

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali DÖNER

NİKEL-BAKIR VE NİKEL-KOBALT KAPLI BAKIR ELEKTROTLARDA
HİDROJEN ELDESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2008

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİKEL-BAKIR VE NİKEL-KOBALT KAPLI BAKIR ELEKTROTLARDA
HİDROJEN ELDESİ

Ali DÖNER
YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez/...../2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği /Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza.....

İmza.....

İmza.....

Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yrd.Doç.Dr. Güray KILINÇÇEKER

Prof.Dr. Hamide KAVAK

DANIŞMAN

ÜYE

ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof.Dr.Aziz ERTUNÇ
EnstitüMüdürü

Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Birimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından ve 106T542 Nolu Tübitak Projesi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2007YL17

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NİKEL-BAKIR VE NİKEL-KOBALT KAPLI BAKIR ELEKTROTLARDA
HİDROJEN ELDESİ**

Ali DÖNER

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

Danışman: Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yılı: 2008, **Sayfa:** 113

Jüri: Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER

Prof.Dr. Hamide KAVAK

Bu çalışmada bakır, nikel kaplı bakır, nikel ile birlikte kobalt kaplı bakır ve nikel ile birlikte bakır kaplı bakır elektrotlarda bazik ortamda hidrojen gazı çıkışı incelenmiştir. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrotların hidrojen aşırı gerilimini belirlemek amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca elektroliz yöntemi ile sisteme sabit 3 V potansiyeluygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel ile birlikte bakır kaplı bakır elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, Kompozit Kaplama, Aşırı Gerilim

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF HYDROGEN EVOLUTION AT ELECTRODEPOSITED NICKEL COPPER AND NICKEL COBALT ELECTRODES

Ali DÖNER

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

Supervisor: Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Year: 2008, **Pages:**113

Jury: Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER

Prof.Dr. Hamide KAVAK

In this study, hydrogen gas evolution has been studied in basic solution at copper, electrodeposited nickel on copper and electrodeposited nickel copper on copper and nickel cobalt on copper. For this purpose, cathodic polarization curves obtained using three-electrode technique. To obtain hydrogen over potentials for these electrodes, electrolysis system has been used. In addition, the hydrogen gas volume was measured evaluated from the cathode at constant 3 V potential using electrolysis systems. From obtaining results, hydrogen over potential decreased at electroplated nickel copper on copper electrodes.

Key Words: Hydrogen, Composite Coating, Over Potential

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim sayın hocalarım, Prof. Dr. Birgül YAZICI, Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Prof. Dr. İlyas DEHRİ, Doç. Dr. Tunç TÜKEN, Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER, Arş Gör. Ramazan SOLMAZ, Arş Gör. Hülya KELEŞ, Arş Gör. Süleyman YALÇINKAYA' ya teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşlarım İbrahim ŞAHİN Serap ÇATAL ve Arş. Gör. Başak DOĞRU' ya teşekkür ederim.

Her konuda desteğini esirgemeyen, sevgili aileme ve ablama sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGE VE KISALTMALAR.....	XVI
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji Kaynakları.....	2
1.2. Fosil Yakıtları.....	3
1.3. Alternatif Kaynaklar.....	4
1.3.1. Hidrojen Enerjisi.....	5
1.3.1.1.Hidrojen.....	6
1.3.1.2. Kullanım Alanları.....	8
1.3.1.3. Hidrojen Üretimi.....	8
1.3.1.3.(a). Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi.....	9
1.3.1.3.(b). Suyun Elektrolizi.....	9
1.3.1.3.(c). Isıl Kimyasal Yöntem.....	9
1.3.1.3.(d). Güneş-Hidrojen Sistemi.....	10
1.3.1.3.(e). Fotokimyasal Yöntem.....	10
1.3.1.3.(f). Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler.....	11
1.3.1.3.(g). Foto Biyolojik Sistemler.....	11
1.3.1.4. Hidrojenin Depolanması.....	12
1.3.1.4.(a). Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma.....	13
1.3.1.4.(b). Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama	13
1.3.1.4.(c). Metal Hidrit Sistemi İle Depolama.....	13
1.3.1.4.(d). Karbon Adsorpsiyon Tekniği.....	14
1.3.1.4.(e). Cam Mikrokürelerde Depolama.....	14

1.3.1.4.(f). Yerinde Kısmi Oksidasyon.....	14
1.3.1.4.(g). Diğer Teknikler.....	15
1.3.1.5. Hidrojenin Taşınması.....	15
1.3.1.6. Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması.....	16
1.4. Elektrokataliz.....	17
1.4.1. Elektrodun Katalitik Etkisi (Fermi Dinamiği).....	18
1.5. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi.....	20
1.5.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları.....	21
1.6. Elektroliz İle Bazı Ortamda Hidrojen Eldesi.....	22
1.6.1. Bazı Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu.....	22
1.6.1.1. Bazı Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonunun Mekanizması.....	24
1.6.1.2. HER'nun Mekanizması.....	26
1.7. Elektrokimyasal Tepkimeler.....	26
1.7.1. Arayüzeyde Elektrot Potansiyelinin Oluşumu.....	27
1.8. Bakır-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel-pH Denge Diyagramı.....	29
1.8.1. İki Çözünmüş Madde.....	29
1.8.2. İki Katı Madde.....	30
1.8.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde.....	30
1.9. Nikel-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel-pH Denge Diyagramı.....	32
1.9.1. İki Çözünmüş Madde.....	32
1.9.2. İki Katı Madde.....	32
1.10. Kobalt-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel-pH Denge Diyagramı..	34
1.10.1. İki Çözünmüş Madde.....	34
1.10.2. İki Katı Madde.....	34
1.10.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde.....	34
1.11. Elektrolitik Kaplama.....	36
1.11.1. Bir Kaplama İşlemi Genel Olarak Şu İşlemleri Kapsar	37
1.11.2. Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Etmenler.....	37
1.11.2.1. Sistemden Geçirilen Akım Yoğunluğu.....	38
1.11.2.2. Konsantrasyon ve Karıştırma.....	38

1.11.2.3. Banyo Kaplama Sıcaklığı.....	38
1.11.2.4. Banyonun Bileşimi.....	39
1.11.2.5. Kolloidlerin Etkisi.....	39
1.11.2.6. Banyonun pH'sı.....	39
1.11.2.7. Kullanılan Anot ve Katot.....	40
1.11.2.7. (1). Anot.....	40
1.11.2.7. (2). Katot.....	40
1.11.2.8. Banyo Kabı.....	41
1.11.2.9. Dağılma Gücü, Kaplama Gücü.....	41
1.12. Çalışmanın Amacı.....	42
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	43
3. MATERYAL VE METOD.....	54
3.1. Materyal.....	54
3.2. Metod.....	55
3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması.....	55
3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler.....	56
3.2.2.1. Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi.....	56
3.2.2.2. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi.....	56
3.2.2.3. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi.....	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	58
4.1. Bakır Elektrotların Yüzeyinin Metallerle Kaplanması ve Kaplama Koşullarının Belirlenmesi.....	58
4.1.1. Cu/Ni Kaplı Bakır Elektrotlarının Oluşturulması.....	58
4.1.2. Cu/Cu ve Cu/Co Kaplı Bakır Elektrotlarının Oluşturulması.....	59
4.1.3. Kompozit Kaplama Banyolarının Oluşturulması.....	60
4.2. 1 M KOH Çözeltisinde Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri.....	64
4.2.1. Cu, Cu/Cu ve Ni Elektrotlarda Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri...	65
4.2.2. Cu/Ni Kaplı Elektrotlarda Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri.....	67
4.2.3. Cu/Co Kaplı Elektrot ile Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri.....	72
4.2.4. Cu/NiCo Kompozit Kaplı Elektrotlarında Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri.....	74

4.2.5. Cu/NiCu Kompozit Kaplı Elektrotlarında Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri.....	77
4.2.6. Ayrışma Gerilimi Sonuçların Değerlendirilmesi.....	79
4.3. 1 M KOH Çözeltisinde Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri.....	81
4.3.1. Cu ve Cu/Cu Katotlarda Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri.....	82
4.3.2. Cu/Ni Kaplı Katotlarda Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri.....	82
4.3.3. Cu/Co Kaplı Katotlarda Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri.....	85
4.3.4. Cu/NiCo Kompozit Kaplı Katotlarda Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri.....	86
4.3.5. Cu/NiCu Kompozit Kaplı Katotlarda Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri.....	87
4.3.6. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Değerlendirilmesi.....	88
4.4. 1 M KOH Çözeltisinde Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri...	91
4.4.1. Cu, Cu/Cu ve Ni Elektrotlarda Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri.....	91
4.4.2. Cu/Ni Kaplı Elektrotlarda Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri.....	94
4.4.3. Cu/Co Kaplı Elektrotunda Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrisi.....	98
4.4.4. Cu/NiCo Kompozit Kaplı Elektrotlarında Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri.....	99
4.4.5. Cu/NiCu Kompozit Kaplı Elektrotlarında Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri.....	101
4.4.6. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirilmesi.....	103
4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kompozit Kaplamalı Elektrotlarda Metal Bileşimlerinin Belirlenmesi.....	105
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	106
KAYNAKLAR.....	108
ÖZGEÇMİŞ.....	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Hidrojenin özellikleri.....	6
Çizelge 1.2.	Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması.....	18
Çizelge 4.1.	Bakır ve nikelin sodyum sitratla vermiş olduğu komplekslerin türü ve oluşan komplekslerin standart indirgenme potansiyelleri...	63
Çizelge 4.2.	Cu, Ni ve 10 µm kalınlığında değişik akım yoğunluklarında nikel ile kaplanmış bakır (Cu/Ni) elektrotların katot, platinin anot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği ile elde edilen ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimleri.....	69
Çizelge 4.3.	İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platin anot, Cu, 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda, değişik kalınlıklarda nikel ile kaplanmış (Cu/Ni) bakır elektrotların katot olduğu koşullarda elde edilen ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler.....	72
Çizelge 4.4.	İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, 50 µm kalınlığında 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda kobalt ile kaplanan bakır (Cu/Co) elektrotun katot olduğu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen ayrışma gerilimi ve aşırı gerilimler.....	74
Çizelge 4.5.	Cu ve 50 µm 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda nikel ve kobalt ile kaplanmış bakır (Cu/Co, Cu/Ni) ve Cu/NiCo elektrotların katot, platinin anot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisinde elde edilen ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler.....	76
Çizelge 4.6.	Cu ve 50 µm 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda nikel ile kaplanmış bakır (Cu/Ni) ve Cu/NiCu elektrotların katot, Pt'nin anot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler.....	79

Çizelge 4.7.	Bakırda ve tüm kaplamalı elektrotlarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde elektroliz sisteminde 3,0 V sabit potansiyelde oluşan akım yoğunlukları.....	89
Çizelge 4.8.	Ni, Cu ve Cu/Cu elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları.....	94
Çizelge 4.9.	Değişik akım yoğunluklarında ve değişik kalınlıklarda kaplı elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği ile 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları.....	96
Çizelge 4.10.	Bakır ve kobalt kaplı bakırın 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları.....	99
Çizelge 4.11.	Kompozit kaplamaların 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları.....	101
Çizelge 4.12.	50 µm kalınlığında ve 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda kompozit kaplı bakır (Cu/NiCu) ve bakır elektrotlarının değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları.....	104
Çizelge 4.13.	Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenen kompozit kaplama bileşimleri.....	105

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Dünya enerji kaynakları.....	2
Şekil 1.2.	Volkan Eğrisi.....	19
Şekil 1.3.	Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi.....	29
Şekil 1.4.	25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.....	31
Şekil 1.5.	25 °C de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı.....	33
Şekil 1.6.	25 °C de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı...	35
Şekil 3.1.	Katodik akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan anot ve katodu ayrılmış cam hücre.....	57
Şekil 4.1.	1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, nikel ve bakır elektrotların katot olduğu sistemde, iki elektrot tekniği kullanılarak, elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	65
Şekil 4.2.	50 µm kalınlığında 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda bakır kaplı bakırın katot, platinin anot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	67
Şekil 4.3.	1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, 10 µm kalınlığında değişik akım yoğunluklarında nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotların katot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	68
Şekil 4.4.	İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platin anot, 25 µm kalınlığında 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotun katot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	70
Şekil 4.5.	İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platin anot, 50 µm kalınlığında 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotun katot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	71
Şekil 4.6.	İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, bakır ve 50 µm 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda	

	kobalt ile kaplanan bakır (Cu/Co) elektrotlarının katot olduğu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	73
Şekil 4.7	İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, 50 µm kalınlık ve 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda kompozit kaplı elektrotların katot olduğu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	75
Şekil 4.8.	İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, 50 µm kalınlık ve 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda kompozit kaplı (Cu/NiCu) elektrotların katot olduğu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	78
Şekil 4.9.	1 M KOH içerisinde, platin elektrot anot olduğu durumda katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.....	82
Şekil 4.10.	1 M KOH çözeltisi içerisinde, 10 µm kalınlığında değişik akım yoğunluklarında nikel kaplanmış bakır katotları üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.....	83
Şekil 4.11.	1 M KOH içerisinde, platin anot, değişik kalınlıklarda, 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda nikel kaplı Cu/Ni elektrotların katotlar olduğu sistemlerde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.....	84
Şekil 4.12.	1 M KOH içerisinde, platin anot, 50 µm kalınlığında 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda kobalt kaplanmış (Cu/Co) bakır ve bakır katotları üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.....	85
Şekil 4.13.	1 M KOH içerisinde, platinin anot, 50 µm kalınlığında 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda değişik oranlarda hazırlanan banyolarda oluşturulan kompozit kaplı (Cu/NiCo) bakır katotlar üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri...	86

Şekil 4.14.	1 M KOH içerisinde, platinin anot 50 µm kalınlığında 50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda kompozit kaplı (Cu/NiCu) bakır katotları üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.....	88
Şekil 4.15.	Bakır 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.....	91
Şekil 4.16.	Bakır kaplı bakırın 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.....	92
Şekil 4.17.	1 M KOH çözeltisi içerisinde Nikel elektrotun katot olduğu koşullarda 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.....	93
Şekil 4.18.	Değişik akım yoğunluklarında ve 10 µm kalınlığında nikel kaplı elektrotların katot olduğu koşullarda 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.....	95
Şekil 4.19.	50 mA.cm ⁻² akım yoğunluğunda, 25 µm ve 50 µm kalınlıklarda kaplı elektrotların üç elektrot tekniği ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	97
Şekil 4.20.	Bakır ve kobalt kaplı bakırın 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	98
Şekil 4.21.	1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında platinin anot olarak kullanıldığı koşullarda kompozit kaplı katotlardan elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	100
Şekil 4.22.	Değişik oranlarda Ni-Cu kaplı elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	102

SİMGELER VE KISALTMALAR

E : Elektrot potansiyeli (V)

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

I : Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)

η : Aşırı gerilim (V)

μm : mikron

V : Volt

E : Potansiyel

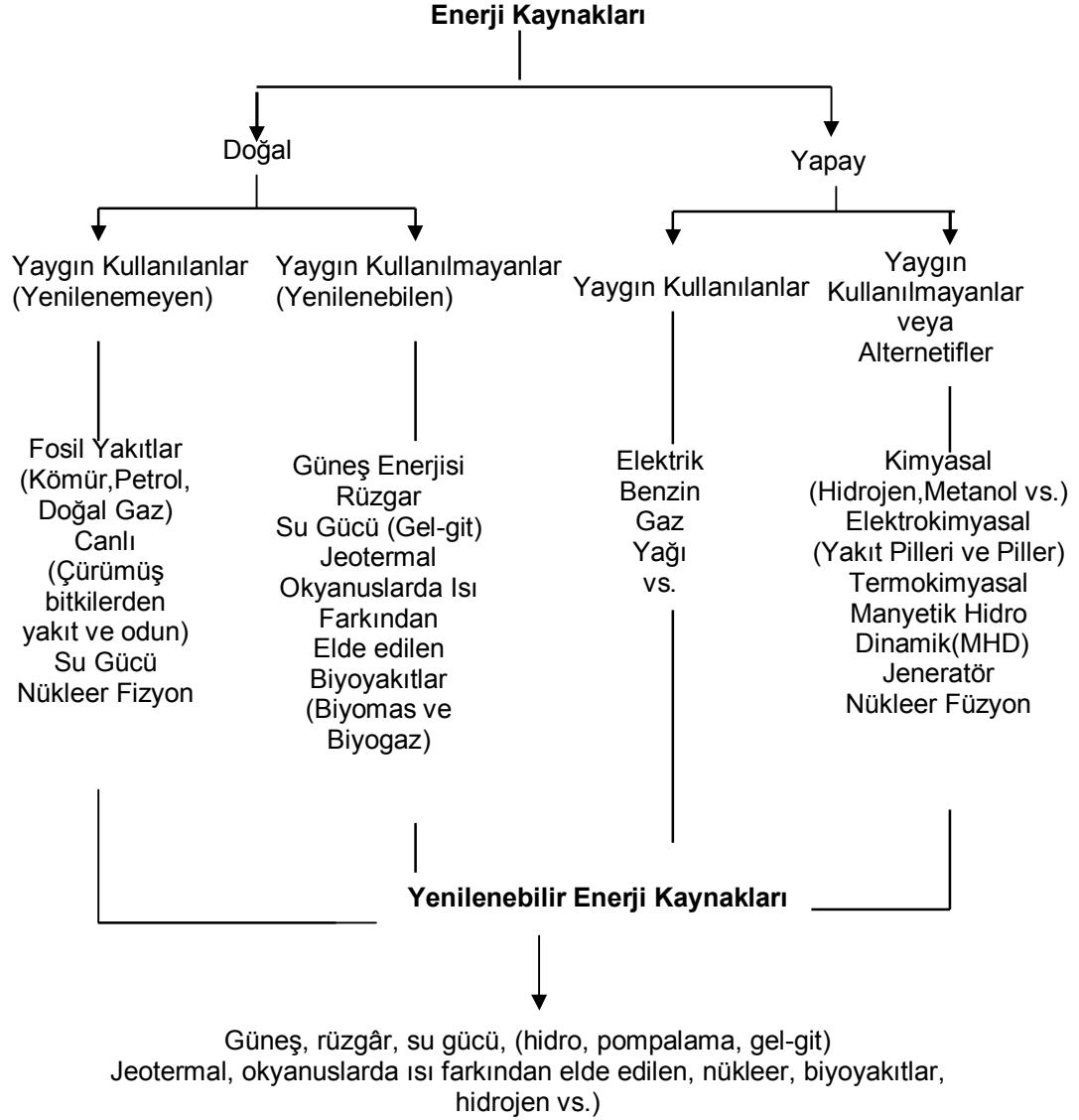
1. GİRİŞ

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

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının önemli bir bölümü fosil kaynaklı yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kaynaklı yakıtların aşırı kullanımı sonucu azalması ve artan çevre kirliliği, çevre bilincine uygun ve yenilenebilir alternatif kaynakların araştırılmasını gündeme getirmiştir. Çevre sorunları ve fosil yakıt rezervlerinin azalması gibi sorunlar 21.yüzyılın enerji tercihinin elektrik ve hidrojenle olmasını sonucunu doğurmaktadır. Bu iki alternatif yakıt birbirine dönüştürülebilmektedir. Ayrıca hidrojen elektrikten daha iyi depolanabilmekte ve uzun mesafelere taşınabilmektedir. Bu özelliği hidrojenin uçaklar ve motorlu taşıtlar içinde yakıt olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. Hidrojenin elektroliz ile sudan elde edilebilmesi, fiziksel ve kimyasal özellikleri, benzine göre motordan daha yüksek güç elde etme imkanı sağlaması ve çevreye olumlu etkileri hidrojeni önemli bir alternatif yakıt durumuna getirmektedir. Motor yakıtı olarak hidrojen kullanımı 1920’li yıllarda başlamış ve günümüze kadar yapılan çalışmalarla, hidrojen kullanım sınırına ulaşmıştır. Uygulamanın yaygınlaştırılmasının önündeki engeller; ekonomik faktörler ve mevcut enerji sistemleri ile geleneksel motorların uyumsuzluğunun getirebileceği sakıncalardır. Ancak çevresel koşullar bir an önce kullanımın başlamasını zorunlu kılmaktadır.

