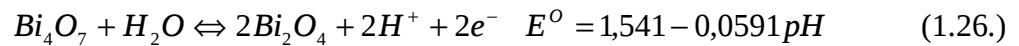
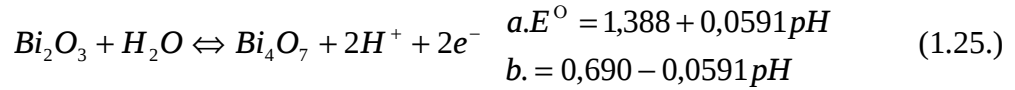
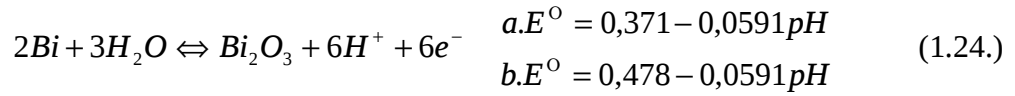
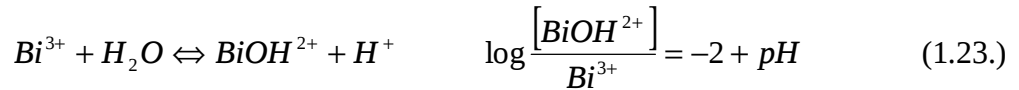
$$E^o = 0,648 - 0,0886pH + 0,0295 \log[H\dot{N}iO_2^-]$$

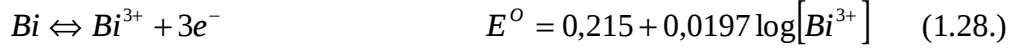
Alkali ortamda nikel, metal yüzeyinde $Ni(OH)_2$ 'ler şeklinde bulunur. $Ni(OH)_2$ nötral çözeltilerde termodinamik olarak kararlı olmasına karşın, kuvvetli asidik ve kuvvetli bazik çözeltilerde kararsızdır. $Ni(OH)_2$ 'ler pozitif potansiyel artışında α - $Ni(OH)_2$ 'ten β - $Ni(OH)_2$ 'e dönüşürler. Kuvvetli bazik çözeltilerde ise $Ni(OH)_2$ 'ler $NiO(OH)$ 'e dönüşürken bir yükseltgenme meydana gelir. $Ni(OH)_2$ 'in yüzey tabakasına giren OH^- 'ler kalın bir $NiO(OH)$ tabakasının oluşumuna öncülük ederler ve $Ni(OH)_2$ / $NiOOH$ dönüşümü olur. -0,8 V dan negatif potansiyeller (SHE) Ni için bağımsızlık bölgesidir. pH 9-13 aralığında daha pozitif potansiyellerde $Ni(OH)_2$, Ni_3O_4 , Ni_2O_3 , NiO_2 oluşumundan dolayı pasiflik gözlenmektedir.



Şekil 1.5. Bizmut'un Pourbaix diyagramı

Bizmut için Pourbaix tarafından oluşturulan 25 °C de, bizmut-su sistemindeki reaksiyonlar ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri Şekil 1.5'de verilmiştir (Pourbaix, 1974).





$$E^{\circ} = -1,626 - 0,0591pOH - 0,0197P_{BiH_3}$$

Bizmutun Pourbaix diyagramı incelendiğinde, kuvvetli bazik ortamda elektrotun yüzeyi oksit filmi ile örtülüdür. Oluşan oksit bileşiklerinde bizmutun aldığı değerlikler 3+ ile 5+ arasında değişir, oksitlerin renkleri ve kararlılıkları farklılık gösterir. Bi_2O_3 bileşiği sarı-kahverengi, nötral ve bazik çözeltilerde kararlı fakat asidik çözeltilerde oldukça kararsızdır. Kuvvetli bazik çözeltilerde ise $BiO(OH)$ 'e dönüşür. Bi_2O_3 'in yükseltgenmesi ile oluşan Bi_4O_7 gri-kahverengidir, bazik çözeltilerde düşük çözünürlüğe sahiptir, kararsızdır ve kolaylıkla sarı renkli Bi_2O_4 'e yükseltgenir. Bi_2O_4 'in Bi_2O_5 'e dönüşümü kuvvetli yükseltgen kimyasallarla veya bazik çözeltilerde 0,6 V'dan (SHE) yüksek potansiyellerde gerçekleşir. Bi_2O_5 , koyu kırmızı renklidir, derişik KOH çözeltisinde $KBiO_3$ 'e dönüşür.

Bizmut yüzeyinde -1,626 V'dan (SHE) negatif potansiyellerde BiH_3 oluşmaktadır. BiH_3 oda koşullarında gaz fazında bulunmaktadır, renksiz, kokusuz ve termodinamik olarak oldukça kararsızdır.

1.8. Çalışmanın Amacı

21. yüzyılda, küreselleşme ile aşılın kıtalar arası mesafelere rağmen, ülkeler arasında ekonomik stratejilerin odağında “enerji kaynaklarının etkin kullanımı” bulunmaktadır. Enerji, teknolojik gelişim ile paralel olarak değişen bir faktör olmanın yanında, gücü belirleyen önemli bir parametre özelliği de kazanmıştır. Bu durum yeni ve yenilenebilir kaynakların arayışı için itici bir güç oluşturmuştur. Alternatif kaynaklardan (güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji vb.) elde edilen enerjinin taşınımı ve depolanması ise başlıca bir araştırma konusudur. Bu durumda alternatif birçok yöntem bulunmasına karşın, hidrojen; enerji taşıyıcı ve çevre dostu özelliği nedeniyle vazgeçilmez bir konuma gelmiştir. Hidrojen

üretiminde en etkin yöntem elektroliz olmasına karşın, bu yöntemi sınırlayan etmen sistemdeki aşırı gerilimlerdir.

Literatürdeki birçok çalışmada teknik metal (bakır, çelik, vb.) elektrotlar, elektrokatalitik etkisi yüksek metallerle (Pt, Ir, Ni, Mo vb.) kaplanarak hidrojen verimlilikleri arttırılmıştır. Günümüzde kaplamalarda Pt, Ir vb. pahalı metaller yerine ucuz ve katalitik etkisi yüksek geçiş metallerinin (Ni, Co, Mo, Cu, Fe) kullanımı tercih edilmektedir. Bizmut metal ve alaşımlarının elektrot olarak kullanıldığı çalışmalar olmasına rağmen, bu metallerin ikili üçlü kaplamalarda kullanımları henüz gerçekleştirilmemiştir.

Bu çalışmada bakır ve bakır yüzeyine elektrokatalitik etkinlikleri yüksek metaller (Ni, Bi ve bunlardan oluşan çeşitli ikili üçlü kaplamalar) değişik akım yoğunluklarında kaplanarak katalitik elektrotlar hazırlanmıştır. Çinko içeren kaplamalar derişik NaOH ile muamele edilerek yüzeydeki çinko çözülmüş ve böylece elektrotların yüzey alanı arttırılmıştır. Hazırlanan kaplamalar, dönüşümlü voltametri, SEM ve EDX ile karakterize edilmiştir. Elektrotlar elektroliz sisteminde katot olarak kullanılıp hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de katodik akım potansiyel eğrileri ve EIS sonuçları elde edilerek araştırılmıştır. Kaplama akım yoğunluğu ve kimyasal bileşiminin hidrojen gazı çıkışına etkileri incelenerek en uygun kaplama koşulları oluşturulmuştur. Bu elektrotlar, elektroliz sisteminde katot olarak kullanılarak ayrışma gerilimleri ve hidrojen hacimleri belirlenmiştir. Çalışmadaki temel amaç; hidrojen gazı eldesi için düşük aşırı gerilimli, yüksek elektrokatalitik etkiye sahip elektrot geliştirerek, en ekonomik, en verimli koşullarda suyun elektrolizini gerçekleştirmektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

F. Barbir ve T.N. Veziroğlu (1992), doğal gaz ve petrol gibi fosil yakıtların enerji verimlilikleri ve maliyet analizleri gerçekleştirilerek, sentetik bir yakıt olan hidrojen gazı ile kıyaslanmıştır. Hidrojenin çevre kirliliğine olumsuz bir etkisinin olmaması ve yenilenebilir bir kaynak olması nedeniyle çok daha avantajlı bir yakıt olduğu vurgulanmıştır.

G. Tatlı (1993) (Danışman: B. Yazıcı), platin, alüminyum, demir, civa çeliği, ve krom-nikel paslanmaz çelik elektrotlarla 25°C’de NaCl çözeltisinde (pH=5) hidrojen gazı eldesindeki verimlilikleri araştırılmıştır. Bu koşullarda, akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve oluşan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Hidrojen gazı oluşum potansiyelleri tersinir koşullarda belirlenip, farklı metaller ve metal alaşım elektrotlarının ölçülen potansiyelleriyle karşılaştırılmıştır. Aynı aşırı gerilimlerde en yüksek hidrojen gazı alüminyum ve civa çelkiğinde elde edilmiştir. Bu nedenle, deney koşullarında en etkin elektrotun alüminyum ve civa çeliği olduğu belirlenmiştir.

B. Yazıcı, G. Tatlı (1995), platin, krom-nikel çeliği, demir, civa çeliği ve alüminyumun 2N NaCl çözeltisinde (pH=5) katodik davranışları, potansiyokinetik yöntemle araştırılmıştır. Bu amaçla, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden Tafel sabitleri ve hidrojen aşırı gerilimleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, elektrotlarda farklı akım yoğunluğu ve aşırı gerilimlerde oksijen indirgenmesi ve hidrojen gazı oluşumu olmak üzere iki katodik olay gerçekleşmektedir. Aktivasyon denetimli hidrojen gazı oluşumu ile difüzyon denetimli oksijen indirgenmesinin hızları çalışma elektrotunun türüne bağlı olarak değişmektedir. Oksijen indirgenmesinde demir, hidrojen gazının oluşumunda ise alüminyum ve civa çeliği, düşük aşırı gerilim ile en fazla akım yoğunluğu gösteren katotlardır.

B. Yazıcı ve ark (1995), çalışmalarında alüminyum, demir, civa çeliği (HgÇ), krom-nikel çeliği (CrNi) ve platinin 2N NaCl elektrolitinde (pH=5) elektroliz yöntemiyle anodik ve katodik davranışları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, en uygun elektroliz sistemi için 2N NaCl (pH=5) elektrolitinde Pt’nin anot ve Al

veya HgÇ'nin katot olduğu eşlemeler ve Al'un anot ve Pt'nin katot olduğu eşlemelerin yapılması önerilmiştir.

B. YAZICI (1995), alüminyumun katodik davranışı, elektroliz yöntemi ile değişik derişimlerde sodyumsitrat içeren 0,1 M Na₂SO₄ içerisinde incelenmiştir. Bu amaçla alüminyumun katot olduğu durumda, sistemin teorik ve deneysel ayrışma gerilimi değerleri belirlenmiştir. Farklı zamanlarda katot yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ve hidrojen verimleri belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre en ekonomik elektroliz sistemi için anot olarak Pt ve katot olarak da Al'un kullanılması önerilmiştir.

M.V. Anath ve N.V. Parthasaradhy (1997), yumuşak çelik üzerine kaplanmış Ni-Zn-Fe kaplamalarının %30 KOH içerisinde katodik davranışları incelenmiştir. Kaplamanın çöktürme akım yoğunluğu, banyo sıcaklığı ve banyo içerisindeki çinkonun miktarı vb. değişkenlerin etkisini araştırılmıştır. Çöktürme akım yoğunluğunun arttırılması ile hidrojen çıkışı artmış, 50 mA/cm²'de en yüksek değere ulaşmıştır. 50 mA/cm²'den fazla akım yoğunluğu uygulanarak oluşturulan kaplamaların hidrojen verimlilikleri azalmıştır. Ayrıca banyo sıcaklığının artması ile hidrojen gazı oluşum hızı da artmış, 73°C'de en yüksek değerine ulaşmış ve bu sıcaklıktan sonra azalma göstermiştir. Banyo içerisindeki çinko sülfat miktarının arttırılması ile etkinlik azalmıştır. Ancak eser miktarda çinkonun kullanıldığı banyo koşullarında uygun sonuçlar elde edilmiştir. Kaplamaların yüzey yapıları SEM ile analiz edilmiştir. Değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilen kaplamalar için homojen ve pürüzlü yapılar tespit edilmiştir. Banyo sıcaklığın artmasına rağmen yüzeydeki kaplamanın kararlılığını koruduğu belirlenmiştir.

R. Gomez ve ark (1997), Pt(111) yüzeyinde hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) ve adsorpsiyon davranışlarına, yüzeye farklı miktarlarda çöktürülen bizmutun etkisi incelenmiştir. Yüzey yapısındaki değişim iki şekilde modellendirilerek, CV tekniği ile karakterize edilmiştir. Kinetik parametreler Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile hesaplanmıştır. Önerilen ilk modelde; bizmutun yüzeye çöktürülmesi ile aktif ve inaktif merkezlerin oluştuğu, ikincide ise aktif, inaktif ve yarı aktif olarak adlandırılan üç farklı bölgenin meydana geldiği vurgulanmıştır.

B. Yazıcı ve ark (1998), elektroliz yöntemi ile platin elektrot üzerinde 1 M Na_2SO_4 çözeltisine, değişik pH'larda ve derişimlerde tiyoüre ilavesinin hidrojen gazı çıkışına etkisi incelenmiştir. Teorik ve deneysel ayrışma gerilimleri belirlenmiştir. Sabit 5 V potansiyelde farklı sürelerde katot üzerinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülerek hidrojen verimlilikleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek hidrojen gazı verimliliği 50 mM tiyoüre içeren Na_2SO_4 içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

G. Kardaş (1999) (Danışman: B. Yazıcı), platin (Pt), nikel (Ni) ve kurşun (Pb) elektrotların 0,01 M NaCl ve 0,01 M Na_2SO_4 çözeltilerine değişik alkoller ilave ederek pH (3,5,7,8), sıcaklık (25,50,75 °C) ve potansiyel (5,10,15,20 V) ile elektrokimyasal davranışlarındaki değişimler belirlenmiştir. Alkollerin elektrooksidasyonunda en iyi katalitik etki Pt ve Pb, hidrojen eldesi için Ni olduğu saptanmıştır.

M.J. Giz ve ark (2000), yumuşak çelik elektrot yüzeyi, NiFeZn ile kapladıktan sonra derişik KOH çözeltisine daldırılarak, çinko uzaklaştırılmıştır. Bu işlem ile elektroaktif bir elektrot elde edilmiştir. Bu elektrotun alkali ortamdaki katodik davranışı farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Elektrotun kararlılığının belirlenmesi amacıyla sisteme 200 saat süresince sabit potansiyel uygulanarak akım değerleri kaydedilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; elektrot çalışılan bütün sıcaklıklarda aynı Tafel eğimi (β_c) göstermektedir. Bu durum elektrot yüzeyinde hidrojen gazı oluşumu sırasında mekanizmanın değişmediğini göstermektedir.

A. Altube ve ark (2001), elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansitodinamik yöntemleri kullanılarak, Fe-Co alaşımındaki Co miktarının hidrojen çıkış reaksiyonuna etkisini araştırmıştır. Alaşımın içerisine Co eklenmesi ile hidrojen çıkış reaksiyonunun yük değişimi akım yoğunluğunu arttırdığı gözlenmiştir. Bu durum, Co ilavesi ile elektrotun katalitik etkinliğinin artırılması ile açıklanmıştır.

G. Sheela ve ark (2002), yumuşak çelik elektrot yüzeyine farklı mol oranlarında (Zn-%15,25,50,75 Ni) 25 µm kalınlığında Zn-Ni çöktürülerek hazırlanan elektrotların, alkali ortamda hidrojen verimlilikleri incelenmiştir. Çalışma elektrotları 8 saat süresince 10 M KOH çözeltisine daldırılarak, çinkoyu yüzeyden

uzaklaştırdıktan sonra, yüzey yapısı SEM, yüzey bileşimi XRD ve AAS ile analiz edilmiştir. Bulgulara göre Zn-%50 Ni içeren kaplamanın diğerlerine kıyasla oldukça etkin olduğu tespit edilmiştir.

G. Kardaş ve ark (2003), platin elektrotta 0.1 M NaCl + 1 M x alkol (x=metil, etil ve propil alkol) çözeltisinde, farklı pH'larda (3,5 ve 8) ve sıcaklıklarda (25, 50 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 davranışları incelemiştir. Pt ve Ag elektrotlar arasındaki teorik ve deneysel ayrışma gerilim değerleri ve sabit 5,0; 10,0 V sabit potansiyel uygulayarak Ag katot yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimlerini belirlemiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre NaCl çözeltisi içerisine alkol ilavesinin anodik aşırı gerilimi düşürdüğü ve hidrojen verimini arttırdığı belirtilmiştir.

K. Hashimoto ve ark (2004), nikel üzerine Ni-Mo-C kaplanarak, alkali ortamda hidrojen çıkış reaksiyonu incelenmiştir. Alaşım içerisine C ilavesinin kristal boyutunu azalttığı ve hidrojen çıkışı için elektrot aktifliğini oldukça arttırdığı saptanmıştır. Hidrojen gazı oluşum mekanizması önerilerek; adsorplanmış hidrojen atomlarının yeniden birleşerek desorplanmasının en yavaş basamak olduğu bu nedenle reaksiyon hızının bu basamağa göre belirlendiği belirtilmiştir.

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

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

F.C. Crnkovic ve ark (2004), yumuşak çelik elektrot üzerine kaplanmış Ni-Fe-Mo-Zn alaşımının 6 M KOH içerisinde hidrojen gazı çıkışını incelenmiştir. Çalışma elektrotları iki farklı teknikle (Tip A, B) hazırlanmıştır. Tip A; dört metal, 10 dakika boyunca bir arada kaplanmış ve bu elektrotlar % 28 KOH içerisinde 80°C’de 4 saat boyunca tutularak yüzeydeki Zn metali uzaklaştırılıp elektrotun yüzey alanı arttırılmıştır. Tip B ise; çinko dışındaki 3 metal 60 dakika kaplandıktan sonra üzerine çinko içeren 4 metal kaplanmış ve aynı şekilde yüzeydeki Zn uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; her iki yöntemle (Tip A ve B) oluşturulan elektrotların HER için oldukça yüksek etkinlik gösterdiği belirlenmiştir. Fakat, Tip B elektrotu daha yüksek etkinlik göstermekte ve zamanla daha kararlı olmaktadır.

A. Krolicka ve A. Bobrowski (2004), analitik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bizmut film elektrotun hazırlanması amacıyla, camsı karbon yüzeyine bizmut çöktürülmüş ve elektrokimyasal davranışlarını incelenmiştir. Kaplama elektrokimyasal yöntemle, farklı derişimlerde bromür içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Banyo bileşimi ve uygulama potansiyelinin kaplama kararlılığına etkileri araştırılmıştır. En uygun koşullar; 0,02 M Bi(NO₃)₃ + 1 M HCl + 0,5 M LiBr kaplama banyosu, -0,28 V uygulama potansiyeli ve 20 s uygulama süresi olarak belirlenmiştir.

B. Losiewicz ve ark (2004), bakır üzerine nikel ve titanyum oksit kaplanarak, SEM, X-Ray, Auger spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elektrotların hidrojen gazı çıkışına elektrokatalitik etkileri 5 M KOH çözeltisinde EIS tekniği ile araştırılmıştır. Hidrojen gazı çıkış reaksiyonunun Volmer-Hevrosky tarafından önerilen mekanizmaya uygun olarak gerçekleştiği saptanmıştır.

E. Navarro-Flores ve ark (2005), bakır üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmış Ni, NiMo, NiW ve NiFe kaplamalarının sülfürik asit içerisinde hidrojen gazı eldesindeki etkinlikleri, polarizasyon eğrileri ve EIS ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; Ni’in Fe, Mo ve W ile alaşım haline getirildiğinde, etkinliği artmaktadır. Bu durumun nedeni olarak; metallerin sinerjik etkileri ve elektrotların

daha geniş yüzey alanlarından kaynaklandığı belirtilmiştir. Elektrokatalitik etkinliği yüksek elektrotların, geçiş metallerinin sağındaki ve solundaki gruplarda yer alan metallerin alaşımlandırılarak elde edileceği vurgulanmıştır.

M.E. Mert (2005) (Tez Danışmanı: G. Kardaş), nikel kaplı gümüş, bakır ve çinko elektrotlarda bazik ortamda hidrojen gazı çıkışı incelenmiştir. 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. Sisteme sabit 3 V potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel kaplı elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

R. 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 gazı çıkışı çalışılmıştır. Elektrotların etkinliklerinin ve kararlılıklarının elektroliz süresince değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yumuşak çelik yüzeyinin ince nikel filmi ile kaplanarak, hidrojen gazı eldesi için etkinliğin arttırdığını göstermiştir. Özellikle YÇ/NiZn elektrotunun oldukça aktif, düşük aşırı gerilimli ve elektroliz süresince kararlı olduğu tespit edilmiştir.

G. Kardaş ve ark (2005), yumuşak çelik (YÇ), ince nikel filmi ve bu filmin üzerine kobalt-çinko kaplanmış YÇ elektrotlarda (YÇ/Ni/CoZn) 1 M NaOH çözeltisi içerisinde 25°C'de hidrojen gazı eldesi araştırılmıştır. İnce nikel kaplanmış yumuşak çeliğin yüzeyinin, CoZn ile kaplandıktan sonra yüzeydeki çinko metalinin çözülmesi ile elde edilen YÇ/Ni/CoZn elektrotun hidrojen gazı eldesindeki etkinliği oldukça artmıştır. Bu elektrotun elektroliz sisteminde katot olarak kullanıldığında sistemdeki aşırı gerilimi düşürdüğü belirlenmiştir.

M.A. Dominguez-Crespo ve ark (2006), değişik oranlarda Fe içeren Co-Fe-Mo alaşımının % 30 KOH içerisinde hidrojen gazı üretim verimliliği araştırılmıştır. Alaşım içerisindeki Fe içeriğinin etkisini belirlenmiştir. Bu amaçla dönüşümlü voltametri, polarizasyon ve EIS tekniklerinin kullanılmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre; demir içeriğinin katalizörün etkinliğini arttırdığı belirlenmiştir. Alaşım içerisindeki Mo içeriği ise yüksek aşırı gerilimlerde ve sıcaklıklarda önemli

olmaktadır. HER için $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}$ ve $\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mo}_{70}$ alaşımları en fazla etkinlik göstermektedir.

W.S. Li ve ark (2006), bizmutun hidrojen aşırı gerilimi kurşuna kıyasla daha düşük olduğu için kurşun asit bataryalarında kullanımı hedeflenmektedir. Bu amaçla bizmutun sülfürik asit çözeltisindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Çalışmada CV, SEM, CA ve XRD tekniklerinden yararlanılmıştır. Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen bulgulara göre; bizmutun çözünmesiyle yüzeyde bizmut sülfat tabakası oluşmakta, yüksek potansiyellerde bizmut oksite dönüşmekte, geri yönlü taramada ise bizmut sülfat indirgenme reaksiyonunun hemen ardından yaklaşık -1,23 V ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/4,79\text{M H}_2\text{SO}_4$)’da hidrojen gazı oluşumu gerçekleşmektedir.

T.P. Gujar ve ark (2006), bakır yüzeyi elektrokimyasal yöntemle, bizmut nitrat içeren alkali kaplama banyosunda ($\text{pH}=12$) bizmut oksit ile kaplanmıştır. Çalışmada CV, gravimetrik ağırlık kaybı metodu ve XRD teknikleri kullanılmıştır. Elektrolitin derişimi ve tarama hızının oksit oluşumu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca bizmut oksitin elektrokimyasal kararlılığı CV yöntemi ile incelenmiştir. Elde edilen elektrotun bir süper kapasitör olarak rutenyumoksit elektrot yerine kullanılabilecek, yüksek performasa sahip, elektrokimyasal olarak tersinir, kararlı, monoklinik kristal yapıya sahip bir elektrot olduğu saptanmıştır.

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

R.S. Karimi Shervedani ve ark (2007), bakır yüzeyi NiFeC kaplanarak, 1 M NaOH çözeltisinde 298K’de hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi akım-potansiyel eğrileri, impedans ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile araştırılmıştır. Elde edilen bulgulara göre; NiFeC kaplamanın HER için oldukça etkin olduğu tespit edilmiştir. Elektrotun etkinliğindeki artışın, yüzey alanının ve aktifliğinin artması ile açıklanmıştır.

R. Solmaz ve G. Kardaş (2007), kaplanmamış pirinç ve Ni, NiZn, NiNiZn kaplanmış pirinç elektrotların hidrojen çıkışına katalitik etkileri 1 M NaOH çözeltisinde elektroliz, akım-potansiyel eğrileri ve EIS ölçümleri ile incelenmiştir. Elektrotların 240 saat boyunca kararlılıklarını ve korozyon dayanımları belirlenmiştir. Çinko uzaklaştırılmış NiZn kaplamanın HER için oldukça etkin olduğunu belirlemişlerdir. NiZn kaplamanın altına ince Ni filminin kaplanması ile elektrotun katalitik etkisi, zamanla kararlılığı ve korozyon dayanımı artmıştır.

E. Sandnes ve ark (2007), altın elektrot yüzeyine 1 M HNO₃ çözeltisinde UPD (under potential deposition) yöntemiyle bizmut kaplanmıştır. Karakterizasyonu CV, SEM ve XRD ile yapılmıştır. Elde edilen SEM görüntülerinden partikül büyüklükleri 1-5 µm arasında değişen bizmut kaplamaların oluşumu tesbit edilmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında 1 1 1 altın elektrot yüzeyinde oluşturulan kaplamalarda 0 1 2 geometrili (rombohedral) bizmut kristal yapıları oluşturulmuştur.

J. Panek ve ark (2007), yumuşak çelik yüzeyini nikel ile kaplamak amacıyla kullandıkları nikel banyosuna Ti, V ve Mo tuzları ilave ederek Ni+Ti, Ni+V ve Ni+Mo kompozit kaplamalar oluşturulmuştur. Hazırlanan tüm elektrotlar bazik çözeltide hidrojen üretimini arttırmıştır. Bu durum alaşımdaki metallerin sinerjik etkisi nedeniyle aşırı gerilim değerlerinin düşmesi ile açıklanmıştır.

L. Vazquez-Gomez ve ark (2008), gözenekli Ni üzerine Ru ve Ir çöktürerek CV, EIS, EDX ve SEM ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan elektrotların 1 M NaOH çözeltisinde hidrojen çıkışına katalitik etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; Ru ve Ir çöktürülmüş elektrotta HER aşırı gerilimi önemli ölçüde azalmaktadır.

N.V. Krstajic ve ark (2008), Ni üzerine elektrokimyasal yöntem ile NiMo kaplayarak, 1 M NaOH çözeltisinde 25°'de hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, dönüşümlü voltametri, akım-potansiyel eğrileri ve EIS ölçümlerini yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak çöktürülmüş NiMo kaplamaların NaOH çözeltisinde hidrojen gazı çıkışını katalizlediği belirlenmiştir. Kaplamaların 1 M NaOH çözeltisinde 25°C'de zamanla oldukça kararlı oldukları, %33 NaOH çözeltisinde 85°C'de ise aktiflikleri yüksek olmasına karşın kaplamanın bozulmasından dolayı zamanla kararlılığını kaybettiği tespit edilmiştir.

R.K. Shervedani ve A.R. Madram (2008), $\text{Ni}_{81}\text{P}_{16}\text{C}_3$ yüzeyinde hidrojen oluşum reaksiyon (HER) kinetiği 298 K'de 1 M NaOH içerisinde akım potansiyel eğrileri, EIS ve CV ile incelenmiştir. $\text{Ni}_{81}\text{P}_{16}\text{C}_3$ hazırlanması amacıyla Ni-P kompozit yüzeyi, L-lizin kaynağı kullanılarak karbon ile modifiye edilmiştir. HER aktivitesi yüksek, kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı $\text{Ni}_{81}\text{P}_{16}\text{C}_3$ oluşturulmuştur. Yüzey yapısı SEM, XRD ve EDX teknikleri ile aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; yüzey pürüzlülük oranında %18, sinerjistik etkide ise %82'lik artış gözlenmiştir.

R. Solmaz ve ark (2009), bakır yüzeyi elektrokimyasal olarak nikel- bakır ile kaplanmış (Cu/NiCu), AAS, SEM ve EDX ile karakterize edilmiştir. 1 M KOH çözeltisinde hidrojen gazı oluşumundaki katalitik etkisi ve zamanla değişen kararlılığı, katodik polarizasyon eğrileri ve EIS ölçümleri ile incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre; bu elektrot yüzeyinde hidrojen gazı oluşum mekanizması aktivasyon denetimlidir. 48 saatlik uygulama süresince etkinliğin arttığı, 120 saatlik elektroliz işlemi sonunda ise elektrotun kararlılığını koruduğu tespit edilmiştir.

R. Solmaz ve ark (2009), bakır yüzeyinde elektrokimyasal çöktürme yöntemiyle oluşturulan NiCoZn kaplamanın, hidrojen gazı verimliliği 1 M KOH çözeltisinde elektroliz sistemine 100 mA/cm² akım yoğunluğu uygulanarak incelenmiştir. NiCoZn kaplı elektrot %30'luk NaOH çözeltisi ile muamele edilerek kaplamadaki çinkonun bir kısmı uzaklaştırılmıştır. Bu sayede daha geniş yüzey alanı oluşturulmuştur. Karakterizasyon AAS ve EDX ile yapılarak, yüzey yapısı SEM ile aydınlatılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre NiCoZn'nun bakır yüzeyinde sıkıca tutunduğu, yüzeyin oldukça poröz olduğu ve katalitik aktivitesinin elektroliz süresi boyunca arttığı belirlenmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen korozyon dayanım testlerinden belirlenen sonuçlara göre; bu elektrotun korozyon direncinin, elektrot yüzeyinde oluşan oksit tabakası nedeniyle yüksek olduğu tespit edilmiştir.

J.K. Lee ve ark (2009), Ni ince filmleri ve Ni nanoteller hazırlayarak hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri incelenmiştir. SEM görüntülerinde, nanotellerin ortalama 200 nm yarıçapında 20 µm kalınlığında olduğu belirlenmiştir. Hidrojen gazı eldesi için Ni nanotellerin Ni filminden 4 kat daha etkin olduğu belirlenmiştir.

R. Rashkova ve ark (2009), Ni ve W tuzları ile TiO_x partiküllerini içeren çözeltiden potansiyostatik olarak NiW/ TiO_x katalizörü hazırlanarak, SEM, XRD ve

XPS ile karakterize edilmiştir. Katalizörün hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği ile incelenmiştir. NiW/TiO_x'in hidrojen çıkışını katalizlediği belirlenmiştir.