1.1. Enerji Kaynakları

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



Şekil 1.1. Dünya enerji kaynakları (Selvam, 1991)

Enerji kaynakları genel olarak yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olmak üzere sınıflandırılabilir. Yenilenemeyen enerji kaynakları bir şekilde, çok eskilerden depolanmış kaynaklardır. Bu kaynakların içine milyonlarca yılda oluşan

fosil yakıtlar ile dünyanın oluşumuyla yaşıt uranyum ve toryum elementleri girer. Yenilenebilir enerji kaynakları, insanlık için oldukça uzun sayılacak bir gelecekte tükenmeden kalacak kaynaklardır. Bunların başında güneş gelmektedir. Güneş, bu günkü hesaplara göre 5 milyar yıl daha bu günkü durumunu koruyacaktır. Yani insanlar için bu enerji kaynağı tükenmez bir enerji kaynağıdır.

Yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere hemen hemen tüm enerji kaynaklarında teknolojik olarak gelişmeler mevcuttur. Enerji bu güne kadar olduğu gibi gelecekte de insanlık için temel bir sorun olma özelliğini sürdürecektir. Bununla birlikte gelecek yıllarda bugün olduğundan daha fazla enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynaklarına sahip olunması da insanlık için uzak bir ihtimal değildir.

1.2. Fosil Yakıtlar

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

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

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

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

Bilindiği gibi kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar kullanıldığında, çevreye çeşitli gazlarla birlikte bazı toz parçacıkları atmaktadır. Atılan bu gaz karışımı parçacıklar arasında karbon oksitler, kükürt oksitler, hidrokarbonlar, birincil

kirleticiler; poli-nükleer aromatik hidrokarbonlar, olefinler, aldehitler, bazı aerosoller ise ikincil kirleticiler olarak adlandırılır. Hava kirliliğinin çevre üzerindeki etkileri küresel, bölgesel ve yerel ölçekte ortaya çıkmaktadır. Küresel ölçekte, başta karbondioksit olmak üzere, sera gazlarının yol açtığı küresel ısınma ve ozon tabakasının delinmesi sayılabilir. Bölgesel ölçekte asit yağmurları, ormanların tahribi göllerin asitlik değerinin artması sonucunda ekolojik dengenin bozulması en önemli belirtilerdir.

1.3. Alternatif Kaynaklar

İnsanlık tarihinde ateşin bulunmasından sonra ve odunun enerji kaynağı olarak kullanımından bugüne kadar geçen ve gelecek milyonlarca yıl içinde, fosil yakıt olarak tanıdığımız kömür, petrol, doğal gaz kullanımı, gerçekten son derece küçük bir zaman dilimini kapsamaktadır. İnsanlık on binlerce yıl önceden başlayarak 19. yüzyıl başlarına kadar yalnız, odun, su, güneş ve rüzgâr gibi yer üstü kaynakları kullanmış ve 21. yüzyıl ortalarından itibaren gelecek on binlerce senede yine bu kaynakları, bu sefer farklı bir teknolojiyle kullanacaktır. Aradaki 200 sene fosil yakıtların kullanıldığı bir dönem olarak tarihte kalacaktır. Günümüz insanı bu konuda ne yazık ki ileriye görmekten veya görmek istemekten kaçınmakta, eldeki sınırlı rezervleri sorumsuzca ve çevreyi kirletme pahasına harcamaktadır. Ancak, bütün bunlar fosil yakıtların kısa bir süre sonra biteceği gerçeğini değiştirmede için, bu günkü yaşantı ve konforun sürdürülmesine yönelik seçenekler arayışları yoğun bir şekilde sürmektedir.

İdeal bir enerji yakıtı aşağıdaki koşulları sağlamalıdır;

- Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli
- Taşınırken enerji kaybı hiç veya çok az olmalı
- Her yerde, örneğin, sanayide, evlerde, taşıtlarda kullanılabilmesi
- Depolanabilmeli
- Tükenmez olmalı
- Temiz olmalı
- Birim küle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı

- Değişik şekillerde, örneğin, doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılabilmesi
- Güvenli olmalı
- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli
- Çevreye hiç zarar vermemeli
- Çok hafif olmalı
- Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli
- Karbon içermemeli
- Ekonomik olmalıdır.

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

1.3.1. Hidrojen Enerjisi

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanısıra sudan ve biyokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok, bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir. Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanısıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim hidrojeninin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır. 1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt pilleri, son yıllarda özellikle ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve

hizmet sektörlerinde başarı ile kullanıma sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabildiği gibi elektrik santralleri için de uygun güç sağlayıcılardır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuşlardır.

1.3.1.1. Hidrojen

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

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri (Muhtesipoğlu, 2002; BOS A.Ş. WEB SİTESİ)

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

Kokusuz, renksiz, tatsız ve saydam bir yapıya sahip olan hidrojen, doğadaki en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütesinin ısı değeri 141,9 MJ/kg olup, petrolden 3,2 kat daha fazladır. Sıvı hidrojenin birim hacminin ısı değeri ise 10,2 MJ/m³ tür ve petrolün %28'i kadardır. Gaz hidrojenin birim kütesinin ısı değeri sıvı

hidrojenle aynı olup, doğal gazın 2,8 katı kadarken, birim hacminin ısı değeri 0,013 MJ/m³ ile doğal gazın %32,5'i olmaktadır. Metal hidridlerin kütsel enerji içeriği 2-0 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hidridlerin hacimsel enerji içeriği 12,6-14,3 MJ/m³ ile gaz ve sıvı hidrojenden büyüktür. Dünya nüfustaki ve uygarlık düzeyindeki artışlarla birlikte toplam enerji gereksiniminin artmasına karşın günümüzde kullanılmakta olan enerji kaynaklarının hızla tükenmekte olması alternatif enerji kaynaklarına olan gereksinimi zorunlu kılmaktadır. Petrol krizinin ve çevre sorunlarının etkisi altında yakın gelecekte içten yanmalı motorlarda kullanılan benzin, mazot gibi petrol kökenli konvansiyonel yakıtların yerini alacak alternatif yakıtların bulunması gerekmektedir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında yarar sağlayacak en önemli özelliklerinden biri farklı hava hidrokarbon karışım oranları için hava fazlalık katsayısının 0,3-1,7 değerleri arasında tutuşma sağlanabilmekte iken hidrojen için bu sınır 0,15-4,35 değerlerine ulaşmaktadır. Hidrojen-hava karışımlarını ateşlemek için gerekli enerji miktarı da diğer yakıtlara oranla çok düşüktür. Bu durum tutuşma garantisi sağlaması açısından Otto ilkesi (içten yanmalı) ile çalışan motorlarda avantaj sağlamakla birlikte erken tutuşma ve geri yanma gibi sorunları da beraberinde getirmektedir.

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

çelik gibi bazı metallerden difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Hidrojenin bu özelliği depolanmasında bazı sorunlar oluşturmaktadır.

1.3.1.2. Kullanım Alanları

Katalitik hidrojenleme;

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

Yakıt olarak;

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

Metalürjide;

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

1.3.1.3. Hidrojen Üretimi

Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Bunlar arasında su, hava, kömür ve doğal gaz sayılabilir. Ancak, sayılan bu kaynaklardan kömür ve doğal gaz fosil yakıt olup, sınırlı rezerve sahiptir. Ayrıca, bu gerek birincil enerji kaynağı, gerekse hidrojen üretim kaynağı olarak kullanması çok büyük çevre zararlarına yol açmaktadır. Bu

nedenle, hidrojenin temiz enerji kaynakları ile sudan üretilmesi en doğru seçim olacaktır.

1.3.1.3. (a). Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

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

1.3.1.3. (b). Suyun Elektrolizi

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

1.3.1.3. (c). Isıl Kimyasal Yöntem

Suyun ısı enerjisi ile ayrıştırılması için en az 2500 °C lik bir sıcaklık gerekmektedir. Burada, tek basamakta termo-kimyasal işlem yerine, birkaç basamaklı işlemler ön görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı ısı kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950 °C ye kadar indirilmiş, toplam

verim ise %50 olarak bulunmuştur. Isıl-kimyasal yöntem üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

1.3.1.3. (d). Güneş-Hidrojen Sistemi

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

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

1.3.1.3. (e). Fotokimyasal Yöntem

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

Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijenlerine ayırtırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen UV ışınları suyun doğrudan ayrıştırılması için

yeterli enerjiye sahip olmakla birlikte, atmosferdeki ozon tabakası tarafından büyük miktarlarda tutulduklarından çok az bir kısmı dünyaya gelebilmektedir. Gerçekte tüm canlılar için oldukça zararlı olan UV ışınımının, incelen ozon tabakasından daha fazla miktarda geçmesi, fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir öge olarak görülse de, dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Ancak fotokimyasal yöntem için bu ışınımın güçlendirilmesi veya su tarafından soğurulmasının artırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi arttırılmaktadır.

1.3.1.3. (f) Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler

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

1.3.1.3. (g). Foto Biyolojik Sistemler

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

1.3.1.4. Hidrojenin Depolanması

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

Hidrojenin sıvı olarak depolanmasında, sıvı hidrojen taşınım tanklarına benzer tanklar kullanılır. Örneğin Kennedy Uzay Merkezinde fırlatma alanının yanında 3217 m³ hacminde küre kullanılır ve bu tanktan uzay mekiğine 38 m³/dk hıza kadar aktarım olabilmektedir. Sıvılaştırma tesislerinde ise depolama genellikle 1514 m³ hacminde vakum-izole küresel tankta yapılır.

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

1.3.1.4. (a). Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma

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

1.3.1.4. (b). Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama

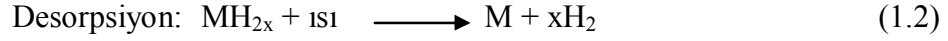
Bu teknikte hidrojen atmosfer basıncında, 20 K' de oldukça iyi izole edilmiş tankta depolanmaktadır. Hidrojen sıvı şekilde olduğu için, eşdeğer ağırlıktaki gazolinden 3 kat fazla enerji içerir ve eşdeğer enerji içerdiği durumda da 2,7 kat fazla hacim gerektirir. Bu teknik tank ve izolasyon dahil ağırlıkça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

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

1.3.1.4. (c). Metal Hidrit Sistemi İle Depolama

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

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



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

1.3.1.4. (d). Karbon Adsorpsiyon Tekniği

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

1.3.1.4. (e). Cam Mikrokürelerde Depolama

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

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

1.3.1.4. (f). Yerinde Kısmi Oksidasyon

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

1.3.1.4. (g). Diğer Teknikler

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

1.3.1.5. Hidrojenin Taşınması

Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ve/veya tankerlerle taşınabilmektedir. Doğal gaz boru hatlarının gelecekte hidrojen taşınması için kullanılabileceği belirtilmektedir. Hidrojenin üretilmesinden sonra ihtiyaç olan yerlere ulaştırılması, kullanılması ve kullanımının azaldığı durumlarda da hidrojenin depolanmasına ihtiyaç vardır. Genel olarak hidrojenin kullanıldığı her yerde depolanmasına ihtiyaç vardır. Taşıtlarda hidrojenin kullanılması durumunda depolama daha fazla önem kazanmaktadır. Bu nokta da hidrojenin depolanmasını makro ve mikro olmak üzere ikiye ayırabiliriz. Makro düzeyde merkezi bir jeneratör, güneş hidrojen enerji sistemi, rüzgar hidrojen enerji sistemi vb. merkezi olarak üretilen hidrojenin depolanmasıdır. Mikro düzey ise kullanım yeri (pişirme, ısınma vb.) veya hidrojen yakıtlı taşıtlarda hidrojenin depolanmasıdır. Kullanım yerine ve yöntemine bağlı olarak farklı tipte depolama yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Depolama sistemlerinin maliyet verimliliği geleceğin enerji seçeneklerinden biri olan hidrojen gazının kullanımı için en kritik faktördür. Bu günün depolama yöntemleri çok pahalıdır ve çeşitli uygulamaların gereksinim gösterdiği performansları karşılamamaktadır. Yüksek enerji yoğunluğuna ve düşük ağırlığa sahip taşınabilir (araç üstü) depolara ihtiyaç duyulmaktadır. Normal sıcaklık ve basınç şartlarında, hidrojen çok düşük enerji yoğunluğuna (benzine göre yaklaşık 1/3300) sahiptir. Bu sebeple depolama konusunda uzun vadede amaç, ağırlık ve hacimsel olarak depolama yoğunluğu açısından benzinle karşılaştırılabilir teknolojilerin gerçekleştirilmesidir. Ekonomik ve pratik hidrojen depolama sistemi kapasiteye,

depo malzemelerinin yapısal bileşenine toplam maliyet ve hidrojen emniyetli kullanım için gerekli olan basınç ve sıcaklık şartlarına bağlıdır.

1.3.1.6. Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması

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

Bunlar:

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

Hidrojeni üretim, dağıtım, kullanım ve güvenlik bakımından benzinle karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. Öncelikle temizdir, yenilenebilir şekilde üretilebilir, sağlıklıdır. Güvenlik açısından da tehlikeli olduğu düşünülüyorsa da uzay çalışmalarından elde edilen tecrübelerle böyle olmadığı anlaşılmıştır. Fakat günümüz dünya şartlarında hidrojenin araçlarda kullanılması halinde karakteristiğinin net olarak belirlenmesine ihtiyaç vardır. Böylece teknolojik çözümler geliştirilebilir.

Hidrojenin kullanımının amacı olan çevre sorunları ve enerji problemlerinin çözümünde önemli olan konu hidrojenin üretim, dağıtım, kullanımında seçilecek olan yöntem ve teknolojilerdir. Hidrojenin üretimi göz önüne alındığında; elektroliz, elektrik üretimindeki maliyetlerin yüksek olması sebebiyle yeterince uygun değildir. Ayrıca elektrik üretimindeki yöntemde önemlidir. Amaç hava kirliliğinin azaltılması iken termik santrallerin kullanılması, güvenilir olmasından bahsederken nükleer enerjiden elektrik üretimi uygun değildir. Kömür ve doğalgazdan hidrojen üretiminde ise emisyon faktörlerinin etkileri az olsa da önemini koruyacaktır. Bu etkilerin minimizasyonu için foto voltaik piller doğrudan güneş enerjisi, biyokütle gibi üretim yöntemleri kullanılabilir.

1.4. Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizörün fiziksel hali değişse de kimyasal yapısında hiçbir değişiklik olmaz. Elektrokimyasal tepkimelerde bu rolü elektrot üstlenir. Bir çözünmeye uğramıyor ya da üzerinde bir birikme olmuyor ise tepkime sonunda elektrotta bir değişme söz konusu değildir. Böylece bir elektrot yük transfer reaksiyonlarında katalizördür, buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir. Sabit bir aşırı gerilimde (η) tepkime, bir elektrot üzerinde, diğer bir elektrota göre daha hızlı gerçekleşiyorsa, bu elektrot diğer elektrota göre daha elektrokatalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i' yi sabit tutmak koşulu ile katalitik etkinlik aşırı gerilim (η) cinsinden karşılaştırılabilir. Bazen de denge akım yoğunluğu i_0 ($\eta = 0$ iken tepkime hızı) kıyaslanabilir. Ancak bu uygulama tepkime mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i' nin ve E' nin de logi ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir. Bazı elektrotlar, denge akımına (i_0) göre iyi bir elektrokatalizör olmaması beklenirken, Tafel değerleri, b , çok küçükse düşük aşırı gerilimlerde gayet iyi elektrokatalitik etkinlik gösterebilirler. Bir elektrokatalizörü karakterize etmek için en iyi parametre onun zaman ile olan kararlılığıdır. Bir elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre çalışması düşük aşırı

gerilimlerde kısa süre çalışmasına tercih edilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyon hızının bağlı olduğu parametrelerden potansiyel, reaksiyon hızında büyük bir etkinlik kullanımına izin vermektedir. Arayüzeyde potansiyel farkının değişimiyle bazı katalizörler reaksiyon hızını 10 kattan daha fazla değiştirebilmektedir. Bir kimyasal reaksiyon hızında aynı değişim yoktur. Elektrokimyasal ve kimyasal kataliz karakteristikleri Çizelge 1.3.' te verilmektedir (Bockris,1970).

Çizelge 1.2. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması

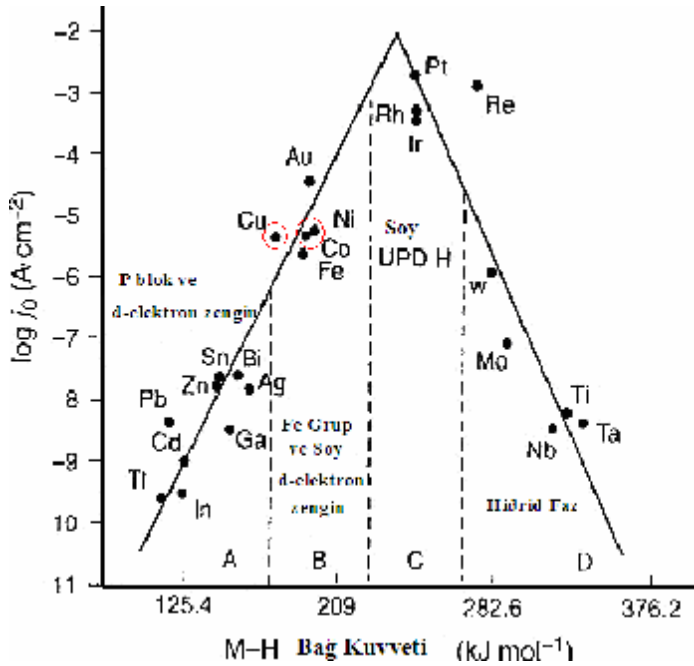
	Kimyasal Kataliz	Elektrokataliz
Hız Bağılılığı	$e^{-\Delta G^*/RT}$	$e^{-\Delta G^*/RT} e^{-\alpha F \Delta \phi / RT}$
Potansiyel Bağılılığı	Yok	Var ($\Delta \phi$)*
Sıcaklık Bağılılığı	Var	Var
Çalışma Sıcaklık Aralığı	150 °C>	150 °C<
Aktivasyon Enerjisi (Kcal/mol)	10-100	5-35

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

1.4.1. Elektrodun Katalitik Etkisi (Fermi Dinamiği)

Elektrokimyasal tepkimede elektrot metali önemli bir yer tutmaktadır. Metallerin elektrokatalitik özellikleri genel olarak fermi dinamiği ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemle metalin katalitik özelliği hakkında genel bir bilgi edinilebilir ve katalitik özelliği yüksek elektrot metali belirlenebilir. Ancak bazı problemler de vardır. Birincisi, akım yoğunluğu değişimleri ancak aynı reaksiyon mekanizmaları için karşılaştırılabilir fakat hidrojen çıkış reaksiyonları (HER) her metal için farklıdır. Ayrıca volkan eğrisinin oluşturulması için kullanılan kinetik veriler farklı deneysel şartlarda, asidik veya bazik çözeltilerde elde edilmişlerdir. Bunlar her zaman çok saf elektrolitler içerisinde elde edilmezler ve literatürde aynı metal için bile farklı veriler bulunmaktadır. Elektrot yüzeyinin çözelti içindeki kararlı hali de metalden metale değişiklik gösterir. Bazı metaller oksitleri veya hidrürleri halinde kararlıdır. Tüm bu problemlere rağmen elektrot aktivitelerinin

karşılaştırılmasında volkan eğrileri oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği maksimum kinetik enerjileridir. Metallerdeki hareketli elektronların enerjisi Fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden, çözeltideki iyonla transfer olan elektronların enerjisidir (Petrri ve ark., 1994). Elektrot metallerinin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir, yük değişimi akım yoğunluğu düşük ise metalin elektrokatalitik özelliği düşüktür. Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 1.2.) 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, Ni, Rh gibi metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.



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

Fermi enerjisi ve diğer parametrelerden elde edilen veriler sonucunda yüksek katalitik etki geçiş metallerinde oluşmaktadır.

1.5. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ($\eta = E_i - E_d$). Katodun aşırı gerilimi η_k her zaman negatif, anodun, η_a ise her zaman pozitiftir. Aşırı geriliminin birçok nedeni vardır. En önemlileri; aktivasyon ya da yük transferi gerilimi, derişim (konsantrasyon) gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimidir (J. O'M. Bockris, 1977, S. Üneri, 1998).

Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot/elektrolit faz sınırında yük aktarımının engellenmesinden kaynaklanır. Bir elektrot/elektrolit faz sınırındaki elektriksel çift katman içinde elektrot tepkimesinin aktivasyon enerjisini değiştirerek elektrot tepkimesinin hızına etkileyen aşırı gerilime “aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi”, η_A denir. Çözeltinin neden olduğu aşırı gerilime “direnç aşırı gerilimi”, η_Ω denir. Çözeltinin direncinin büyük ya da devreden geçen akımın büyük olduğu ya da elektrot yüzeyinde akım geçişini güçleştiren bir katman olduğu zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olayına katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması yeterli kadar değilse, bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime “difüzyon aşırı gerilimi”, η_D denir. Genellikle yalnız indirgenme olayları için önemlidir ve karıştırma ile azaltılabilir. Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin bilirlri bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklukların neden olduğu aşırı gerilime “kristal aşırı gerilimi”, η_k denir. Elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden olduğu aşırı gerilime ise “reaksiyon aşırı gerilimi”, η_r denir.

Toplam aşırı gerilim bunların toplamıdır (S. Üneri, 1998);

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

Aşırı gerilim metale elektrolite, elektrolitin derişimine, metal ve elektrolit içerisindeki katkı maddelerine, uygulanan akım yoğunluğuna, sıcaklığa vb. gibi etkenlere bağlıdır. Elektrolit içerisinde sürekli bir ayrışmayı sağlamak üzere iki

elektrot arasına uygulanması gereken minimum potansiyele “ayrışma gerilimi” denir. Ayrışma geriliminin değeri tersinir pil potansiyelinden aşırı gerilim kadar daha fazladır. Aşırı gerilim ne kadar az ise ayrışma gerilimi de o kadar az olur.

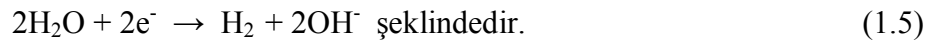
1.5.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları

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

Hidrojen oluşturma tepkimeleri asit çözeltisi içerisinde,



ve alkali çözeltilerde,

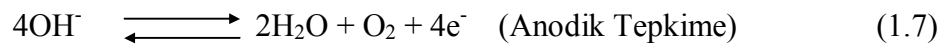


Hidrojen oluşum reaksiyonları elektrotların cinsine büyük oranda bağlı olarak değişmektedir. Nikel veya krom gibi elektrotlar kullanıldığında hidrojen oluşum reaksiyonunu önemli ölçüde hızlandırırlar. Hidrojen oluşturma tepkimesinin önemi teknolojik işlemlerde kullanılmasıdır. Standart metotlarla üretilen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

1.6. Elektroliz İle Bazık Ortamda Hidrojen Eldesi

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

1.6.1. Bazık Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER)



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

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

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

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

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

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

Böyle bir sistemde elektroliz için tersinir elektrot potansiyel termal enerjisi $\Delta H^\circ - \Delta G^\circ = 48,652 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olur ve suyun elektrolizinin gerçekleşmesi için bu kadar enerji sağlanmalıdır. Sadece elektrik enerjisi uygulandığında $\Delta H^\circ = 285,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ iken $E^{\circ, en}_{H_2O} = 1,481$ V ($E^{\circ, en}_{H_2O}$: Entalpik elektroliz potansiyeli) olur ve su izotermal olarak elektroliz olur. Suyun elektrolizi için gerekli potansiyel (1,481 V) termodinamik olarak hesaplanan potansiyelden (1,229 V) daha büyüktür. (Ananthachar, ve ark., 2004).

Bu durum aşağıdaki denklemle açıklanır.

$$E = E^m_{H_2O} + \eta_a + \eta_k + iR \quad (1.13)$$

η_a ve η_k sırasıyla anodik ve katodik aşırı gerilimleridir. i devreden geçen akım, R ise çözeltinin ve elektrotların elektriksel direncini göstermektedir. ($E^m_{H_2O}$: Suyun termonötral elektroliz potansiyeli) Yani sistemde bulunan aşırı gerilimler ve çözelti ve elektrotların direnci, uygulanması gereken potansiyeli arttırmaktadır. Elektrolizde amaç aşırı gerilimleri düşürmektir. Bunun için yüksek performanstaki elektrotların kullanımı ile bu sorunu ortadan kaldırmak gerekir. Elektrot potansiyelini arttırmak için 2 yol vardır:

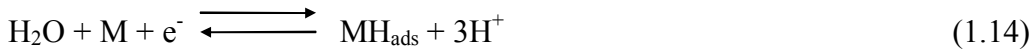
1. Yüksek akım yoğunluğu ile karakterize edilen elektrot materyallerinin kullanımı.
2. Gerçek yüzey alanı ile karakterize edilen elektrot materyallerinin kullanımı.

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

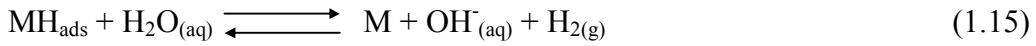
1.6.1.1. Bazik Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER)'nin Mekanizması

HER; iyonik reaktantı, yük transferi, ardışık basamakları, ara yüzeyde adsorplanmış H' nin dönüşümünü ve gaz olarak ürünü içermektedir. Ayrıca elektrokimyasal reaksiyondan sonra yük transferi veya hidrojen iyonlarının difüzyonu ile hız kontrolünü içerir. Bazik ortamda hidrojen eldesi, asidik ortamda olduğu gibi 3 basamakta gerçekleşir. (Krstajit ve ark., 2001).

1. Volmer Reaksiyonu ile hidrojenin elektrokimyasal olarak adsorplanması



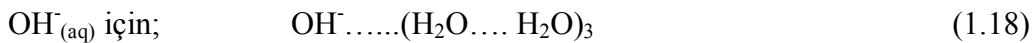
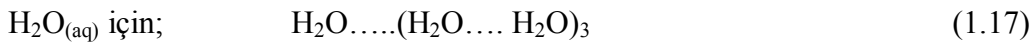
2. Heyrovsky Reaksiyonu ile elektrokimyasal desorpsiyon



3. veya Tafel Reaksiyonu ile kimyasal desorpsiyon (Krstajit ve ark., 2001).



1. ve 2. basamaklardaki $OH^-_{(aq)}$ ile $H_2O_{(aq)}$



şeklinde iki hidratasyon kabukları içermektedir.

Bütün reaksiyonun kinetik davranışı, hız belirleme basamağı ile karakterize edilir. HER' nun kinetiğini aydınlatmak için öncelikle hız belirleme basamağını belirlemek gerekir. Bunun için elektrot ile çözelti arayüzeyinde meydana gelen olaylar ile bu ara yüzeye etki eden faktörleri incelemek gerekir. Bunlar elektrolizdeki potansiyel, yük transferi, ara yüzeyde adsorplanmış hidrojenin dönüşümü (konsantrasyonu), H^+ iyonlarının difüzyonu vb' dir. Hangi basamağın hız belirleyici olduğunu anlamak için Tafel eğrileri, Tafel eğimleri, akım geçişleri ile Nyquist eğrileri kullanılır. Ayrıca ara yüzeydeki metal yüzeyine adsorplanmış H_2 ' nin konsantrasyonu da hız belirlemede oldukça önemlidir. Bu nedenle; metal-çözelti ara yüzeyinde adsorplanmış hidrojen (H_{ads}) ile metal ikili sistemine kaplama denir. Adsorplanmış hidrojenin oluşturduğu kaplamanın, potansiyele bağlılığı da sıklık voltametri ile belirlenebilir. Kullanılan elektrotun türüne bağlı olarak HER mekanizması Volmer-Heyrovsky (VH) veya Volmer-Tafel (VT) yolu üzerinden devam eder. VT mekanizmasında, hız belirleme faktörü olarak H_{ads} atomlarının yüzeyden yavaş difüzyonu, elektrot yüzeyinde bir sınır akımı oluşturmaktadır. 1 $A.cm^{-2}$ den daha yüksek akım yoğunluklarında sınır akımı gözlemlenmektedir. Bazik ortamda Ni elektrot üzerinde yapılan çalışmalarda, -1,2 V ile -1,4 V aralığındaki potansiyel bölgelerinde Tafel eğimi -121 mV.dec^{-1} olup bu eğim, Tafel eğrileri ile karakterize edilir. Tafel eğrilerinin elde edildiği potansiyellerde, HER kinetiği yük transferi ile kontrol edilir. Hidrojen çıkış reaksiyonundaki 3 ana basamak içinde hız kanunları geçerlidir. Dengedeki HER basamakları için hızlar;

$$V_v = V_H = V_T = 0 \quad (1.19)$$

Volmer ve Heyrovsky basamakları Langmiur izotermine uygunluk gösterip ve bu izoterm ile tanımlanır. Denge potansiyellerinde Heyrovsky (H) ve Tafel (T) basamakları için geri yöndeki hız sabitleri ihmal edilirse kararlı hal kaplaması olan Θ aşağıdaki gibidir (Krstajit ve ark., 2001).

$$\Theta_H = \frac{-(k'_v + k'_{-v} + k'_H) + \sqrt{(k'_v + k'_{-v} + k'_H)^2 + 8k'_v k'_T}}{4kT} \quad (1.20)$$

Θ_H : Ara yüzeyde, metal tarafından adsorplanmış olan H' nin (H_{ads}) yüzey konsantrasyonu veya kaplaması.

1- Θ : Elektrot yüzeyinde serbest adsorpsiyon bölgelerine uyan yüzey konsantrasyon kesirleridir. HER mekanizmasındaki her basamak için hız sabitleri kullanarak Θ_H 'ı hesaplamak mümkündür.

1.6.1.2. HER'nun Mekanizması

1. Bütün potansiyel bölgelerinde güvenilir akım yoğunluğu kaydedilir.
2. Bütün potansiyel bölgelerinde $-0,95 > E > -1,4$ V HER'nun kinetiğini yük transferi kontrol eder.
3. HER'nun potansiyele bağlı 3 ana basamağı aşağıdaki gibidir.
i) $V_T > V_H$ ise $E_D(HER) > E > -1,1$ V, ii) $V_H > V_T$ ise $-1,1 > E > -1,2$ V, iii) $V_V = V_H > V_T$ ise potansiyel bölgesi $-1,2 > E$ dir.
4. $\Theta_H = f(E)$ olduğu zaman, potansiyel bölgelerinde polarizasyon eğrileri elde edilir.

Sonuç olarak HER mekanizmasında bütün potansiyel bölgelerinde daha baskın olan V basamağını birbirine paralel olan H ve T basamakları izler. $-0,95 > E > -1,1$ V potansiyel bölgesinde V basamağını H basamağı ile birlikte meydana gelen T basamağı daha baskın bir şekilde takip eder. Yani burada meydana gelen H basamağı önemsizdir. Bu potansiyel bölgelerinde hız belirleyici basamak Tafel basamağıdır. Çünkü $\Theta_H > 1,8$ olup, bu değer Tafel basamağı için son derece önemlidir. $-1,2 > E > -1,4$ V potansiyel bölgelerinde Volmer basamağını Tafel basamağı ile birlikte meydana gelen H basamağı daha baskın bir şekilde takip eder. Burada hız belirleyici basamak H basamağı olup tam bir kaplamaya sahiptir. Yani burada meydana gelen T basamağı önemsizdir. Potansiyel $-1,2 > E$ olduğu zaman Tafel eğrilerinin eğim -121 mV.dec⁻¹ olup, tam bir kaplama $H_{ads}(\Theta_H \rightarrow 1)$ ' dir (Krstajit ve ark., 2001).

1.7. Elektrokimyasal Tepkimeler

Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlara elektrokimyasal tepkimeler denip, elektron alış-verişi metal yüzeyine sıfır mesafede

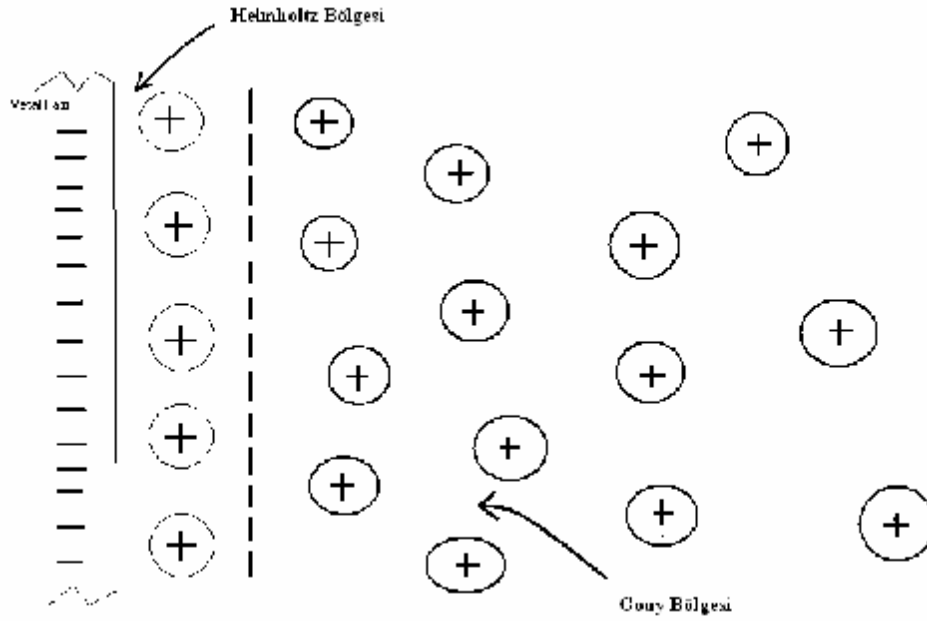
gerçekleşmez. Ancak elektronlar arayüzey adı verilen bölgede transfer edilir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrooksidasyon ve katotta gerçekleşen olaylara ise elektroredüksiyon adı verilmektedir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi için metal-çözelti arayüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal tepkimeye girmesi gerekir. Ara yüzeyde gerçekleşen olaylarda metalin özellikleri ve hemen dolayını etkileyen etkenler önemlidir. Bu etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

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

1.7.1. Arayüzeyde Elektrot Potansiyelinin Oluşumu

Elektronik bir faz ile elektrolitik fazı ayıran arayüzeyin bir yanında eksi yükler bir yanında artı yükler kendiliğinden birikmekte ve böylece iki ayrı elektrik yükü katmanı ortaya çıkmaktadır. Bu iki ayrı elektrik yükü katmanına elektriksel çift tabaka deniyor. Katmanların oluşumu sonunda dinamik bir denge kurulmakta ve ara yüzeydeki yük birikimi iki yandaki iletkenlerin cinsine bağlı olan bir değerde sabit kalmaktadır. Artı veya eksi yüklü birimlerin bir fazdan öbürüne geçerek elektriksel çift tabaka oluşturma eğilimi göstermelerinin nedeni, bu birimlerin iki fazdaki kimyasal potansiyellerinin farklı olmasıdır. Yüklü birimler, kimyasal potansiyelin büyük olduğu fazdan küçük faza doğru geçer. Örneğin bakır sülfat çözeltisinde Cu^{+2} iyonlarının kimyasal potansiyeli metaldeki iyonların kimyasal potansiyelinden büyükse, çözeltideki hidratize bakır iyonlarından bir kısmı kendisini çevreleyen su moleküllerini geride bırakarak metalik faza geçer ve dolayısıyla metalin artı yüklenmesine neden olur. Metaldeki bu artı yük fazlalığı yeni Cu^{+2} iyonlarının çözeltiden metale geçmesini git gide daha zor hale getirir. Bunun yanı sıra, çözeltideki zıt yüklü iyonları (SO_4^{-2} iyonlarını) çekerek, ara yüzeyin çözelti yanında

bir eksi yük katmanı oluşmasını da sağlar. Böylece, ara yüzeyin iki yanındaki kimyasal potansiyel farkını gidermek için başlayan iyon göçü sonunda bir elektriksel potansiyel farkının doğmasına yol açmış olur. Ara yüzeyin iki yanındaki elektriksel potansiyellerin farklı olması, bu sefer de, bu farkı yok etmek isteyen bir iyon göçüne sebep olur. Bu iyon hareketi, kimyasal potansiyel farkı nedeniyle oluşan harekete terstir yani, Cu^{+2} iyonlarının metalden çözeltiye geçmeleri yönündedir. Sonunda, iki yönde hareket eden iyonların sayısı eşit olur ve dinamik bir denge kurulur. Söyleyebileceğimiz şey, elektriksel potansiyellerin farkının, kimyasal potansiyel farkını dengelediğidir. Elektronik fazla elektrolitik bir faz arasındaki ara yüzeyde oluşan elektriksel çift tabakası birleştirilmiş olarak bir düzlem kondansatörün iki levhası üzerindeki yük katmanlarına benzetilebilir. Bu model 1879’ da H. Helmholtz tarafından önerilmiştir. Helmholtz modeli ancak sistemin sıcaklığının mutlak sıfıra eşit olduğu (yükli taneciklerin termal hareketlerinin durduğu) bir ideal sınır halinde ve ancak bir dereceye kadar geçerli olabilir. Mutlak sıfırdan yüksek sıcaklıklarda, çift tabakanın çözelti yanını oluşturan iyonların bir kısmı termal hareketlerle ara yüzeyden uzaklaşır (Şekil 1.3). Böylece, çift tabakanın çözelti yanı, ara yüzeyin hemen yanında ki durağan bir bölge ile, ondan sonra gelen yaygın bir bölgeden oluşmuş gibi düşünülebilir. Elektriksel çift tabakadaki durağan bölgeye Helmholtz bölgesi, yaygın bölgeye ise Gouy bölgesi deniyor (Bocris, 1977).

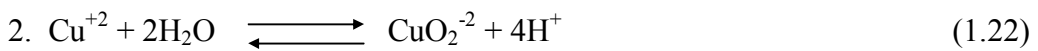


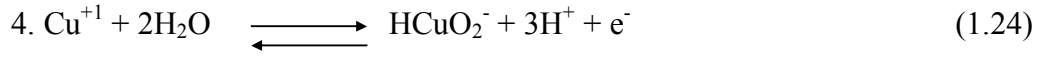
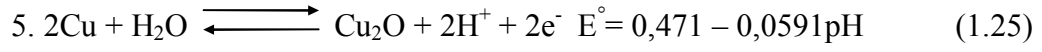
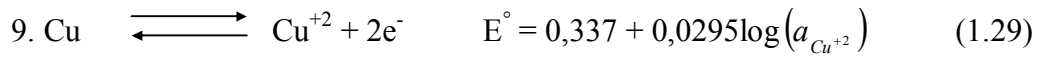
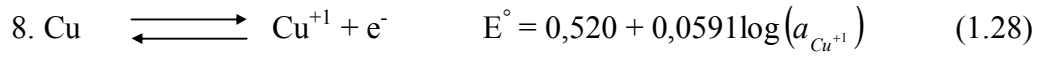
Şekil 1.3. Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi (Bocris,1977)

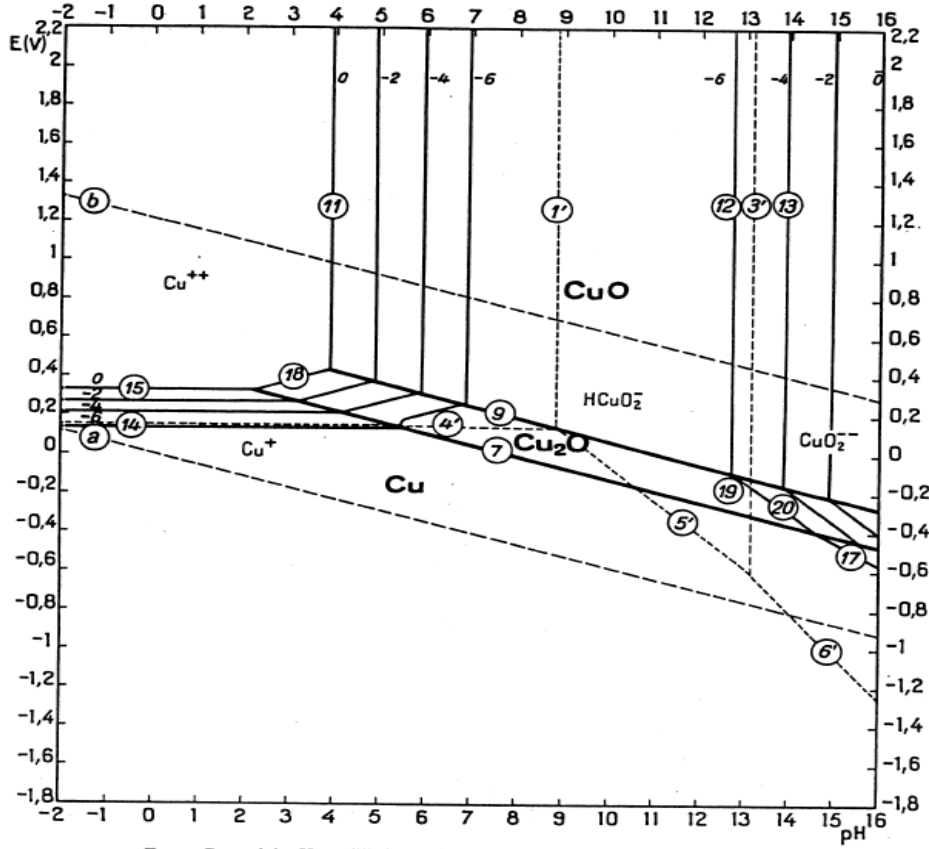
1.8. Bakır-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı

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

1.8.1. İki Çözülmüş Madde



**1.8.2. İki Katı Madde****1.8.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde**



Şekil 1.4. 25 °C de bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966)

Şekil 1.5.'te bakır-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bakırın farklı pH ve potansiyellerdeki oksit tabakası hakkında bilgi edinilebilmektedir (Pourbaix, 1966). Bakır asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 4' te Cu elektrot 0,1 V' ta Cu^+ ve pH = 2 de 0,3 V' ta Cu^{++} şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH = 9' da 0,15 V da ise elektrot yüzeyi oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla Cu_2O , CuO oluşabilmektedir. Bazik bölgede oluşan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ' ler çözeltide daha kararsız olup, CuO ' e dönüşme eğilimleri oldukça yüksektir.