E. Hark ve ark (2009), HClO₄ çözeltisinde, Bi(001) yüzeyinde hidrojen adsorpsiyon kinetiği, elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekniği vasıtasıyla incelenmiştir. Reaksiyon mekanizması aydınlatılmış; yavaş adsorpsiyon ve yük transfer basamaklarının gerçekleştiği önerilmiştir. Reaksiyonun yük transfer direnci, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmiştir. Elde edilen bulgulara göre, EIS ölçümlerinde yüksek frekans bölgesinde faradaik olayların yavaş olduğu tespit edilmiştir. Orta frekans bölgesinde ise kapasitif davranış gözlenmiştir. Sıfır yük potansiyelinde adsorpsiyon direncinin en yüksek değerini aldığı belirlenmiştir.

O. Paschos ve ark (2010), 0,5-5 µm parçacık büyüklüğündeki sibunit'e (karbon), H₂PdCl₄ içerisinde (ağırlıkça %20 Pd/C olacak şekilde), pH 6,5-7'de NaOOCH kullanılarak 80 °C hidroliz ettikten sonra, Bi(NO₃)₃ içeren 10⁻³ M CH₃COOH çözeltisinde bizmut çöktürülmüştür. Karakterizasyon işlemleri TEM, JEOL, XRD teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan BiPd/C'nin hidrojen ve oksijen gazı üretimindeki verimlilikleri incelenmiştir. BiPd partikül büyüklükleri 3,2-4,1 nm aralığında değişmekte ve Pd/C'ye göre 3 kat daha fazla verimlilik göstermektedir.

T. Romann ve E. Lust (2010), Bizmut mikro elektrotun hidrojen gazı eldesindeki etkinliğinin artırılması amacıyla iki farklı işlem uygulanmıştır. Birinci işlemde 0,1 M LiClO₄ çözeltisi içerisinde -2,0 V (Ag/AgCl)'dan itibaren katodik potansiyeller uygulanarak, bizmut hidrür oluşumu ile bizmut nano parçacıkların bozunması sağlanmış ve yüzey pürüzlülüğü artırılmıştır. İkinci işlemde ise, 1 V'dan itibaren anodik potansiyeller uygulanarak bizmutun Bi³⁺'e yükseltgenmesi sağlandıktan hemen sonra -2 V uygulanarak çözünen Bi³⁺'ün indirgenmesi ile poröz bir yüzey elde edilmiştir. Elektrot yüzeylerinin morfolojisi SEM analizleri ile aydınlatılmıştır. Farklı katodik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Belirlenen pürüzlülük oranı 220'dir.

J. Nowotny ve T.N. Veziroğlu (2011), hidrojen ekonomisi küresel enerji senaryoları ve çevresel etkileri boyutunda değerlendirilmiştir. Akaryakıt sektöründe

benzine alternatif olarak kullanımının önemi belirtilen çalışmada, hidrojen gazı üretiminde en etkin yöntem olarak suyun elektrolizi önerilmiştir. Hidrojenin metalürji endüstrisi gibi ağır sanayi kollarında aktif olarak kullanımının, kömür ve doğalgazın neden olduğu karbon emisyonlarını ortadan kaldırarak çevreye olumlu etkiler sağlayacağı da vurgulanmıştır.

C. Cai ve ark (2011), nikel elektrot yüzeyine, ultrasonik elektrokaplama tekniği ile SiC nanopartiküller kaplanmıştır. Bu elektrotun karakterizasyonu için, SEM, AFM, TEM, EDS ve XRD tekniklerinden yararlanılmıştır. KOH çözeltisinde hidrojen eldesi verimliliği, NaCl çözeltisinde korozyon dayanımı EIS tekniği ile belirlenmiştir. SiC nanopartiküllerin yüzeyin yapısını önemli ölçüde değiştirdiği korozyon direncini arttırdığı ve hidrojen oluşumunda katalitik özellik sağladığı saptanmıştır.

M. A. Dominguez-Crespo ve ark (2011), alkali ortamda suyun elektrolizinde kullanılmak üzere Ni-RE (RE= La, Ce vb. nadir toprak metalleri) elektrot olarak hazırlanarak X-Ray ve SEM ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; elektrotun etkinliği, elektrot malzemesinin kimyasal bileşimine, reaksiyon sıcaklığına ve sinerjik etkilere bağlıdır. Seryum içeren elektrotlarda sinterleşme sıcaklığı elektrokatalitik etkinliği değiştirmezken Lantan içerenlerde etkili olmaktadır.

M.E. Mert ve G. Kardaş (2011), bakır elektrot yüzeyi elektrokimyasal yöntemle nikel, bizmut ve farklı bileşimlerde nikel-bizmut kaplanmıştır. Kaplamalar dönüşümlü voltametri, SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. 1 M KOH çözeltisindeki hidrojen verimlilikleri, katodik polarizasyon eğrileri ve EIS ölçümleri ile araştırılmıştır. En etkin ikili kaplamanın $[Ni^{2+}] : [Bi^{3+}]$, 99,71:0,29 mol oranında oluşturulan Cu/NiBi olduğu tespit edilmiştir.

Z. Liu ve ark (2012), CdS/M(x)-MCM-41 (M=Zr,Ti; X= mol oranı) fotokatalizörler 3 farklı yöntemle (hidrotermal, iyon değişimi ve sülfidasyon) hazırlanarak X-ray, UV-vis spektroskopisi ve N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile karakterize edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre; CdS ve MCM-41, Zr ve Ti ile başarıyla doplanmıştır. CdS/Zr (0,005)-MCM-41 ve CdS/Ti (0,02)-MCM-41, trietanolamin çözeltisinde $\lambda > 430$ nm dalga boyundaki ışın altında, hidrojen gazı

oluşum reaksiyonunda fotokatalitik etki göstermiştir. Hidrojen gazı oluşum hızları sırası ile 6,058 $\mu\text{mol h}^{-1}$ ve 9,422 $\mu\text{mol h}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

C. Hung ve ark (2012), alkali ortamda suyun elektrolizi ile hidrojen gazı eldesine, polyvinylidin florid aşılantı 2-metakrilik asit 3-(bis-carboksimetilamino)-2-hidroksil-propil ester bipolar membran (PVDF-g-GI BM)'ın ultrasonik alan (USF) altında etkisi incelenmiştir. Membran performansı hücre voltajı takip edilerek belirlenmiştir. Ölçülen değerler DuPont'un ticari membranı ile kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; PVDF-g-G-I BM'nin hidrojen verimliliği %15-20 (USF'de), %8-12 (USF uygulanmadığı koşulda) arttırmıştır.

T. T. Isimjan ve ark (2012), titanyum yüzeyinde anodizasyon işlemi ile TiO_2 nanotüpler oluşturulmuştur. Fotoelektrokimyasal reaksiyonlarda katot olarak kullanıldığı koşullardaki etkinliği araştırılmıştır. 20-40 V potansiyel aralığında oluşturulan nanotüplerin 30-100 nm boyutunda, 3-12 μm derinliğinde, 6-15 nm duvar kalınlığında olduğu tespit edilmiştir. Kristal yapıları XRD ve SEM analizleri aydınlatılmıştır. Fotoelektrokimyasal olarak suyun parçalanması sırasında katot etkinliği (PCE) 100mW/cm^2 ($\lambda = 315\text{-}400\text{ nm}$) olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada %29'luk PCE değeri ile literatürdeki en yüksek değere ulaşılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Kimyasallar: KOH, HNO₃, NiSO₄.7H₂O, NiCl₂.6H₂O, Bi(NO₃)₃.5H₂O, Tartarik asit (C₄H₆O₆), ZnSO₄.7H₂O, ZnCl₂.6H₂O, H₃BO₃, NaOH.

Elektrolit: Deneyisel çalışmalar 1M KOH çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Nikel Kaplama Banyosu: Elektrot yüzeylerinin nikel ile kaplanması amacıyla kullanılmıştır. Bileşimi; % 30,00 NiSO₄.7H₂O, % 1,00 NiCl₂.6H₂O, % 1,25 H₃BO₃ (pH: 3,5)'dir.

Bizmut Kaplama Banyosu: Elektrot yüzeylerinin bizmut ile kaplanması amacıyla kullanılmıştır. Bileşimi; 1 M HNO₃ + 0,1 M Bi(NO₃)₃.5H₂O + 0,1 M C₄H₆O₆ (pH: 1,7-2,0)'dir.

Çinko Kaplama Banyosu: Elektrot yüzeylerine çinko çöktürülmesi amacıyla kullanılmıştır. Bileşimi; % 30,00 ZnSO₄.7H₂O, % 1,00 ZnCl₂.6H₂O, % 1,25 H₃BO₃'dir.

Çalışma Elektroları: (a) Bakır (Cu), (b) nikel kaplı bakır (Cu/Ni), (c) bizmut kaplı bakır (Cu/Bi), (d) nikel bizmut kaplı bakır (Cu/NiBi ve Cu/NiBi*), (e) nikel bizmut çinko kaplı bakır (Cu/NiBiZn).

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

Karşı Elektrot: Kaplamaların gerçekleştirilmesi amacıyla; nikel levha (yüzey alanı 2 cm²), elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirilmesi amacıyla; platin levha (yüzey alanı 2 cm²) kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (Ivium Stat): Kaplamaların oluşturulması amacıyla kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 604 D): Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri, dönüşümlü voltamogramlar ve katodik polarizasyon eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Leo 440 SEM Instrument): Elektrotların yüzey yapılarının analizi için kullanılmıştır.

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

Güç Kaynağı: Ayrışma gerilimi ve hidrojen gazı hacimlerinin belirlenmesinde elektroliz deneylerini gerçekleştirmek amacıyla kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışma elektrotları $0,283 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip silindirik bakır çubuklardan yaklaşık 5 cm uzunlukta kesilip bir ucuna iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirildikten sonra sadece ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta kalacak şekilde polyester içerisine gömülerek hazırlanmıştır.

Kaplamaların gerçekleştirilmesi amacıyla kronopotansiyometrik yöntemden yararlanılmıştır. Nikel anot (bizmut kaplamada Pt anot), çalışma elektrotları katot ve Ag/AgCl, Cl^- (3 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Uygulama süresi kaplama kalınlığı 10 μm olacak şekilde Faraday yasalarından teorik olarak hesaplanmıştır. Kompozit kaplamalarda ise her oran için ortalama molekül ağırlıkları ve yoğunluklar kullanılarak uygulama süreleri belirlenmiştir (Stevanovic ve ark, 1998). Kaplamalar oda sıcaklığında, atmosfere açık koşullarda, farklı metal tuzlarıyla hazırlanan kaplama banyolarında, oluşturulmuştur. Elektrotların elektrokatalitik etkinlikleri kaplamanın yapıldığı akım yoğunluğuna önemli ölçüde bağlıdır. Bu nedenle nikel (Cu/Ni) ve bizmut (Cu/Bi) kaplamalar değişik akım yoğunluklarında hazırlanarak elektrokatalitik etkinliği en yüksek olan kaplama belirlenmiştir.

İkili ve üçlü kaplamaların oluşturulmasında kullanılan banyo bileşimleri aşağıda verilmiştir:

Nikel-Bizmut: Kaplama banyosunda farklı derişimlerde $[\text{Ni}^{2+}]$ ve $[\text{Bi}^{3+}]$ iyonlarını içerecek şekilde uygun hacimlerde karıştırılarak hazırlanmıştır ($[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Bi}^{3+}] = 99,6:0,4, 99,5:0,5, 99,4:0,6, 99,3:0,7, 99,0:1,0, 98,0:2,0$). Metal iyonlarının banyo içerisindeki oranlarına göre sırası ile numaralandırılarak

adlandırılmıştır (Cu/NiBi-1(99,6:0,4), Cu/NiBi-2 (99,5:0,5), Cu/NiBi-3 (99,4:0,6), Cu/NiBi-4 (99,3:0,7), Cu/NiBi-5 (99,0:1,0), Cu/NiBi-6 (98,0:2,0).

Kimyasal olarak oluşturulan nikel-bizmut ikili kaplamalar ise en etkin nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotun 5 farklı sürede bizmut kaplama banyosuna daldırılması ile elde edilmiştir. Daldırma sürelerine göre sırası ile Cu/NiBi*-1 (5 s), Cu/NiBi*-2 (10 s), Cu/NiBi*-3 (15 s), Cu/NiBi*-4 (30 s) ve Cu/NiBi*-5 (60 s) olarak adlandırılmıştır.

Nikel-Bizmut-Çinko: Kaplama banyoları nikel, bizmut ve çinkonun sülfat, nitrat ve klorür tuzları farklı oranlarda karıştırılarak toplam hacim 100 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Bütün NiBiZn banyolarında nikel ve bizmut mol oranları 99,5:0,5 ve toplam moller 0,111 mol/ 100 mL olacak şekilde sabit tutulmuştur. Üçlü kaplamalar için, bu çözeltiye ($[Ni^{2+}]:[Bi^{3+}] = 99,5:0,5$) çinko sülfat ve çinko klorür tuzlarından oluşan çinko banyosundan değişik mol oranlarında, NiBi banyosuna ilave edilerek ($[Ni^{2+} \text{ ve } Bi^{3+}]:[Zn^{2+}] = 99,8:0,2, 99,6:0,4, 99,4:0,6, 99,2:0,8$ ve $99,0:1,0$) toplam hacim 100 mL olacak şekilde çözeltiler hazırlanmıştır. Bu elektrotlar çinko iyonlarının banyo içerisindeki derişimine göre numara verilerek adlandırılmıştır; Cu/NiBiZn-1 (99,8:0,2), Cu/NiBiZn-2 (99,6:0,4), Cu/NiBiZn-3 (99,4:0,6), Cu/NiBiZn-4 (99,2:0,8), Cu/NiBiZn-5 (99,0:1,0).

Çinko içeren kaplamalar alkali çözelti ile muamele edilerek yüzeydeki daha aktif çinko metali çözülerek uzaklaştırılmış ve böylece gözenekli elektrotlar elde edilmiştir. Çinko içeriği yüksek kaplamalar öncelikle gaz çıkışı yavaşlayana kadar daha seyreltik NaOH çözeltisi (1 M) ile muamele edilmiş ve gaz çıkışı yavaşladıktan sonra 24 saat % 30'luk NaOH içerisinde tutularak maksimum oranda Zn uzaklaştırılmıştır (gaz çıkışı tamamen duruncaya kadar). Elektrotlar daha sonra % 30'luk NaOH çözeltisinden çıkarılmış ve saf suda iyice yıkandıktan sonra 1 M KOH çözeltisine daldırılarak kaplı elektrotun yüzeyi iki elektrot tekniği ile doğru akım kaynağından 100 mA cm^{-2} sabit katodik akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Bu şekilde yüzeyde oluşmuş oksitler indirgenmiş ve elektrokimyasal ölçümler için kararlı ve tekrarlanabilirliği yüksek kaplama yüzeyleri oluşturulmuştur. Ayrıca gözeneklerde birikmiş korozyon ürünleri uzaklaştırılarak temizlenmiştir. Elektrotun yüzeyi temizlendikten sonra

bekletilmeden 1 M KOH çözeltisine daldırılarak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

3.2.2. Elektrotların Karakterizasyonu

CHI 604 D elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak, 1 M KOH içerisinde 25 °C'de 100 mV s⁻¹ tarama hızında, platin karşı elektrot ve Ag/AgCl,Cl⁻ (3,0 M KCl) referans elektrot olacak şekilde dönüşümlü voltomogramlar elde edilmiştir. Elektrotların yüzey yapıları SEM görüntüleriyle incelenmiştir. Kaplamaların kimyasal bileşimleri EDX analizleriyle belirlenmiştir.

3.2.3. Elektrotların Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisinin Belirlenmesi

3.2.3.1. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Katodik akım-potansiyel eğrileri CHI 604 D elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak, atmosfere açık koşullarda 1 M KOH içerisinde 25 °C'de, platin karşı elektrot ve Ag/AgCl,Cl⁻ (3,0 M KCl) referans elektrot olacak şekilde açık devre potansiyeli ile -1,80 V potansiyel aralığında 0,005 V s⁻¹ tarama hızında elde edilmiştir.

3.2.3.2. Elektrokimyasal İmpedans Eğrilerinin Elde Edilmesi

CHI 604 D elektrokimyasal analiz cihazı kullanılarak, 25 °C'de atmosfere açık koşullarda, platin karşı elektrot ve Ag/AgCl,Cl⁻ (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullanıldığı sistemde, hidrojen gazı çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde (-1,4; -1,5; -1,6 V) 1x10⁵-3x10⁻³ Hz frekans aralığında 0,005 V genlik uygulanarak EIS ölçümleri yapılmıştır.

3.2.3.3. Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi

Platin elektrotun anot, çalışma elektrotlarının katot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisinde ayrışma gerilimleri belirlenmiştir. Bu amaçla sisteme doğru akım kaynağından 0,0 V'tan itibaren 0,1 V aralıklarla 3 V'a kadar potansiyel uygulanarak, sistemden geçen akım değerleri belirlenmiş ve elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin doğrusal kısımlarının ekstrapole edilerek kesişme noktalarından elektroliz sisteminin ayrışma gerilimleri belirlenmiştir.

3.2.3.4. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi

Platin elektrotun anot, çalışma elektrotlarının katot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisinde, elektroliz sistemine 3 V sabit potansiyel 30 dk boyunca uygulanmış ve katot üzerine ters çevrilerek yerleştirilmiş büretten gaz hacmi ölçülmüştür.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kaplamaların Oluşturulması ve Karakterizasyonu

Bakır, rezervlerinin dünya genelinde bol bulunması, maliyetinin düşük olması, düşük elektrik direnci; $16,78 \times 10^{-9} \Omega \text{ m}$ (293 K), ve 401 W/(m K) ısı iletkenliği gibi özellikleri nedeniyle endüstride geniş kullanım alanı bulan metaller arasında yer almaktadır. Özellikle elektrokimya alanındaki uygulamalarda, elektrot olarak kullanılmaktadır. Etkinliği ve kararlılığı çeşitli kaplamalar (Ni, Mo, Ir, vb.) veya alaşımlar hazırlanarak arttırılabilir. Bu amaç için nikel, çinko, bizmut vb. alaşımların kullanıldığı çalışmalar olmasına rağmen, bu metaller ile oluşturulan ikili (NiBi) ve üçlü (NiBiZn) kaplamaların kullanımları ilk kez bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir. Katalitik etkisi yüksek bu elektrotlar, elektrokimyasal kaplama teknikleri ile diğer tekniklere kıyasla daha ucuz ve kolay oluşturulabilmektedir.

Bu çalışmada, elektrokimyasal yöntem kullanılarak bakır yüzeyinde, nikel (Cu/Ni), bizmut(Cu/Bi), nikel-bizmut ikili (Cu/NiBi) ve nikel-bizmut-çinko üçlü (Cu/NiBiZn) kaplamalar oluşturulmuştur. Ayrıca indirgenme potansiyelleri (4.1-2) göz önüne alınarak; nikel-bizmut ikili kaplamalar kimyasal yöntemle de elde edilmiştir (Cu/NiBi*).



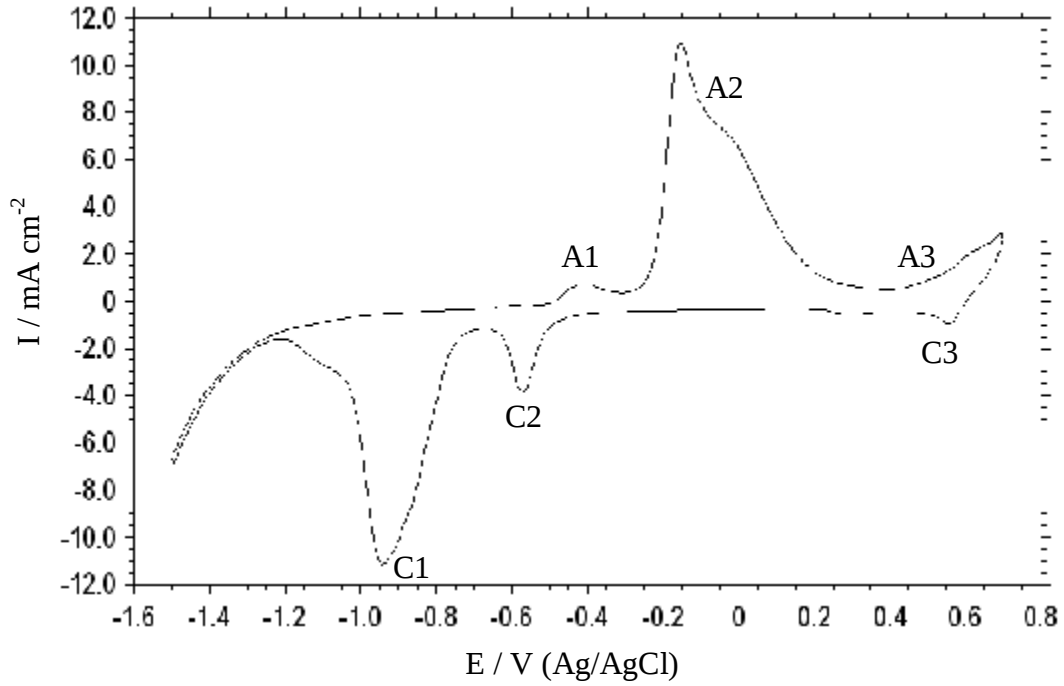
Kaplama süresince uygulanan akım yoğunluğunun elektrotun etkinliği üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla tekli kaplamalarda (Ni ve Bi) işlem 6 farklı akım yoğunluklarında ($10, 20, 30, 40, 50$ ve 60 mA cm^{-2}) gerçekleştirilmiştir. En uygun kaplama akım yoğunluğu belirlendikten sonra, ikili kaplama banyosunda bileşenlerin mol oranlarının değişiminin kaplama etkinliğine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 6 farklı mol oranı ($\text{Ni}^{2+}:\text{Bi}^{3+}$; $99,6:0,4$; $99,5:0,5$; $99,4:0,6$; $99,3:0,7$; $99,0:1,0$ ve $98,0:2,0$) kullanılmıştır. En uygun mol oranı belirlendikten sonra, bu mol oranının

belirlendiği banyoya 5 farklı mol oranında (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) Zn^{2+} ilave edilerek üçlü kaplamalar oluşturulmuştur. Yüzey alanlarının artırılması amacıyla Cu/NiBiZn elektrotlar alkali çözelti ile muamele edilerek, yüzeydeki çinko kimyasal olarak çözülerek uzaklaştırılmıştır. Kimyasal olarak oluşturulan nikel-bizmut ikili kaplamalar (Cu/NiBi*) ise en etkin nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotun 5 farklı sürede (5, 10, 15, 30 ve 60 s) bizmut kaplama banyosuna daldırılması ile elde edilmiştir. Bu elektrotların karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri (CV), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve elektron dağılımlı X-Ray (EDX) analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. Dönüşümlü Voltamogramlar

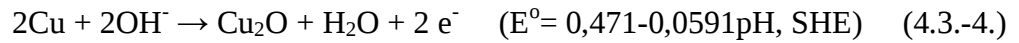
Dönüşümlü voltametri tekniği, üç elektrotlu bir sistemde, çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesi ile gerçekleştirilen elektrokimyasal bir yöntemdir. Elektrot/elektrolit arayüzeyinde meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, adsorpsiyon/desorpsiyon olaylarının ve reaksiyon mekanizmasının aydınlatılması amacı ile kullanılır. Bu yöntem metalik kaplamaların karakterizasyonu amacıyla da kullanılabilir, çünkü kaplamada bulunan her bir metale ait yükseltgenme/indirgenme reaksiyon dönüşümleri karakteristik potansiyellerde gerçekleşmektedir.

Bakırın atmosfere açık koşullarda 1 M KOH çözeltisi içinde 100 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.1’de görülmektedir. Elde edilen voltamogramda pozitif yönde tarama sırasında -0,42 V (A1), -0,16 V (A2) ve +0,57 V (A3)’ta üç pik oluşmaktadır. A1 piki Cu/Cu^+ redoks çiftine karşılık gelmektedir. Bakırın sulu ortamdaki termodinamik verilerinden, anodik polarizasyon sırasında nötral ve alkali çözeltielerde Cu^+ , Cu^{2+} , $HCuO_2^-$, ve CuO_2^{2-} gibi çözünebilir bakır kompleksleri oluşmaktadır. Bu türlerin yapısı ve miktarı uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir (Burke ve Collins, 1999). Çalışılan pH’da ara ürün $CuOH$, Cu_2O ’ya dönüşmektedir (Pourbaix, 1974; Pyun ve Park, 1986).

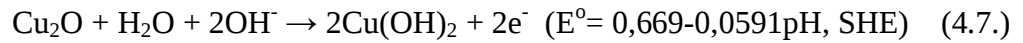
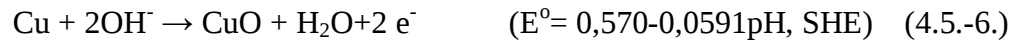


Şekil 4.1. Bakır elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v : 100 mV s^{-1})

A1 piki Cu/Cu^+ (Pourbaix, 1974);



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

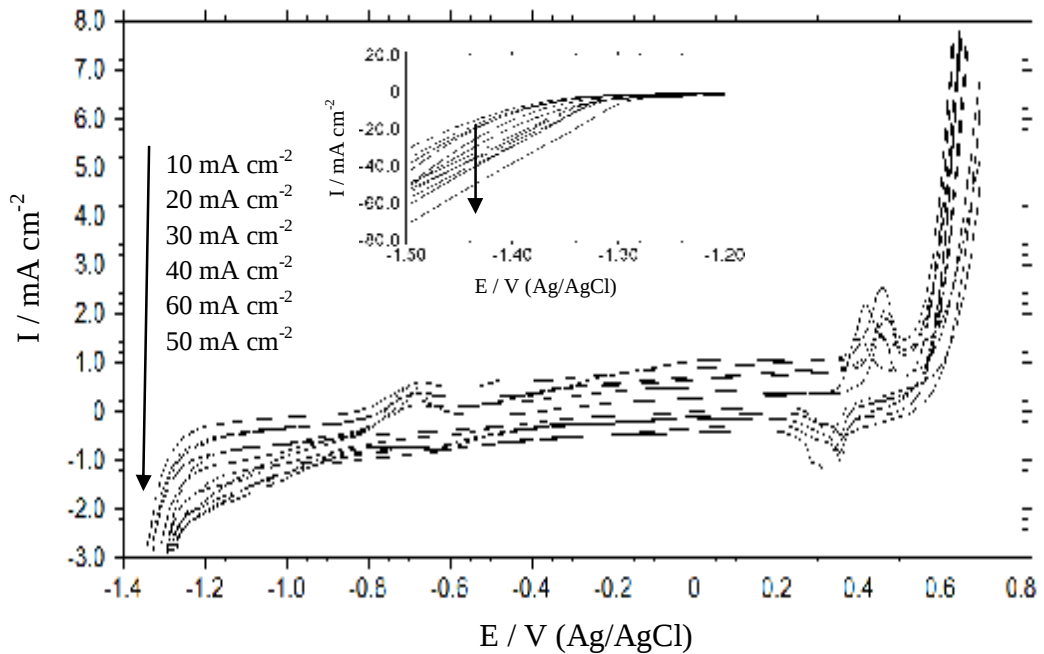


A3 piki ise yüzeyde hidroksil radikallerinin oluşumlarına karşılık gelmektedir (Pourbaix, 1974).



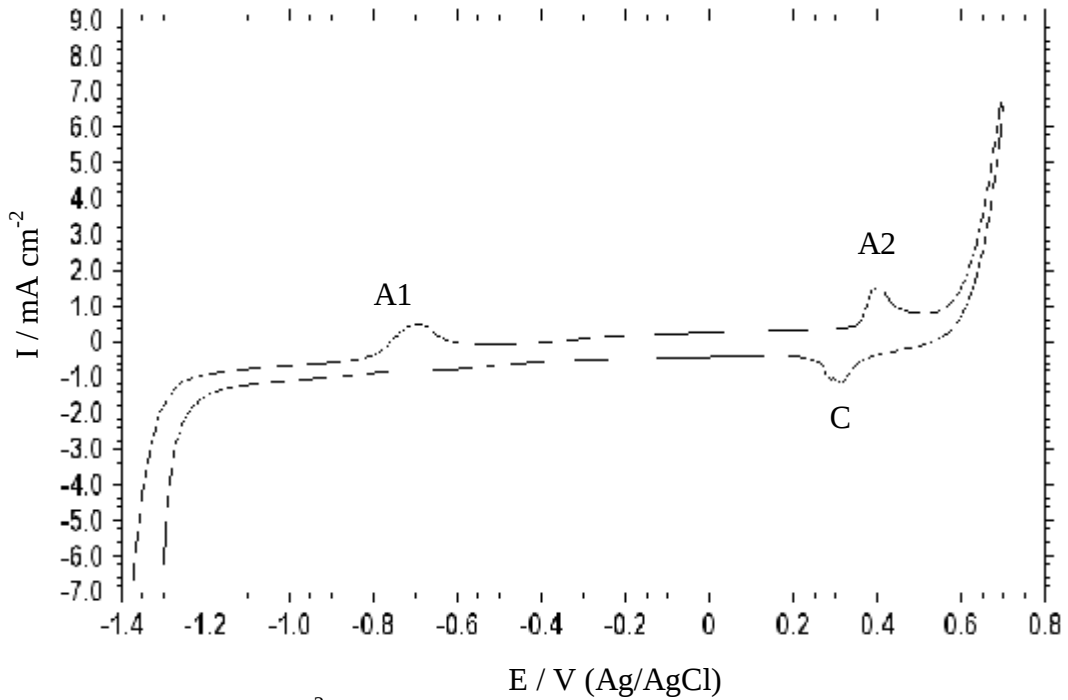
Pozitif yönde taramada yaklaşık 0,70 V'tan itibaren oksijen çıkışı başlamaktadır. Geri tarama sırasında benzer şekilde 0,53 V (C3), -0,57 V (C2) ve -0,94 V'ta (C1) olmak üzere üç pikin olduğu görülmektedir. C3, C2 ve C1 pikleri sırası ile hidroksil radikallerinin indirgenmesi, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ve Cu^+/Cu redoks çiftlerine karşılık gelmektedir (Pourbaix, 1974).

Nikel kaplamanın elektrokatalitik etkinliğini belirleyen en önemli parametrelerden biri de kaplama sırasında elektroliz sistemine uygulanan akım yoğunluğudur. Bu sebeple çalışmada çeşitli akım yoğunluklarında (10, 20, 30, 40, 50 ve 60 mA cm^{-2}) nikel kaplamalar oluşturularak en uygun kaplama akım yoğunluğu belirlenmiştir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.2'de verilmiştir.