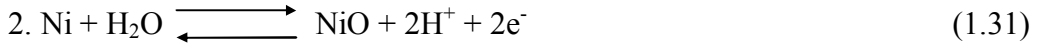
1.9. Nikel-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı

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

1.9.1. İki Çözünmüş Madde

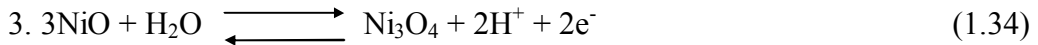


1.9.2. İki Katı Madde



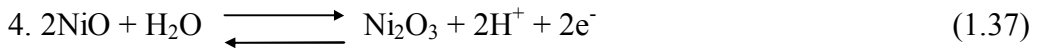
$$\text{a) } E^\circ = 0,110 - 0,0591\text{pH} \quad (1.32)$$

$$\text{b) } E^\circ = 0,116 - 0,0591\text{pH} \quad (1.33)$$



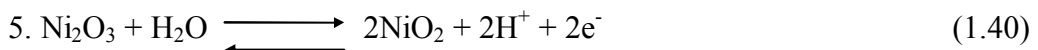
$$\text{a) } E^\circ = 0,897 - 0,0591\text{pH} \quad (1.35)$$

$$\text{b) } E^\circ = 0,876 - 0,0591\text{pH} \quad (1.36)$$

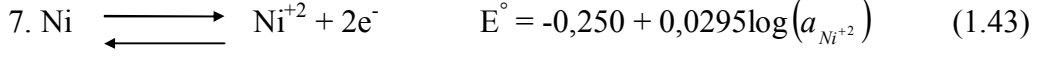


$$\text{a) } E^\circ = 1,032 - 0,0591\text{pH} \quad (1.38)$$

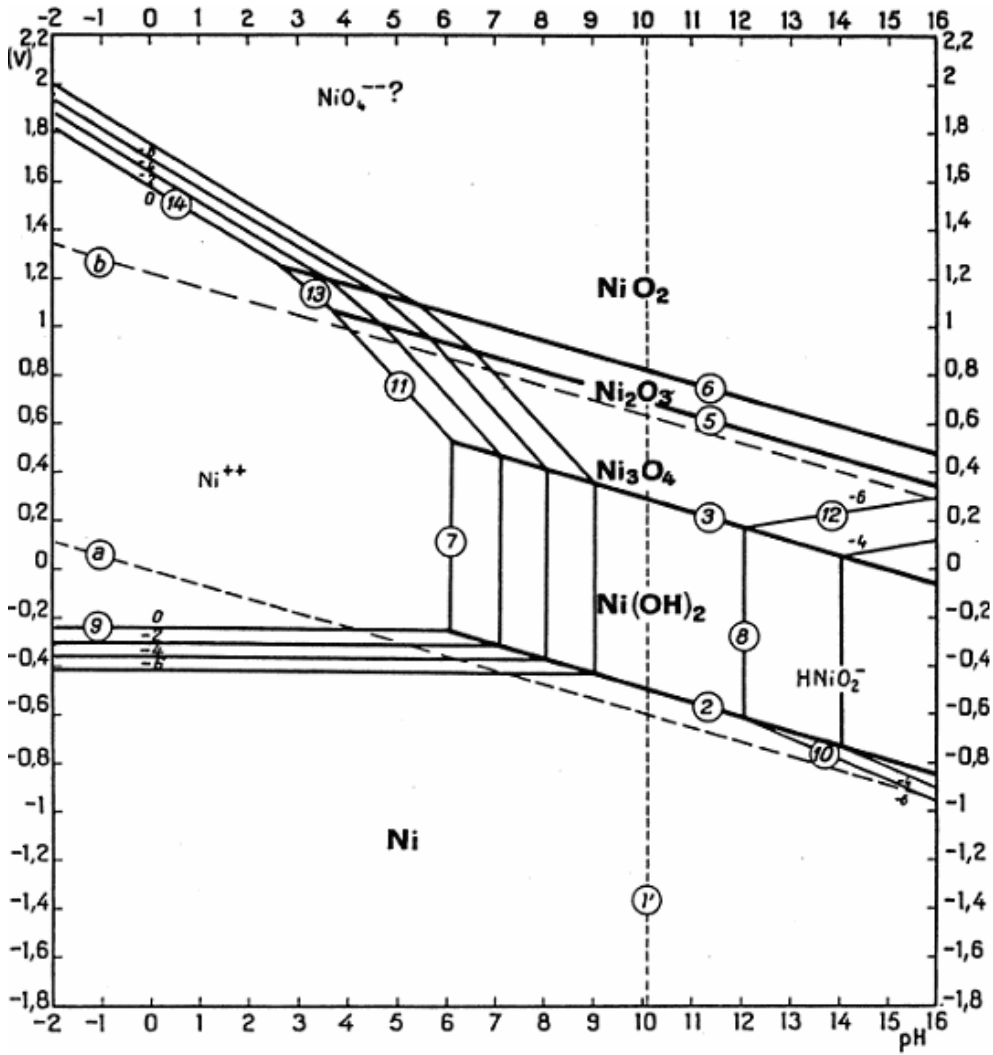
$$\text{b) } E^\circ = 1,020 - 0,0591\text{pH} \quad (1.39)$$



$$E^\circ = 1,434 - 0,0591\text{pH} \quad (1.41)$$



$$E^\circ = 0,648 - 0,088\text{pH} + 0,0295 \log(a_{\text{HNiO}_2^-}) \quad (1.44)$$



Şekil 1.5. 25 °C de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966)

Şekil 1.6'da nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi nikel asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 3' te Ni elektrot -0,25'

V un üzerinde Ni^{++} şeklinde çözeltiye geçmektedir. $\text{pH} = 8$ ' de ise elektrot yüzeyi - 0,36 V' tan itibaren oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni_3O_4 , Ni_2O_3 ve NiO_2 oluşabilmektedir. Nikel elektrot bazık bölgelerde daha negatif potansiyellerde oksitlerle örtülmektedir.

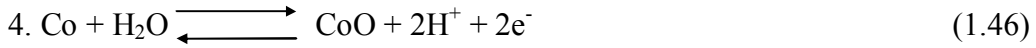
1.10. Kobalt-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı

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

1.10.1. İki Çözünmüş Madde

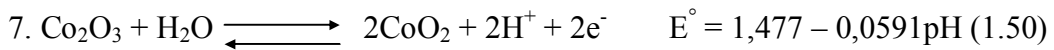
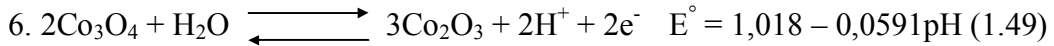


1.10.2. İki Katı Madde

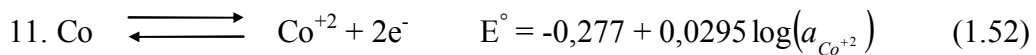
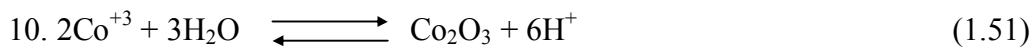


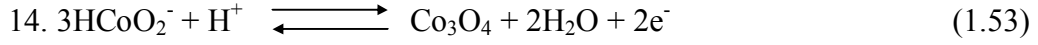
$$a) E^\circ = 0,095 - 0,0591\text{pH} \quad (1.47)$$

$$b) E^\circ = 0,166 - 0,0591\text{pH} \quad (1.48)$$

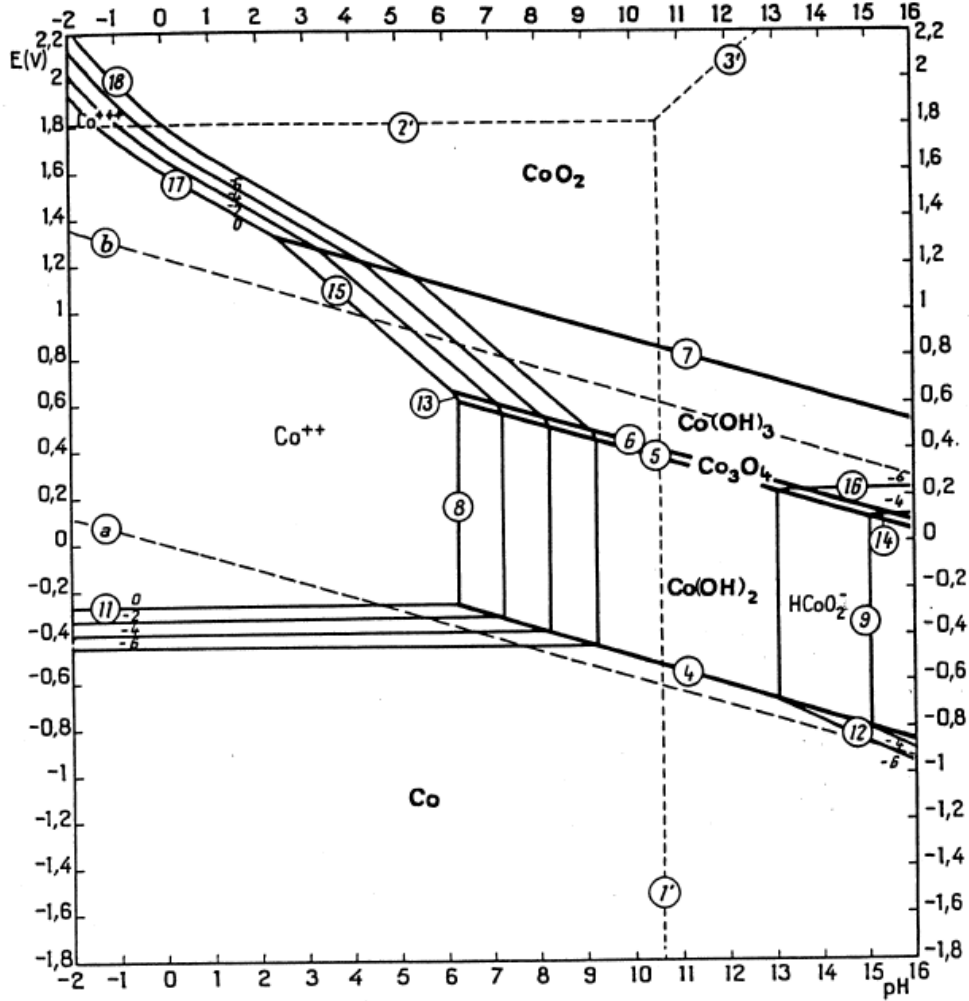


1.10.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde





$$E^\circ = -0,700 + 0,0295\text{pH} + 0,0886\log(a_{\text{HCoO}_2^-}) \quad (1.54)$$



Şekil 1.6. 25 °C de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix, 1966)

Şekil 1.7’de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kobalt asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazık ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 3,5’ ta Co elektrot -0,3’ V un üzerinde Co^{++} şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH = 8’ de ise elektrot yüzeyi -0,42 V’ tan itibaren oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla Co(OH)_2 ,

Co(OH)_3 , Co_3O_4 , ve CoO_2 oluşabilmektedir. Kobalt elektrot bazik bölgelerde daha negatif potansiyellerde oksitlerle örtülmektedir.

1.11. Elektrolitik Kaplama

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

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

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

- 1)Korozyona karşı koruma dayanıklılığının artırılması.
- 2)Dekoratif amaçlarla daha iyi bir görünüm elde edilmesi
- 3)Aşınma ve yıpranmaya karşı dayanıklılığının artırılması
- 4)Kalıpların ve piston yataklarının darbelere karşı dayanıklılığının artırılması
- 5)Son zamanlarda elektrokatalitik elektrot hazırlanması amacıyla kullanılır.

Elektrokimyasal kaplamada kaplama banyoları kullanılır ve elektroliz yöntemiyle kaplama yapılır. Kaplanacak metal katot ve hangi metal ile kaplanacaksa bu metal de anot olarak kullanılır. Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan elektrot uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır. Anot ise çöken metaldir (kaplama cinsine göre çinko, bakır,

nikel, kalay vs.) ve yüksek safiyette (%99,998) olmalıdır ve sisteme doğru akım verilir. Kaplama kalınlığı sistemden geçirilen akımın zamanı ayarlanarak kontrol edilebilir. Galvano teknikte kullanılan akım doğru akım olup düşük voltajlıdır (Berkem., A.R., 1993).

1.11.1. Bir Kaplama İşlemi Genel Olarak Şu İşlemleri Kapsar

Temel metale iyi yapışık ve dayanıklı bir tabakanın elde edilmesinde en başta gelen etken, kaplanacak yüzeyin temizliğidir. Kaplanacak yüzeyin temizliği eksik ise yapılan uğraşlar boşuna olup, zaman, malzeme ve enerji kaybına neden olur.

Kaplama işleminde izlenecek yol

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

1.11.2. Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Etmenler

İyi bir kaplama için banyonun bileşimi ne olursa olsun kimi etkenleri düzenlemek sureti ile kaplamanın kalitesi büyük ölçüde arttırılabilir. (Berkem., A.R., 1993).

Bunlar:

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

9) Dağılma gücü, kaplama gücü

1.11.2.1. Sistemden Geçirilen Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısı bakımından iki etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşum hızı artmış olur ve çöküntü ince yapılı olur. Ama akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katot dolayında bir fakirleşme meydana gelir ve bunun sonucunda kaplama homojen olmaz ve kalitesi kötü olur. Siyah ve süngerli kaplamalara yanmıştır denir. Katotta hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun artmış olduğuna işaret eder. Kaplama sırasında akım yoğunluğu devreye yerleştirilen bir ampermetre ile kontrol edilir.

1.11.2.2. Konsantrasyon ve Karıştırma

Kaplamanın yapısı üzerine konsantrasyonun etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyice yapışık bir kaplama elde edilir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak için banyonun karıştırılması yararlıdır. Öteyandan, karıştırma kaplama gücünü azalttığı gibi çöken maddelerin banyoda asılı halde kalmasına neden olur ve kaplamanın kalitesini bozar. Bu nedenle banyoyu zaman zaman süzmekte yarar vardır ve gereklidir.

1.11.2.3. Banyo Kaplama Sıcaklığı

Sıcaklığın iki karşı etkisi vardır. Bir yandan difüzyonu artırdığından kristallerin oluşum hızını artırır ve böylece küçük yapılar elde edilir. Ama öteyandan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaştırılmış olur ve kaplama süngerli olur. Orta sıcaklıkta birinci etki, yüksek sıcaklıkta ikinci etki kendini gösterir. En uygununu denemeyle bulmak gereklidir.

1.11.2.4. Banyonun Bileşimi

Banyoda kullanılan elektrolitin türünün de kaplamanın niteliği üzerinde etkisi vardır. Elektrolit genellikle kaplayıcı metal iyonlarını içeren sulu çözeltilerdir. Kimi metaller yüksek negatif ayrılma gerilimleri nedeniyle sulu çözeltilerle kaplanamazlar. Bu metallerin sulu çözeltilerinin kullanılması suretiyle çöktürülmesi işlemlerinde katot ta hidrojen çıkışı olur. Bu bakımdan örneğin alüminyum kaplamada erimiş tuz yada sulu olmayan organik elektrolit kullanılır. Kompleks tuzların elektrolizleriyle elde edilen kaplamaların basit tuzlarla elde edilenlerden üstün nitelikte olduğu çoktan beri bilinmektedir.

1.11.2.5. Kolloidlerin Etkisi

Kaplamanın kalitesini artırmak için banyoya jelatin, zambak gibi maddelerin ilavesinin iyi olduğu çok eskiden beri bilinmektedir. Bu ilave edilen iletkenlik ve parlaklık maddelerinin cins ve banyolara katılış biçimleri önemlidir ve gerektiği kadar katılmalıdır. Bu maddelerden bir veya bir kaçının bir aşırısı zararlı olabilir, az katılırsa da görevini yapamaz. Bu cisimlerin çoğu kolloid veya redüktördür. Çoğu yüzey aktif cisimlerdir, bunlar kristal zerreleri üzerinde adsorplanıp bunların büyümelerini önlerler ve böylece küçük kristal yapılar elde edilir. Banyolara katmadan önce gereken miktarının 3-5 katı damıtık suda çözülüp banyoya katılırlar, veya seyreltilmiş halde ilave edilirler. İlave maddeler olarak jelatin, agar-agar, pepton, naftol, kazein ve bazı alkaloidler sayılabilir.

1.11.2.6. Banyonun pH' ısı

Kaplama çözeltileri a) asit, b) nötral ve c) alkali olmak üzere üçe ayrılır. Kaplama banyolarının pH değeri çok önemlidir. Eğer basit metal tuzlar kullanılırsa çözeltinin asit olması gereklidir; zira çoğu kaplama metalleri alkali çözeltide hidroksit olarak çöker. Öte yandan siyanürlü banyoların alkali olması gereklidir, zira çoğu kompleks iyonlar asit çözeltide kararsızdır. Çözeltide hidrojen ve hidroksil iyonlarının bulunması iletkenliği artırır, bundan ötürü bazen fazla asit katılır. Ancak

hidrojen iyonu konsantrasyonu arttığında, katotta hidrojen çıkışı olabilir. pH kompleks iyonunun tabiatına ve basit iyonun hidratasyon derecesine de etkide bulunur ve bu da kaplamanın tabiatına etki eder. Uygulamada nötral banyolara az rastlanmakla beraber en önemli olanlarından pH değerleri şöyledir:

- a) Asitli olanlar: Çinko banyoları 3,5-4,5; kadmiyum banyoları 3,2-3,6; nikel banyoları 3,8-4,2
- b) Alkali ve siyanürlü banyolara örnek çinko 13-13,5; kadmiyum 12-13; pirinç sarı 10,5-11,5 gibi. Birde siyanür içermeyen alkalik banyolar vardır. Bunlar da bu belirtilen pH' larda çalışırlar. Banyoların pH değerleri sürekli olarak kontrol edilir ve gereken değerlerine getirilirler.

1.11.2.7. Kullanılan Anot ve Katot

1.11.2.7. (1). Anot

Elektrolitik kaplamalarda normal olarak çöken metalin yüksek saflıkta çözünen anodu kullanılır. Bakır kaplamalarda bakır anot, nikel kaplamalarda nikel anot gibi. Böylece metal iyonun konsantrasyonu sabit tutulmuş olur. Bunun için de anot ve katotta akım veriminin aynı olması gerekir. Eğer böyle değilse zaman zaman çözeltinin konsantrasyonunu ayarlamak gerekir. Kaplama banyolarında anot yüzeyi kaplanacak parçanın yüzeyine hiç olmazsa eşit olmalıdır. Kimi zaman da büyük tutulur. Anodun yapısının da önemi vardır; eser miktarda başka elementlerin varlığı çoğu kez pasiflik şansını azaltmada çok etkindir; örneğin nikel anoda %0,1 kükürdün ilavesi pasifliği azaltır.

1.11.2.7. (2). Katot

Kaplanacak parça bir elektrik kaynağının (-) ucuna bağlanır. Kaplanacak parça metalik değilse önce iletken hale getirilmesi gereklidir. Kaplanacak metalin türünde kaplamanın yapışıklığı bakımından önemi vardır. Kimi metaller öteki metallerle birleşme özelliğine sahiptir. Örneğin bakır böyledir. Bu bakımdan bakır, galvano plastikte destek metal olarak kullanılır. Nikel; Fe, Zn, Pb, Sn gibi birçok

metale güçlükle yapışır, kabuklu şekilde toplanır ve kolayca kopar. Ama nikelin bakır üzerindeki yapışıklığı ötekilerine göre daha fazladır.

1.11.2.8. Banyo Kabı

Bir kaplama banyosu kabının esas özelliği elektrolit tarafından etkilenmemesidir. Alkali elektrolitler için çelik kaplar, asit elektrolitler için içi kurşun astarlı odundan yada çelikten yapılmış kaplar kullanılır. Kauçuk yada plastikle astarlanmış çelik kaplar, cam kaplar da kullanılır. Çalışma sıcaklığı ve ısıtma yöntemi kap malzemesinin seçiminde önemli bir etkidir. Isıtma; direkt gaz püskürtmesi, buhar ceketleri veya banyo içine yerleştirilmiş ve içinden buhar geçen borular yada elektrik ısıtıcılarıyla sağlanır. Uygun bir termosta sistem düzenlenir. Normal kaplama işleminde kaplanacak parça uygun bir taşıyıcı yardımıyla iletken bir telle asılır. Anotta kap içerisine asılır. Çoğu kaplamalar sürekli olduklarından kaplama kapları bir düzen içinde yerleştirilmiş olup kaplanacak parçalar her biri banyoda belli bir süre kalır.

1.11.2.9. Dağılma Gücü, Kaplama Gücü

Kaplamacılık bakımından kaplamanın sadece görünümünün ve özelliklerinin istenilen biçimde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplanan eşyanın her tarafında aynı kalınlıkta olması da gerekir. Ekonomik açıdan kaplamanın minimum kalınlıkta olması istenir. Uygulamada kaplanan eşyanın genellikle düzgün olmayan bir biçim göstermesi tabiidir. Buna karşılık parçanın her noktasının aynı kalınlıkta olması istenir. Düzgün olmayan bir parça (katot) kaplanmak istendiğinde anoda yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanır. Çünkü ohm kanununa göre yakın noktalar arasında direnç daha azdır. Anoda yakın olan bir nokta öteki noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna bağlı tutulduğunda, bir süre sonra bu nokta metalik iyon bakımından fakirleşmiş olur ve bir polarizasyon kendini gösterir ve bir karşı E.M.K. meydana getirir ki bu düşünülen nokta ile anot arasında elektrolit direncinin artmasına karşılıktır. Bunun sonucu anoda uzak olan noktalar daha büyük bir akım alır ve böylece kaplama gücü artar. Çözeltinin

iletkenliğinin fazlalığı oranında polarizasyon fazladır. O halde yüksek iletken çözeltilerde kaplama gücü fazladır. Sıcaklık artışı iletkenliği arttırırsa da polarizasyonu daha fazla azalttığından kaplama gücünü azaltmış olur.

1.12. Çalışmanın Amacı

Dünyada bulunan tüm ülkeler yüzyıllardır enerji gereksinimlerini birincil enerji kaynağı olan fosil yakıtlardan sağlamaktadır. Bu nedenle fosil yakıtlarının kullanımı sonucu azalması ve buna bağlı olarak fiyatlarının artması, yenilenebilir olmaması, yanma ürünü olarak başta CO₂ gibi sera gazlarının yayılması buna bağlı olarak küresel ısınma, ozon tabakasının delinmesi, bölgesel ölçekte meydana gelen asit yağmurları nedeniyle ormanların tahribi, göllerin asitlik değerinin artması sonucu ekolojik dengenin bozulması gibi nedenlerden dolayı; fosil yakıtlarının yerini alabilecek alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasını gündeme getirmiştir. Bu alternatif enerji kaynaklarının başında ise güneş-hidrojen sistemi bulunmaktadır. Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, diğer enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Ancak en uygun yöntem elektroliz ile hidrojen eldesidir. Bu yöntemde kullanılan elektrik enerjisi H₂ birim fiyatını artırmaktadır. Ayrıca elektrot ve elektrolitlerden oluşan aşırı gerilimlerde ilave enerji gerektirdiğinden birim fiyatı daha da artırmaktadır. Bu olumsuzlukların giderilmesi için elektrokatalitik aktifliği yüksek elektrotlar hidrojen gazı üretimi için araştırılmış ve uygun kaplama koşulları belirlenmiştir. Bunun için Pt anot, katot olarak Cu, Ni, CuNi, Cu/NiCu, Cu/NiCo kullanılmış olup, bazik ortamda hidrojen gazı oluşumu araştırılmıştır. Çalışmadaki amaç hidrojen eldesi için aşırı gerilimi en düşük, elektrokatalitik özelliği en yüksek ve en kararlı elektrotun belirlenmesidir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

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

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

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

Tatlı, G., (1993) Bu çalışmada, platin, alüminyum, demir, civa çeliği, ve krom-nikel paslanmaz çeliği elektrotlarla 25 °C'de pH=5'te NaCl çözeltisinde hidrojen gazı eldesi çalışılmıştır. Bu koşullarda, akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş

ve oluşan hidrojen gazı hacmi ölçülmüştür. Hidrojen oluşum potansiyelleri tersinir koşullarda belirlenip, farklı metaller ve metal alaşım elektrotlarının ölçülen potansiyelleriyle karşılaştırılmıştır. Deney koşullarında en iyi elektrotun alüminyum ve civa çeliği olduğu belirlenmiştir. Aynı aşırı gerilimlerde en yüksek hidrojen gazı alüminyum ve civa çeliğinde elde edilmiştir

Machado, S.A.S., Tiengo, J., De Lima Neto, P., Avaca, L.A. (1994) Hidrojen çıkışı için alkali çözeltide Tafel eğimi küçük nikel ve nikel alaşımı elektrotlarla çalışmışlardır. 25 °C’de laboratuvarında Ni ve Ni-Co elektrotlarıyla Tafel eğimi 118 mVdec⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Tarama hızı, 4 ms point⁻¹). Buna karşılık yavaş tarama hızında (200 ms point⁻¹) Tafel eğimi 80 mVdec⁻¹ veya sıcaklığa bağlı olarak daha düşük belirlemişlerdir.

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

Yazıcı, B., (1995) Elektroliz yöntemi ile değişik konsantrasyonlarda Na-sitrat içeren 0,1 M Na₂SO₄ içerisinde alüminyumun katodik davranışını incelemiştir. Bu amaçla alüminyumun katot olduğu durumda, sistemin teorik ve deneysel ayrışma gerilimi değerlerini belirlemiştir. Farklı zamanlarda katot yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimlerini ve hidrojen verimini ayrıca belirlemiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre en ekonomik elektroliz sistemi için anot olarak Pt ve katot olarak ta Al’un kullanılması önerilmiştir.

Klenke, M., Knobel, M., Bonuglu, L. O., Teschke, O., (1997) Alkali suyun elektrolizi için Fe-Ni-Si-B ve Fe-Ni-Co-B alaşımlarının anodik ve katodik davranışlarını incelemişlerdir. Bu alaşımlar üzerinde OER ve HER çalışılmıştır. Alaşımların saf nikel oranla daha aktif oldukları belirlenmiştir. Fe-Ni-Si-B alaşımında Fe oranının artmasıyla aktiflik artmış, Fe-Ni-Co-B alaşımında, alaşım içerisindeki Co miktarının aktifliğe etkisi ihmal edilebilecek kadar azdır. Alaşımın IR düşüşü oldukça fazladır. Amorf yapının ve saf nikelin kristal yapıları birbirine

oldukça benzemektedir. Farklı etkinlikten sorumlu mekanizma büyüyen oksidin yapısı olabilir. Farklı alaşım mikro yapıları, amorf ve kristalli maddelerde farklı oksidasyon kinetikleri ve oksit büyüme mekanizmalarına neden olur. Denenen maddelerin elektrokatalitik etkinlikleri, oksidasyon işlemi sırasında, aktif bir yüzey tabakasının oluşumu için daha iyi olan, amorf yapı üzerinde geniş bir demir oksit tabakasının oluşumuna bağlanmıştır. Sonuç olarak amorf alaşımların aktif bir yüzey tabakasının oluşumu için iyi birer madde oldukları belirlenmiştir. Fakat elektrokatalizör olarak bu amorf alaşımların uygulamaları; şekilleri, ölçüleri dayanıklılıkları ile sınırlanmıştır.

Hu, W., Cao, X., Wang, F., Zhang, Y., (1997) Alkali suyun elektrolizi için çok tabaka yapıları yeni bir elektrot geliştirmişlerdir. Bu elektrotta Ni üzerine ince bir şekilde elenmiş $MnNi_{3,6}Co_{0,75}Mn_{0,42}Al_{0,27}$ alaşım tuzları kaplanmış (katotta hidrojen adsorplayıcı olarak), en üst yüzeyi ise Ni-Mo alaşımı (HER için elektrokatalizör olarak) ile kaplamıştır. Alkali ortamda elektrodun katodik aktivitesini, yaklaşık 4000 saat boyunca sürekli elektroliz ve aralıklı elektroliz sırasında zamanla karalılığını incelemişlerdir. Yeni katodun HER için yüksek aktiflik gösterdiği, uzun süreli sürekli elektroliz ve uzun süreli akımın kesilmesi ile yapılan aralıklı elektrolizde son derece kararlı ve dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

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

Ananth, M.V., Parthasaradhy, N.D. (1997) Yumuşak çelik üzerine kaplanmış Ni-Zn-Fe kaplamalarının % 30 KOH içerisinde hidrojen çıkışı

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

Lasia, A., (1998) Hidrojenin nikelin gözenekleri içerisinde dağılımı ile ilgili eşitlikleri geliştirmiş ve belirli akımlarda hidrojen çıkışını incelemişlerdir. Çok dar gözeneklere sahip elektrotların son derece aktif olduklarını ve düşük bir Tafel eğiminin elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Bununla beraber böyle bir etkinin sadece çok aktif metallerde ve düşük aşırı gerilimlerde kabarcıklar çıkmadan önce veya ihmal edilebilecek durumda iken elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Geliştirdiği eşitlikleri oksijen çıkış reaksiyonuna ayrıca uygulamıştır.

Burchardt, T., (2000) Ni plakalar üzerine elektrokimyasal olarak çöktürülmüş NiP_x alaşımları üzerinde hidrojen çıkışı reaksiyonunu incelemiştir. Çöktürme potansiyeli değiştirilerek % 15-27 oranında P içeren kaplamalar elde edilmiştir. Elektrotların etkinliğinin kaplama içerisindeki P içeriğine bağlı olduğu belirlenmiş ve % 17,1 P içeren elektrotta maksimum etkinlik elde edilmiştir. Daha düşük ve daha yüksek P içeriğinde ise etkinlik azalmaktadır. Sabit akımda çöktürme süresi değiştirilerek farklı kalınlıklarda kaplamalar elde edilmiş, kaplama kalınlığının artması ile etkinliğin arttığı bulunmuştur. Elde edilen kaplamalarda adsorplanan hidrojen miktarı belirlenmiş ve adsorplanmış hidrojen miktarındaki değişimin yaklaşık olarak katalitik etkinlikteki değişime eşit olduğu belirlenmiş, en aktif elektrodun aynı zamanda en fazla hidrojen adsorplayan elektrot olduğu bulunmuştur.

Adsorplanmış hidrojen, metalin elektronik yapısını değiştirmekte, bu nedenle de hidrojen çıkışı reaksiyonunun mekanizmasını değiştirerek elektrotların elektro katalitik özelliklerini değiştirmektedir. Çalışmada ayrıca 14 gün boyunca elektrotların kararlılığı da çalışılmıştır. Başlangıçtan itibaren etkinlik azalmış (yaklaşık % 50 oranında), yaklaşık iki gün sonra dengeye gelmiştir. 10. günde elektrot çözeltiden çıkarılıp çözeltiye tekrar daldırılmış, elektrot etkinliği, çözeltiden çıkarılmadığı duruma göre biraz fazla olduğu gözlenmiş fakat etkinlik tekrar eski durumuna düşmüş ve dengeye gelmiştir.

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

Krstajit, N. Popovic, M., Grgur, B., Vojnovic, M., Sepa, D., (2001) Bazik ortamda nikel elektrot üzerinde hidrojen çıkış reaksiyonun (HER) mekanizmasını araştırmışlardır. Bunun için Tafel eğrileri ve impedans spektroskopisi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bütün potansiyel bölgelerinde daha baskın olan V basamağını birbirine paralel olan H ve T basamakları izler. $-0,95 > E > -1,1V$ potansiyel bölgesinde V basamağını H basamağı ile birlikte meydana gelen T basamağı daha baskın bir şekilde takip eder. Yani burada meydana gelen H basamağı önemsizdir. Bu potansiyel bölgelerinde hız belirleyici basamak Tafel basamağıdır. $-1,2 > E > -1,4 V$ potansiyel bölgelerinde Volmer basamağını Tafel basamağı ile birlikte meydana gelen H basamağı daha baskın bir şekilde takip eder. Burada hız belirleyici basamak H basamağı olup tam bir kaplama sahiptir. Yani burada meydana gelen T basamağı önemsizdir.

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

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

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

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

Turonova, A., Galova, M., (2003) Fe elektrotu üzerine elektrokimyasal olarak Ni-Cu kaplamışlar. Cu, Ni, Ni-Cu elektrotlarının akım veriminin incelemişler. Akım verimine sodyum sitrat oranının nasıl etkilediğini araştırmışlar. Buna göre Ni-Cu elektrotuna ait akım verimi en iyi olmakla birlikte sodyum sitrat miktarı arttıkça akım verimide artmaktadır.

Solmaz, R., (2004) Bu çalışmada, çıplak ve nikel kaplı gümüş, pirinç ve değişik metal bileşimlerine sahip çelik elektrotlarda asidik ve bazik ortamlarda hidrojen gazı çıkışını incelemiştir. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik

polarizasyon eğrileri ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği farklı potansiyellerde Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrotların hidrojen aşırı gerilimlerini belirlemek amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca elektroliz yöntemi kullanılarak sisteme sabit 5 V potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel kaplı elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

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

Supicova, M., Ornakova, R., Kupkova, M., Kabatova, M., (2005) Demir yüzeyine Ni-Cu ikili kaplamasını yapmışlar ve kaplama koşullarını ve akım verimini araştırmışlar. %95 Cu içerikli kaplamaların daha kaliteli ve daha dayanıklı olduğunu ve sodyum sitrat eklenmesiyle bakıra ait standart potansiyeli daha negatife kaydırarak daha yüksek kalitede kaplamalar elde etmişler. Artan akım şiddetiyle kaplama esnasında akım verimi azalmaktadır.

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

olmasından dolayı en yüksek elektrokatalitik etkinliğe sahiptir. Elektrokatalitik etkinliği yüksek katalizörler geçiş metallerinin sağındaki ve solundaki grupların alaşım haline getirilerek elde edilebileceğini göstermişlerdir.

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

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

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

Kardaş G., Solmaz R., Yazıcı B., Erbil M., (2006) İnce Co filmi kaplanmış yumuşak çelik (YÇ/Co), ince kobalt filmi ve bu filmin üzerine kobalt-çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrotlarda (YÇ/Co/CoZn) hidrojen gazı eldesi araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar ince kobalt kaplanmış yumuşak çeliğin

yüzeyine CoZn ile kaplandıktan sonra yüzeydeki daha aktif çinko metlinin çözünmesiyle elde edilen YÇ/Co/CoZn elektrotunun hidrojen gazı eldesi için etkinliğini oldukça arttığını ve elektroliz sisteminde kullanıldığında sistemdeki aşırı gerilimini düşürdüğünü göstermiştir.

Lasia, A., (2006) Yaptıkları çalışmada paladyum metali üzerinde hidrojen adsorpsiyon reaksiyonun mekanizmasını araştırmışlardır. Çözelti içerisinde pozitif aşırı gerilimlerde artan difüzyonla artan hidrojen, metal yüzeyinde absorbe olmaktadır. Potansiyel ve aşırı gerilimler altında hidrojen metal yüzeyinde adsorpsiyon ve absorpsiyon tepkimeleri meydana gelmektedir. Adsorpsiyon tepkimelerinin çok karmaşık olduğunu söylemişlerdir.

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

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

Rosalbino, F., Delsante, S., Borzone, G., Angelini, E., (2007) Ni, Ni-Co, Ni-Co-Y alaşımlarının 1 M NaOH çözeltisindeki HER ve katalitik aktivitesini araştırmışlardır. Buna göre HER için Ni-Co-Y alaşımının en yüksek katalitik

aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır. Bu alaşımların akım potansiyel eğrileri elde edilmiş ve yüzey morfolojisi SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile belirlenmiştir.

Jafarian, M., Azizi, O., Godal, F., Mahjani, M. G., (2007) Nanokristal CoNiFe alaşımının 1 M NaOH çözeltisinde kinetik ve elektrokatalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Bu koşullarda akım potansiyel eğrileri elde etmişlerdir. Çalışmalarına göre ; nanokristal CoNiFe'in düşük aşırı gerilim, küçük Tafel eğimi ve yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğunu belirlemişler ve HER için elektrokimyasal aktivitesinin arttığını bulmuşlardır. Ayrıca çözelti içine KCN' ün eklenmesiyle elektrokatalitik etkiye nasıl etkilediğini araştırmışlar ve KCN' ün nanokristal CoNiFe alaşımının elektrokatalitik aktivitesini azaltıcı yönde etki ettiğini bulmuşlardır.

Subramania, A., Priya, A. R., Muralidharan, (2007) Yumuşak çelik üzerine Co-Mo alaşımlarını değişik Mo oranlarında kaplamışlar ve 1 M NaOH çözeltisinde H₂ gazı eldesi, impedans ve Nyquist ölçümleri elde etmişlerdir. Değişik sıcaklık ve pH'larda Co-Mo kaplaması yapılmış, elde edilen kaplamaların % Mo oranı sıcaklık ve pH arttıkça arttığı, buna bağlı olarak H₂ gaz çıkışının, çift tabaka kapasitansının arttığı ve yük transfer direnç değerlerinin azaldığını belirlemişlerdir. Hidrojen gazı en fazla sıcaklık 303 K'de, pH 8'de elde etmişlerdir.

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

Oliveres, J. M., Campos, M. L., Goninez, J. U., Borja, E., Castellanos, R. H., (2007) 304, 316 ve 430 paslanmaz çeliklerini kullanarak farklı konsantrasyonlarda (0,5 M, 1 M, 2 M) KOH ve NaOH çözeltilerinde hidrojen çıkış reaksiyonunu araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre hidrojen çıkışı 2 M KOH çözeltisinde, 316 paslanmaz çelikte en fazla olmuştur. Bunun nedeni ise 316 paslanmaz çeliğin nikel içeriğinin diğer alaşımlara göre daha fazla olması ve KOH çözeltisinde oluşan nikel hidritlerin daha az olmasıdır.

Rosalbino F., Delsante S., Borzone G., Angelini, E., (2007) $\text{Ni}_{65}\text{Co}_{29}\text{Y}_6$ elektrotun 1 M NaOH çözeltisinde hidrojen gazı eldesine katalitik etkisini değişik yöntemler kullanarak çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçları Ni elektrot ile kıyaslamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre $\text{Ni}_{65}\text{Co}_{29}\text{Y}_6$ elektrotu hidrojen gazı eldesi için oldukça etkin olmaktadır.