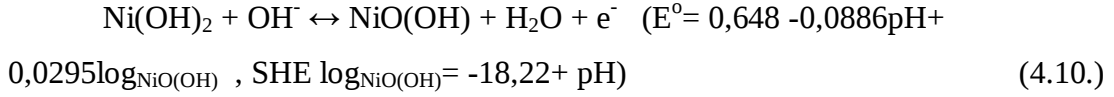
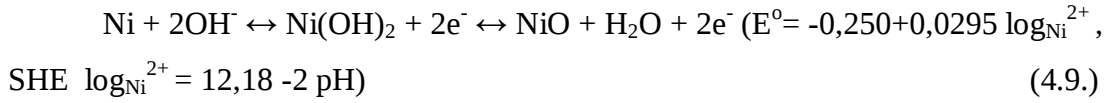


Şekil 4.2. Farklı akım yoğunluklarında (10; 20; 30; 40; 50; 60 mA cm^{-2}) 10 μm kalınlığında nikel kaplı bakır elektrotların (Cu/Ni) 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mV s^{-1})

Şekil 4.2’de farklı akım yoğunluklarında (10; 20; 30; 40; 50; 60 mA cm⁻²) 10 µm kalınlığında nikel kaplı bakır elektrotların -1,4 V’daki akım değerleri sırasıyla -2,32x10⁻², -2,51x10⁻², -2,69x10⁻², -2,90x10⁻², -3,81x10⁻², -2,93x10⁻² A cm⁻² olarak belirlenmiştir. Hidrojen gazı çıkış potansiyelleri kıyaslandığında en düşük ayrışma potansiyelinin 50 mA cm⁻²’de oluşturulan nikel kaplı bakırda görülmektedir (Şekil 4.2). Cu/Ni (50 mA cm⁻²) elektrotun 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.3’de görülmektedir. Pozitif yöndeki tarama sırasında biri -0,68 V (A1) ve diğeri 0,40 V’da (A2) iki anodik pik oluşmaktadır. A1’de Ni/Ni²⁺ dönüşümü (Rahim ve ark,2004), -0,600 V ile 0,300 V potansiyel aralığında α-Ni(OH)₂/β-Ni(OH)₂ dönüşümü (Vukovic, 1994), A2’de ise Ni²⁺/Ni³⁺ (Ni(OH)₂’nin NiOOH) dönüşümü meydana gelmektedir (Krstajic, 2001; Grubac, 2010). Nikel yüzeyinde oluşan tepkimeler aşağıda verilmektedir.

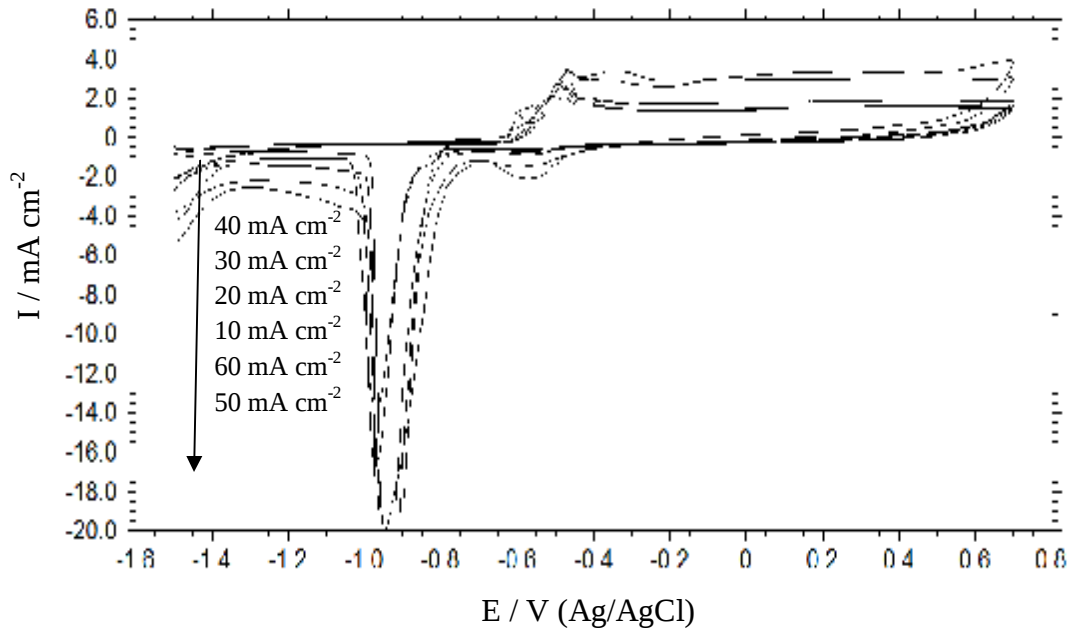


Şekil 4.3. 50 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 10 µm kalınlığında nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v: 100 mV s⁻¹)



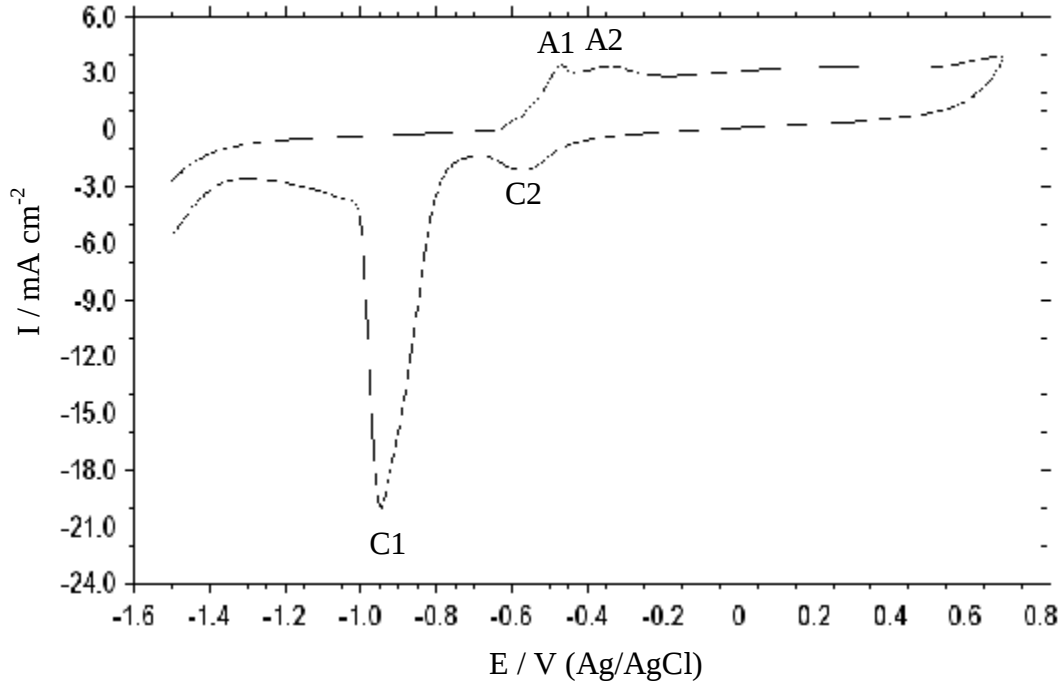
Ters tarama (negatif yönde) sırasında 0,31 V potansiyelde oluşan pik (C) $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ indirgenmesine karşılık gelmektedir (Vukovic, 1994). Yaklaşık -1,15 V'tan itibaren hidrojen çıkışından dolayı akım artışı olmaktadır. Nikel kaplı bakır elektrotun yüzeyinde sadece nikel davranışı görüldüğünden dolayı bakır yüzeyinin tamamen nikel ile kaplandığı söylenebilir.

Şekil 4.1 ve 4.3'de elektrotların yüzeyinde hidrojen çıkış potansiyelleri kıyaslandığında nikel kaplı bakır elektrotun (Cu/Ni), bakıra (Cu) kıyasla bu potansiyel değerini yaklaşık 0,1 V düşürdüğü görülmektedir. Ayrıca dönüşümlü voltamogramlarda -1,4 V'da sistemden geçen akım değerleri Cu ve Cu/Ni elektrotlar için sırasıyla $4,23 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ ve $38,1 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Bu durum bakır yüzeyinde bulunan nikel kaplamanın hidrojen gazı oluşumundaki katalitik etkisinin bakırdan daha yüksek olması ile açıklanabilir (Solmaz, 2008).



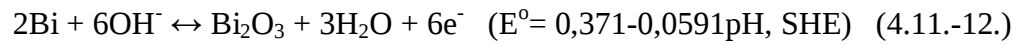
Şekil 4.4. Farklı akım yoğunluklarında (10; 20; 30; 40; 50; 60 mA cm⁻²) 10 µm kalınlığında bizmut kaplı bakır elektrotların (Cu/Bi) 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.4’de farklı akım yoğunluklarında (10; 20; 30; 40; 50; 60 mA cm⁻²) 10 µm kalınlığında bizmut kaplı bakır elektrotların dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. -1,4 V’daki akım değerleri sırasıyla $-1,91 \times 10^{-3}$, $-1,45 \times 10^{-3}$, $-1,34 \times 10^{-3}$, $-0,77 \times 10^{-3}$, $-3,18 \times 10^{-3}$, $-2,61 \times 10^{-3}$ A cm⁻² olarak belirlenmiştir. Elde edilen akım değerlerinden hidrojen gazı oluşumunda en etkin bizmut kaplı bakır elektrotun 50 mA cm⁻²’de oluşturulan elektrot olduğu belirlenmiştir. Bu elektrotun 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.5’de görülmektedir. Pozitif yöndeki tarama sırasında biri -0,47 V (A1) ve diğeri -0,34 V’ta (A2) iki anodik pik oluşmaktadır. -0,21 V ile 0,47 V potansiyel aralığında Bi₄O₇, Bi₂O₄ ve Bi₂O₅ bizmut oksitler oluşmaktadır (Vivier, 2001; Gujar, 2006; Liang, 2006; Golgovicia, 2011).

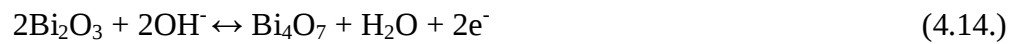
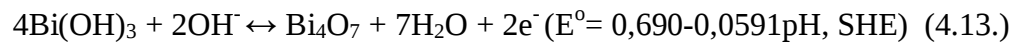


Şekil 4.5. 50 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 10 µm kalınlığında bizmut kaplı bakır (Cu/Bi) elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v: 100 mV s⁻¹)

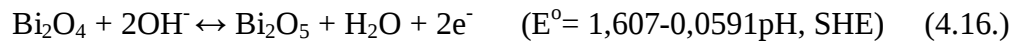
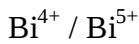
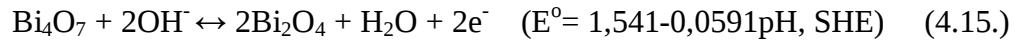
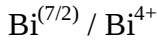
A1 piki Bi/Bi³⁺ dönüşümüne (Vivier, 2001);



A2 piki Bi³⁺/Bi^(7/2) dönüşümüne karşılık gelmektedir (Liang, 2006; Golgovicia, 2011).



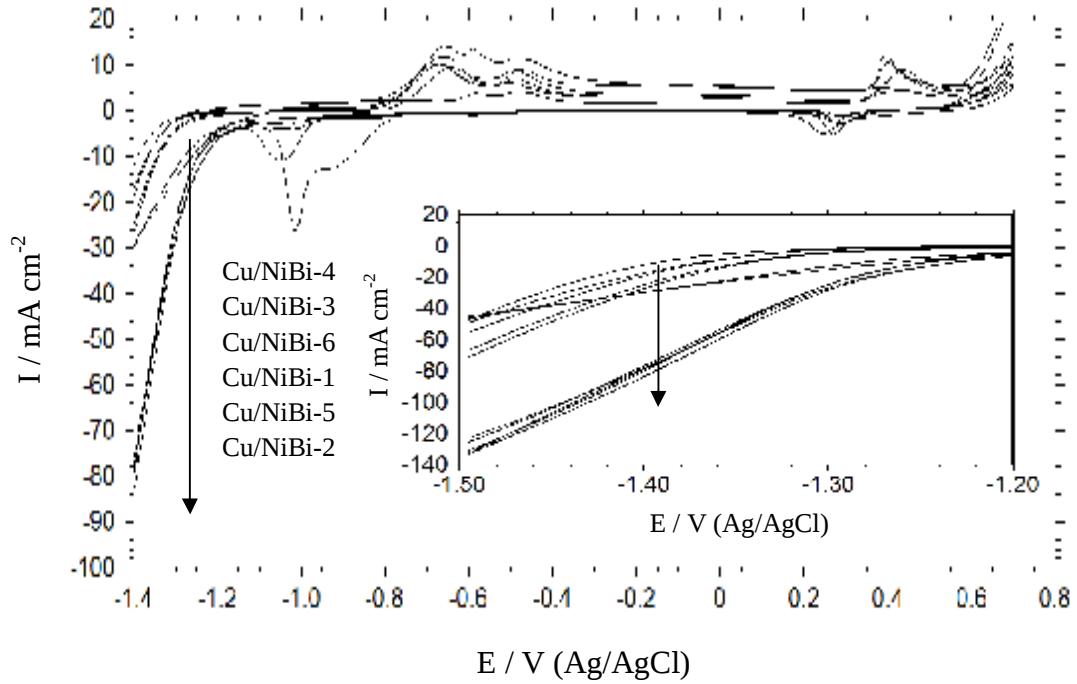
Pozitif yöndeki taramada akım artışı sırasında devam eden dönüşümler (Vivier, 2001; Gujar, 2006);



Geri tarama sırasında -0,57 V'da gözlenen C2 piki, BiO_2 den BiO_2^- ads'e ve -0,95 V'da gözlenen C1 piki BiO_2^- 'den BiO_2^{2-} 'e karşılık gelmektedir (Vivier, 2001; Gujar, 2006).

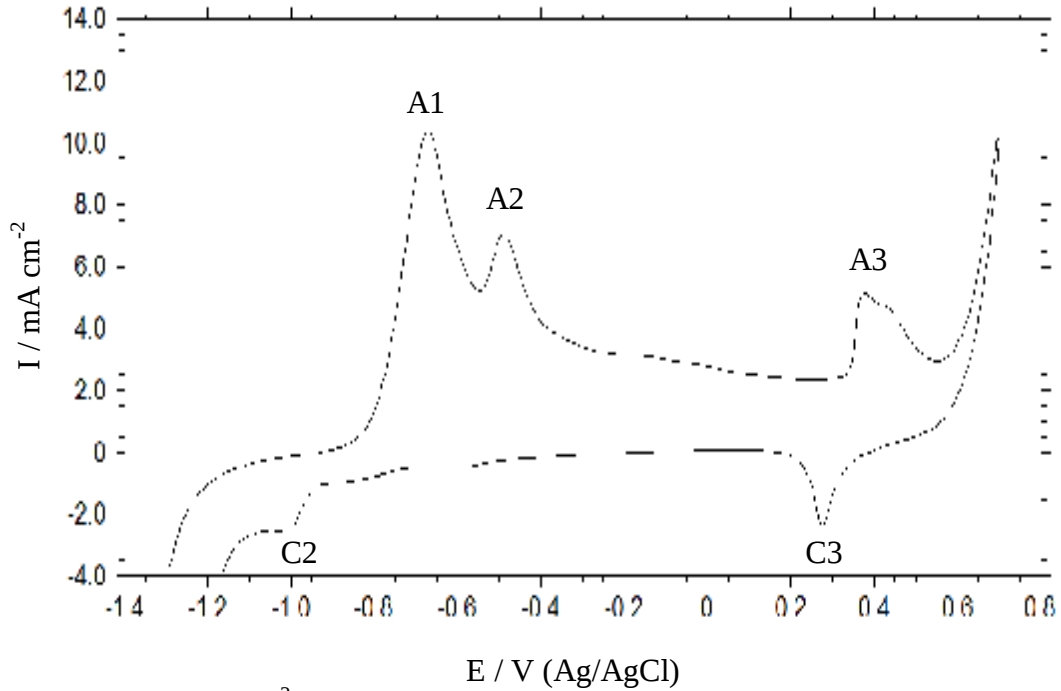
Çalışmada elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle hazırlanmış ikili (Cu/NiBi ve Cu/NiBi^*) ayrıca üçlü kaplamalar (Cu/NiBiZn) için de benzer şekilde oksijen ve hidrojen çıkış potansiyelleri arasında dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. İkili kaplamalar nikel kaplama banyosuna eser miktarda bizmut ilavesiyle (50 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda) gerçekleştirilmiştir. Kaplama banyolarında mol oranları $\text{Ni}^{2+}:\text{Bi}^{3+}$; 99,6:0,4; 99,5:0,5; 99,4:0,6; 99,3:0,7; 99,0:1,0 ve 98,0:2,0 olarak seçilmiş ve sırasıyla elektrotlar Cu/NiBi-1 , Cu/NiBi-2 , Cu/NiBi-3 , Cu/NiBi-4 , Cu/NiBi-5 , Cu/NiBi-6 olarak adlandırılmıştır.

Şekil 4.6'da değişik oranlarda elektrokimyasal yöntemle nikel ve bizmut kaplanan bakır (Cu/NiBi) elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde $0,100 \text{ V.s}^{-1}$ tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları görülmektedir. -1,4 V'daki akım değerleri sırasıyla $-7,97 \times 10^{-2}$, $-8,33 \times 10^{-2}$, $-7,76 \times 10^{-2}$, $-7,63 \times 10^{-2}$, $-8,08 \times 10^{-2}$, $-7,83 \times 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan hidrojen gazı oluşumunda en etkin elektrotun Cu/NiBi-2 olduğu tespit edilmiştir. Bu elektrotun 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.7'de görülmektedir.



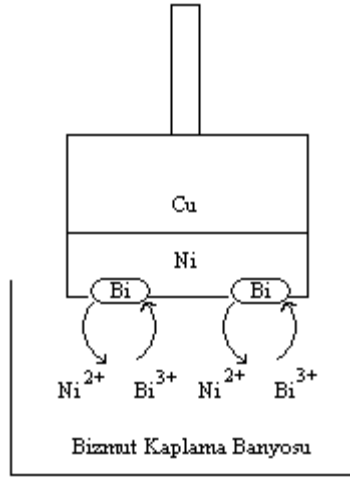
Şekil 4.6. $\text{Ni}^{2+}:\text{Bi}^{3+}$ oranları 99,6:0,4; 99,5:0,5; 99,4:0,6; 99,3:0,7; 99,0:1,0 ve 98,0:2,0 olarak seçilmiş ve sırasıyla Cu/NiBi-1, Cu/NiBi-2, Cu/NiBi-3, Cu/NiBi-4, Cu/NiBi-5, Cu/NiBi-6 olarak adlandırılan elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v : 100 mV s^{-1})

Şekil 4.7’de pozitif yönde tarama sırasında -0,67 V (A1), -0,49 V (A2) ve 0,38 V’da üç anodik pik görülmektedir. A1’de Ni/Ni^{2+} , A2’de Bi/Bi^{3+} , -0,40 V ile 0,30 V potansiyel aralığında $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2/\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ dönüşümleri görülmektedir (Vukovic, 1994). 0,38 V ta gözlenen A3 piki $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ve $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ dönüşümüne karşılık gelmektedir. Geri yönlü taramada 0,27 V’da $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ (C3), 0,20 V ile -0,90 V aralığında $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{4+}$ ve $\text{Bi}^{4+}/\text{Bi}^{3+}$ dönüşümleri, ayrıca -1,01 V’da $\text{Bi}^{3+}/\text{BiO}_2^{2-}$ (C2) dönüşümleri olmaktadır (Vivier, 2001; Gujar, 2006).



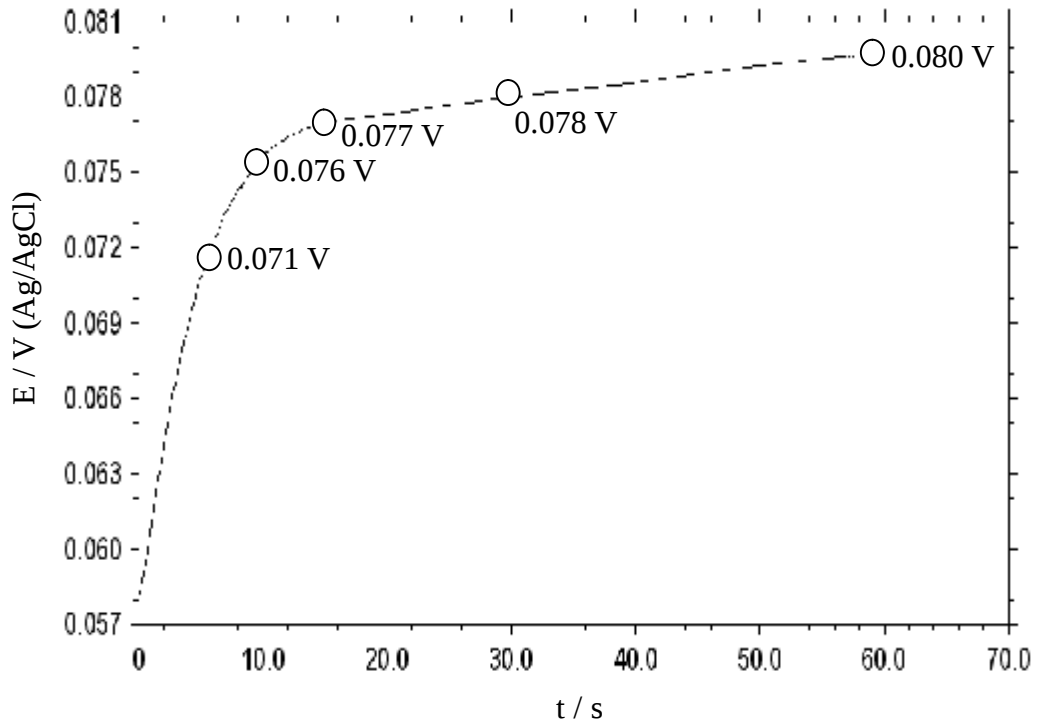
Şekil 4.7. 50 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 10 µm kalınlığında 99,5:0,5 nikel-bismut kaplı bakır (Cu/NiBi-2) elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v:100 mV s⁻¹)

Elektrokimyasal yöntemle oluşturulan nikel-bismut kaplamaların oldukça yüksek etkinlik göstermesi üzerine (Şekil 4.6), bu metallerin kullanıldığı ikili kaplamalar kimyasal yöntemle de oluşturulmuştur. Bismuta ait indirgenme potansiyelinin nikelde kıyasla daha yüksek bir değere sahip olması nedeniyle (4.1-4.2), en etkin nikel kaplı bakır elektrotun (Cu/Ni) farklı sürelerde bismut kaplama banyosuna daldırılması ile ikili kaplamalar elde edilmiştir (Cu/NiBi*). Bu durumda meydana gelen reaksiyonlar, Şekil 4.8’de şematize edilmiştir.



Şekil 4.8. Cu/Ni elektrotun bismut kaplama banyosuna daldırılması

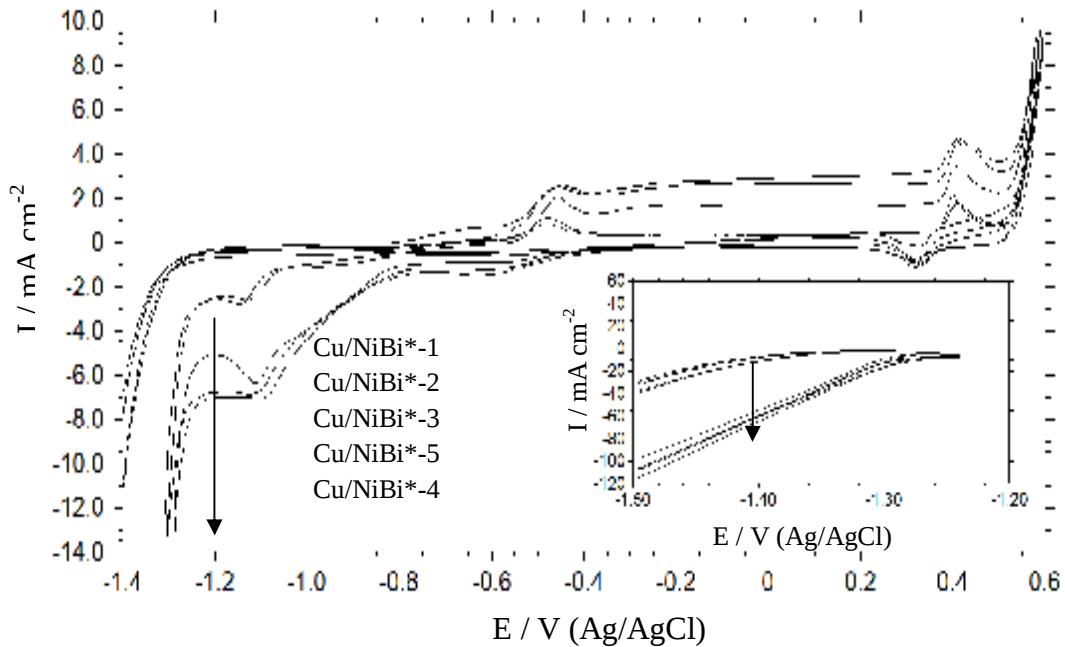
En uygun daldırma süresinin belirlenmesi amacıyla Cu/Ni elektrotlar bismut banyosuna daldırılmış ve belirlenen karma potansiyelin zamanla değişimi incelenmiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Cu/Ni elektrotun atmosfere açık koşullarda bismut kaplama banyosu içerisinde elde potansiyel – zaman eğrisi

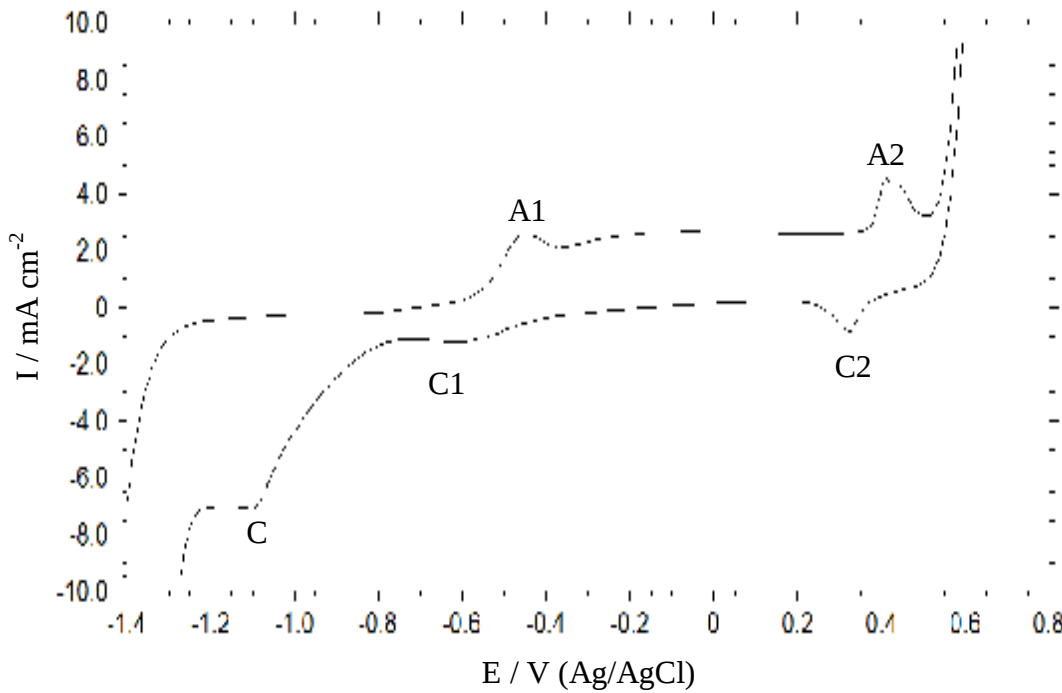
Şekil 4.9 incelendiğinde, en uygun daldırma süreleri 5, 10, 15, 30 ve 60 s olarak belirlenmiştir. 5 s'den kısa daldırma sürelerinde elde edilen elektrotlara ait deneysel ölçümlerin Cu/Ni elektrot için elde edilen sonuçlardan farklı olmadığı görülmüştür. Bu zaman aralığında (0-5 s) karma potansiyel değerlerinin çok hızlı değişmesinden dolayı en kısa daldırma süresi 5 s olarak belirlenmiştir. 60 s'den uzun daldırma sürelerinde ise elektrotların karma potansiyelleri pek fazla değişmemektedir (Şekil 4.9). 5, 10, 15, 30 ve 60 s daldırma sürelerinde oluşturulan kaplamalar sırasıyla Cu/NiBi*-1, Cu/NiBi*-2, Cu/NiBi*-3, Cu/NiBi*-4 ve Cu/NiBi*-5 olarak adlandırılmıştır.

Şekil 4.10'da kimyasal yöntemle oluşturulan ikili kaplamaların dönüşümlü voltamogramlarında -1,4 V'daki akım değerleri sırasıyla $-5,91 \times 10^{-2}$, $-5,99 \times 10^{-2}$, $-5,47 \times 10^{-2}$, $-6,44 \times 10^{-2}$, $-6,01 \times 10^{-2}$ A cm⁻² olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan hidrojen gazı oluşumunda en etkin elektrotun Cu/NiBi*-4 olduğu tespit edilmiştir. Bu elektrotun 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.11'de görülmektedir.



Şekil 4.10. 5, 10, 15, 30 ve 60 s daldırma sürelerinde oluşturulan kaplamalar sırasıyla Cu/NiBi*-1, Cu/NiBi*-2, Cu/NiBi*-3, Cu/NiBi*-4 ve Cu/NiBi*-5 olarak adlandırılan elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v : 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.11’de pozitif yönlü tarama sırasında -0,46 V (A1) ve 0,41 V (A2) olmak üzere iki anodik pik görülmektedir. A1 piki Ni/Ni²⁺ ve Bi/Bi³⁺ dönüşümlerine, A2 piki Ni²⁺/Ni³⁺ ve Bi³⁺/Bi⁵⁺ dönüşümlerine karşılık gelmektedir (Krstajic, 2001; Grubac, 2010; Vivier, 2001; Gujar, 2006). Geri yönlü taramada 0,32 V’da Ni³⁺/Ni²⁺ (C2), 0,20 V ile -0,50 V aralığında Bi⁵⁺/Bi⁴⁺ dönüşümü ve -0,59 V’da Bi⁴⁺/Bi³⁺ (C1) dönüşümü gözlenmektedir. Ayrıca -1,09 V’da Bi³⁺/BiO₂²⁻ (C) dönüşümü görülmektedir (Vivier, 2001; Gujar, 2006).



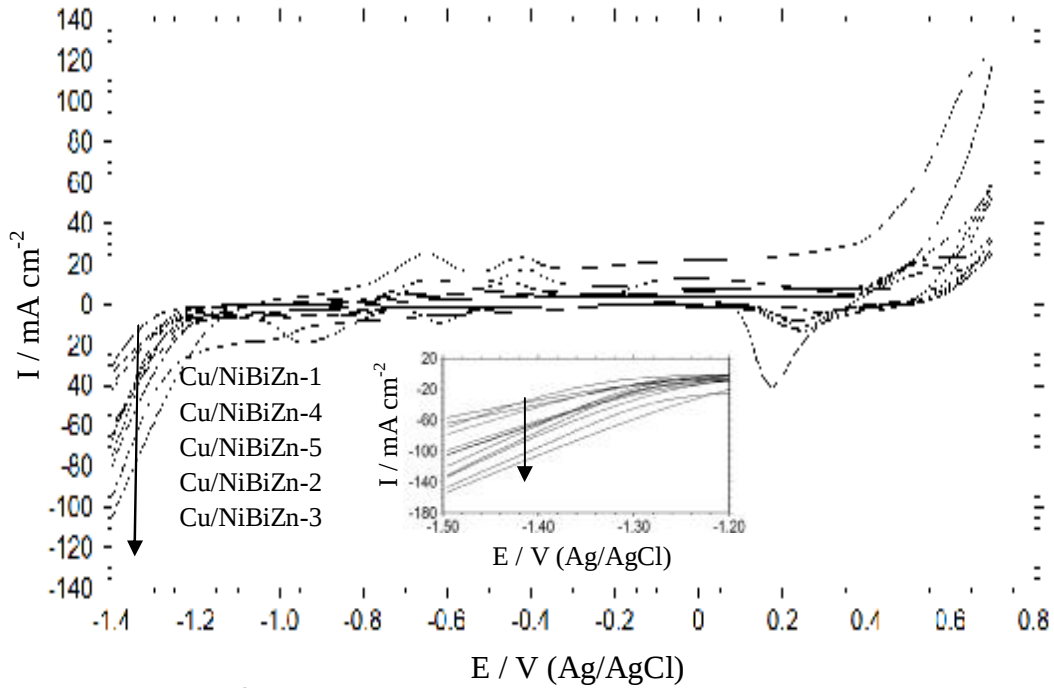
Şekil 4.11. 30 s daldırma süresi sonucu elde edilen Cu/NiBi^{*}-4 elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v: 100 mV s⁻¹)

Üçlü kaplamalar Ni²⁺:Bi³⁺ mol oranı 99,5:0,5 olan kaplama banyosuna eser miktarlarda çinko ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Kaplama banyolarında çinko mol oranları 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0 olarak seçilmiş, kaplanan elektrotlar alkali ortama maruz bırakılarak yüzeydeki çinkonun bir kısmının uzaklaşması sağlanmıştır (Pourbaix, 1974);



Elde edilen elektrotlar Cu/NiBiZn-1, Cu/NiBiZn-2, Cu/NiBiZn-3, Cu/NiBiZn-4 ve Cu/NiBiZn-5 olarak adlandırılmıştır.

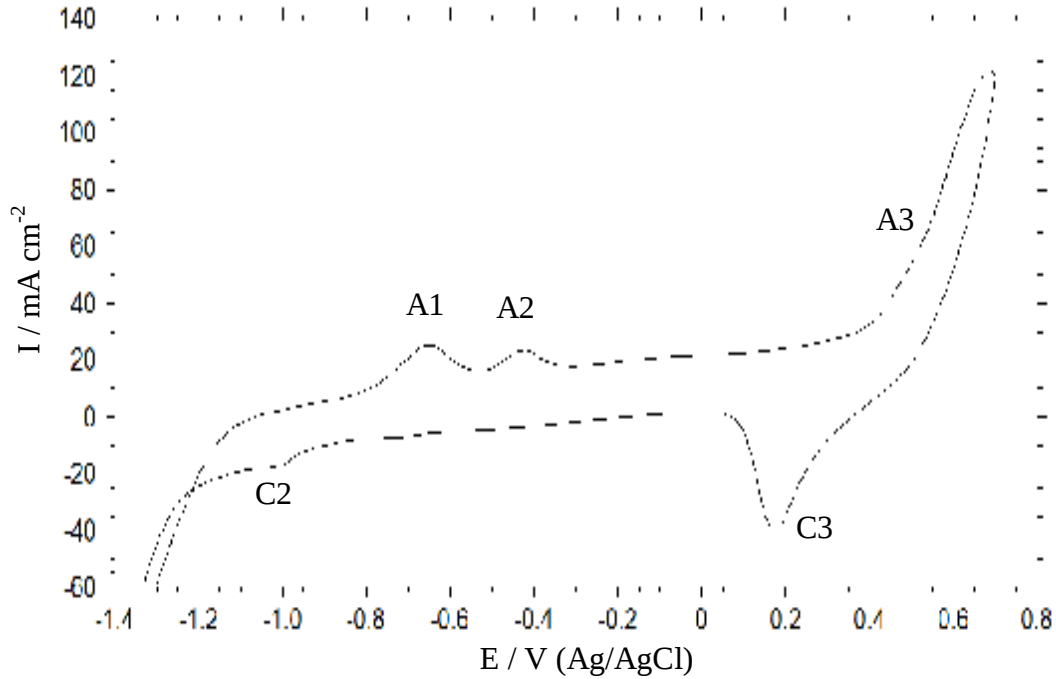
Şekil 4.12’de elektrokimyasal yöntemle oluşturulan üçlü kaplamaların dönüşümlü voltamogramlarında -1,4 V’daki akım değerleri sırasıyla $-3,97 \times 10^{-2}$, $-7,93 \times 10^{-2}$, $-9,53 \times 10^{-2}$, $-6,62 \times 10^{-2}$, $-7,41 \times 10^{-2}$ A cm⁻² olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan hidrojen gazı oluşumunda en düşük aşırı gerilim değerine sahip elektrotun Cu/NiBiZn-3 olduğu tespit edilmiştir. Bu elektrotun 1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4.12. Ni²⁺:Bi³⁺ 99,5:0,5 banyosuna farklı oranlarda (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) çinko ilave edilerek, sırasıyla Cu/NiBiZn-1, Cu/NiBiZn-2, Cu/NiBiZn-3, Cu/NiBiZn-4, Cu/NiBiZn-5 olarak adlandırılan elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mV s⁻¹)

Şekil 4.13’de pozitif yönlü tarama sırasında -1,07 V ile -0,79 V aralığında diğer ikili kaplamaların dönüşümlü voltamogramlarında görülmeyen bir akım artışı olmaktadır. Bu olay kaplama yüzeyinden tam olarak uzaklaştırılamamış çinkonun Zn/Zn²⁺ dönüşümüne karşılık gelmektedir. -0,65 V’da A1 piki Ni/Ni²⁺ ve Bi/Bi³⁺ dönüşümlerine, -0,42 V’daki A2 piki Bi³⁺/Bi⁴⁺ dönüşümüne (Liang, 2006;

Golgovicia, 2011), 0,42 V'daki A3 piki ise $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ve $\text{Bi}^{4+}/\text{Bi}^{5+}$ dönüşümlerine karşılık gelmektedir. Geri yönlü taramada 0,18 V'ta $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ (C3), 0,20 V ile -0,90 V aralığında $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}$ ve -1,02 V'da $\text{Bi}^{3+}/\text{BiO}_2^{2-}$ (C2) dönüşümleri görülmektedir (Vivier, 2001; Gujar, 2006).



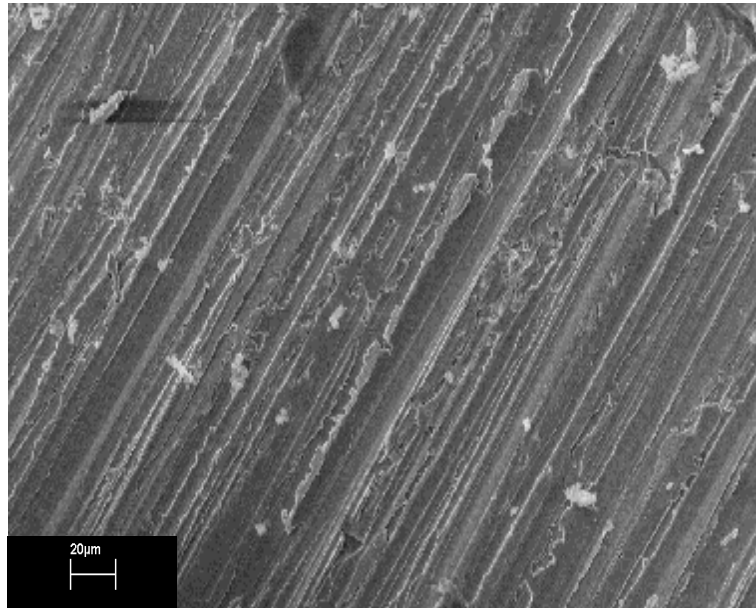
Şekil 4.13. 50 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 10 μm kalınlığında 99,5:0,5 nikel-bismut banyosuna 0,6 oranında çinko ilave edilerek oluşturulan bakır (Cu/NiBiZn-3) elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen dönüşümlü voltamogramı (v : 100 mV s^{-1})

Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde, kaplamalardaki her üç metale de (Ni, Bi, Zn) ait piklerin oluştuğu görülmektedir. Bununla birlikte ikili kaplamaların (Cu/NiBi ve Cu/NiBi*) voltamogramları, nikel-bismut-çinko üçlü kaplama (Cu/NiBiZn) ile kıyaslandığında; pik akımlarının arttığı görülmektedir. Yüzeydeki çinko metalinin alkali ortamda çözülerek uzaklaştırılması işleminin, elektrotların akım yoğunluklarını arttığını göstermektedir. Elektrotların yüzey yapılarındaki değişimin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskopu yardımıyla yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskopi Analizleri

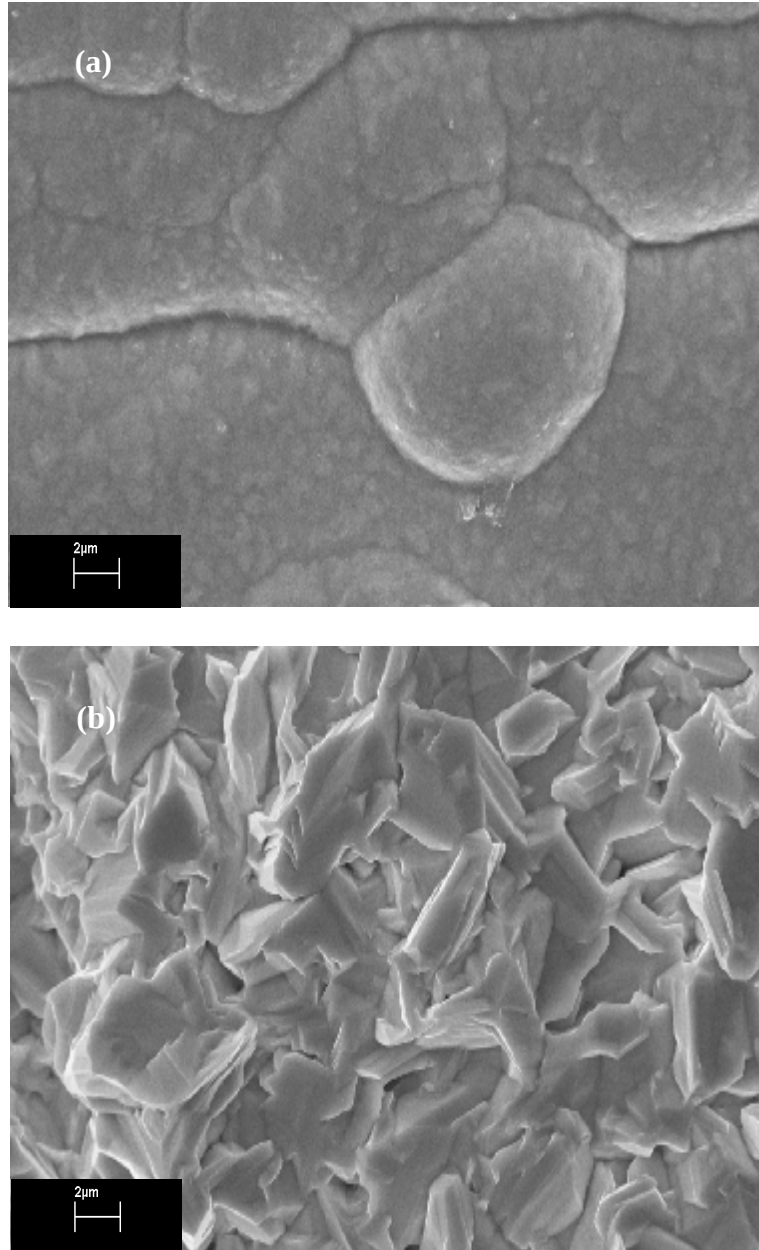
Taramalı elektron mikroskopi malzemelerin yüzey yapılarının aydınlatılması amacıyla kullanılmaktadır. Bu teknikte, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranarak yüzeyde çeşitli türde sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları vb. dir. Sinyaller çeşitli türdeki dedektörler yardımıyla algılanır ve yüzey görüntüsü elde edilir.

Bu çalışmada bakır elektrotların yüzeyi nikel (Cu/Ni), bizmut (Cu/Bi), nikel-bizmut (Cu/NiBi ve Cu/NiBi*), nikel-bizmut-çinko (Cu/NiBiZn) ile kaplandıktan sonra yüzeyde oluşturulan kaplamaların yapısı taramalı elektron mikroskopi (SEM) görüntüleri alınarak incelenmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış bakır elektrotun yüzey görüntüsü de alınmıştır. Bakır elektrotun SEM görüntüsü Şekil 4.14’de verilmiştir.



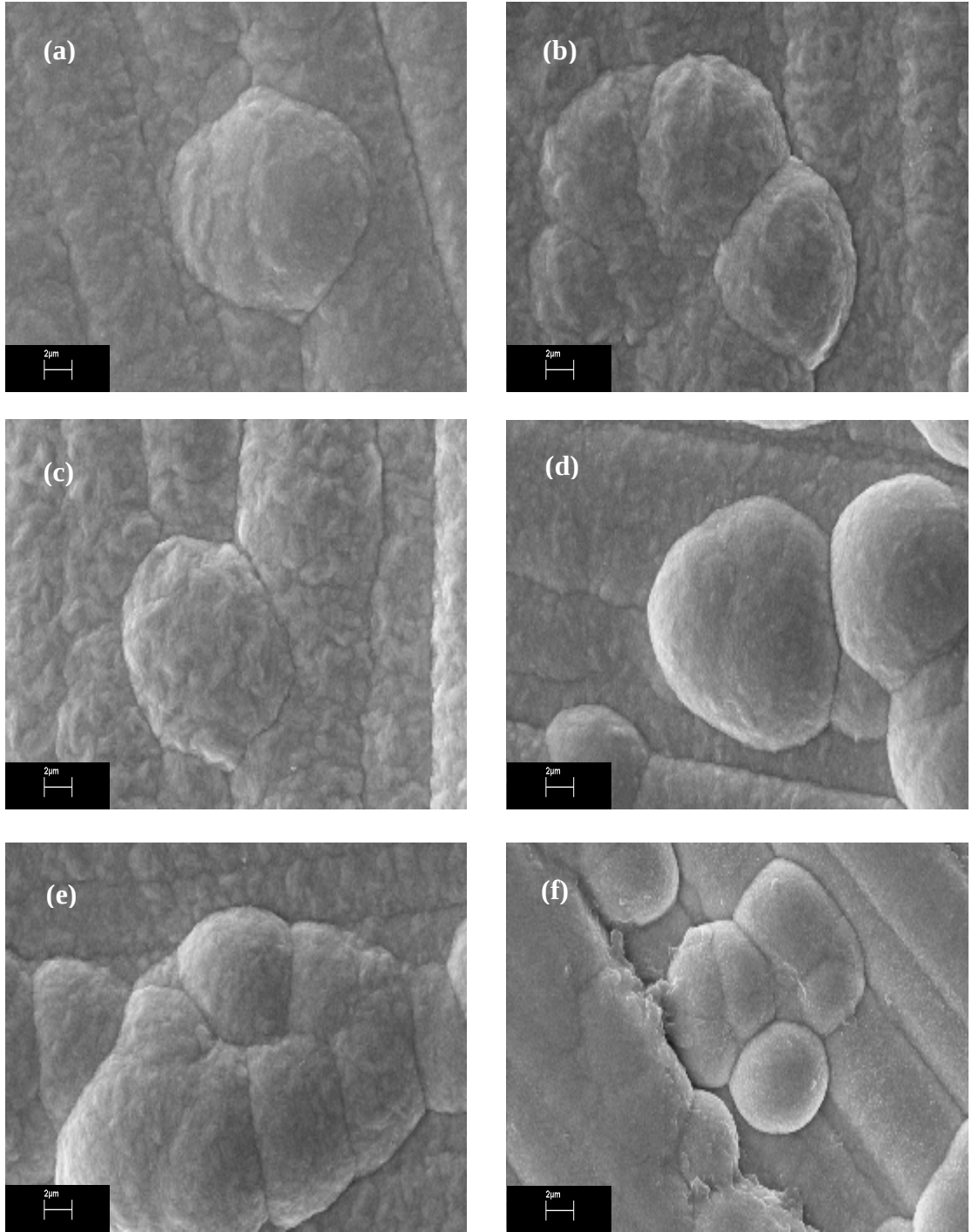
Şekil 4.14. Bakır elektrotun SEM görüntüsü

Şekil 4.14’de görüldüğü gibi bakır elektrotta sadece metal parlaticıda oluşan zımpara izleri görülmektedir. Şekil 4.15’te nikel (a) ve bizmut (b) kaplı bakır elektrotların SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.15. Cu/Ni (a) ve Cu/Bi (b) elektrotların SEM görüntüleri

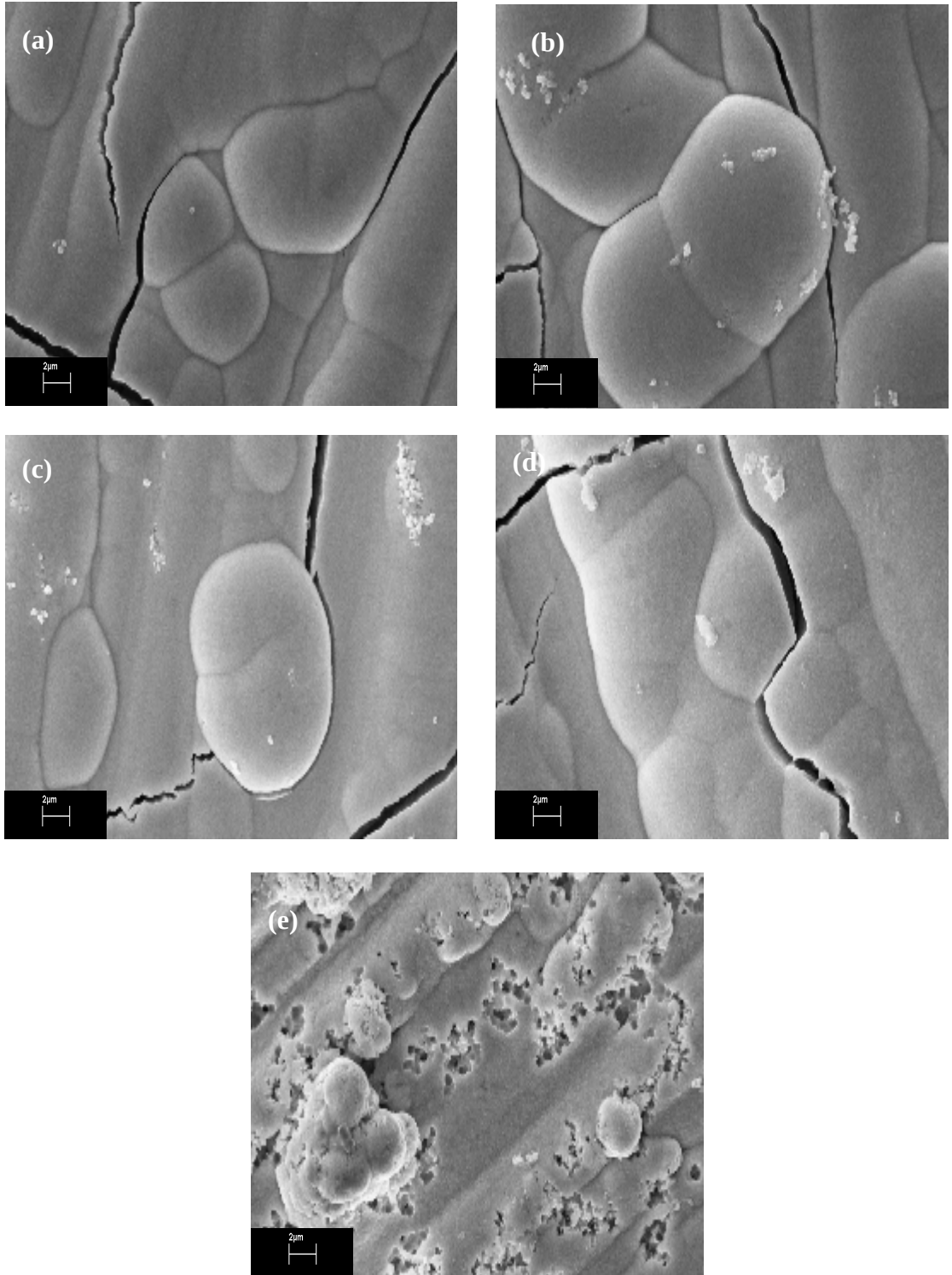
Şekil 4.15.a'da bakır yüzeyine oldukça homojen olarak dağılmış ve yüzeye sıkı bir şekilde tutunmuş nikel filmi görülmektedir. Navvaro-Flores (2005), Chen (2009) ve Cai (2011) çalışmalarında nikel kaplamalar için benzer görüntüler elde etmiştir. Şekil 4.15.b'de bizmut kaplı bakır elektrotun yüzey yapısının nikel kaplı bakır elektrota kıyasla oldukça farklı bir kristalografik yapıda olduğu gözlenmektedir. Literatürde bizmut elektrotun çeşitli alaşımları için benzer yüzey görüntüleri belirlenmiştir (Krolicka, 2004; Yang, 2005; Roman ve Lust ,2010).



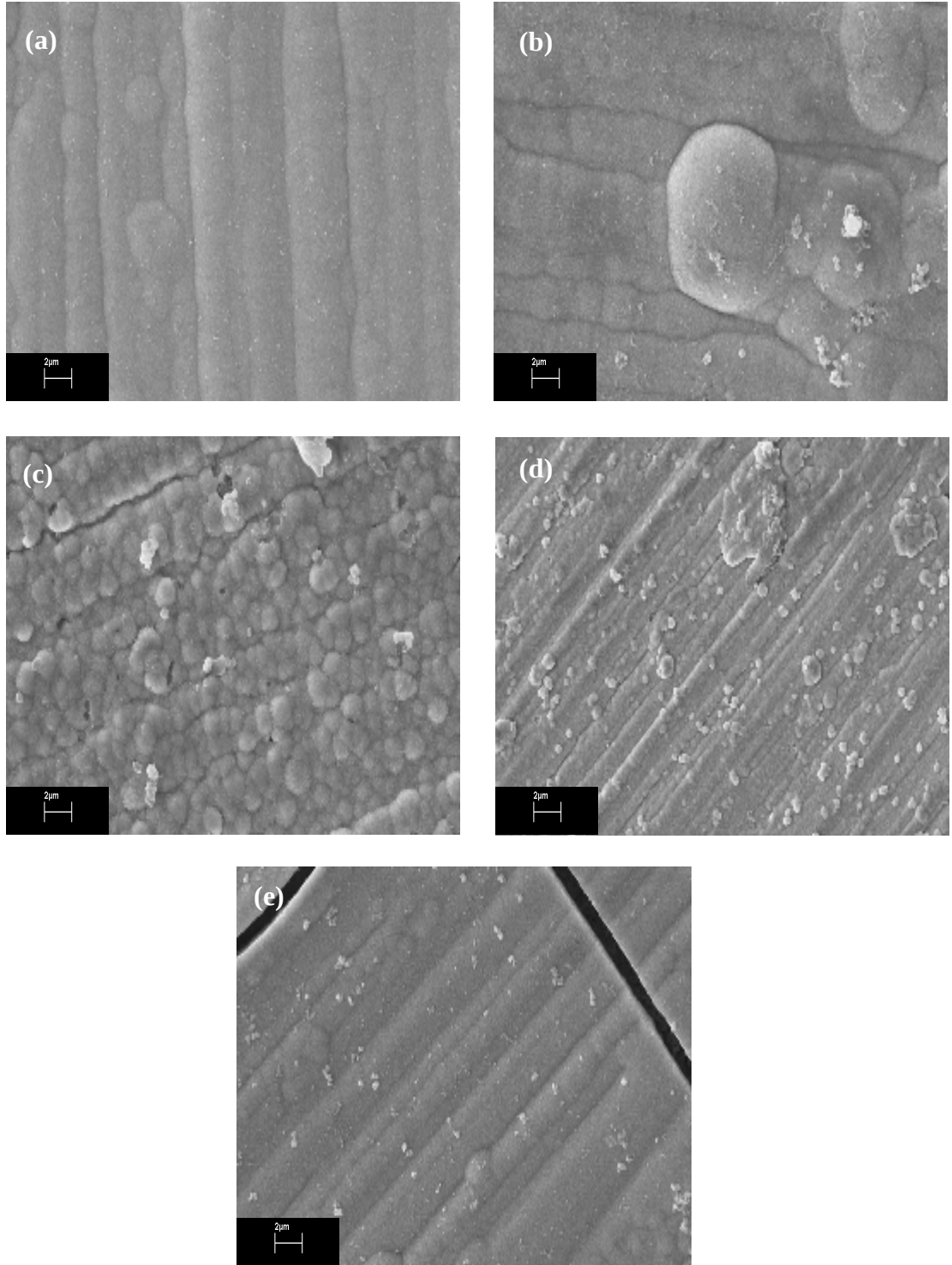
Şekil 4.16. Cu/NiBi-1 (a), Cu/NiBi-2 (b), Cu/NiBi-3 (c), Cu/NiBi-4 (d), Cu/NiBi-5 (e) ve Cu/NiBi-6 (f) elektrotların SEM görüntüleri

Şekil 4.16’da $\text{Ni}^{2+}:\text{Bi}^{3+}$ oranları 99,6:0,4; 99,5:0,5; 99,4:0,6; 99,3:0,7; 99,0:1,0 ve 98,0:2,0 olarak seçilmiş ve sırasıyla Cu/NiBi-1 (a), Cu/NiBi-2 (b), Cu/NiBi-3 (c), Cu/NiBi-4 (d), Cu/NiBi-5 (e), Cu/NiBi-6 (f) olarak adlandırılan elektrotların SEM görüntüleri verilmiştir. İkili kaplamaların yüzeyinde nikel kaplamada karakteristik olarak görülen yumrulu yapılar ile bizmut kaplamada karakteristik olarak görülen kristal yapılar birlikte yer almaktadır. Kaplama banyosuna ilave edilen bizmut molünün nikelin molüne kıyasla eser miktarda olması nedeniyle yüzeyde fazla bir değişiklik gözlenmemektedir. Cu/NiBi-2 için elde edilen SEM görüntüsünde (Şekil 4.16.b), bu elektrotun yüzeyinde bulunan yumrulu yapıların daha fazla olduğu ve yüzey alanının diğerlerine kıyasla daha geniş olduğu tespit edilmiştir. Literatürde belirtildiği gibi elektrot etkinliğini etkileyen önemli değişkenlerden biri de yüzey yapısıdır. Diğer ikili kaplamalar ile kıyaslandığında Cu/NiBi-2 elektrotunun yüksek hidrojen gazı çıkışı etkinliğine yüksek yüzey alanının da etkisi olduğu söylenebilir. Dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen yüksek akım yoğunluğu bu sonucu desteklemektedir. Elektrokimyasal ölçümlerden Cu/NiBi-2 elektrotunun hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisinin diğer ikili kaplamalara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Nikel kaplı bakır elektrotun bizmut kaplama banyosunda farklı daldırma sürelerinde (5, 10, 15, 30 ve 60 s) bekletilmesiyle oluşturulan kimyasal kaplamaların Cu/NiBi*-1 (a), Cu/NiBi*-2 (b), Cu/NiBi*-3 (c), Cu/NiBi*-4 (d) ve Cu/NiBi*-5 (e) SEM görüntüleri Şekil 4.17’de görülmektedir. İkili kaplamaların yüzeylerinde yumrulu yapılar ve çatlaklar görülmektedir. Daldırma süresinin artmasıyla yüzeydeki çatlak ve deformasyon miktarı artış göstermiştir. En uzun daldırma süresi olan 60 s’nin ardından yüzey yapısı çok daha farklı bir yapı almıştır. Bu nedenle 60 s’den uzun daldırma süreleri uygulanmamıştır. Özellikle 30 s daldırma süresi ile elde edilen Cu/NiBi*-4 elektrotun yüzey yapısının diğerlerine göre daha farklı olduğu, yüzeydeki çatlakların daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 4.17.d). Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen sonuçlarla uyum içerisindedir.