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

Elektrolit: Deneysel çalışmalar 1M KOH çözeltisi içerisinde yapılmıştır.

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

Nikel Banyosu (A banyosu): % 30 NiSO₄.6H₂O, % 1 NiCl₂.6H₂O , % 1,25 H₃BO₃
pH = 5,6 – 6,2

Kobalt Banyosu (B banyosu): % 30,02 CoSO₄.7H₂O, % 1 CoCl₂.6H₂O, % 1,25 H₃BO₃ ,pH = 2,5-3,0

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

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

Nikel-Bakır : Kaplama banyosuna farklı oranlarda [Ni²⁺] ve [Cu²⁺] iyonlarını içerecek şekilde A banyosuna %5 sitrik asit ve farklı miktarlarda CuSO₄.5H₂O eklenerek hazırlanmıştır.

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

Çalışma Elektrotları: 1)Bakır elektrot (Cu), 2)Nikel elektrot (Ni), 3)Nikel kaplanmış bakır elektrot (Cu/Ni), 4)Nikel-bakır kaplanmış bakır elektrot (Cu/Ni-Cu), 5)Nikel-kobalt kaplanmış bakır elektrot (Cu/Ni-Co).

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

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

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Perkin Emler A-400): Kaplamaların metalik bileşimleri atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenmiştir.

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

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 604 Electrochemical Analyzer, Seri No. 64721A): Katodik akım-potansiyel eğrilerini elde etmek için kullanılmıştır.

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

Avometre: İki elektrot tekniği ile akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi ve kaplama sırasında hücreden geçen akımı okumak amacıyla kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

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

Metal Parlatici: Elektrotların yüzeyinin parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotları silindirik metal çubuklardan yaklaşık 5 cm uzunluğunda kesilmiş, taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece diğer taban alanı (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan bakır elektrotun yüzey alanı $0,2826 \text{ cm}^2$ dir. Çalışma elektrotları bütün ölçümlerden önce mekanik parlatici da değişik tanecik boyutlu (320-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra sırasıyla saf su ile yıkanmış, CCl_4 den geçirilmiş ve saf su ile tekrar yıkandıktan sonra filtre kağıdı ile kurutulup çözeltiye daldırılmıştır.

Platin ve Nikel elektrotlar, 1 cm^2 yüzey alanına sahip levhalar cama gömülü olarak hazırlanmıştır. Platin elektrotun yüzeyi bütün ölçümlerden önce 1:1 $\text{HNO}_3(\text{aq})$ çözeltisinde yaklaşık 5 dakika bekletilmiş ve saf sudan geçirilerek kimyasal olarak temizlenmiştir. Ayrıca nikel elektrotun yüzeyi 100 mA.cm^{-2} lik katodik akım 10 dakika boyunca uygulanarak elektrokimyasal olarak ta temizlenmiştir.

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

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

3.2.2.1. Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi

Çalışma elektrotun katot, platin elektrotun anot 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 uygulanmış ve sistemden geçen akım değerleri belirlenmiştir. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden elektrotların ayrışma gerilimleri belirlenmiştir.

3.2.2.2. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi

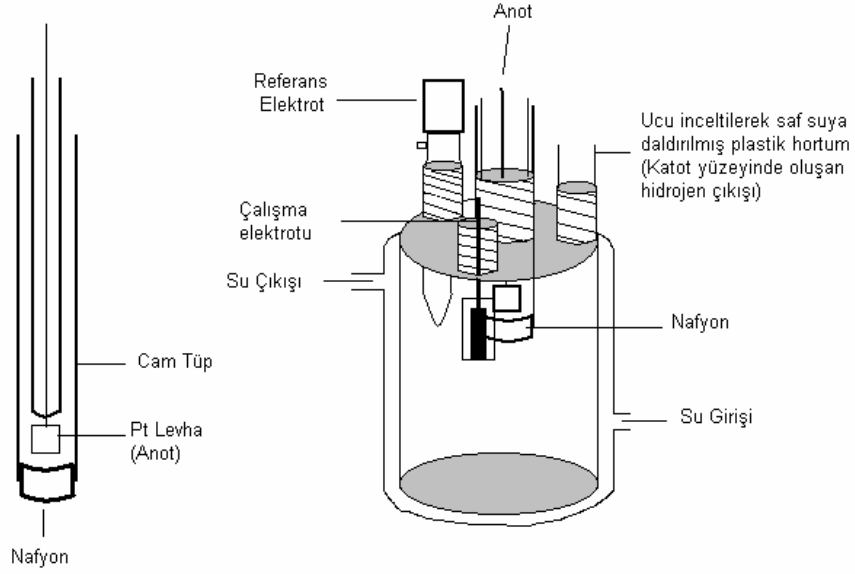
1 M KOH çözeltisi içerisinde çalışma elektrotu katot, platin elektrot anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak, 3 V sabit potansiyelde, 60 dk boyunca, elektrot üzerine ters çevrilerek yerleştirilen büretten oluşan gazın hacmi ölçülmüştür.

3.2.2.3. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Katodik polarizasyon eğrileri üç elektrot tekniği kullanılarak CHI 604 elektrokimyasal analiz cihazı ile yapılmıştır. Platin karşıt ve Ag/AgCl,Cl⁻ (doy.) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Katodik polarizasyon eğrileri -1,8 V ile açık devre potansiyeli aralığında 0,01 V.s⁻¹ tarama hızı ile elde edilmiştir.

Katodik akım-potansiyel eğrilerinde oksijen indirgenmesini ortadan kaldırmak için Şekil 3.1' de verilen anot ve katot bölmeleri ayrılmış cam hücre kullanılmıştır. Hücrede anot bölmesi, iç içe geçirilmiş cam tüp ile Nafion 117 kullanılarak katot bölmesinden ayrılmıştır. Bütün ölçümlerden önce -1.8 V' luk sabit potansiyel 30 dakika boyunca sisteme uygulanarak elektroliz yapılmıştır. Bu şekilde elektrot kararlı hale gelmiş ve ayrıca katot yüzeyinde oluşan hidrojen ile çözünmüş

oksijen ortamdan uzaklaştırılmıştır. Deneyler $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ' de yapılmış ve çözeltinin sıcaklığı Nuve marka termostat&Kriyostat ile ayarlanmıştır.



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

4. BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. Bakır Elektrotların Yüzeyinin Metallerle Kaplanması ve Kaplama Koşullarının Belirlenmesi**

Bakır elektrotun elektrokatalitik aktifliğini arttırmak için bakır yüzeyi elektrokatalitik aktifliği yüksek metaller olan platin, altın, nikel gibi metallerin eser miktarlarıyla kaplanmaktadır (Berkem A.R.,1993). Kaplamalar elektroliz sistemi ile bu metallerin tuzları ile hazırlanmış banyolarda yapılmaktadır. Kaplanacak metal katot olarak elektroliz sistemine bağlanmaktadır. Banyolarda yapılan kaplamalar genelde şu şekilde gerçekleşmektedir. Banyo çözeltisinde bulunan pozitif yüklü iyonlar Helmholtz katmanındaki solvatize halinden sıyrılarak arayüzeyin metal fazına geçip metal yüzeyinde yeni bir kristal örgü oluşturur. Kristal örgüdeki metal atomları elektrot yüzeyine sıkıca tutunarak bir katman oluştururlar. Böylelikle elektrot yüzeyi diğer metalle kaplanmış olur.

Bakır yüzeyi öncelikle nikel ile değişik kalınlıklarda kaplanacak ve kaplama kalınlığı belirlenecektir. Sonraki aşamada elektrotlar nikel ile birlikte kobalt (Ni-Co) ve nikel ile birlikte bakır (Ni-Cu) ile kaplanarak elektrokatalitik etkinlik arttırılacaktır.

4.1.1. Cu/Ni Kaplı Bakır Elektrotlarının Oluşturulması

Bakır yüzeyini nikel ile kaplamak için aşağıdaki nikel banyosu kullanılmıştır. Nikel Kaplama Banyosunun bileşimi (A banyosu) : %30 NiSO₄.6H₂O, %1 NiCl₂.6H₂O, %1,25 H₃BO₃, pH = 5,6 – 6,2

Bu şekilde hazırlanmış banyoda anot olarak nikel, çalışma elektrotu (Cu) katot ve referans elektrot kullanılarak 10 µm kalınlığında değişik akım yoğunluklarında (10 mA.cm⁻², 20 mA.cm⁻², 30 mA.cm⁻², 50 mA.cm⁻²) kaplamalar elde edilmiştir. 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğundan daha yüksek akım yoğunluklarında özellikle kompozit kaplamalarda, katotta metal iyonları ile birlikte hidrojen iyonları da indirgenerek hidrojen gazı çıktığı için daha yüksek akım yoğunluklarında kaplama

yapılmamıştır. Bu şekilde yapılan kaplamalar kalitesiz olup elektrokatalitik aktiflikleri düşüktür.

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



Farklı kalınlıklardaki (10, 25 ve 50 μm) ve farklı akım yoğunluklarındaki (10, 20, 30, 50 mA.cm^{-2}) kaplamaların ve her oran için ortalama mol kütleleri ve ortalama yoğunluklar alınarak kompozit kaplamaların kaplama süreleri Faraday yasalarından hesaplanmıştır.

$$t = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot h \cdot \rho \cdot 96485 \cdot 2 \cdot 1000}{M_A \cdot I} \quad (4.3)$$

Burada t zaman, r elektrotun yarı çapı, h kaplama kalınlığı, ρ metalin yoğunluğu, M_A metalin mol kütlesi, I uygulanan akım, 96485 Faraday sabiti, 2 kaplama banyosunda bulunan metalin yükü,

Nikel kaplama banyosunda 10 μm , 25 μm ve 50 μm kalınlıklarda kaplamalar yapılmıştır.

4.1.2. Cu/Cu ve Cu/Co Kaplı Bakır Elektrotlarının Oluşturulması

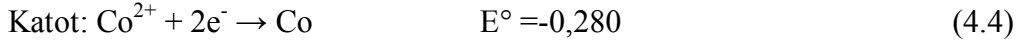
Bakır yüzeyi bakır ve kobalt ile kaplanarak elektrokatalitik aktiflikleri belirlenmiştir. Bunun için bakır ve kobalt kaplamalarda kullanılan bakır kaplama banyosu ve kobalt kaplama banyosu aşağıda verilmektedir.

Kobalt (B banyosu): %30,02 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, %1 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %1,25 H_3BO_3

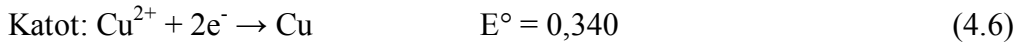
pH = 2,5 - 3,0

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

Kobalt banyosunda yapılan kaplamalarda platin anot, bakır kaplamalarda bakır levha anot olarak kullanılmıştır. Kobalt banyosunda kaplama sırasında anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Bakır banyosunda kaplama sırasında anotta ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



4.1.3. Kompozit Kaplama Banyolarının Oluşturulması

Nikel-Kobalt : Kaplama banyosunda farklı derişimlerde $[\text{Ni}^{2+}]$ ve $[\text{Co}^{2+}]$ iyonlarını içerecek şekilde materyalde (3.1.) verilen A ve B banyolarından uygun hacimlerde karıştırılarak hazırlanmıştır ($[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}] = 8:2, 6:4, 4:6, 2:8$). Oda koşullarında Ni anot kullanılarak 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kaplamalar oluşturulmuştur.

Nikel-Bakır : Kaplama banyosunda $[\text{Ni}^{2+}]$ ve $[\text{Cu}^{2+}]$ iyonlarını içerecek şekilde A banyosuna %5 sitrik asit ve değişik miktarlarda $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$ eklenerek hazırlanmıştır. ($[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Cu}^{2+}] = 80:1, 40:1, 20:1, 10:1$). Oda koşullarında Cu anot kullanılarak 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kaplamalar oluşturulmuştur. Kaplanan elektrotlar metal iyonlarının banyo içerisindeki oranlarına göre adlandırılmıştır. (Cu/NiCu (80:1), Cu/NiCu (40:1), Cu/NiCu (20:1), Cu/NiCu (10:1)).

Bakır elektrot değişik akım yoğunluklarında (10 mA.cm^{-2} , 20 mA.cm^{-2} , 30 mA.cm^{-2} , 50 mA.cm^{-2}) ve değişik kalınlıklarda ($10 \text{ }\mu\text{m}$, $25 \text{ }\mu\text{m}$, $50 \text{ }\mu\text{m}$) nikel ile kaplanmıştır (Cu/Ni). Kaplanan akım yoğunluklarında, bu kalınlıklarda nikel kaplama, (Cu/Ni) tek başına oldukça homojen, kolay ve düzgün olarak oluşturulabilmektedir. Ancak daha yüksek akım yoğunluklarında özellikle kompozit kaplamalarında, kaplama esnasında katotta hidrojen gazı çıkarak oluşan kaplamanın kalitesini düşürerek kötü kaplamaların oluşmasına neden olmuştur. Nikel elektrotlar ve nikel kaplama elektroliz sistemlerinde ve dekoratif amaçlı kullanılmaktadır.

Nikel kaplama banyosuna farklı metal iyonları eklenerek nikel ile birlikte metal kaplanmakta (Ni-Metal) ve oluşan kaplamalar birçok çalışmalarda hidrojen elde edilmesinde kullanılmaktadır (A. Kawashima ve ark, 1997). Hidrojen çıkışı için son zamanlarda birçok araştırmacılar tarafından, nikel ile birlikte değişik kompozit kaplamalar oluşturulmaktadır (V.D. Jovic ve ark, 2007). Kompozit kaplama oranları oluşturulurken metal iyonlarının indirgenme potansiyelleri dikkate alınmıştır.

Nikel ile birlikte kobalt kaplama esnasında banyoda gerçekleşen anot ve katot tepkimeleri aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki (4.1) ve (4.4) tepkimelerinde görüldüğü gibi aralarında indirgenme potansiyeli farkı küçük olan Cu/NiCo kaplama diğer kompozit kaplamalardan daha kolay oluşturulmaktadır.

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





İndirgenme potansiyel farkının artmasıyla özellikle Cu/NiCu kaplamada (4.1 ve 4.6 eşitlikleri) nikel oranı fazla alınarak kaplama banyoları oluşturulabildi. Bakırın indirgenmesi nikel göre çok daha kolay olduğundan dolayı Ni-Cu kaplama banyosundaki $[\text{Ni}^{+2}]/[\text{Cu}^{+2}]$ oranları birbirine yakın tutulduğunda kaplama içerisindeki Ni miktarı çok az olmaktadır. Bu nedenle Ni-Cu kaplama banyosu içerisindeki bakır miktarı nikel oranla çok daha düşük tutulmuştur. Bu dezavantajın giderilmesi için ayrıca banyo içerisine sodyum sitrat ilave edilerek bakır kompleksleştirilmiştir (Farklı oranlarda sodyum sitrat (%1-30) banyo içerisine ilave edilmiş ve uygun sodyum sitrat miktarı belirlenmiştir (%5)). Böylece bakır daha kararlı hale getirilmiş ve indirgenme potansiyeli daha negatif değerlere çekilerek nikelin indirgenme potansiyeline daha da yaklaştırılmıştır. Elde edilen Cu/NiCu kaplamaların yüzeyleri diğer kompozit kaplamalara oranla daha poröz olduğu görülmüştür.

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



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

Çizelge 4.1. Bakır ve nikelin sodyum sitratla vermiş olduğu komplekslerin türü ve oluşan komplekslerin indirgenme potansiyelleri (M. Supicova ve ark. 2005)

Oluşan Kompleks	$\Delta E / V$
$(Cu[H_2cit]^{-1})^{+1}$	-0,113
$(Cu[Hcit]^{-2})^0$	-0,185
$(Cu_2[cit_2]^{-6})^{-2}$	-0,237
$(Cu[cit_2]^{-3})^{-1}$	-0,146
$(Ni[H_2cit]^{-1})^{+1}$	-0,093
$(Ni[Hcit]^{-2})^0$	-0,148
$(Ni[cit_2]^{-6})$	-0,332

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

4.2. 1 M KOH Çözeltisinde Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri

Platin anot ve çalışma elektrotlarının katot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerin doğrusal kısımları ekstrapole edilerek kesim noktalarından her bir sistemin deneysel ayrışma gerilimleri belirlenmiştir ($E_{d.a.g.}$).

Alkali suyun elektrolizi sırasında (4.15) ve (4.16) eşitliklerine göre anotta oksijen ve katotta hidrojen gazı açığa çıkmaktadır.

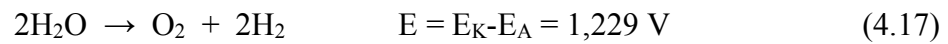


$$E_A = -0,828 - 0,0592\text{pOH} \quad (\text{PO}_2=1,0 \text{ atm})$$



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

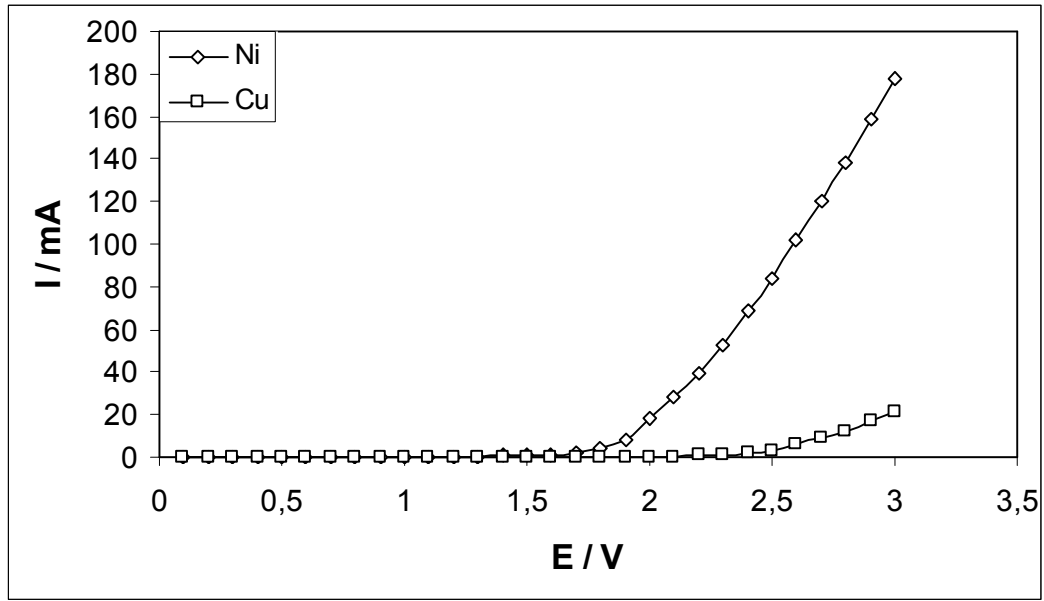
Net reaksiyon;



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

4.2.1. Cu, Cu/Cu ve Ni Elektrotlarda Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri

1 M KOH çözeltisi içerisinde platin elektrotun anot, Cu ve Ni elektrotların katot olarak kullanıldığı sistemlerde iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.1.'de verilmektedir.