Şekil 4.17. Cu/NiBi*-1 (a), Cu/NiBi*-2 (b), Cu/NiBi*-3 (c), Cu/NiBi*-4 (d) ve Cu/NiBi*-5 (e) elektrotların SEM görüntüleri



Şekil 4.18. Cu/NiBiZn-1 (a), Cu/NiBiZn-2 (b), Cu/NiBiZn-3 (c), Cu/NiBiZn-4 (d) ve Cu/NiBiZn-5 (e) elektrotların SEM görüntüleri

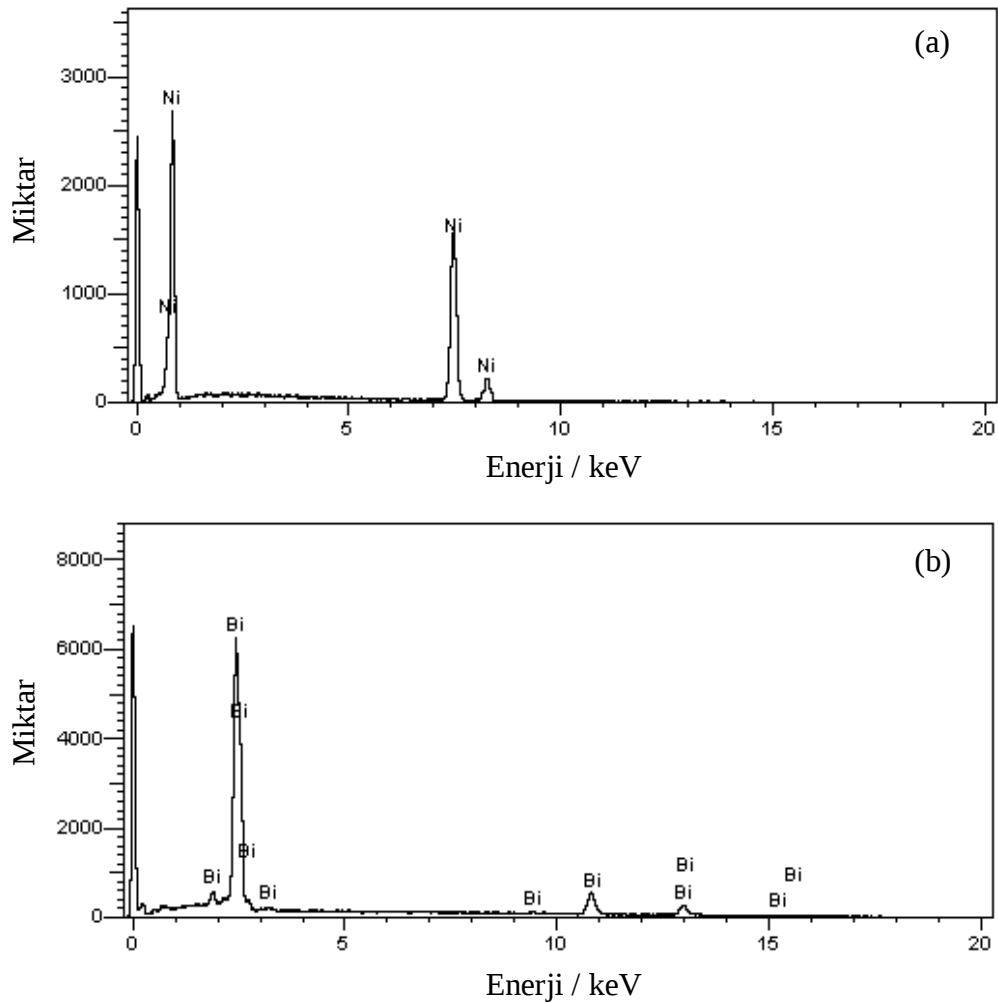
Nikel-bizmut kaplama banyosuna ($\text{Ni}^{2+}:\text{Bi}^{3+}$ 99,5:0,5) değişik mol oranlarında (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) çinko ilave edilerek oluşturulan üçlü kaplamaların Cu/NiBiZn-1 (a), Cu/NiBiZn-2 (b), Cu/NiBiZn-3 (c), Cu/NiBiZn-4 (d), Cu/NiBiZn-5 (e), alkali ortamda Zn uzaklaştırma işleminin ardından SEM görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 4.18). Nikel-bizmut kaplamalara (NiBi ve NiBi*) kıyasla üçlü kaplamaların (Cu/NiBiZn) yüzeydeki kristallerin boyutları azalmaktadır. Bu değişim kaplamadaki Zn miktarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bütün oranlardaki NiBiZn kaplamaların yüzey alanı artmakta ve yüksek Zn mol oranlarında (e) çatlaklar oluşmaktadır. Şekil 4.18.c’de yumrulu ve en fazla yüzey alanına sahip elektrotun NiBiZn-3 (c) olduğu tespit edilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen sonuçlar kıyaslandığında üçlü kaplamalardan en etkin olanın bu elektrot olduğu dikkati çekmektedir.

4.1.3. Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi Analizleri

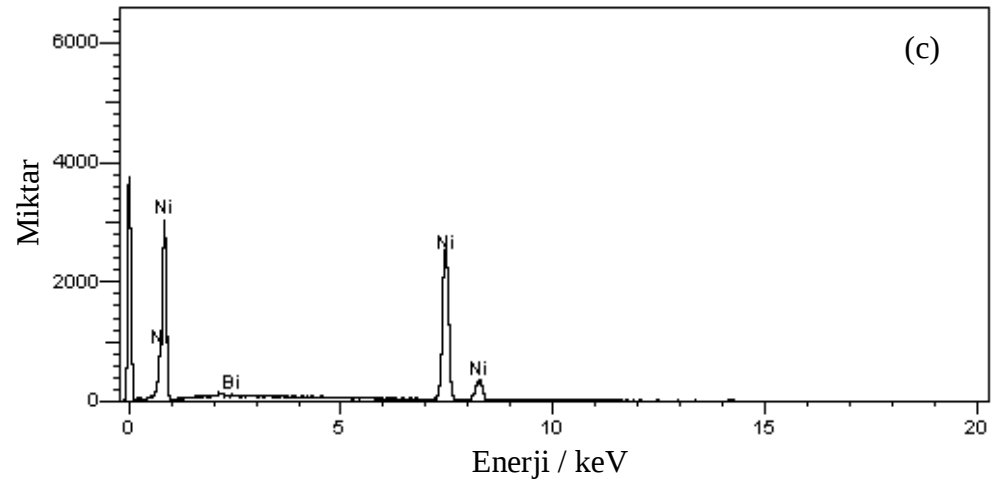
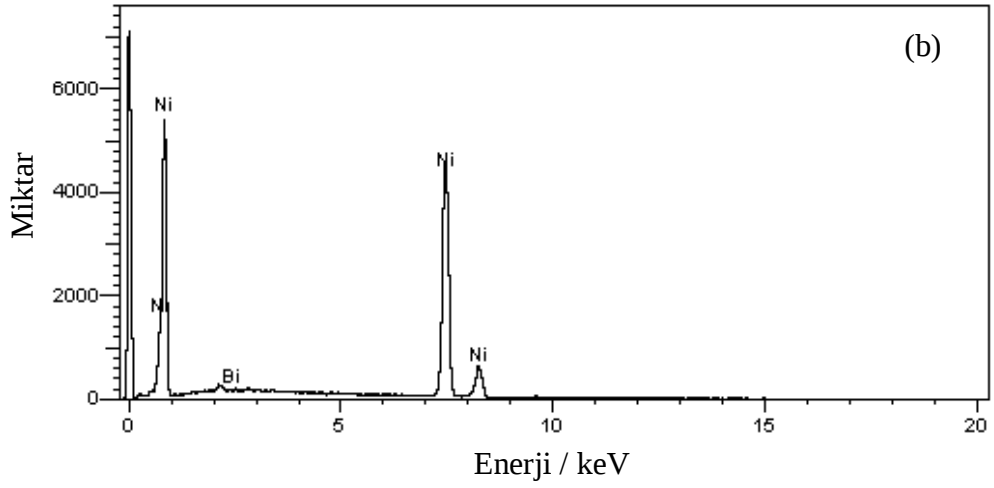
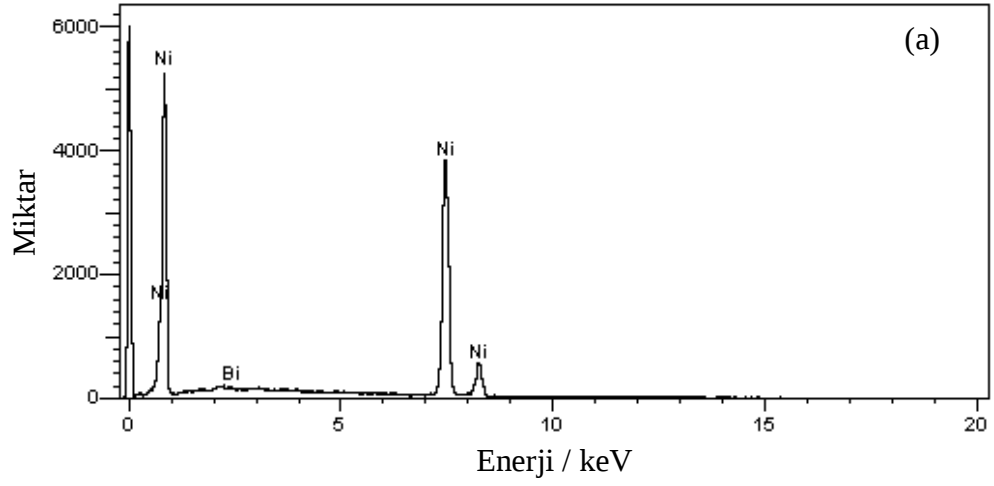
Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) malzemelerin yüzey yapılarındaki elementleri ve miktarlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu teknikte, katı numune yüzeyine yüksek enerjili elektronlar gönderilerek numune yüzeyinden elektronların kopması sağlanır. Koparılan elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar kararlı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Ortaya çıkan X-ışınlarının enerjisi ve dalgaboyu sadece atomla ilgili olmayıp, o atomun alış veriş de bulunan orbitalleri ile ilgili karakteristik bir özelliktir. Numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır (Garratt-Reed ve Bell, 2003).

Nikel kaplı (Cu/Ni), bizmut kaplı (CuBi), nikel-bizmut kaplı (Cu/NiBi ve Cu/NiBi*) ve nikel-bizmut-çinko kaplı (Cu/NiBiZn) bakır elektrotların yüzeylerinin kimyasal bileşimi EDX tekniği ile belirlenmiştir (Şekil 4.19-22). Şekil 4.19'da spektrumlar incelendiğinde sadece nikel ve bizmut'a ait pikler görülmektedir. Bakıra ait bir pikin olmaması yüzeyin tamamen nikel (Şekil 4.19.a) ve bizmut (Şekil 4.19.b) ile kaplandığını göstermektedir. Şekil 4.20'de farklı mol oranlarında ($\text{Ni}^{2+}:\text{Bi}^{3+}$ oranları 99,6:0,4; 99,5:0,5; 99,4:0,6; 99,3:0,7; 99,0:1,0 ve 98,0:2,0) seçilmiş ve sırasıyla Cu/NiBi-1 (a), Cu/NiBi-2 (b), Cu/NiBi-3 (c), Cu/NiBi-4 (d), Cu/NiBi-5 (e) ve Cu/NiBi-6 (f) olarak adlandırılmış ikili kaplamalara ait spektrumlar incelendiğinde; nikel ve bizmuta ait pikler görülmektedir. Elektrokimyasal olarak elde edilen kaplamalarda ilave edilen bizmutun eser miktarda olması nedeniyle pik alanlarında fazla bir değişiklik olmamakla birlikte kaplama banyosuna ilave edilen bizmut miktarının artmasıyla EDX ile belirlenen bizmut miktarından da artış gözlenmiştir (Çizelge 4.1). Şekil 4.21'de bizmut kaplama banyosunda farklı daldırma sürelerinde (5, 10, 15, 30 ve 60 s) bekletilmesiyle oluşturulan kimyasal ikili kaplamaların Cu/NiBi*-1 (a), Cu/NiBi*-2 (b), Cu/NiBi*-3 (c), Cu/NiBi*-4 (d) ve

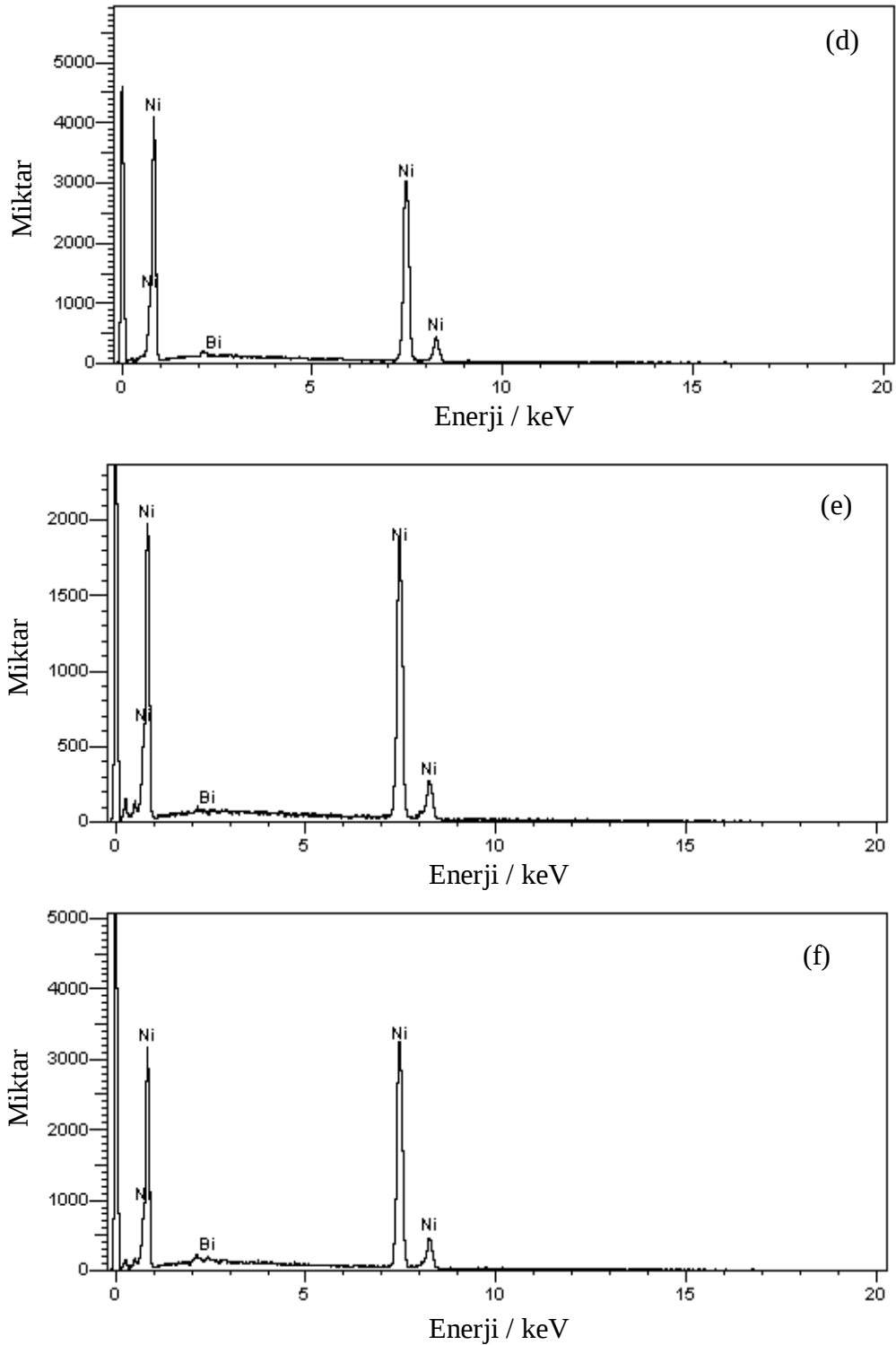
Cu/NiBi*-5 (e) EDX analizleri sonuçları verilmektedir. Nikel ve bizmuta ait pikler görülmekte ve bekleme süresinin artmasıyla yüzeydeki bizmut miktarında artış olmaktadır (Çizelge 4.1).



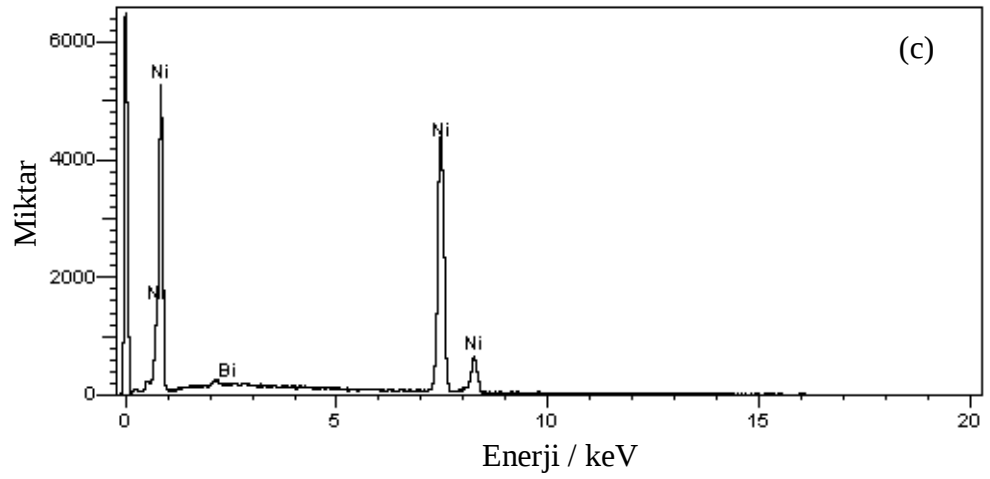
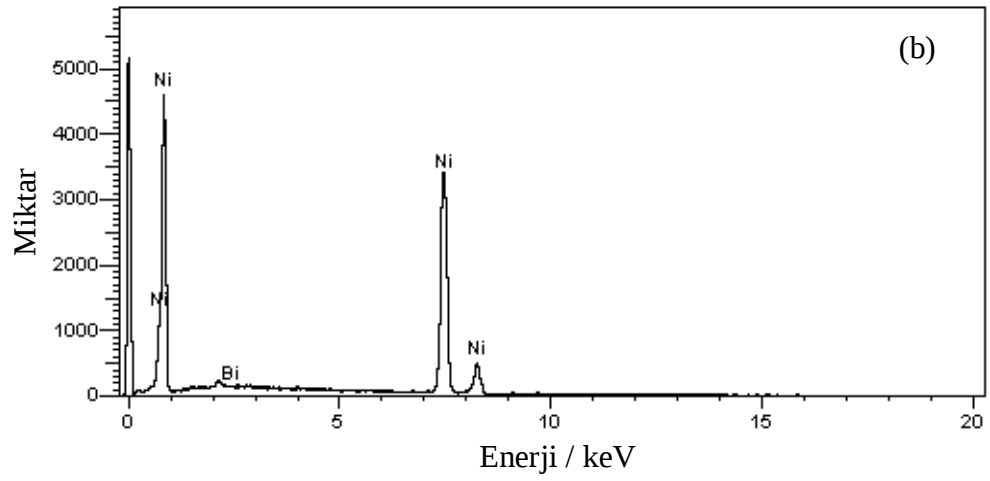
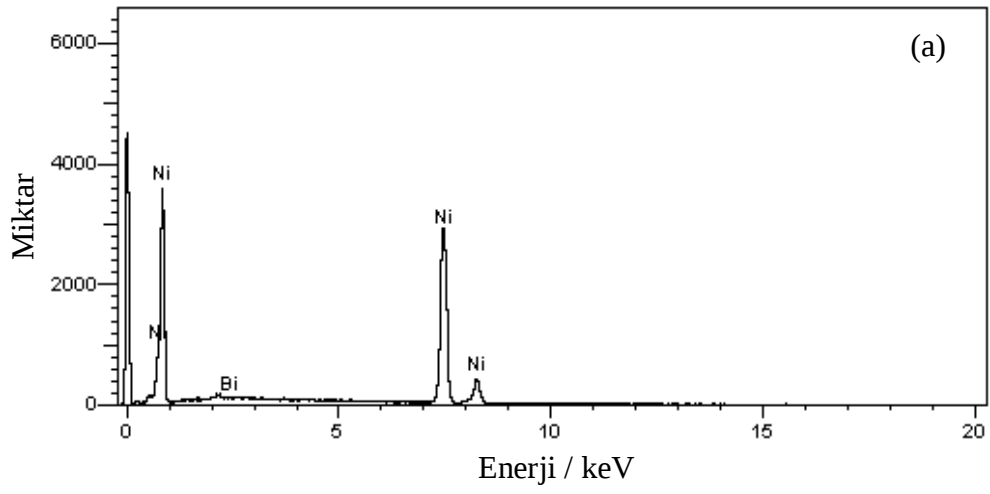
Şekil 4.19. Cu/Ni (a) ve Cu/Bi (b) kaplamaların EDX analizleri



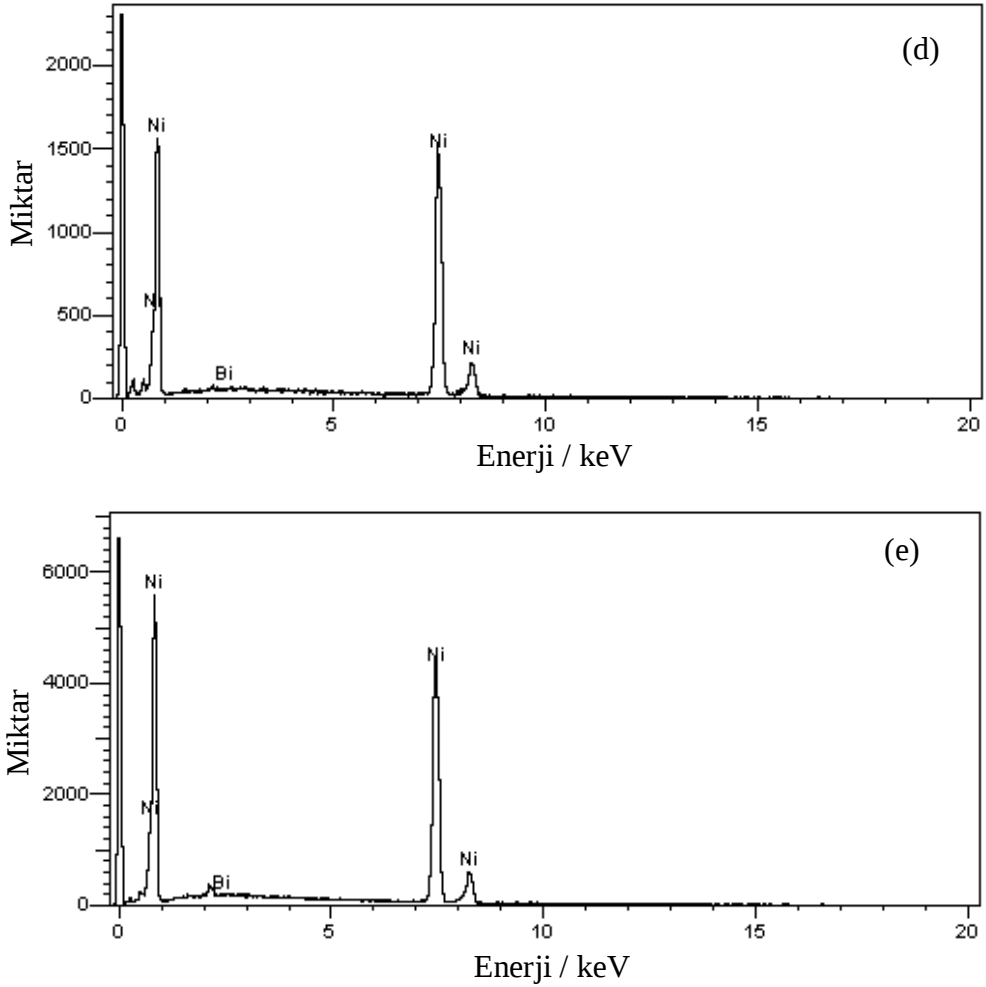
Devamı



Şekil 4.20. Cu/NiBi-1 (a), Cu/NiBi-2 (b), Cu/NiBi-3 (c), Cu/NiBi-4 (d), Cu/NiBi-5 (e) ve Cu/NiBi-6 (f) kaplamaların EDX analizleri

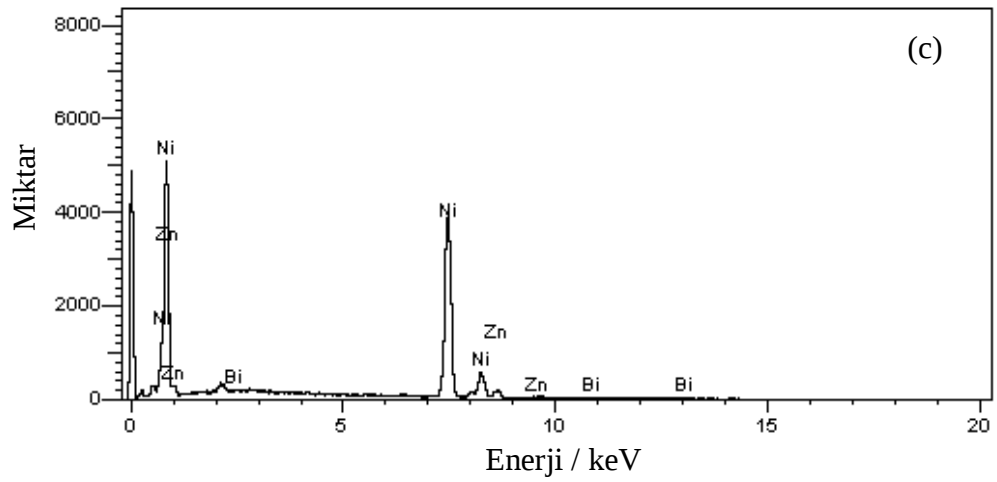
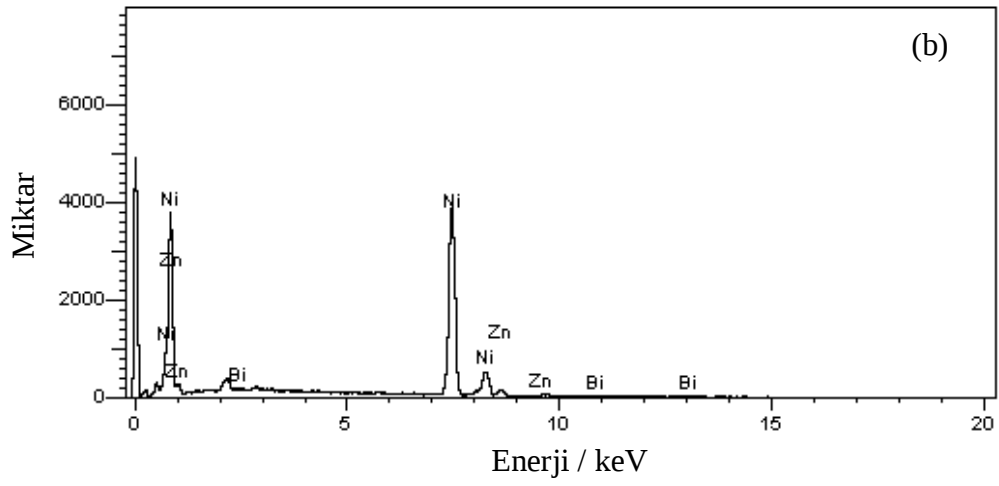
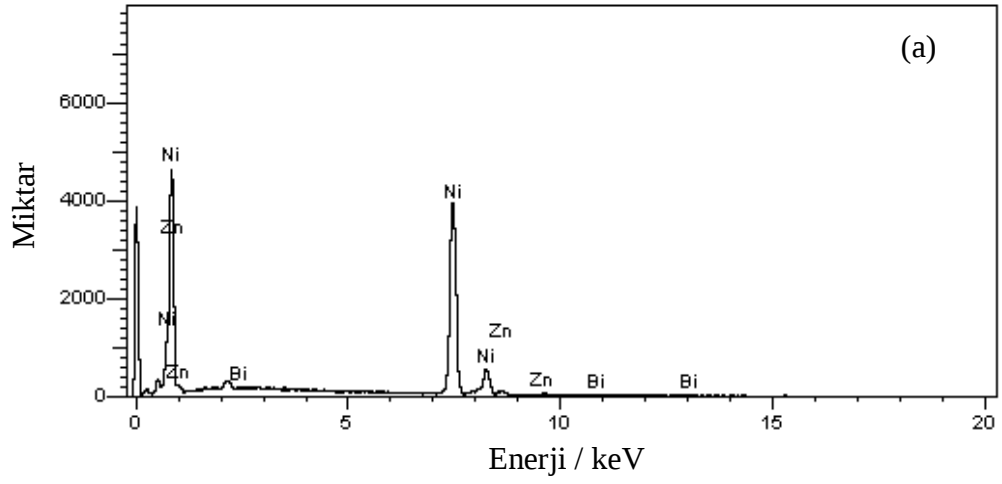


Devamı

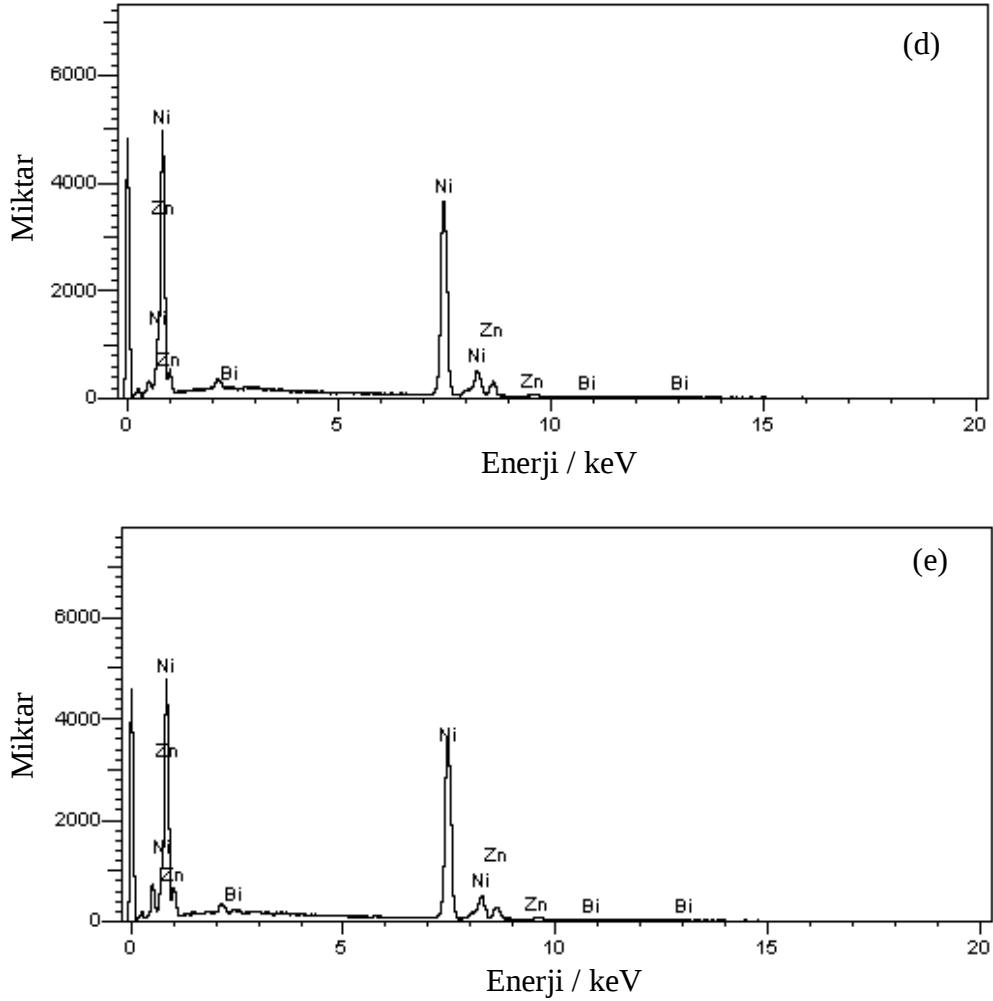


Şekil 4.21. Cu/NiBi*-1 (a), Cu/NiBi*-2 (b) ve Cu/NiBi*-3 (c) Cu/NiBi*-4 (d) ve Cu/NiBi*-5 (e) kaplamaların EDX analizleri

Bakır elektrot yüzeyinde oluşturulan nikel-bizmut-çinko (Cu/NiBiZn) üçlü kaplamalarda ise nikel ve bizmut'a ilave olarak Zn pikleri de oluşmaktadır (Şekil 4.22). Farklı mol oranlarda (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) çinko ilave edilerek oluşturulan üçlü kaplamalar Cu/NiBiZn-1 (a), Cu/NiBiZn-2 (b), Cu/NiBiZn-3 (c), Cu/NiBiZn-4 (d) ve Cu/NiBiZn-5 (e) çinkoyu uzaklaştırmak amacıyla % 30 NaOH çözeltisi ile muamele edilmiştir ama çinko tam olarak uzaklaştırılamamıştır. Kaplama banyosuna ilave edilen çinko miktarının artmasıyla EDX analizlerinden belirlenen değerler de artmaktadır.



Devamı



Şekil 4.22. Cu/NiBiZn-1 (a), Cu/NiBiZn-2 (b), Cu/NiBiZn-3, (c) Cu/NiBiZn-4 (d) ve Cu/NiBiZn-5 (e) kaplamaların EDX analizleri

Spektrumlarda kaplamalarda bulunan metale ait karakteristik piklerin oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar bakır yüzeyinde kaplamaların başarı bir şekilde oluşturulduğunu göstermektedir. Çizelge 4.1’de bakır üzerinde oluşturulan kaplamalara ait EDX sonuçları verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre kaplama banyosuna ilave edilen bismut ve çinko miktarının artmasıyla oluşturulan kaplamalardaki miktarlar da artış göstermiştir.

Çizelge 4.1. Kaplamaların EDX ile belirlenen kimyasal bileşimleri

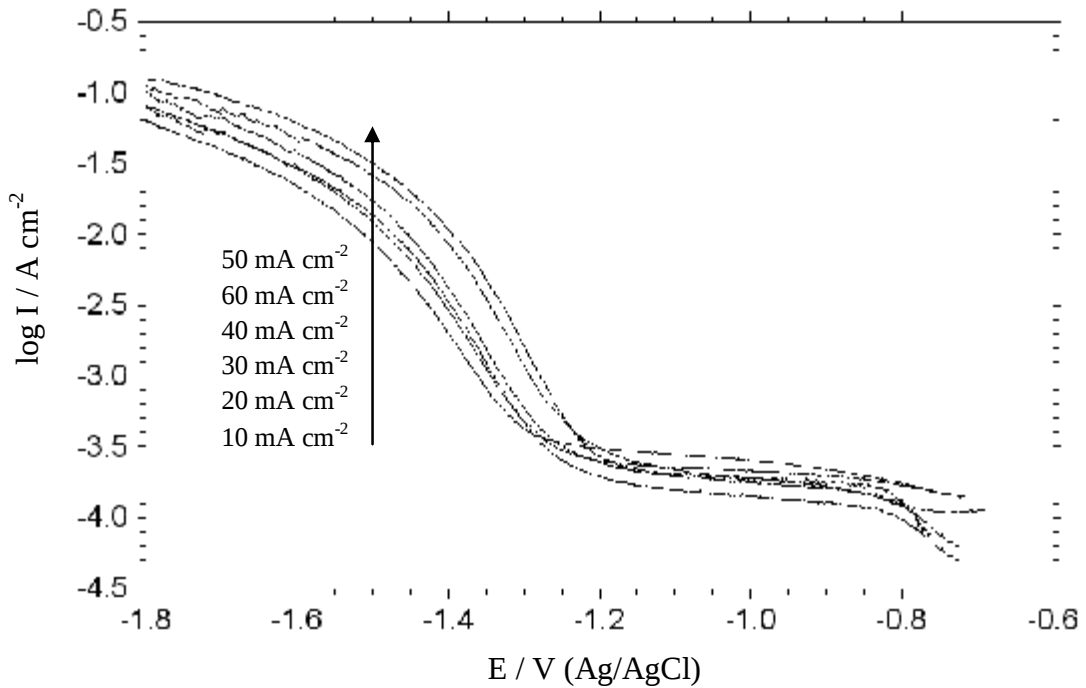
Elektrot		% Ni	% Bi	% Zn
Cu/NiBi	1	99,78	0,22	-
	2	99,71	0,29	-
	3	99,57	0,43	-
	4	99,51	0,49	-
	5	99,39	0,61	-
	6	98,41	1,59	-
Cu/NiBi*	1	99,81	0,19	-
	2	99,79	0,21	-
	3	99,69	0,31	-
	4	99,62	0,38	-
	5	99,46	0,54	-
Cu/NiBiZn	1	96,77	0,11	3,12
	2	95,11	0,20	4,69
	3	94,45	0,11	5,44
	4	92,93	0,15	6,92
	5	91,17	0,20	8,63

4.2. Hidrojen Gazı Elde Edilmesi

4.2.1. Katodik Akım-Potansiyel Ölçümleri

Katodik akım-potansiyel eğrileri, çalışma elektrodunun açık devre potansiyelinden itibaren, katodik potansiyellere doğru sabit bir tarama hızıyla polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesidir. Ölçüm sonucunda, sistemden geçen akım değerlerinin logaritma fonksiyonunun, uygulama potansiyeline karşı grafiği ile oluşturulan yarı logaritmik bir eğri elde edilir (Kelly ve ark., 2003).

Farklı akım yoğunluklarında $10\mu\text{m}$ kalınlığında nikel kaplı bakır elektrotların (Cu/Ni) 1 M KOH çözeltisinde 5 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.23’de görülmektedir.



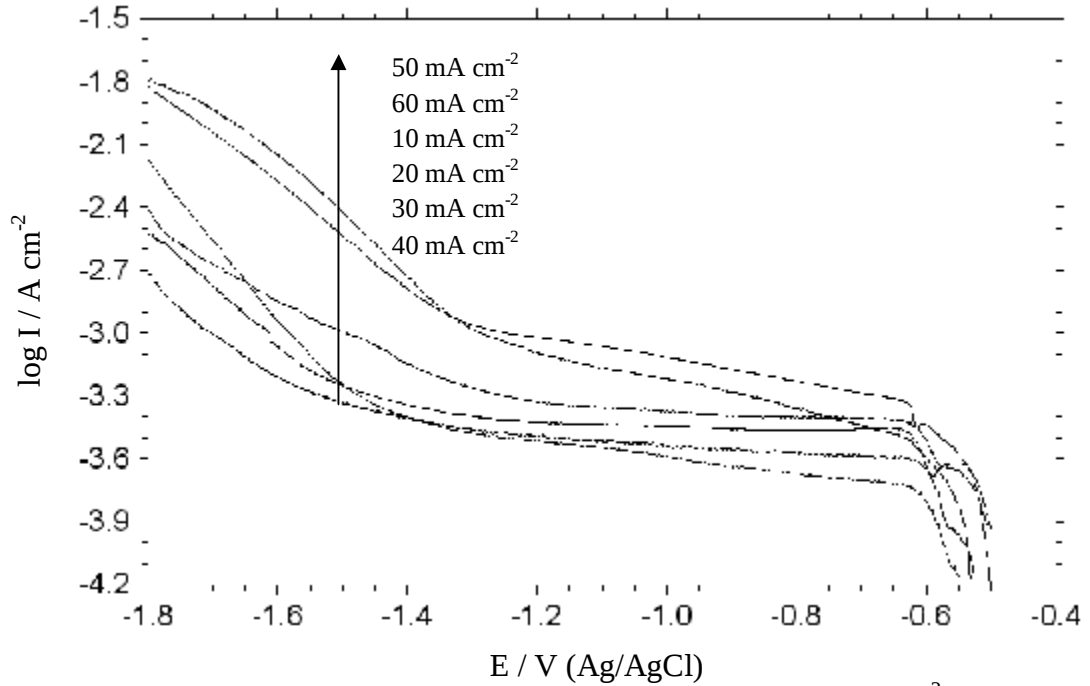
Şekil 4.23. Farklı akım yoğunluklarında (10, 20, 30, 40, 50, 60 mA cm⁻²) kaplanmış Cu/Ni elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde atmosfere açık koşullarda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (v: 5 mVs⁻¹)

Şekil 4.23’de 10, 20, 30, 40, 50, 60 mA cm⁻² akım yoğunluğunda oluşturulan Cu/Ni elektrotların çalışma elektrotu olarak kullanıldığı sistemlerde -1,5 V’daki akım

yoğunluğu değerleri sırasıyla; 6,57; 6,59; 6,81; 7,21; 11,63 ve 8,99 mA cm⁻² olarak ölçülmüştür. Bakır elektrotun bu potansiyeldeki akım yoğunluğunun 2,54 mA cm⁻² olduğu göz önüne alınırsa; bakır elektrotun yüzeyinin nikel ile kaplanması katalitik etkiyi yaklaşık 5 kat arttırmaktadır. Şekil 4.23’de görüldüğü gibi kaplamada uygulanan akım yoğunluğunun 50 mA cm⁻²,ye kadar artması ile elde edilen elektrotların hidrojen gazı çıkışı ile orantılı olan katodik akım yoğunlukları artmaktadır. Daha yüksek akım yoğunluğunda (60 mA cm⁻²) bir düşüş görülmektedir. Akım yoğunluğunun, kaplamanın oluşumuna etkisinin araştırıldığı çalışmalarda (Azzag ve ark., 1997; Solmaz, 2008), uygulanan akım yoğunluğunun çok yüksek değerleri için katotta nikelin indirgenmesi ile birlikte hidrojen iyonları da indirgenmeye başlayacak ve oluşan hidrojen gazı yüzeyde daha homojen bir kaplamanın oluşumunu engelleyeceği belirtilmektedir. Bu çalışmada ise kaplama oluşumu sırasında uygulanan akım yoğunluğu değerlerinin 60 mA cm⁻²,den fazla olduğu koşullarda, yüzeyden hidrojen gazı çıkışı nedeni ile homojen ve sıkı kaplamalar elde edilememiştir. Bu nedenle daha yüksek akım yoğunluklarında kaplamalar yapılmamıştır. Elde edilen bulgulara göre; en etkin elektrot 50 mA cm⁻² akım yoğunluğunda oluşturulan Cu/Ni olarak belirlenmiştir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen bu sonuç, dönüşümlü voltomogramlardan elde edilen sonuçlar ile uyum göstermektedir.

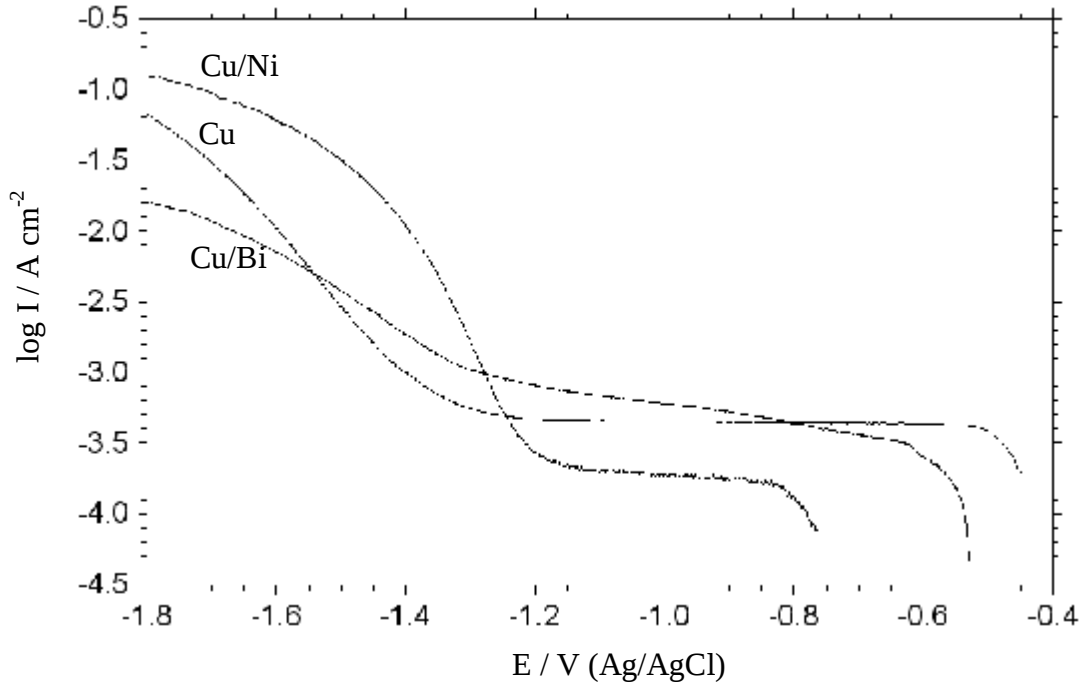
Farklı akım yoğunluklarında 10µm kalınlığında bizmut kaplı bakır elektrotların (Cu/Bi) 1 M KOH çözeltisinde 5 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.24’de verilmiştir.

Şekil 4.24’de görüldüğü gibi farklı akım yoğunluklarında oluşturulan bizmut kaplı bakır elektrotların hidrojen etkinlikleri uygulanan akım yoğunluklarına göre değişim göstermektedir. 10, 20, 30, 40, 50, 60 mA cm⁻² akım yoğunluğunda oluşturulan Cu/Bi elektrotların çalışma elektrotu olarak kullanıldığı sistemlerde -1,5 V’daki akım değerleri sırasıyla; 0,29; 0,17; 0,16; 0,13; 1,07 ve 0,82 mA cm⁻² olarak ölçülmüştür. En etkin elektrot 50 mA cm⁻² akım yoğunluğunda oluşturulan Cu/Bi olarak belirlenmiştir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen bu sonuç, dönüşümlü voltomogramlardan elde edilen sonuçlar ile uyum göstermektedir.



Şekil 4.24. Farklı akım yoğunluklarında (10, 20, 30, 40, 50, 60 mA cm⁻²) kaplanmış Cu/Bi elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde atmosfere açık koşullarda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (v: 5 mVs⁻¹)

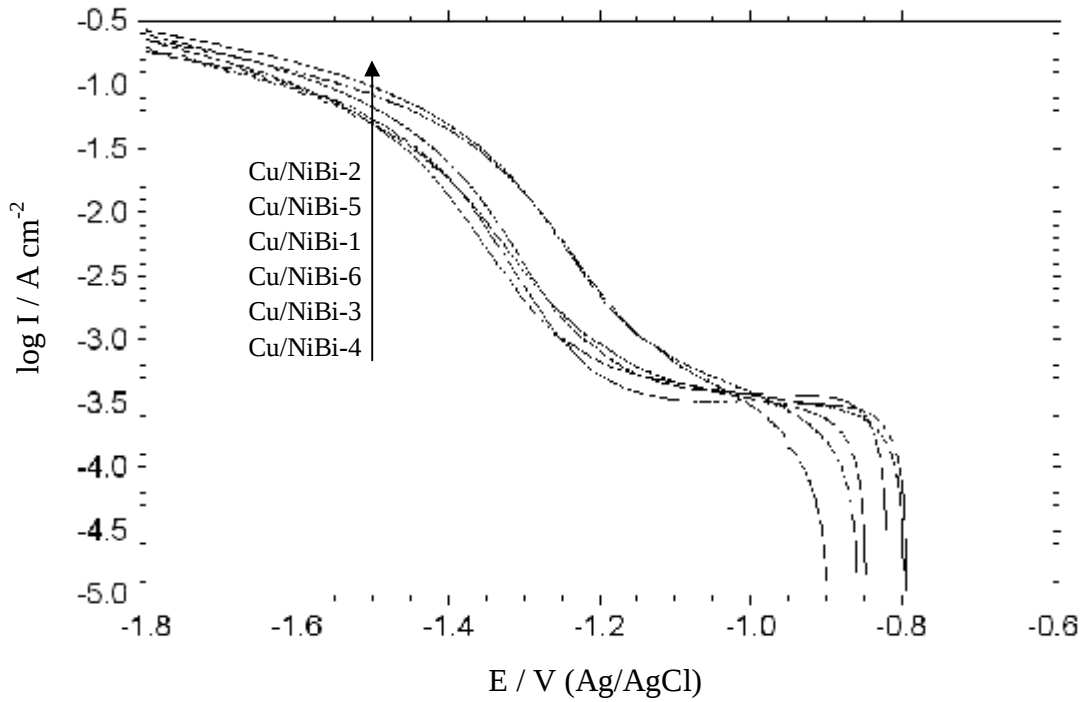
Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ \leftrightarrow H_2$ yük değişimi akım yoğunluklarının M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşturulan ve volkan eğrisi olarak bilinen grafikten de görüleceği gibi bakır, nikel, bizmut ve çinko kendi aralarında kıyaslandığında elektrokatalitik etkinlikleri çinko, bizmut, bakır ve nikel sırasına göre arttığı görülmektedir (Şekil 1.3). Elde edilen deney sonuçları ve volkan eğrisinden nikel kaplı bakır elektrotun bizmut kaplı bakır elektrota kıyasla daha aktif bir elektrot olduğu söylenebilir (Şekil 4.25). Ayrıca d orbitalleri boş veya az dolmuş geçiş metalleri, d orbitalleri daha fazla dolmuş geçiş metalleri ile alaşım yapıldığında sinerjik etki ile yüksek katalitik özelliğe sahip elektrotlar elde edilebilmektedir (Rosalbino ve ark., 2005).



Şekil 4.25. Bakır (Cu), nikel kaplı bakır (Cu/Ni) ve bizmut kaplı bakır (Cu/Bi) elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde atmosfere açık koşullarda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (v : 5 mVs^{-1})

Nikel (Cu/Ni) ve bizmut (Cu/Bi) kaplı bakır elektrotlar için, kaplama oluşumu sırasında uygulanan akım yoğunluğunun en uygun değerinin 50 mA cm^{-2} olarak belirlenmesi nedeniyle; nikel-bizmut ikili kaplamaların oluşumunda bu akım yoğunluğu (50 mA cm^{-2}) sabit tutularak, banyo bileşiminin etkisi incelenmiştir.

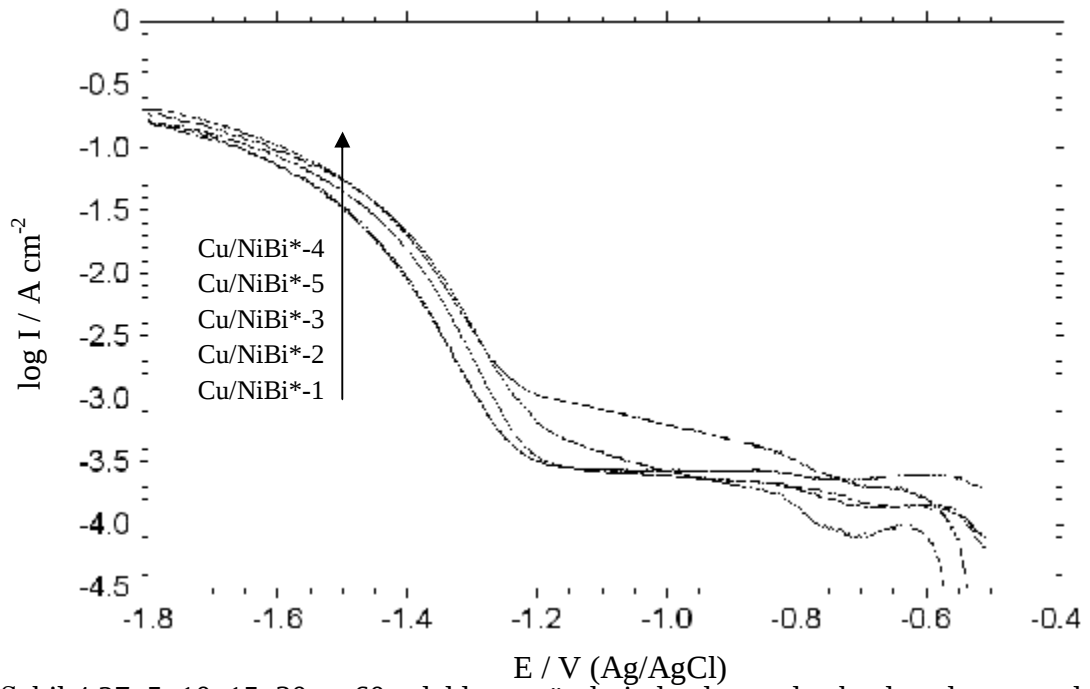
Farklı banyo bileşimlerinde ($\text{Ni}^{2+}:\text{Bi}^{3+}$; 99,6:0,4; 99,5:0,5; 99,4:0,6; 99,3:0,7; 99,0:1,0 ve 98,0:2,0) oluşturulan, $10 \mu\text{m}$ kalınlığındaki nikel-bizmut ikili kaplamaların (Cu/NiBi-1, Cu/NiBi-2, Cu/NiBi-3, Cu/NiBi-4, Cu/NiBi-5 ve Cu/NiBi-6) 1 M KOH çözeltisinde 5 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.26'da görülmektedir.



Şekil 4.26. $\text{Ni}^{2+}:\text{Bi}^{3+}$ oranları 99,6:0,4; 99,5:0,5; 99,4:0,6; 99,3:0,7; 99,0:1,0 ve 98,0:2,0 olarak seçilmiş ve sırasıyla Cu/NiBi-1, Cu/NiBi-2, Cu/NiBi-3, Cu/NiBi-4, Cu/NiBi-5, Cu/NiBi-6 olarak adlandırılan elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri ($v: 5 \text{ mVs}^{-1}$)

Cu/NiBi-1, Cu/NiBi-2, Cu/NiBi-3, Cu/NiBi-4, Cu/NiBi-5 ve Cu/NiBi-6 elektrotların çalışma elektrotu olarak kullanıldığı sistemlerde -1,5 V'daki akım değerleri sırasıyla; 18,93; 27,33; 14,40; 13,91; 23,81 ve 14,90 mA cm^{-2} olarak ölçülmüştür. En etkin elektrot Cu/NiBi-2 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.26'da görüldüğü gibi ikili kaplamaların oluşturulmasıyla hidrojen gazı üretimindeki etkinlikleri artmıştır. Fakat kaplamadaki bizmut mol miktarı, 99,5:0,5 üzerine çıktığında, etkinlik azalmaktadır. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen bu sonuç, dönüşümlü voltomogramlardan elde edilen sonuçlar ile uyum göstermektedir.

En etkin nikel kaplı bakır elektrotun (50 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda $10 \mu\text{m}$ kalınlığında Cu/Ni) farklı sürelerde (5, 10, 15, 30 ve 60 s) bizmut kaplama banyosuna daldırılması ile kimyasal olarak hazırlanan ikili kaplamaların (Cu/NiBi^*) akım potansiyel eğrileri Şekil 4.27'de görülmektedir.

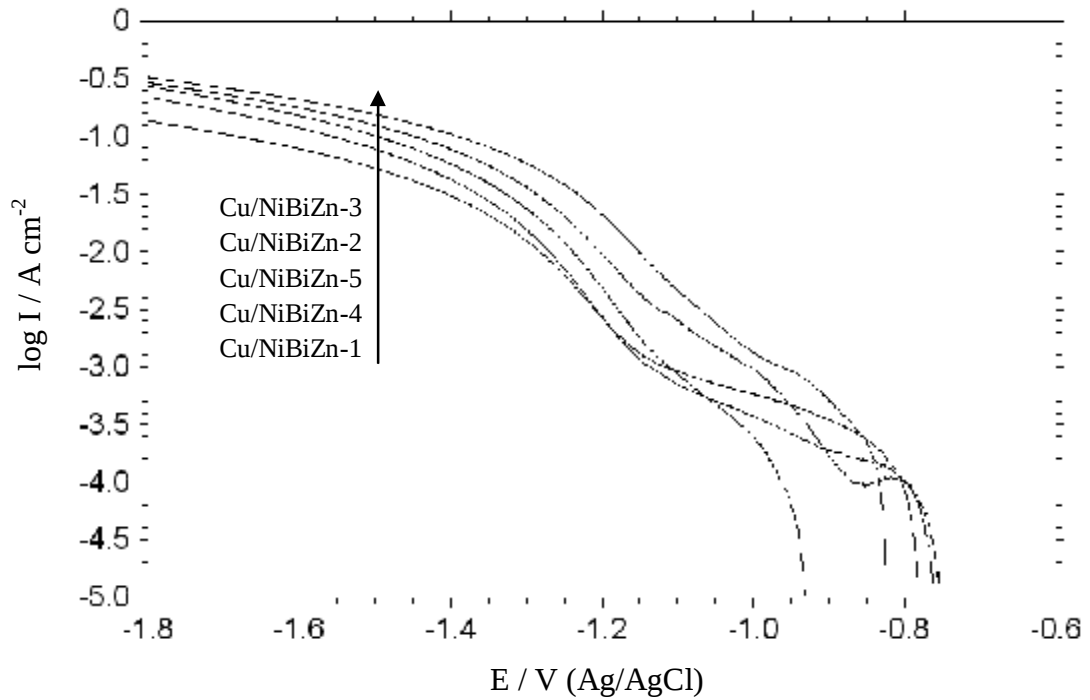


Şekil 4.27. 5, 10, 15, 30 ve 60 s daldırma sürelerinde oluşturulan kaplamalar sırasıyla Cu/NiBi*-1, Cu/NiBi*-2, Cu/NiBi*-3, Cu/NiBi*-4 ve Cu/NiBi*-5 olarak adlandırılan elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (v: 5 mVs⁻¹)

Farklı daldırma sürelerinde oluşturulan Cu/NiBi*-1, Cu/NiBi*-2, Cu/NiBi*-3, Cu/NiBi*-4 ve Cu/NiBi*-5 elektrotların -1,5 V'daki akım değerleri sırasıyla 9,24; 9,64; 12,79; 15,95 ve 15,15 mA cm⁻² olarak tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu en yüksek elektrot Cu/NiBi*-4 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.27'de görüldüğü gibi Cu/NiBi* oluşturulurken, bizmut banyosunda nikel kaplı bakır elektrotun bekleme süresi arttıkça, elde edilen elektrotun hidrojen gazı çıkış akım yoğunluğu artmıştır. Fakat 30 s üzerindeki bekleme süresinde nikel kıyasla daha düşük aktiviteye sahip olan bizmutun miktarının artmasıyla, etkinlik azalmaktadır. Bu nedenle 60 s'den uzun daldırma sürelerinde ölçüm yapılmamıştır. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen bu sonuç, dönüşümlü voltomogramlar ve en uygun daldırma süresinin belirlenmesi amacıyla Cu/Ni elektrotun bizmut banyosuna daldırılmasıyla belirlenen karma potansiyelin zamanla değişimi (Şekil 4.9) ile uyum göstermektedir.

Literatürde ikili kaplamalara çinko ilavesiyle etkinliğin artırıldığına dair birçok çalışma bulunmaktadır (Karimi Shervedani ve ark., 1999; Crnkovic ve ark., 2004; Herraiz-Cardona, 2011). Bu nedenle elektrokimyasal olarak elde edilen ikili

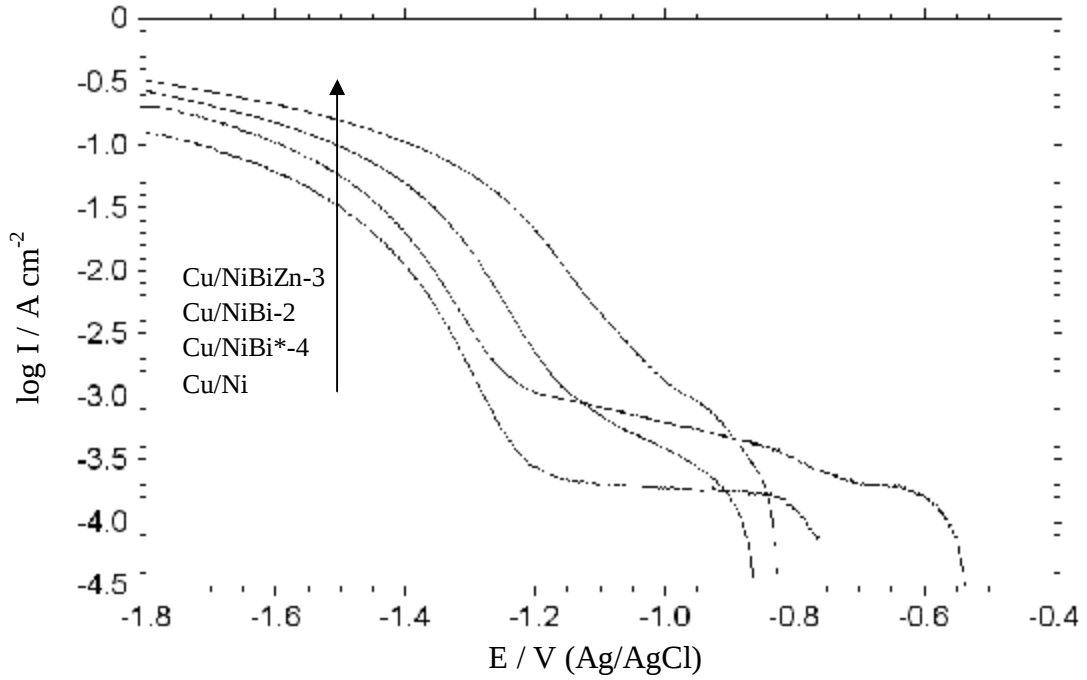
kaplamaların en etkini olan Cu/NiBi-2 elektrotun kaplama banyosu bileşimine değişik mol oranlarında (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0) çinko ilave edilerek üçlü kaplamalar oluşturulmuştur. Yüzeydeki çinko metalinin alkali ortam içerisinde çözülerek uzaklaştırılmasıyla elektrotların yüzey alanlarının artması sağlanmıştır. Elde edilen bu kaplamalara (Cu/NiBiZn-1, Cu/NiBiZn-2, Cu/NiBiZn-3, Cu/NiBiZn-4 ve Cu/NiBiZn-5) ait akım potansiyel eğrileri Şekil 4.28’de görülmektedir.



Şekil 4.28. Ni²⁺:Bi³⁺ 99,5:0,5 banyosuna farklı oranlarda (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) çinko ilave edilerek, sırasıyla Cu/NiBiZn-1, Cu/NiBiZn-2, Cu/NiBiZn-3, Cu/NiBiZn-4, Cu/NiBiZn-5 olarak adlandırılan elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen katodik akım potansiyel eğrileri (v: 5 mVs⁻¹)

Çalışma elektrotu olarak Cu/NiBiZn-1, Cu/NiBiZn-2, Cu/NiBiZn-3, Cu/NiBiZn-4, Cu/NiBiZn-5 elektrotların kullanıldığı sistemlerde -1,5 V'daki akım değerleri sırasıyla; 14,96; 21,97; 44,00; 35,51 ve 28,70 mA cm⁻² olarak ölçülmüştür. En etkin elektrot Cu/NiBiZn-3 olarak belirlenmiştir. Şekil 4.28’de görüldüğü gibi nikel-bizmut banyosuna ilave edilen çinko miktarının artmasıyla hidrojen gazı üretimindeki etkinlik artmaktadır. 0,6 mol oranı üzerindeki Zn ilavelerinde etkinlik azalmaktadır. Bu nedenle 1 mol oranından daha fazla çinko ilavesi yapılmamıştır.

Katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen bu sonuç, dönüşümlü voltomogramlardan elde edilen sonuçlar ile uyum göstermektedir.