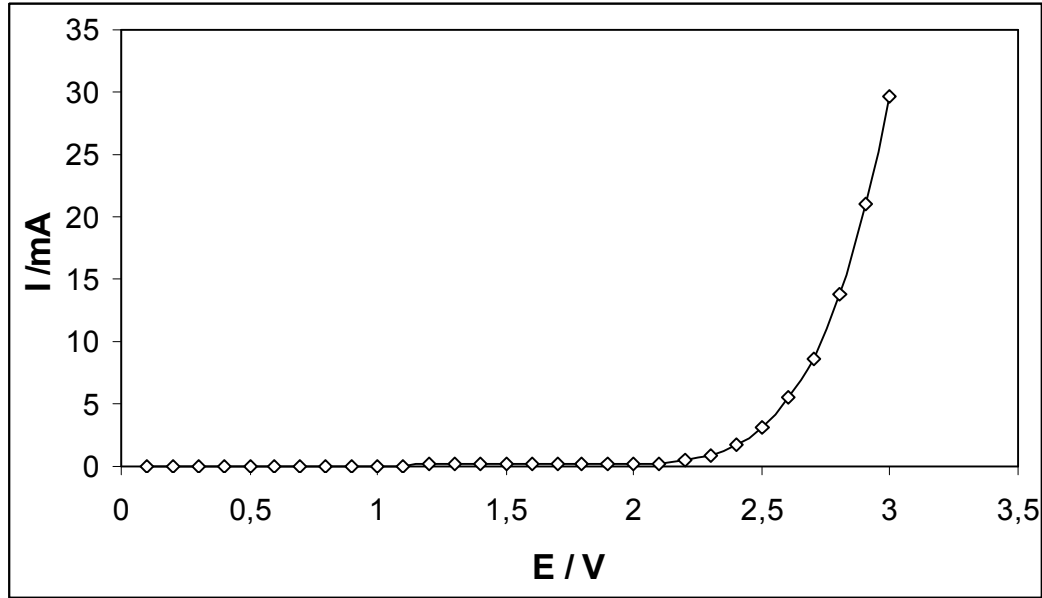


Şekil 4.1. 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, nikel ve bakır elektrotların katot olduğu sistemde, iki elektrot tekniği kullanılarak, elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4.1.'de verilen akım-potansiyel eğrisinde elektroliz sistemine uygulanan potansiyel arttıkça sistemden geçen akım miktarı da artmaktadır. Elektroliz sisteminde bakır elektrot kullanıldığında 0,0 V' tan başlayarak sistemin potansiyeli 0,1 V aralığında 3,0 V' a kadar arttırıldığında çözeltide ayrışma gerçekleşmekte ve katotta hidrojen gazı çıkmaktadır. 2,3 V potansiyele kadar sistemden önemli bir akım geçememekte ve çözelti bu potansiyele kadar ayrılmamaktadır. 2,3 V potansiyelde sistemden geçen akım 0,98 mA olmaktadır. Potansiyel 2,46 V olduğu zaman şekil 4.1.'de görüldüğü gibi akım artmaya başlamıştır ve bu potansiyelden itibaren çözeltinin ayrışması devam etmektedir. 2,46 V potansiyelde sistemden geçen akım 1,66 mA' olduğu görülmektedir. 2,46 V potansiyelde katotta hidrojen indirgenme,

anotta oksijen yükseltgenme tepkimeleri başlamaktadır. Daha yüksek potansiyelerde bu tepkimeler arasındaki elektron alış-verişleri arttığı için çıkan hidrojen gazı miktarı da artmaktadır. Sistemde nikel elektrot kullanıldığı zaman çözeltinin daha düşük potansiyelde (1,95 V) ayrılmaya başladığı belirlenmiştir. Şekil 1.2.'de verilen volkan eğrisi incelenecek olunursa nikel, eğrinin tepe noktalarına yakın yerde, bakır daha aşağılarda bulunmaktadır. Bazik çözelti içerisindeki ayrışma, nikel elektrot kullanıldığı zaman daha düşük potansiyelerde gerçekleşmektedir. Şekil 4.1.'de verilen akım-potansiyel eğrilerinden hesaplanan her iki elektrot için ayrışma gerilimleri nikel için 1,95 V, bakır için 2,46 V ve aşırı gerilimleri ise nikel için 0,72 V, bakır için 1,23 V' tur. 1 M KOH çözeltisi içerisinde bakır katotta hidrojen olabilmesi için elektroliz sistemine 2,46 V potansiyel uygulanması gerekmektedir. Teorik olarak suyun ayrılmaya başladığı potansiyel ise 1,229 V' tur. Bu durumda sistemde çeşitli aşırı gerilimler (aktivasyon aşırı g.,difüzyon aşırı g.,derişim aşırı g. vb.) mevcut olup, sistemin aşırı gerilimi 1,23 V' tur.

1 M KOH çözeltisi içerisinde katot olarak kullanılan bakır yüzeyi 50 µm kalınlığında 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda kaplanarak Cu/Cu elektrotta ayrışma ve aşırı gerilimler belirlenmiştir. 1 M KOH çözeltisi içerisinde platin elektrotun anot, bakır kaplı bakır (Cu/Cu) elektrotun katot olduğu elektroliz sisteminden elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.2.'de verilmektedir.



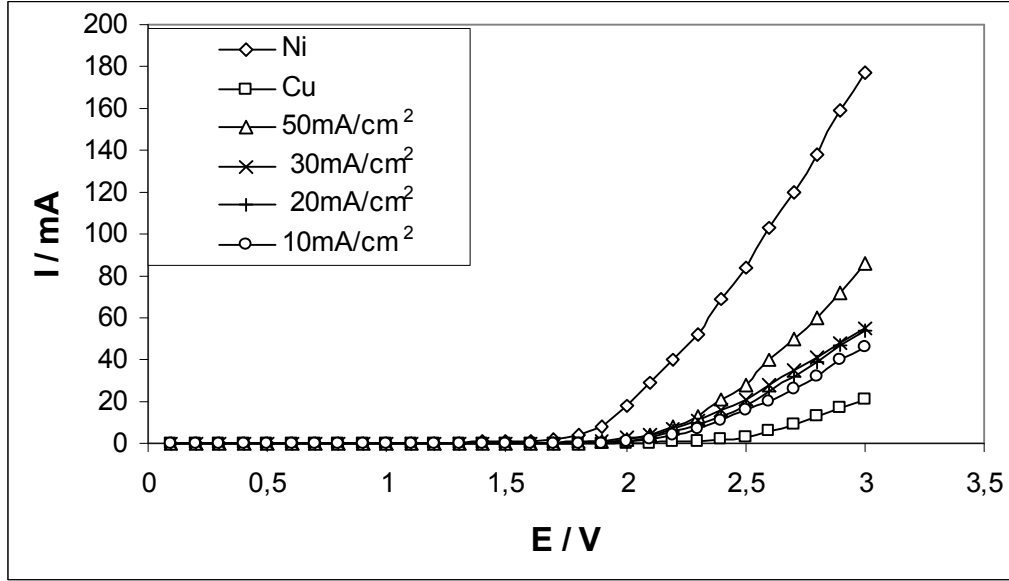
Şekil 4.2. 50 μm kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda bakır kaplı bakırın katot, platinin anot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Şekilde görüldüğü gibi elektroliz sisteminde bakır kaplı bakır elektrot (Cu/Cu) kullanıldığı zaman 2,20 V'a kadar sistemde önemli bir akım geçmezken (0,89 mA) 2,34 V potansiyelde 1,78 mA'lık akım geçmekte olup bu potansiyelden itibaren çözelti ayrışmaya başlamaktadır.

Akım-potansiyel eğrisinden hesaplanan bakır kaplı bakır (Cu/Cu) elektrotun ayrışma ve aşırı gerilimleri sırasıyla 2,34 V ve 1,11 V' tur (Şekil 4.2). Bu değerler bakırın (Cu) ayrışma ve aşırı gerilimi ile kıyaslandığı zaman (Çizelge 4.2.) daha küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan bakır kaplı bakırın, çıplak Cu elektroda kıyasla sistemdeki aşırı gerilimi daha düşük olmaktadır.

4.2.2. Cu/Ni Kaplı Elektrotlarda Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri

1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 μm kalınlığında 10 mA.cm^{-2} , 20 mA.cm^{-2} , 30 mA.cm^{-2} ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluklarında nikel kaplanmış bakır (Cu/Ni) elektrotların katot, platinin anot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.3.'te verilmektedir.



Şekil 4.3. 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, 10 μm kalınlığında değişik akım yoğunluklarında nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotların katot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4.3.'te görüldüğü gibi 10 μm kalınlığında nikel kaplı bakır elektrotlarda çözelti içerisinde potansiyel 0,0 V' tan itibaren 0,1 V aralığında artırıldığında 2,0 V' a kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. 2,19 V potansiyelden itibaren çözelti içerisinde ilk ayrışma 30 mA.cm^{-2} ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluklarında nikel kaplanmış bakır elektrot üzerinde gerçekleşmektedir. Daha sonra 2,23 V'ta 10 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel kaplanmış bakır elektrotta gerçekleşmektedir. Potansiyel arttırıldıkça kaplı elektrotlar üzerindeki ayrışma devam etmektedir. Görüldüğü gibi bakır yüzeyi değişik akım yoğunluklarında 10 μm kalınlığında kaplandığında bakırın ayrışma geriliminden (2,46 V) önce sistemde ayrışma başlamakta ve nikel kaplı bakır elektrotların oluşturduğu aşırı gerilim bakıra göre daha düşük olmaktadır. Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi kaplama akım yoğunluklarının değişmesiyle, ayrışma gerilimleri de değişmektedir. 10 μm kalınlıkta 30 mA.cm^{-2} ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluklarında kaplanmış elektrotların aşırı gerilimlerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir.

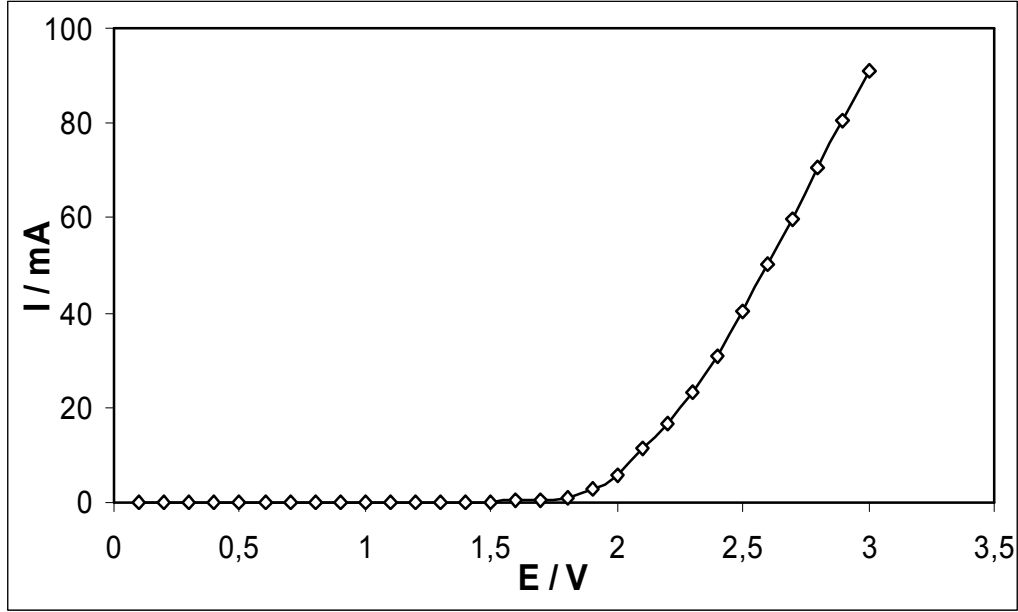
10 μm kalınlığında 10 mA.cm^{-2} , 20 mA.cm^{-2} , 30 mA.cm^{-2} ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluklarında nikel kaplı (Cu/Ni) bakır elektrotlarına ait iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden hesaplanan ayrışma ve aşırı gerilimleri Çizelge 4.2.'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Cu, Ni ve 10 μm kalınlığında değişik akım yoğunluklarında nikel ile kaplanmış bakır (Cu/Ni) elektrotların katot, platinin anot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği ile elde edilen ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimleri.

Katot	1 M KOH	
	$E_{d.a.g.}$ / Volt	η / Volt
Cu	2,46	1,23
Ni	1,95	0,72
Cu/Ni (10 μm -10 mA.cm^{-2})	2,23	1,00
Cu/Ni (10 μm -20 mA.cm^{-2})	2,25	1,02
Cu/Ni (10 μm -30 mA.cm^{-2})	2,19	0,96
Cu/Ni (10 μm -50 mA.cm^{-2})	2,19	0,96

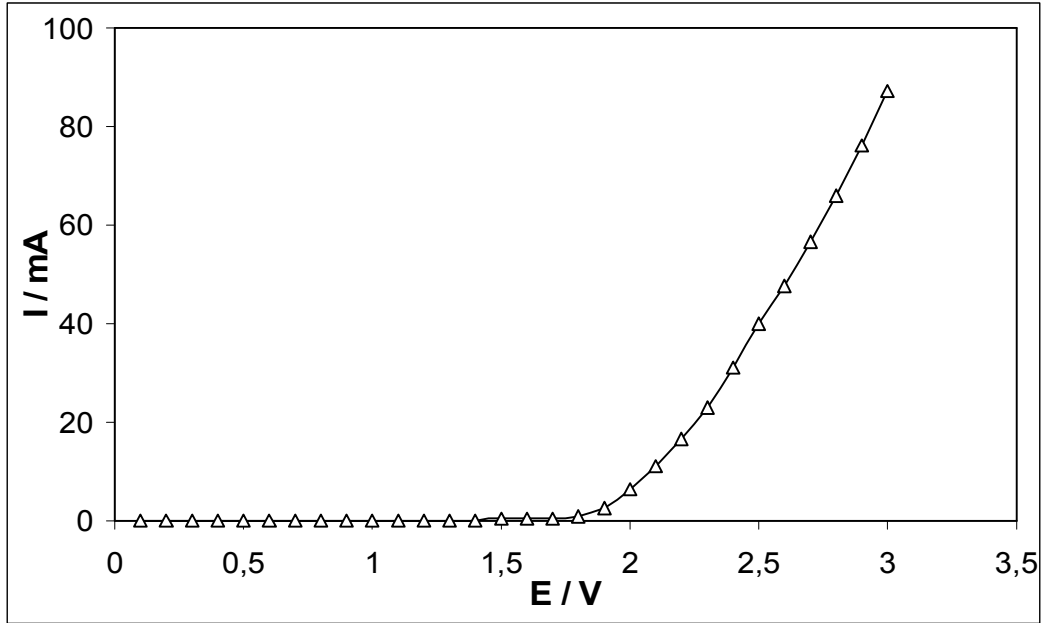
Çizelge 4.2.'de görüldüğü gibi 1 M KOH çözeltisi içerisinde bakır yüzeyinin nikel ile kaplanması elektroliz sisteminin aşırı gerilimini düşürmektedir. Bakır yüzeyi 10 μm kalınlıkta nikel ile kaplandığında elektrotların elektrokatalitik aktiflikleri artmaktadır. 10 μm kalınlığında değişik akım yoğunlukları ile nikel ile kaplanan bakır elektrotlar arasında sistemin en az aşırı gerilimi 50 mA.cm^{-2} ve 30 mA.cm^{-2} akım yoğunluklarında nikel ile kaplanan bakır elektrotta olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise bakır yüzeyi belli bir kalınlıktan (10 μm) sonra, yüzey bakır özelliğini kaybederek nikel karakteri taşımaya başlamaktadır. Bu nedenle sistemdeki aşırı gerilim düşmektedir. 25 μm ve 50 μm kalınlıklardaki kaplamalarda akım yoğunluğu olarak sadece 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğu kullanılmıştır.

1 M KOH çözeltisinde 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda $25 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlıkta nikel kaplı bakır elektrotun katot, platin elektrotun anot olarak kullanıldığı elektroliz sisteminde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.4.'te verilmektedir.



Şekil 4.4. İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platin anot, $25 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotun katot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

Şekil 4.4.'te görüldüğü gibi 1 M KOH çözeltisi içerisinde elektroliz sisteminde $25 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında nikel kaplı bakır elektrotta $1,9 \text{ V}$ 'a kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. $2,06 \text{ V}$ 'tan itibaren çözelti ayrışmaya başlamaktadır. Çözelti içerisinde suyun ayrışması bu potansiyelden itibaren başlamaktadır. Akım-potansiyel eğrisine göre hesaplanan $25 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel ile kaplı bakırın (Cu/Ni) ayrışma gerilimi $2,06 \text{ V}$, aşırı gerilimi $0,83 \text{ V}$ 'tur.



Şekil 4.5. İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platin anot, 50 μm kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotun katot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

1 M KOH çözeltisi içerisinde platin anot, 50 μm kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda Şekil 4.5.' teki akım-potansiyel eğrisine göre hesaplanan nikel kaplı elektrotun (Cu/Ni) aşırı gerilimi 0,84 V' tur. 50 μm kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel ile kaplanan bakır elektrotun (Cu/Ni) aşırı gerilimi, bakırın ve 10 μm kalınlıklardaki değişik akım yoğunluklarında kaplanan elektrotların aşırı gerilimlerinden daha küçük, 25 μm 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel ile kaplanmış bakır elektrotun (Cu/Ni) aşırı geriliminden biraz daha büyüktür. Ama aralarında pek fazla bir fark yoktur. Aralarında fazla fark olmamasının nedeni bakır yüzeyi belli bir kalınlıktan (25 μm) sonra hangi kalınlıkta kaplanırsa kaplansın aynı özelliği göstermektedir. Bu nedenden dolayı 25 μm ve 50 μm kalınlıklarda kaplanan bakır elektrotlarda çözeltideki ayrışma hemen hemen aynı potansiyelde başlamaktadır.

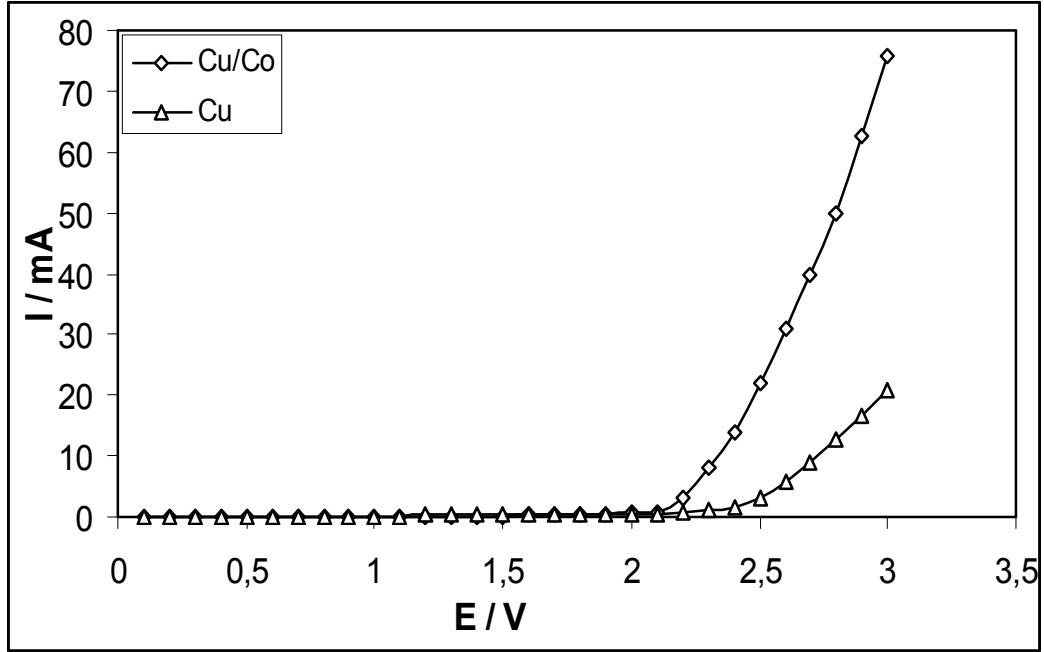
Çizelge 4.3. İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platin anot, Cu, 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda, değişik kalınlıklarda nikel ile kaplanmış (Cu/Ni) bakır elektrotların katot olduğu koşullarda elde edilen ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler.

Katot	1 M KOH	
	E _{d.a.g.} / Volt	η / Volt
Cu	2,46	1,23
Ni	1,95	0,72
Cu/Ni (10 µm-50 mA.cm ⁻²)	2,19	0,96
Cu/Ni (25 µm-50 mA.cm ⁻²)	2,06	0,83
Cu/Ni (50 µm-50 mA.cm ⁻²)	2,07	0,84

Çizelge 4.3.'te görüldüğü gibi bakır yüzeyinin 25 µm kalınlıkta ve 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda nikel ile kaplanması ile elde edilen bakır elektrotların aşırı gerilimleri, Cu elektrotun ve 10 µm kalınlıkta değişik akım yoğunluklarında nikel kaplı bakır elektrotların aşırı gerilimlerinden daha düşük olmaktadır. Bakır yüzeyindeki nikelin kaplama kalınlığı arttırıldığı zaman sistemin aşırı gerilimi düşmektedir. 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda 25 µm kalınlığında nikel kaplı bakır elektrotun (Cu/Ni) aşırı gerilimi saf nikelin aşırı gerilimine daha da yakın olmakla birlikte bakırın aşırı geriliminden daha düşük olmaktadır.