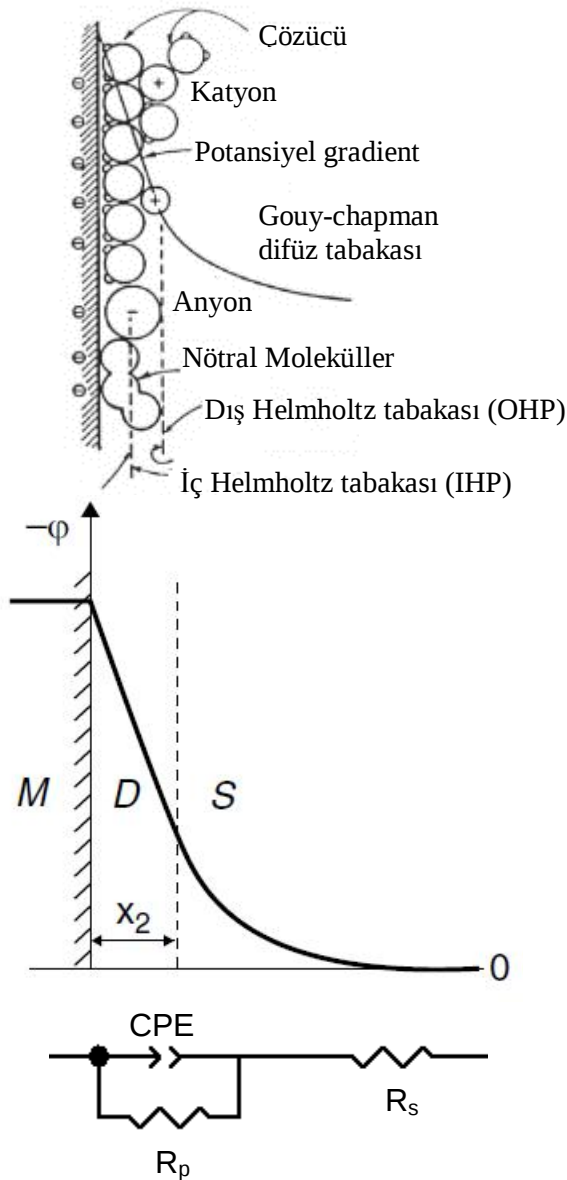


Şekil 4.29. Cu/Ni, Cu/NiBi-2, Cu/NiBi*4 ve Cu/NiBiZn-3 elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda elde edilen katodik akım potansiyel eğrileri (v : 5 mVs^{-1})

Şekil 4.29’da nikel kaplı bakır (Cu/Ni), elektrokimyasal olarak kaplanmış en etkin nikel-bismut kaplı bakır (Cu/NiBi-2), kimyasal olarak kaplanmış en etkin nikel-bismut kaplı bakır (Cu/NiBi*4) ve en etkin nikel-bismut-çinko kaplı bakır elektrotların (Cu/NiBiZn-3) akım potansiyel eğrileri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi hidrojen gazı üretimi için en aktif elektrot Cu/NiBiZn-3 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, dönüşümlü voltamogramlar ve SEM görüntüleri ile uyumludur.

4.2.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım, yüzey yapısını fazla değiştirmedikinden metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir (Bockris ve ark., 2000; Kelly ve ark., 2003).



M: Metal

D: Dielektrik

S: Çözelti

CPE: Sabit Faz Elementi

R_p : Polarizasyon direnci

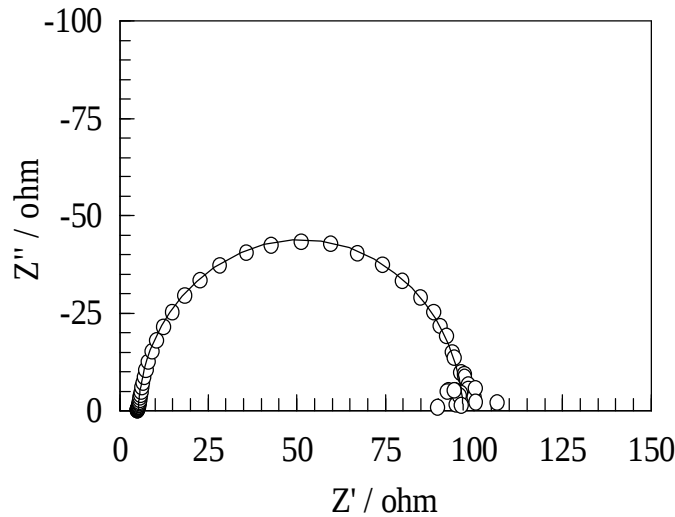
$= (R_t + R_d + R_a)$

R_s : Çözelti direnci

Şekil 4.30. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 1987; Kelly ve ark., 2003)

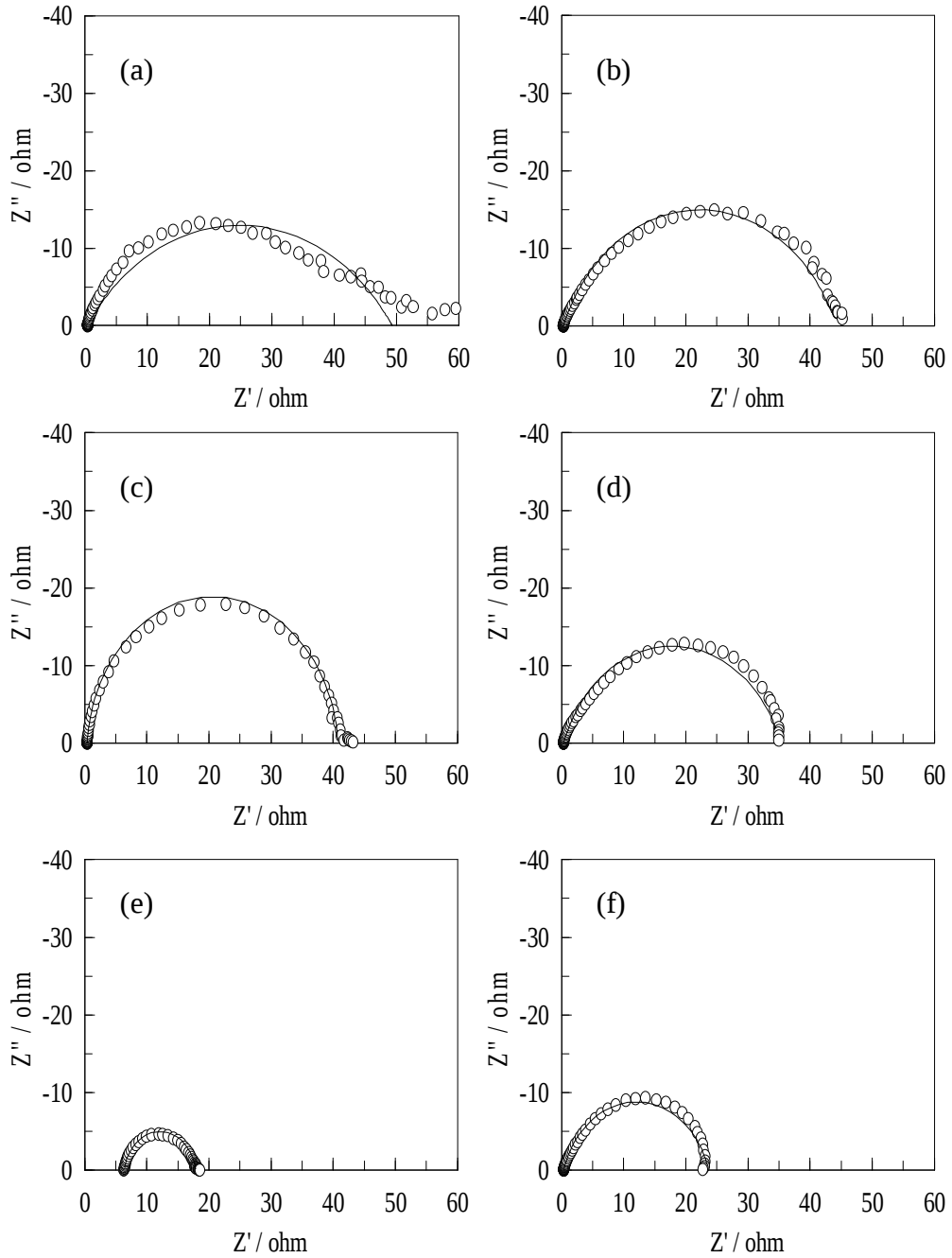
Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili bilgi edinilebilmektedir (Bockris, 2000; Kelly ve ark., 2003). Metal /çözelti ara yüzeyi Şekil 4.30'da görüldüğü gibi tasarlanabilir (Erbil, 1987; Kelly ve ark., 2003). Metal /çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 10^{-8} m (X_2) uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p = R_t + R_d$ olmalıdır. Burada yük transfer direnci polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır (Erbil, 1987; Kelly ve ark., 2003).

Farklı potansiyellerde (-1,4; -1,5; -1,6 V) 5 mV genlik uygulanarak 10^5 - 10^{-3} Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist eğrileri modellenerek ZWiev-2 programıyla fit edilmiştir. Şekil 4.31'de bakır elektrotta -1,5 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrisi verilmiştir. Eğrinin çapından belirlenen direnç değeri polarizasyon direncine karşılık gelmekte olup değeri 96,0 Ω 'dur.



Şekil 4.31. Bakır elektrotun 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda -1,5 V'da elde edilen Nyquist diyagramı

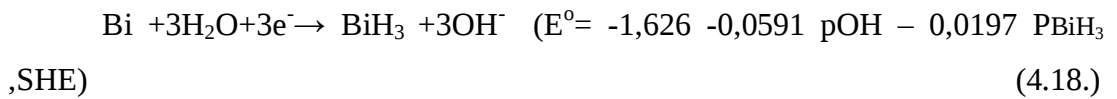
Şekil 4.32’de farklı akım yoğunluklarında (10 (a), 20 (b), 30 (c), 40 (d), 50 (e), 60 (f) mA cm^{-2}) hazırlanmış nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotların -1,5 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri görülmektedir.



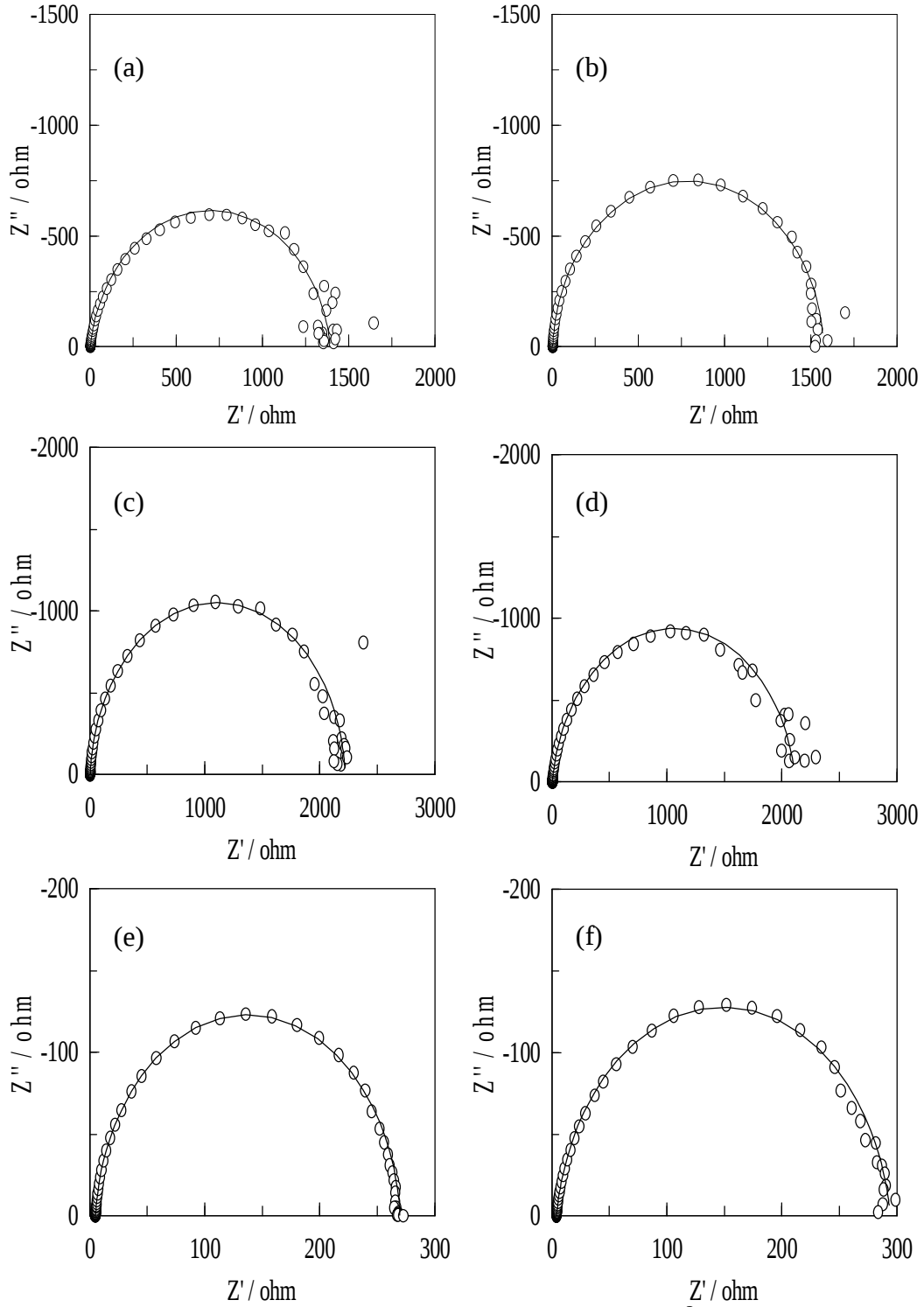
Şekil 4.32. 10 (a), 20 (b), 30 (c), 40 (d), 50 (e), 60 (f) mA cm^{-2} akım yoğunluklarında nikel kaplanarak hazırlanan Cu/Ni elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda -1,5 V’da elde edilen Nyquist diyagramları

Şekil 4.32’den görüldüğü gibi her elektrot için basık bir lupun olduğu görülmektedir. Elde edilen eğrilerin yarım daireden sapması elektrotların yüzeylerinin pürüzlü olduğunu (Fleig ve Maier, 1997; Karimi Sheverdani ve Lasia, 1999; Rosalbino ve ark., 2005; Karimi Sheverdani ve Madram, 2008) göstermektedir. Bu durum SEM görüntüleri ile uyumludur. Yalnızca bir basık yarım dairenin oluşması da hidrojen çıkış reaksiyonunun yük transfer kontrollü olduğunu belirtmektedir (Rosalbino ve ark, 2005; Navvaro-Flores ve ark, 2005). Elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırasıyla 49,0; 43,9; 40,4; 35,0; 12,2; 23,4 Ω olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, elektrot yüzeyinin nikel kaplanması ile polarizasyon direnci azalmaktadır. En düşük direnç değeri ise 50 mA cm⁻² akım yoğunluğunda nikel kaplı bakır elektrotta elde edilmiş olup bu sonuç akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen sonuçlar ile uyum içerisindedir.

Şekil 4.33’te farklı akım yoğunluklarında (10, 20, 30, 40, 50, 60 mA cm⁻²) hazırlanmış bizmut kaplı bakır (Cu/Bi) elektrotların -1,5 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri görülmektedir. Elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırasıyla 1386; 1600; 2187; 2205; 274; 296 Ω olarak belirlenmiştir. Bakır elektrotun yüzeyinin bizmut ile kaplanmasıyla oluşturulan elektrot (Cu/Bi) bakıra kıyasla daha yüksek direnç göstermektedir. Cu/Bi elektrotun hidrojen veriminin düşük olmasının başlıca nedeni; bizmut yüzeyinde bu potansiyellerde oluşan BiH₃’den kaynaklanabilmektedir (Pourbaix, 1974).



BiH₃ oluşumu ile sistemde aşırı gerilim değerleri artmakta ve hidrojen çıkış potansiyeli daha katodik potansiyellere kaymaktadır. Bizmut kaplamada düşük direnç değeri 50 mA cm⁻² akım yoğunluğunda bizmut kaplı bakır elektrotta elde edilmiştir. Bu sonuç dönüşümlü voltamogramlardan ve katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen veriler ile uyum göstermektedir.

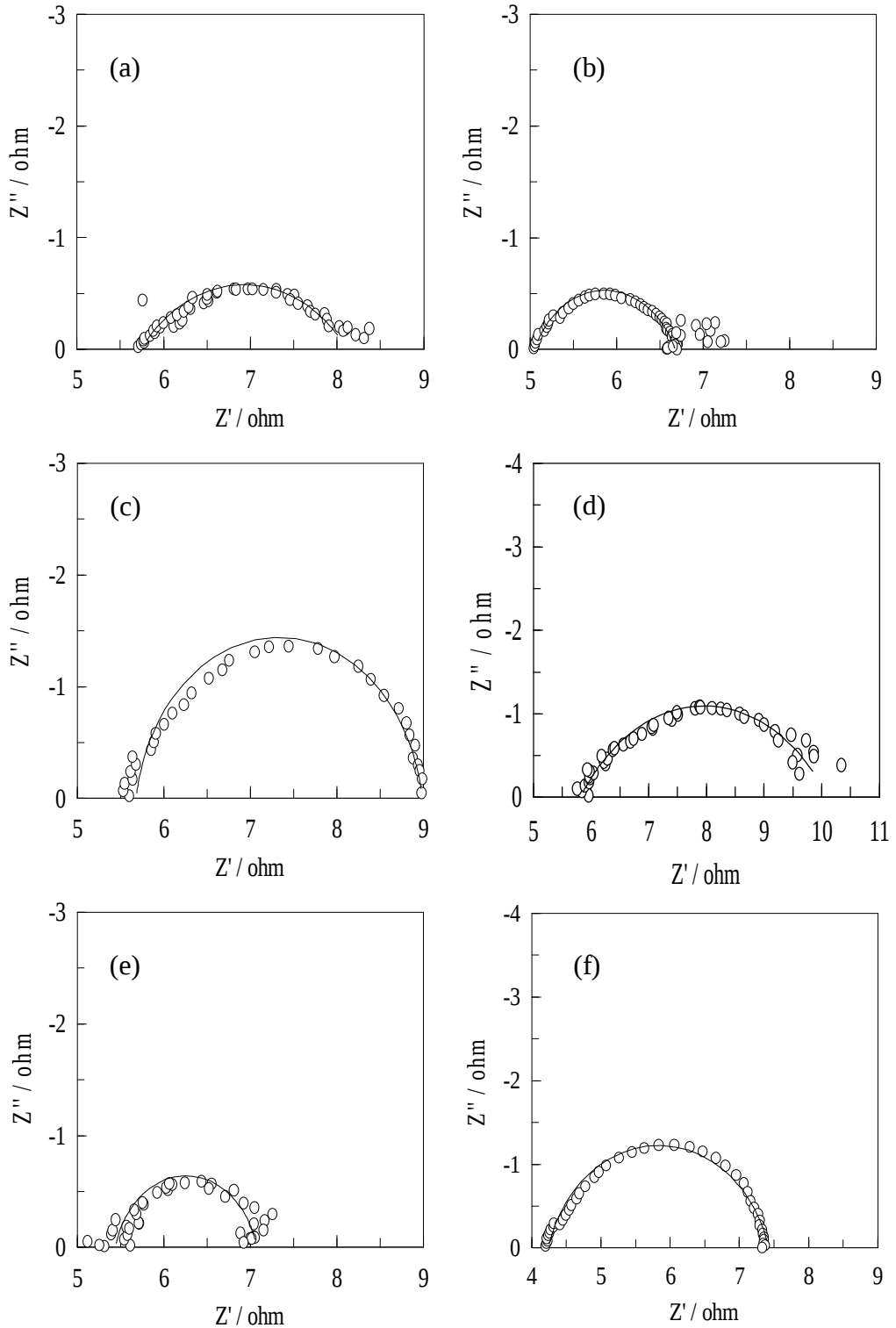


Şekil 4.33. 10 (a), 20 (b), 30 (c), 40 (d), 50 (e), 60 (f) mA cm^{-2} akım yoğunluklarında bizmut kaplanarak hazırlanan Cu/Bi elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda -1,5 V'da elde edilen Nyquist diyagramları

Çizelge 4.2. Çalışma elektrotlarına farklı katodik potansiyeller uygulanarak elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Elektrot	I / mA.cm ⁻²	-1,4 V / Rp (Ω)	-1,5 V / Rp (Ω)	-1,6 V / Rp (Ω)
Cu	-	649,6	96,0	38,0
Cu/Ni	10	155,0	49,0	27,7
	20	131,9	43,9	22,2
	30	117,2	40,4	20,2
	40	86,3	35,0	15,4
	50	17,1	12,2	9,0
	60	50,0	23,4	9,8
Cu/Bi	10	2800	1386	570
	20	4710	1600	700
	30	4950	2187	780
	40	4090	2205	1000
	50	870	274	113
	60	1400	296	160

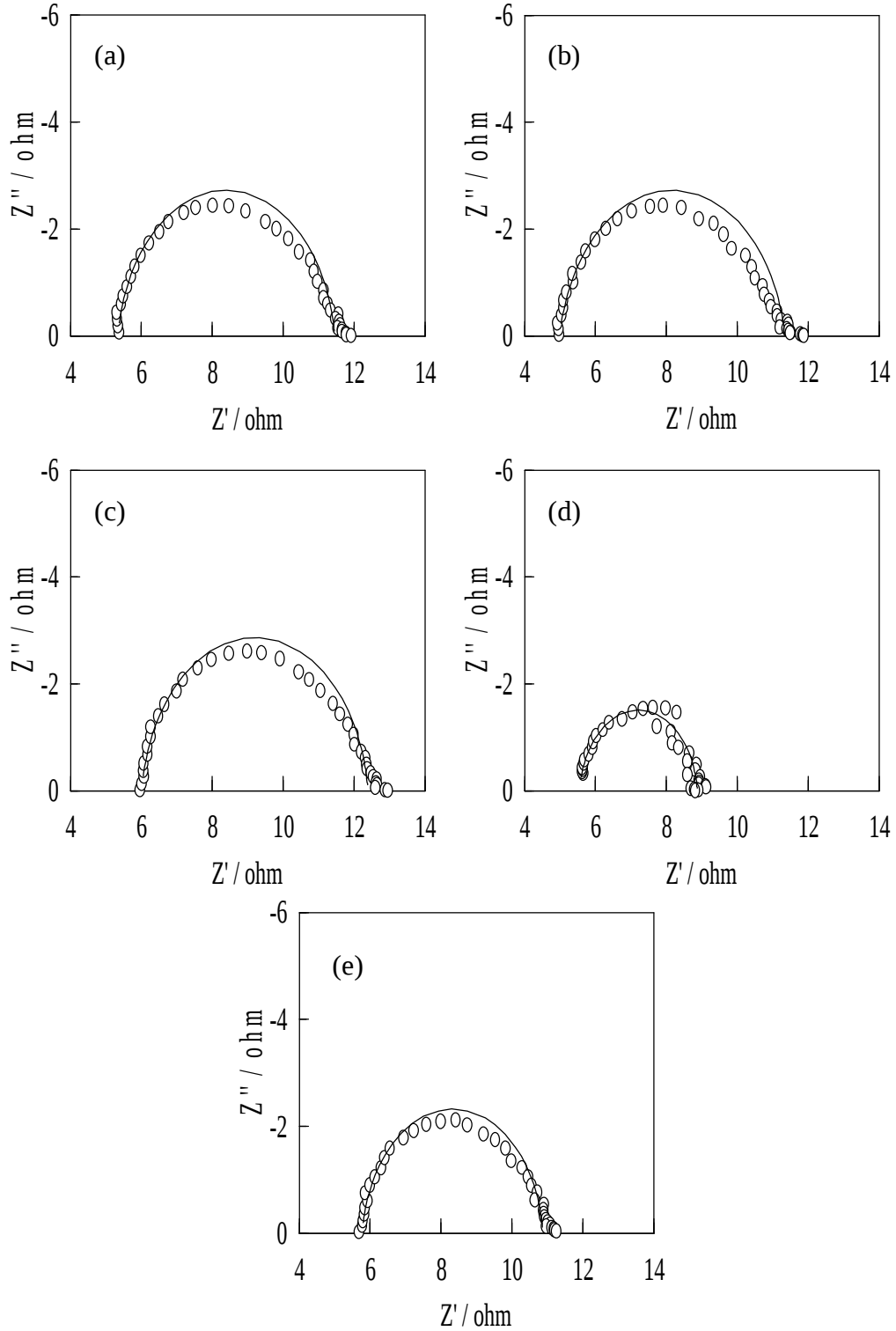
Çizelge 4.2’de Nyquist eğrilerinden elde edilen direnç değerleri incelendiğinde; sistemlere uygulanan katodik potansiyel değerleri arttıkça direnç değerlerinde azalma gözlenmiştir. Direnç değerlerinin azalması hidrojen oluşum reaksiyonunun hızını arttırmaktadır (Rosalbino ve ark., 2005; Solmaz ve ark., 2008). Bakır yüzeyinin nikel ile kaplanması elektrotun direncini azaltırken, bizmut ile kaplanması direnç değerlerinin artmasına neden olmuştur. En etkin elektrot, direnç değeri en düşük olan; 50 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 10 µm nikel kaplı bakır elektrottur. Bu elektrotun -1,5 V’daki direnç değeri bakır elektrotla kıyasla yaklaşık 8 kat daha düşüktür.



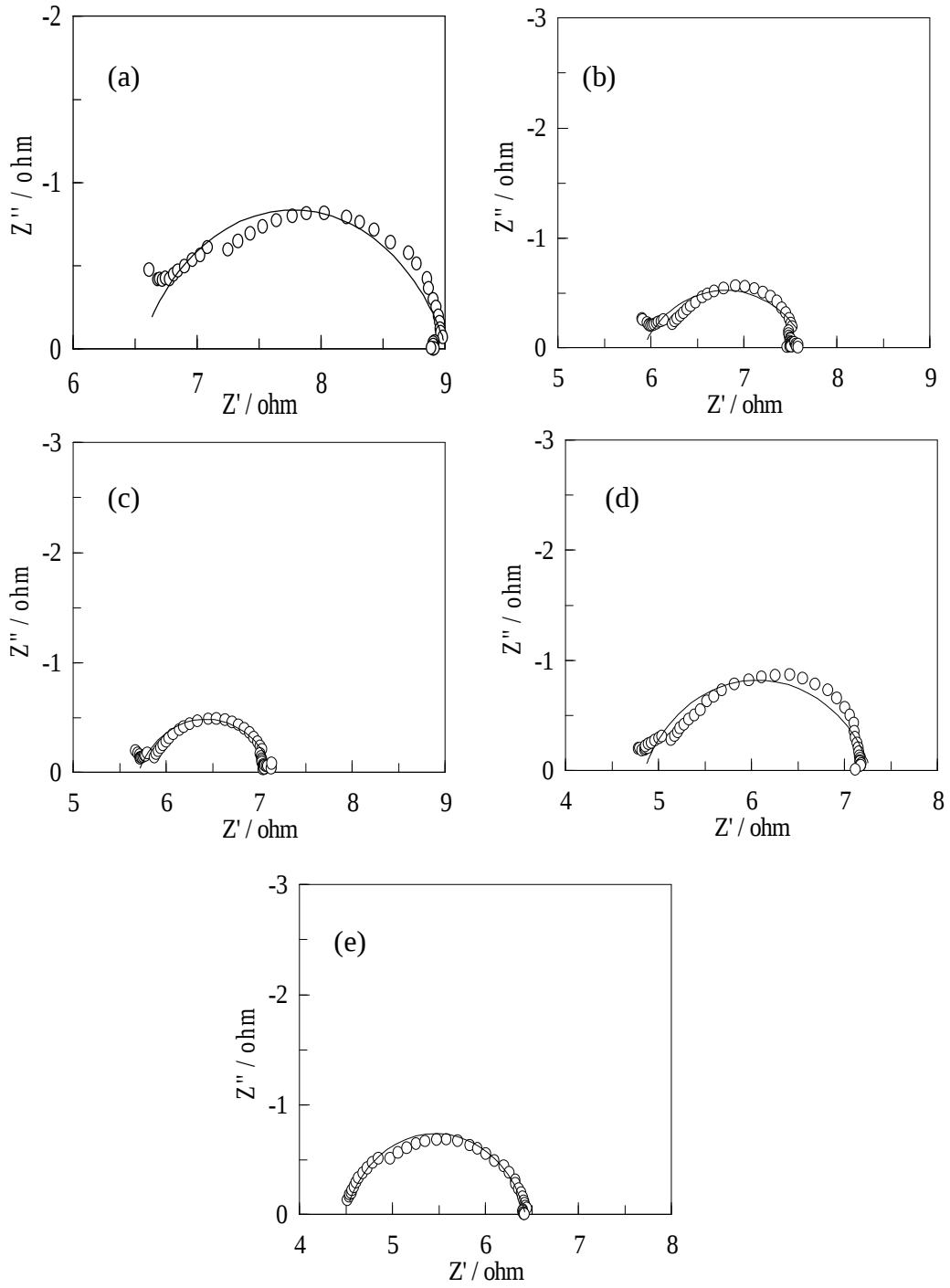
Şekil 4.34. Cu/NiBi-1 (a), Cu/NiBi-2 (b), Cu/NiBi-3 (c), Cu/NiBi-4 (d), Cu/NiBi-5 (e) ve Cu/NiBi-6 (f) elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda -1,5 V'da elde edilen Nyquist diyagramları

Şekil 4.34’de farklı banyo bileşimlerinde ($\text{Ni}^{2+}:\text{Bi}^{3+}$; 99,6:0,4; 99,5:0,5; 99,4:0,6; 99,3:0,7; 99,0:1,0 ve 98,0:2,0) oluşturulan, 10 μm kalınlığındaki nikel-bizmut ikili kaplamaların (Cu/NiBi-1 (a), Cu/NiBi-2 (b), Cu/NiBi-3 (c), Cu/NiBi-4 (d), Cu/NiBi-5 (e) ve Cu/NiBi-6 (f)) 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları görülmektedir. Eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırasıyla 2,4; 1,6; 3,3; 4,3; 1,7; 3,2 Ω olarak tespit edilmiştir. Belirlenen polarizasyon dirençleri nikel kaplı bakır ile kıyaslandığında, bakır yüzeyinde nikel ve bizmutun bir arada kaplanması ile elektrotların etkinliğini arttırdığı görülmektedir. Cu/NiBi ikili kaplamanın yüksek etkinliği SEM görüntülerinde (Şekil 4.16) görüldüğü gibi yüzey alanının artması ve Ni ile Bi arasında oluşan sinerjik etki ile açıklanabilir (Vielstich, 2003). Bu şekilde alaşımın elektron dağılımı ve M-H bağ enerjisi değişmekte ve yük değişimi akım yoğunluğu artmaktadır. En düşük direnç değeri ise Cu/NiBi-2 elektrotta elde edilmiştir.

Şekil 4.35’de nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotun bizmut kaplama banyosuna farklı sürelerde (5, 10, 15, 30, 60 s) daldırmasıyla oluşturulan Cu/NiBi*-1 (a), Cu/NiBi*-2 (b), Cu/NiBi*-3 (c), Cu/NiBi*-4 (d) ve Cu/NiBi*-5 (e) elektrotların 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları görülmektedir. Elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırasıyla 6,5; 6,5; 6,4; 3,5; 5,5 Ω ’dur. Belirlenen polarizasyon dirençleri nikel kaplı bakır ile kıyaslandığında, elektrotun katalitik etkinliğinin arttığı görülmektedir. Ancak elektrokimyasal olarak kaplanmış nikel-bizmut (Cu/NiBi) kaplamalara kıyasla daha düşük bir katalitik etki göstermektedir. En düşük direnç değeri ise Cu/NiBi*-4 elektrotta elde edilmiştir.



Şekil 4.35. Cu/NiBi*-1 (a), Cu/NiBi*-2 (b), Cu/NiBi*-3 (c), Cu/NiBi*-4 (d) ve Cu/NiBi*-5 (e) elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda -1,5 V'da elde edilen Nyquist diyagramları



Şekil 4.36. Cu/NiBiZn-1 (a), Cu/NiBiZn-2 (b), Cu/NiBiZn-3 (c), Cu/NiBiZn-4 (d) ve Cu/NiBiZn-5 (e) elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda -1,5 V'da elde edilen Nyquist diyagramları

Şekil 4.36’da $Ni^{2+}:Bi^{3+}$ 99,5:0,5 banyosuna farklı mol oranlarında (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0) çinko ilave edilerek hazırlanan Cu/NiBiZn-1 (a), Cu/NiBiZn-2 (b), Cu/NiBiZn-3 (c), Cu/NiBiZn-4 (d), Cu/NiBiZn-5 (e) elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde, atmosfere açık koşullarda -1,5 V’da elde edilen Nyquist diyagramları verilmektedir. Elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırasıyla 2,5; 1,8; 1,4; 2,4; 1,9 Ω ’dur. Cu/Ni ve Cu/NiBi elektrotlar ile kıyaslandığında çinko kaplı elektrotların polarizasyon dirençleri önemli ölçüde azalmaktadır (Çizelge 4.3). Elektrotun etkinliği sinerjik etki ve Şekil 4.18’de SEM görüntülerinde gösterildiği gibi elektrotların yüzey alanının artması ile açıklanabilir. En düşük direnç değeri ise Cu/NiBiZn-3 elektrotta elde edilmiştir.

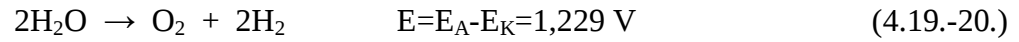
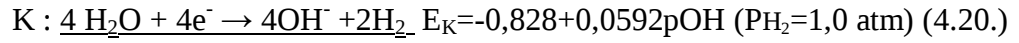
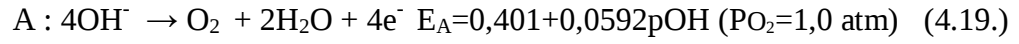
Çizelge 4.3. Çalışma elektrotlarına farklı katodik potansiyeller uygulanarak elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri

Elektrot		-1,4 V / Rp (Ω)	-1,5 V / Rp (Ω)	-1,6 V / Rp (Ω)
Cu/Ni		17,1	12,2	9,0
Cu/NiBi	1	3,1	2,4	1,9
	2	2,5	1,6	1,5
	3	6,4	3,3	2,1
	4	12,5	4,3	3,1
	5	2,7	1,7	1,6
	6	7,1	3,2	2,0
Cu/NiBi*	1	10,5	6,5	5,0
	2	10,9	6,5	5,5
	3	10,2	6,4	5,3
	4	4,3	3,5	2,3
	5	7,9	5,5	4,1
Cu/NiBiZn	1	3,2	2,5	2,1
	2	2,6	1,8	1,5
	3	2,0	1,4	1,2
	4	3,1	2,4	2,0
	5	2,7	1,9	1,7

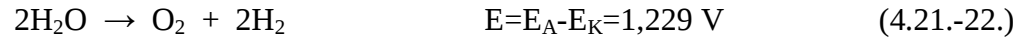
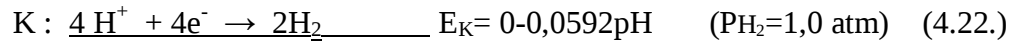
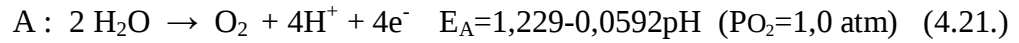
4.3. Ayrışma Gerilimleri ve Hidrojen Hacimleri

Platin anot ve çalışma elektrotları da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerin doğrusal kısımları ekstrapole edilerek kesim noktalarından her bir sistemin ayrışma gerilimleri belirlenmiştir (Kelly ve ark., 2003).

Alkali suyun elektrolizi sırasında anotta oksijen ve katotta da hidrojen gazı açığa çıkar (Pourbaix, 1974).



Asidik ortamda suyun elektrolizi sırasında elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonlar ise aşağıda verildiği gibi gerçekleşmektedir (Pourbaix, 1974).



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

Platin anot ve çalışma elektrotları da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak sisteme sabit 3,0 V potansiyel uygulayarak elektroliz yapılmış ve 30 dakika boyunca katot üzerine ters çevrilmiş bir mezür içerisinde toplanan hidrojen gazı hacimleri belirlenmiştir. Aynı ortamda mezür içerisinde su buharının da toplanacağı göz önüne alınarak aşağıda verildiği gibi hacim düzeltmesi yapılmıştır (Kardaş, 2003).

$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O} \quad (4.23.)$$

Suyun bu koşullardaki buhar basıncı 23,756 mmHg ve toplam atmosfer basıncı 756 mmHg yerine konduğunda hidrojen gazının bu koşullardaki basıncı 732,244 mmHg olarak belirlenir. Hidrojen hacmi ise;

$$V_{H_2} = \left(\frac{732,244}{756} \right) \times V_{ölçülen} \quad (4.24.)$$

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

Çizelge 4.4’de 1 M KOH içerisinde katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde ölçülen hidrojen gazı hacimleri ve kaplamaların etkinliklerinin bakır elektrotla göre kıyaslanması amacıyla her bir elektrot için belirlenen deneysel ayrışma gerilimi ($E_{d.a.g}$) bakır için belirlenen değerden çıkarılmış (ΔE) olarak verilmiştir.

$$\Delta E = E_{d.a.g.(Cu)} - E_{d.a.g} \quad (4.25.)$$

Çizelge 4.4. 1 M KOH içerisinde, platinin anot ve çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda sistemin ayrışma gerilimi ve elektrotların 3 V sabit potansiyelde 30 dakika elektrolizi sonucunda belirlenen hidrojen gazı hacimleri

Katot		$E_{d.a.g.} / V$	$\Delta E / V$	$V H_2 / mL cm^{-2}$
Cu		2,46	-	8,43
Cu/Ni	1	2,26	0,20	9,10
	2	2,23	0,23	9,49
	3	2,22	0,24	9,68
	4	2,22	0,24	9,88
	5	2,16	0,30	11,52
	6	2,21	0,25	9,59
Cu/Bi	1	2,55	-0,09	6,01
	2	2,60	-0,14	5,22
	3	2,63	-0,17	5,03
	4	2,57	-0,11	5,41
	5	2,47	-0,01	7,03
	6	2,49	-0,03	6,52
Cu/NiBi	1	2,09	0,37	14,61
	2	2,04	0,42	17,31
	3	2,12	0,34	13,33
	4	2,15	0,31	13,05
	5	2,07	0,39	15,33
	6	2,15	0,31	13,71
Cu/NiBi*	1	2,14	0,32	12,32
	2	2,13	0,33	13,31
	3	2,14	0,32	13,64
	4	2,09	0,37	14,81
	5	2,14	0,32	14,03
Cu/NiBiZn	1	2,18	0,28	12,52
	2	2,10	0,36	14,31
	3	1,92	0,54	18,51
	4	1,98	0,48	18,22
	5	2,10	0,36	13,83

Çizelge 4.4 te görüldüğü gibi bakır elektrotların nikel ile kaplanmasıyla oluşturulan kaplamalarda hidrojen gazı hacimlerinin arttığı ve aşırı gerilimlerin düştüğü görülmektedir. Ölçülen hidrojen gazı hacmi en fazla ve aşırı gerilimi en düşük olan elektrot CuNiBiZn-3 olmaktadır. Bu elektrotla elde edilen hidrojen gazı miktarı nikel kaplı bakır elektrota kıyasla 1,6 kat daha fazladır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Enerji taşıyıcısı olarak kabul edilen hidrojen, birçok yöntem ile üretilmektedir. Suyun elektrolizi ile hidrojen gazı üretimi en uygun olanıdır. Bu yöntemde karşılaşılan sorun ise sistemde oluşan aşırı gerilimler ve kullanılan katalizörlerin pahalı olması nedeniyle maliyet artışıdır. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır.

Bu çalışmada bakır ve bakır yüzeyine elektrokatalitik etkinlikleri olan metaller (Ni, Bi ve bunlardan oluşan çeşitli ikili üçlü kaplamalar) değişik akım yoğunluklarında kaplanarak katalitik elektrotlar hazırlanmıştır. En uygun bileşimli ikili kaplama banyosuna farklı mol oranlarında çinko ilave edilerek üçlü kaplamalar oluşturulmuştur. Çinko içeren kaplamalar derişik NaOH çözeltisi ile muamele edilerek yüzeydeki çinko uzaklaştırılmıştır. Böylece elektrotların yüzey alanları ve katalitik özellikleri arttırılmıştır. Kaplamanın kimyasal bileşimi ve kaplama akım yoğunluğunun hidrojen gazı üretimine olan katalitik etkileri incelenmiş ve en uygun kaplama koşulları belirlenmiştir. Hazırlanan kaplamalar, dönüşümlü voltametri, SEM ve EDX ile karakterize edilmiştir. Hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de katodik akım potansiyel eğrileri ve EIS ölçümleriyle araştırılmıştır. Ayrıca elektroliz sisteminde katot olarak kullanılarak ayrışma gerilimleri ve hidrojen hacimleri belirlenmiştir.

Elde edilen deneysel bulgulara göre;

- 1) Bakırın farklı akım yoğunluklarında 10 μm kalınlıkta nikel kaplanması ile elde edilen elektrotlar (Cu/Ni) hidrojen gazı çıkışına katalitik etkiyi arttırmaktadır. Hidrojen gazı elde edilmesi için en uygun Cu/Ni kaplama 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda elde edilmiştir.
- 2) Bakır elektrotların yüzeylerinin farklı akım yoğunluklarında 10 μm kalınlıkta bizmut ile kaplanması ile elde edilen elektrotların (Cu/Bi) hidrojen gazı çıkışına katalitik etkiyi azaltmaktadır. Hidrojen gazı elde edilmesi için en uygun Cu/Bi kaplama 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda elde edilmiştir.
- 3) Elektrokimyasal olarak bakır elektrotların yüzeyleri farklı mol oranlarında nikel-bizmut ile kaplanarak ikili kaplamalar (Cu/NiBi) elde edilmiş ve

hidrojen gazı çıkışı için en etkin elektrot 99,5:0,5 mol oranında $Ni^{2+}:Bi^{3+}$ iyonlarını içeren banyoda oluşturulmuştur (Cu/NiBi-2).

- 4) Kimyasal olarak en etkin nikel kaplı bakır elektrotun (Cu/Ni) farklı sürelerde bizmut kaplama banyosuna daldırılarak ikili kaplamalar (Cu/NiBi*) oluşturulmuştur. Elde edilen elektrotlar nikel kaplı elektrotlara göre katalitik etkiyi arttırmaktadır. Fakat elektrokimyasal olarak kaplanan elektrotlardan daha düşük etkinlik göstermektedirler. Hidrojen gazı elde edilmesi için en uygun Cu/NiBi*-4 kaplama 30 s bekleme süresi sonunda elde edilmiştir.
- 5) Cu/NiBi-2 kaplamanın oluşturulduğu banyo içerisine farklı mol oranlarında çinko tuzu ilave edilerek üçlü kaplamalar (Cu/NiBiZn) oluşturulmuştur. Çinko içeren kaplamalar derişik NaOH ile muamele edilerek yüzeydeki çinko uzaklaştırılarak kaplamaların yüzey alanı arttırılmıştır. Cu/NiBiZn kaplamalar Cu/NiBi ve Cu/NiBi* ikili kaplamalardan daha etkin olmaktadır. Kaplamaların hidrojen çıkışına katalitik etkisi banyo içerisine eklenen çinko miktarına bağlı olarak değişmektedir. Hidrojen gazı çıkışı için en etkin Cu/NiBiZn kaplama 99,5:0,5:0,6 mol oranında $Ni^{2+}:Bi^{3+}:Zn^{2+}$ iyonlarını içeren banyoda oluşturulmuştur (Cu/NiBiZn-3).

Çalışılan koşullarda katalitik etki göz önüne alındığında Cu/NiBiZn-3 elektrot suyun elektrolizinde uygun katot olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ALTUBE, A., PIERNA, A. R., MARZO, F. F., 2001. Hydrogen evolution reaction with fimenet-Co amorphous alloys in acidic solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 287:297-301.
- ANATH, M. V., PARTHASARADHY, N. V., 1997. Hydrogen evolution characteristics of electrodeposited Ni-Fe coatings in alkaline solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 22(8):747-751.
- ARS ENERJİ, 2007. "Hidrojen Enerjisi", <http://www.arsenerji.com/?ars=hidrojen>, (Erişim Tarihi: 4 Ocak 2012)
- AYTAÇ, B., 2007. "Hidrojen Enerjisinde Misyon Sahibiyiz". *Haber Ajanda, Röportaj*, Yıl: 2, Sayı: 13, Nisan, <http://www.haberajanda.com.tr/roportaj3>, (Erişim Tarihi: 4 Ocak 2012)
- AZZAG, M., CHATELUT, M., VITTORI, O., 1997. Electrodeposition of copper and nickel on InBi alloy electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 27:699-705.
- BARBIR, F., VEZİROĞLU, T. N., 1992. Effective costs of the future energy systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 17:299-308.
- BERKEM, A. R., 1993. *Elektrokimya*, Final Ofset A.Ş. , İstanbul.
- BURKE, L. D., COLLINS, J. A., 1999. Role of surface defects in the electrocatalytic behaviour of copper in base. *J. Appl. Electrochem.*, 29:1427-1438.
- BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A. K. N., 1977. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1432.
- BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A. K. N., GAMBOA-ALDECO, M., 2000. *Modern electrochemistry Fundamentals of electrodicts*, New York, 806-846; 882-931.
- BOCRIS, J.O'M., CONWAY, B. E., YEAGER, E., WHITE, R. E., 1981. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, New York, 2-27.
- CAI, C., ZHU, X. B., ZHENG, G. Q., YUAN, Y. N., HUANG, X. Q., CAO, F. H., YANG J. F., ZHANG Z., 2011. Electrodeposition and characterization of nano-structured Ni-SiC composite films. *Surf. Coat. Technol.*, 205:3448–3454.

- CHEN, P. C., CHANG, Y. M., WU, P. W., CHIU, Y. F., 2009. Fabrication of Ni nanowires for hydrogen evolution reaction in a neutral electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34:6596–6602.
- 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.
- DOMINGUEZ-CRESPO, M. A., TORRES-HUERTA, A. M., BRACHETTI-SIBAJA, B., FLORES-VELA, A., 2011. Electrochemical performance of Ni-RE (RE (rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36:135-151.
- ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. *Doğa*, 3:100-111.
- FLEIG, J., MAIER, J., 1997. Rough electrodes in solid and liquid electrochemistry: impact of morphology on the impedance. *Solid State Ionics*, 94:199-207.
- GIZ, M. J., BENTO, S. C., GONZALES, E. R., 2000. NiFeZn codeposit as a cathode material fort he production of hydrogen by water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27:1125-1129.
- GARRATT-REED, A. J., BELL, D. C., 2003. Energy dispersive X-Ray analysis in the electron microscope, Massachusetts, USA, 5-19.
- GOLGOVICIA, F., COJOCARUA, A., ANICAIB, L., VISANA, T., 2011. Surface characterization of BiSbTe thermoelectric films electrodeposited from chlorides aqueous solutions and choline chloride based ionic liquids. *Mater. Chem. Phys.*, 126:700–706.
- GOMEZ, R., FELIU, J. M., ALDAZ, A., 1997. Effects of irreversibly adsorbed bismuth on hydrogen adsorption and evolution on Pt (111). *Electrochim. Acta*, 42:1675-1683.
- GRUBAC, Z., PETROVIC, Z., KATIC, J., METIKOS-HUKOVIC, M., BABIC, R., 2010. The electrochemical behaviour of nanocrystalline nickel: A comparison with polycrystalline nickel under the same experimental condition. *J. Electroanal. Chem.*, 645:87–93.

- GUJAR, T. P., SHINDE, V. R., KULKARNI, S. S., PATHAN, H. M., LOKHANDE, C. D., 2006. Room temperature electrodeposition and characterization of bismuth ferric oxide (BFO) thin films from aqueous nitrate bath. *Appl. Surf. Sci.*, 252:3585–3590.
- GUJAR, T. P., SHINDE, V. R., LOKHANDE, C. D., SUNG-HWAN, 2006. Electrosynthesis of Bi_2O_3 thin films and their use in electrochemical supercapacitors. *J. Power Sources*, 161:1479–1485.
- 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. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28:1083-1088.
- HASHIMOTO, K., SASAKI, T., MEGURO, S., ASAMI, K., 2004. Nanocrystalline electrodeposited Ni-Mo-C cathodes for hydrogen evolution production. *Mater. Sci. Eng., A*, 375-377:942-945.
- HARK, E., LUST, K., JANES, A., LUST, E., 2009. Electrochemical impedance study of hydrogen evolution on Bi(001) electrode in the HClO_4 aqueous solutions. *J Solid State Electrochem*, 13:745-754.
- HELI, H., JAFARIAN, M., MAHJANI, M. G., GOBAL, F., 2004. Electro-Oxidation of Methanol on Copper in Alkaline Solution. *Electrochim. Acta*, 49:4999-5006.
- HERRAIZ-CARDONA, I., ORTEGA, E., PEREZ-HERRANZ, V., 2011. Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits. *Electrochim. Acta*, 56:1308-1315.
- HİDROJENTÜRK, “Hidrojen ve Yakıt Pilleri ile İlgili Merak Ettiklerimiz”, *Hidrojentürk Dergisi*, Yıl:1 Sayı:1, Temmuz, http://www.hidrojenturk.com/hidrojenturk_sayi01.pdf (2002) (Erişim tarihi: 4 Ocak 2012)
- [http:// www.bilgiustam.com/hidrojen](http://www.bilgiustam.com/hidrojen) (Erişim Tarihi: 4 Ocak 2012)
- HUNG, C., LI, S., WANG, C., CHEN, C., 2012. Influences of a bipolar membrane and an ultrasonic field on alkaline water electrolysis. *J. Membr. Sci.*, 389:197-204.

- ISIMJAN, T. T., ROHANI, S., RAY, A. K., 2012. Photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation on highly ordered TiO₂ nanotubes fabricated by using Ti as cathode. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37:103-108.
- JAFARIAN, M., AZIZI, O., GOBAL, F., MAHJANI, M. G., 2007. Kinetics and electrocatalytic behavior of nanocrystalline CoNiFe alloy in hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32:1686–1693.
- KARDAŞ, G., 1999. Anodik ve katodik tepkimeler için elektrokatalitik yüzeyli elektrot seçimi, Ç.Ü. Fen Ed. Fak. Kimya Böl.-Doktora Tezi 173 sayfa.
- KARDAŞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2003. Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (11): 1213-1218.
- KARDAŞ, G., SOLMAZ, R., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. Elektroliz yöntemiyle hidrojen gazı eldesi. III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Mersin.
- KARIMI SHERVEDANI, R., LASIA, A., 1999. Evaluation of the surface roughness of microporous Ni-Zn-P electrodes by in situ methods. *J. Appl. Electrochem.*, 29:979-986.
- KARIMI SHERVEDANI, R., MADRAM, A. R., 2007. Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni₆₂Fe₃₅C₃ cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 53:426–433.
- KARIMI SHERVEDANI, R., MADRAM, A. R., 2008. Electrocatalytic activities of nanocomposite Ni₈₁P₁₆C₃ electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33:2468-2476.
- KELLY, R. G., SCULLY, J. R., SHOESMITH, D. W., BUCHHEIT, R. G., 2003. *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, Ohio-USA, 125-130.
- KRSTAJIC, N. V., POPOVIC, M., GRGUR, B., VOJNOVIC, M., SEPA, D., 2001. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution: part I. The mechanism. *J. Electroanal Chem.*, 512:16–26.

- KRSTAJIC, N. V., JOVIC, V. D., GAJIC-KRSTAJIC, L. J., JOVIC, B. M., ANTOZZI, A. L., MARTELLI, G. N., 2008. Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33:3676–3687.
- KROLICKA, A., BOBROWSKI, A., 2004. Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study. *Electrochem. Commun.*, 6:99-104.
- KLUG, H., FAASS, R., 2001. “Cryoplane: Hydrogen Fuelled Aircraft- Status and Challenges”. *Air and Space Europe*, Vol.III No:3/4:252.
- LEE, J.K., YI, Y., LEE, H. J., UHM, S., LEE, J., 2009. Electrocatalytic activity of Ni nanowires prepared by galvanic electrodeposition for hydrogen evolution reaction. *Catal. Today*, 146:188–191.
- LEE, H. J., HYUN, S., PARK, H. S., HAN, S. W., 2011. Thermoelectric properties of n-type Bi–Te thin films with various compositions. *Microelectronic Engineering*, 88:593-596.
- LIANG, J. Z., CHENA, H. Y., TANG, M. C., WU, Y. M., XIAO, G. M., ZHOUB, H. W., LI, W. S., JIANG, X., 2006. Properties and application of lead–calcium–tin–aluminium–bismuth alloys for positive grids. *J. Power Sources*, 158:908–913.
- LIU, Z., SHEN, S., GOU, L., 2012. Study on photocatalytic performance for hydrogen evolution over CdS/M-MCM-41 (M [Zr, Ti) composite photocatalysts under visible light illumination. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37:816-821.
- Lİ, W. S., LONG, X. M., HAN, J. H., CHEN, H. Y., WU, Y. M., 2006. Electrochemical behaviour of bismuth in sulfuric acid solution *J. Power Sources*, 158:1096-1101.
- LOSIEWICZ, B., BUDNIOK, A., ROWIŃSKI, E., LAGIEWKA, E., LASIA, A., 2004. The structure, morphology and electrochemical impedance study of the hydrogen evolution reaction on the modified nickel electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29:145-157.

- MARAŞ, D., 2005. Hidrojenin elektroliz ve gazifikasyon yöntemiyle üretiminin incelenmesi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi 104 sayfa.
- MERT, M. E, 2005. Nikel kaplı gümüş, bakır ve çinko elektrotlarda bazik ortamda hidrojen eldesi. Ç.Ü. Fen Ed. Fak. Kimya Böl.-Yüksek Lisans Tezi 84 sayfa.
- MERT, M. E., KARDAŞ, G., 2011. Electrocatalytic behaviour of NiBi coatings for hydrogen evolution reaction in alkaline medium J. Alloys Compd., 509:9190-9194.
- NAVARRO-FLORES, E., CHONG, Z., OMANOVIC, S., 2005. Characterization of Ni, NiMo, NiW, and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. J. Molecular Cat. A: Chemical, 226:179-197.
- NOWOTNY, J., VEZİROĞLU, T. N., 2011. Impact of hydrogen on the environment. Int. J. Hydrogen Energy, 36:13218-13224.
- OHTA, T., 1979. Solar Hydrogen Energy Systems. Pergamon Press, 35-58.
- PANEK, J., SEREK, A., BUDNIOK, A., ROWINSKI, E., LAGIEWKA, E., 2003. Ni-Ti Codeposit Layers As Cathode Materials For Electrocatalytic Hydrogen Evolution. Int. J. Hydrogen Energy, 28:169-175.
- PANEK, J., BUDNIOK, A., 2007. Production and electrochemical characterization of Ni-based composite coatings containing titanium, vanadium or molybdenum powders. Surf. Coat. Tech., 201:6478-6483.
- PASCHOS, O., SIMONOV, A. N., BOBROVSKAYA, A. N., HANTEL, M., RZEPKA, M., DOTZAUER, P., POPOV, A. N., SIMONOV, P. A., PARMON, V. N., STIMMING, U., 2010. Bismuth modified Pd/C as catalysts for hydrogen related reactions. Electrochem. Commun., 12:1490-1492.
- PETRII O. A., TSIRLINA, G. A., 1994. Electrocatalytic Activity Prediction For Hydrogen Electrode Reaction: intuition, art, science. Electrochim. Acta, 39:1739-1747.
- POURBAIX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 330-342; 384-392; 406-413; 533-539.

- PYUN, C. Y., PARK, S. M., 1986. Insitu Spectroelectrochemical Studies on Anodic-Oxidation of Copper in Alkaline-Solution. J. Electrochem Soc., 133:2024-2030.
- RAHIM, M. A. A, HAMEED, R. M. A, KHALIL, M. W., 2004. Nickel as a Catalyst for The Electro-Oxidation of Methanol in Alkaline Medium. J. Power Sources, 134:160-169.
- RASHKOVA, R., ARNAUDOVA, M., AVDEEV, G., ZIELONKA, A., JANNAKOUDAKIS, P., JANNAKOUDAKIS, A., THEODORIDOU, E., 2009. NiW/TiOx composite layers as cathode material for hydrogen evolution reaction. Int. J. Hydrogen Energy, 34: 2095–2100.
- ROMANN, T., LUST, E., 2010. Electrochemical properties of porous bismuth electrodes. Electrochim. Acta, 55:5746-5752.
- ROSALBINO, F., MACCIO, D., ANGELINI, E., SACCONI, A., DELFINO, S., 2005. Electrocatalytic properties of Fe–R (R = rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis. J. Alloys Compd., 403:275-282.
- SANDNEZ, E., WILLIAMS, M. E., BERTOCCI, U., VAUDIN, M. D., STAFFORD, G. R., 2007. Electrodeposition of bismuth from nitric acid electrolyte. Electrochim. Acta, 52:6221-6228.
- SARIKAYA, Y., 1997. Fizikokimya, 600.
- SHEELA, G., PUSHPAVANAM, M., PUSHPAVANAM, S., 2002. Zinc–nickel alloy electrodeposits for water electrolysis. Int. J. Hydrogen Energy, 27:627-633.
- SOLMAZ, R., 2004. Değişik metal elektrotlarla elektrokimyasal yolla asidik ve bazik ortamlarda hidrojen gazı eldesi, Ç.Ü. Fen Ed. Fak. Kimya Böl.-Yüksek Lisans Tezi 105 sayfa.
- SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. Nikel çinko kaplı yumuşak çelik elektrotlarda alkali ortamda hidrojen gazı eldesi. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Enerji Yönetimi Sempozyumu, Kayseri, 153-158.

- SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., 2007. Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings. *Energy Convers. Manage.*, 48:583–591.
- SOLMAZ, R., DÖNER, A., KARDAŞ, G., 2008. Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction. *Electrochem. Commun.*, 10(12):1909–1911.
- SOLMAZ, R., DÖNER, A., ŞAHİN, İ., YÜCE, A. O., KARDAŞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2009, The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34:7910-7918.
- SOLMAZ, R., DÖNER, A., KARDAŞ, G., 2009. The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34:2089-2094.
- SOLMAZ, R., 2009. Hidrojen gazı eldesi ve metanol elektrooksidasyonu için katalitik elektrot geliştirilmesi. Ç.Ü. Fen Ed. Fak. Kimya Böl.-Doktora Tezi 162 sayfa.
- STEVANOVIC, J., GOJKOVIC, S., DESPIC, A., OBRADOVIC, M., NAKIC, V., 1998. Hydrogen evolution at Zn-Ni alloys. *Electrochim. Acta*, 43:705-711.
- TATLI, G., 1993. Güneş enerjisinden hidrojen yakıtı eldesi için sistem geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, 86 sayfa.
- TMMOB ENERJİ RAPORU, 2006. “TMMOB Enerji Raporu 2006”. Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Ekim, Ankara. http://www.enerjinesahipcik.org/resimler/ekler/9f0f895fb98ab91_ek.pdf?tipi=7&turu=&sube=0, (Erişim Tarihi: 4 Ocak 2012).
- ÜNERİ, S., 1978. Elektrokimya. Ankara Üniv. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- ÜNERİ, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi, Ankara, 48.
- VAZQUEZ-GOMEZ, L., CATTARIN, S., GUERRIERO, P., MUSIANI, M., 2008. Hydrogen evolution on porous Ni cathodes modified by spontaneous deposition of Ru or Ir. *Electrochim. Acta*, 53:8310–8318.
- VIELSTICH, W., LAMM, A., GASTEIGER, H. A., 2003. Fuel cells Fundamentals technology and applications, England, 359-441.

- VIVIER, V., REGIS, A., SAGON, G., NEDELEC J. Y., YU, L. T., VIVIER, C. C, 2001. Cyclic voltammetry study of bismuth oxide Bi_2O_3 powder by means of a cavity microelectrode coupled with Raman microspectrometry. *Electrochim. Acta*, 46:907–914.
- VUKOVIC, M., 1994. Voltammetry and Anodic Stability of a Hydrous Oxide Film on a Nickel Electrode in Alkaline-Solution. *J. Appl. Electrochem.*, 24:878-882.
- YANG, M., HU, Z., 2005. Electrodeposition of bismuth onto glassy carbon electrodes from nitrate solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 583:46-55.
- 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., 1995. Demir korozyonu üzerine tiyoürenin inhibitör etkisi, *Ç.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, 10:1-2.
- YAZICI, B., ARSLAN, G., ERBİL, M., ZOR, S., 1998. Effect of thiourea on the hydrogen yield in electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23 (10): 867-872.
- YAZICI, B., KARDAŞ, G., SOLMAZ, R., ERBİL, M., 2006. Hidrojen gazı eldesinde elektrot ve elektrolitlerin etkisinin incelenmesi. VI. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, ISPARTA.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Adana’da doğdu. İlköğrenimini Mithatpaşa İlkokulunda, orta öğrenimini Beşocak Ortaokulunda ve lise öğrenimini Adana Erkek Lisesi’nde tamamladı. 1997 yılında başladığı Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 2001 yılında mezun oldu. 2004 yılında Tezsiz Yüksek Lisans öğrenimini bitirdi. 2005 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Yüksek Lisansını bitirdi. 2006 yılında Doktora eğitimine başladı. 2007 yılından itibaren Polis Memuru olarak çalışmaktadır.