4.2.3. Cu/Co Kaplı Elektrot ile Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri

Şekil 4.6'da bakır elektrotun ve 50 µm kalınlığında 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda kobalt kaplı bakır (Cu/Co) elektrotun katot, platinin anot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde iki elektrot tekniği ile elde edilen akım potansiyel eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.6. İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, bakır ve 50 μm 50 $\text{mA}.\text{cm}^{-2}$ akım yoğunluğunda kobalt ile kaplanan bakır (Cu/Co) elektrotlarının katot olduğu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Şekilde görüldüğü gibi 1 M KOH çözeltisi içerisinde katot olarak bakır elektrot kullanıldığı zaman çözelti 2,46 V potansiyelde ayrışmaktadır. Kobalt kaplı bakır elektrot katot olarak kullanıldığında ayrışma gerilimi 2,17 V olmaktadır. Bakır yüzeyinin kobalt ile kaplanması çözeltinin daha düşük potansiyelde ayrışmasını sağlamaktadır. Bu şekilde oluşturulan sistemde bakır elektrot kullanıldığında aşırı gerilim 1,23 V, kobalt kaplı bakır elektrot kullanıldığında 0,72 V olmaktadır. Sistemde kobalt kaplı bakır elektrot kullanılması bakırın aşırı gerilimini düşürmektedir. Aynı zamanda elektrotun elektrokatalitik aktifliğini yükseltmiş oluyor.

Çizelge 4.4. İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, 50 μm kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kobalt ile kaplanan bakır (Cu/Co) elektrotun katot olduğu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen ayrışma gerilimi ve aşırı gerilimler.

Katot	1 M KOH	
	$E_{\text{d.a.g.}} / \text{Volt}$	η / Volt
Cu	2,46	1,23
Ni	1,95	0,72
Cu/Co (50 μm -50 mA.cm^{-2})	2,17	0,94

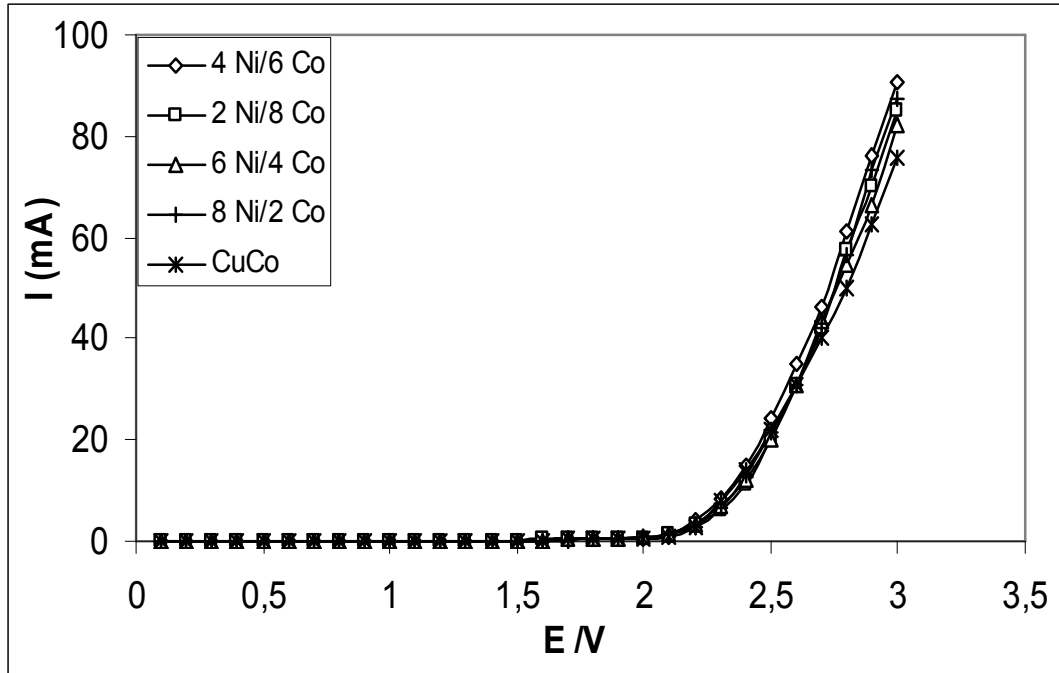
Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi kobalt kaplı bakırın aşırı gerilimi bakırdan ve bakır kaplı bakırdan (Cu/Cu) daha düşük çıkmaktadır. Bunun nedeni ise kobaltın elektrokatalitik aktifliğinin bakırdan daha yüksek olmasıdır. Ancak kobalt kaplı bakır elektrotun (Cu/Co) aşırı gerilimi nikelden (Ni) daha yüksek çıkmaktadır. Aynı zamanda kobalt kaplı bakırın aşırı gerilimi 25 μm ve 50 μm kalınlıklarda 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel ile kaplanan bakırın (Cu/Ni) aşırı geriliminden daha yüksektir. 25 μm kalınlıktan itibaren bakır yüzeyi artık nikel ile benzer davranış göstermektedir. Bu nedenden dolayı kobalt kaplı bakırın aşırı gerilimi daha büyük olmaktadır.

4.2.4. Cu/NiCo Kompozit Kaplı Elektrotlarında Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri

Nikel ve kobalt banyolarından değişik oranlarda (2:8, 4:6, 6:4, 8:2 $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Co}^{2+}]$) alınarak oluşturulan banyolarda bakır yüzeyi 50 μm kalınlığında ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kaplanmıştır.

50 μm kalınlığında ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kobalt ve nikel banyolarından değişik oranlarda (2:8, 4:6, 6:4, 8:2 $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Co}^{2+}]$) alınarak hazırlanan

banyolarda yapılan kaplamalar katot, platinin anot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım potansiyel eğrileri Şekil 4.7.'de verilmektedir.



Şekil 4.7. İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, 50 µm kalınlık ve 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda kompozit kaplı elektrotların katot olduğu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Şekilde görüldüğü gibi 50 µm kalınlığında kompozit kaplı bakır elektrotlarda çözelti içerisinde potansiyel 0,0 V' tan itibaren 0,1 V aralığında artırıldığı zaman 2,0 V potansiyeline kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. Bu potansiyelde sistemden geçen akım 0,76 mA' dir. 2,16 V' ta çözelti içerisinde ilk ayrışma Cu/NiCo (6:4) kompozit kaplı elektrotta gerçekleşmektedir. Daha sonra 2,17 V' ta Cu/NiCo (8:2) kompozit kaplı elektrotunda gerçekleşmektedir. Potansiyel arttırıldıkça diğer kompozit kaplı elektrotlarda da ayrışma başlamaktadır. Bakır yüzeyi Ni-Co kompozit kaplandığında bakır için çözeltinin ayrılmaya başladığı potansiyelden (2,46 V) daha düşük potansiyellerde ayrışma başlamaktadır.

Çizelge 4.5. Cu ve 50 μm 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel ve kobalt ile kaplanmış bakır (Cu/Co, Cu/Ni) ve Cu/NiCo elektrotların katot, platinin anot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisinde elde edilen ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler.

Elektrot	1 M KOH	
	$E_{d.a.g.}/\text{Volt}$	η / Volt
Cu	2,46	1,23
Cu/Ni (50 μm -50 mA.cm^{-2})	2,07	0,84
Cu/Co (50 μm -50 mA.cm^{-2})	2,17	0,94
Cu/Ni-Co (8:2)	2,17	0,94
Cu/Ni-Co (6:4)	2,16	0,93
Cu/Ni-Co (4:6)	2,19	0,96
Cu/Ni-Co (2:8)	2,20	0,97

Çizelge 4.5.'te görüldüğü gibi değişik oranlarda nikel banyosuna kobalt banyosu eklenerek elde edilen banyoda yapılan Cu/NiCo kompozit kaplamaların ayrışma ve aşırı gerilimleri kobalt kaplı bakırın (Cu/Co) ayrışma gerilimine çok yakın olmaktadır. 8:2 oranında oluşturulan banyoda yapılan Cu/NiCo kompozit kaplamasındaki aşırı gerilim, kobalt kaplı bakıra ait aşırı gerilim ile aynı değerdedir. 6:4 oranında oluşturulan banyoda yapılan Cu/NiCo kompozit kaplamasındaki aşırı gerilim ise kobalt kaplı bakırın aşırı geriliminden düşük çıkmaktadır. Diğer kompozit kaplamaların (CuNiCo (2:8) ve CuNiCo (4:6)) aşırı gerilimleri, kobalt kaplı bakırın aşırı geriliminden yüksek çıkmaktadır. Bu durumda nikel banyosunu 6:4 oranında kobalt banyosu ile karıştırarak oluşturulan banyoda yapılan Cu/NiCo kompozit kaplaması elektroliz sisteminin aşırı gerilimini düşürmektedir.

Çizelge 4.5. ile Çizelge 4.1.'e bakılırsa 10 μm kalınlıktaki değişik akım yoğunluklarındaki Cu/Ni kaplamaları ile 50 μm kalınlık 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kaplanmış Cu/NiCo kompozit kaplamalarının ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimleri karşılaştırılacak olunursa Cu/NiCo kompozit kaplamaların katot olduğu koşullarda ayrışma gerilimi ve aşırı gerilimlerin daha düşük olduğu

görülmektedir. Bunun sebebi, banyo içerisindeki değişik çaplara sahip Ni^{2+} ve Co^{2+} iyonlarının bakır yüzeyinde poröz bir yapı oluşturarak, 1 M KOH çözeltisi içerisinde ayrışmanın daha düşük potansiyellerde olmasını sağlamaktadır. Bu nedenden dolayı Cu/NiCo kompozit kaplamaların ayrışma ve aşırı gerilimleri, 10 μm kalınlıkta değişik akım yoğunluklarda nikel kaplı bakır elektrotların (Cu/Ni) ayrışma ve aşırı gerilimlerinden daha düşük olmaktadır. Elektroliz sistemindeki aşırı gerilimin düşük olması kullanılan elektrotun elektrokatalitik aktifliği yüksek olması anlamına gelmektedir. Bu nedenle Cu/NiCo kompozit kaplamaların elektrokatalitik aktifliği Cu, Cu/Cu ve 10 μm kalınlıkta değişik akım yoğunluklarda nikel kaplı bakır elektrotların (Cu/Ni) elektrokatalitik aktifliğinden çok daha iyi olduğu söylenebilir. Ancak Çizelge 4.5. ile Çizelge 4.3.' e bakıldığında 25 μm ve 50 μm kalınlıklarda 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel kaplanmış bakır (Cu/Ni) elektrotların ayrışma ve aşırı gerilimleri, 50 μm kalınlıkta ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda oluşturulan Cu/NiCo kompozit kaplı elektrotların ayrışma ve aşırı gerilimlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. 25 μm ve 50 μm kalınlıklarda bakır yüzeyi, nikel özelliğinde olduğu için Cu/NiCo kompozit kaplamaların aşırı gerilimleri daha yüksek çıkmaktadır.

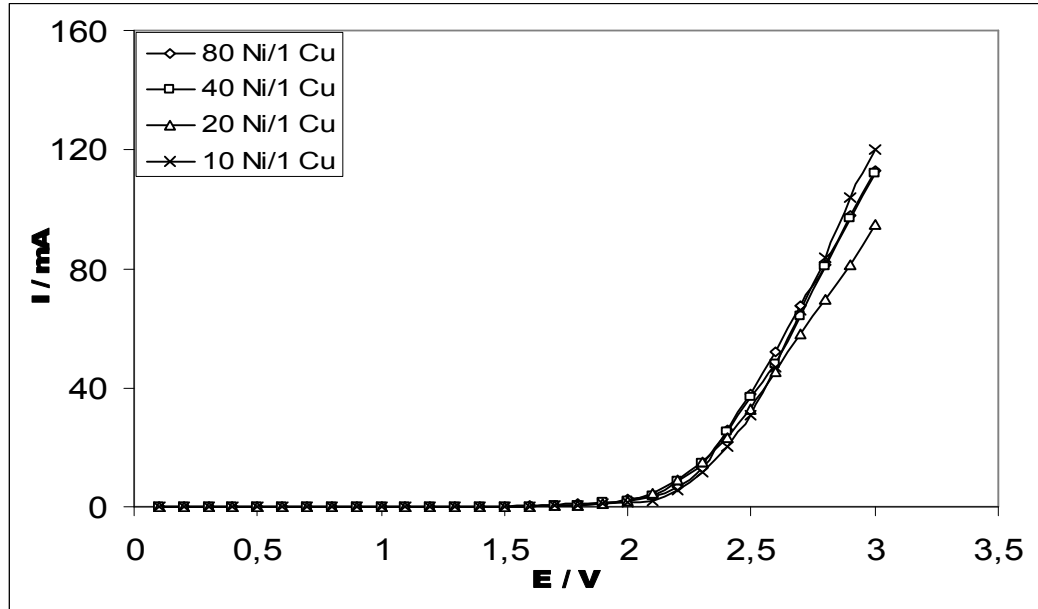
Cu/NiCo kompozit kaplamaların aşırı gerilimleri bakırın sistemde oluşturduğu aşırı geriliminden daha düşük olduğu için elektroliz sisteminde Cu/NiCo kompozit kaplı elektrotların kullanılabilir.

4.2.5. Cu/NiCu Kompozit Kaplı Elektrotlarında Elde Edilen Ayrışma Gerilimleri

Nikel ve bakır banyolarından değişik oranlarda (80:1, 40:1, 20:1, 10:1 $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Cu}^{2+}]$) alınarak oluşturulan banyolarda bakır yüzeyi 50 μm kalınlığında ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kaplanmıştır.

50 μm kalınlığında ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda bakır ve nikel banyolarından değişik oranlarda (80:1, 40:1, 20:1, 10:1 $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Cu}^{2+}]$) alınarak

hazırlanan banyolarda yapılan kaplamalar katot, platinin anot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım potansiyel eğrileri Şekil 4.8.'de verilmektedir.



Şekil 4.8. İki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, 50 µm kalınlık ve 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda kompozit kaplı elektrotların katot olduğu koşullarda elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Şekilde görüldüğü gibi 50 µm kalınlığında kompozit kaplı bakır elektrotlarda çözelti içerisinde potansiyel 0,0 V' tan itibaren 0,1 V aralığında artırıldığı zaman 1,9 V potansiyele kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. Bu potansiyelde sistemden geçen akım 0,95 mA' dir. 2,08 V potansiyelde çözelti içerisinde ilk ayrışma kompozit kaplı elektrotlar arasında Cu/NiCu (40:1) kompozit kaplı elektrotta gerçekleşmektedir. Daha sonra 2,09 V potansiyelde Cu/NiCu (20:1) kompozit kaplı elektrotta gerçekleşmektedir. Potansiyel arttırıldıkça diğer kompozit kaplı elektrotlarda da ayrışma başlamaktadır. Cu/NiCu kompozit kaplamaların ayrışma gerilimleri arasında fazla bir fark görülmemektedir. Şekilde görüldüğü gibi bakır yüzeyi Ni-Cu kompozit kaplandığında bakır için çözeltinin ayrılmaya başladığı potansiyelden daha düşük potansiyellerde ayrışma olmaktadır.

İki elektrot tekniği kullanılarak yukarıdaki akım-potansiyel eğrilerinden hesaplanan 50 µm kalınlığında ve 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda Cu/NiCu

kompozit kaplamaları için ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler Çizelge 4.6.' da verilmektedir.

Çizelge 4.6. Cu ve 50 μm 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel ile kaplanmış bakır (Cu/Ni) ve Cu/NiCu elektrotların katot, Pt'nin anot olduğu koşullarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler.

Katot	1 M KOH	
	$E_{d.a.g.}$ / Volt	η / Volt
Cu	2,46	1,23
Cu/Ni (50 μm -50 mA.cm^{-2})	2,26	1,03
Cu/Ni-Cu (80:1)	2,10	0,87
Cu/Ni-Cu (40:1)	2,08	0,85
Cu/Ni-Cu (20:1)	2,09	0,86
Cu/Ni-Cu (10:1)	2,10	0,87

Çizelgede 4.6.'da görüldüğü gibi Cu/NiCu kompozit kaplamalarının çözeltideki ayrışma ve aşırı gerilimleri bakırın (Cu) ve bakır kaplı bakırın (Cu/Cu) ayrışma ve aşırı gerilimlerinden daha düşüktür. Bunun nedeni, hazırlanan kaplama banyoları içerisindeki elektrokatalitik aktifliği yüksek olan ikili kaplama oluşturulmasıdır. Bakır banyosuna nikel eklenmesi, elektrokatalitik aktifliği yükselterek elektroliz sisteminin aşırı gerilimini düşürmektedir.

4.2.6. Ayrışma Gerilimi Sonuçların Değerlendirilmesi

Bakırın elektrokatalitik aktifliğini arttırmak ve elektroliz sisteminde ayrışma ve aşırı gerilimleri azaltmak için bakır elektrot bakırla (Cu/Cu) ve kobalt ile kaplanarak (Cu/Co) elektrotlar hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan çıplak bakır elektroda oranla ayrışma gerilimlerinin düştüğü belirlenmiştir. Bakır elektrotlar NiCo ve NiCu kompozit kaplamalar yapılması amacıyla Ni kaplama banyosunda kalınlığı

ve akım yoğunluğu çalışılarak 50 μm kalınlık ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğu en uygun koşullar olarak seçilmiştir. Kompozit kaplamalar iki metal birlikte kaplanacağı için kalınlık 50 μm alınmıştır.

Cu/NiCu kompozit kaplamaların ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimleri, Cu/NiCo kompozit kaplamaların, 10 µm kalınlığında değişik akım yoğunluklarında nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotların ve kobalt kaplı bakır elektrotun ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimlerinden daha küçük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2, 4.5 ve 4.6). Nikel banyosuna elektrokatalitik aktifliği düşük olan bakır metalinden oluşan bakır banyosu eklenmesi elektrokatalitik aktifliği düşürmesi gerekirken yükseltmiştir. Bunun nedeni ise değişik çap büyüklüklerine sahip Ni^{2+} iyonları ile Cu^{2+} iyonlarının bakır yüzeyinde çok poröz bir yapı oluşturmamasından ileri gelmektedir. Bütün kaplamalarda poröz yüzey oluşmaktadır. Cu/NiCu kompozit kaplamaların bakır yüzeyindeki poröz yapı gözle görülebilecek kadar belirgin olduğundan Cu/NiCu kompozit kaplamalarda ayrışma gerilimi ve aşırı gerilimleri, Cu/NiCo kompozit kaplamalarının ayrışma gerilimi ve aşırı gerilimlerinden daha küçük olmaktadır.

4.3. 1 M KOH Çözeltisinde Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri

Suyun elektrolizi sırasında elektrokatalitik aktifliği yüksek elektrotlar (Pt, Rh, Ir, Ni) kullanıldığında sistemin aşırı gerilimi düşük ve katotta çıkan hidrojen gazı miktarı fazla olmaktadır. Hidrojen gazı eldesinde katot ve anotta meydana gelen elektrokimyasal tepkimelerde arayüzeydeki elektron yoğunluğu ne kadar fazla ise katot olarak kullanılan metale ait yük değişimi akım yoğunluğu da o kadar yüksek olmaktadır. Dolayısıyla elektrokatalitik aktifliği yüksek metaller genel olarak elektronik yapılarından kaynaklanan yük değişimi akım yoğunluğu ile karakterize edilirler.

1 M KOH çözeltisinde platin elektrot anot, hazırlanan elektrotların katot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği kullanılarak sisteme 3,0 V sabit potansiyel 60 dk boyunca uygulanmıştır. Katotta oluşan hidrojen gazı hacimleri üzerine ters çevrilerek yerleştirilen büretten ölçülmüştür. Büret içerisinde hidrojen gazı ile birlikte su buharı da olduğundan aşağıdaki eşitlikler kullanılarak basınç düzeltilmesi yapılmış ve saf hidrojen gazı hacmi belirlenmiştir.

$$P_T = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad (4.19)$$

P_T ; Çalışılan ortamın toplam basıncı, P_{H_2} ; Hidrojenin kısmi basıncı, P_{H_2O} ; Çalışılan ortamdaki suyun buhar basıncı

$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O} \quad (4.20)$$

$$V_{H_2} = \left(\frac{P_{H_2}}{P_T} \right) x V_{ölçülen} \quad (4.21)$$

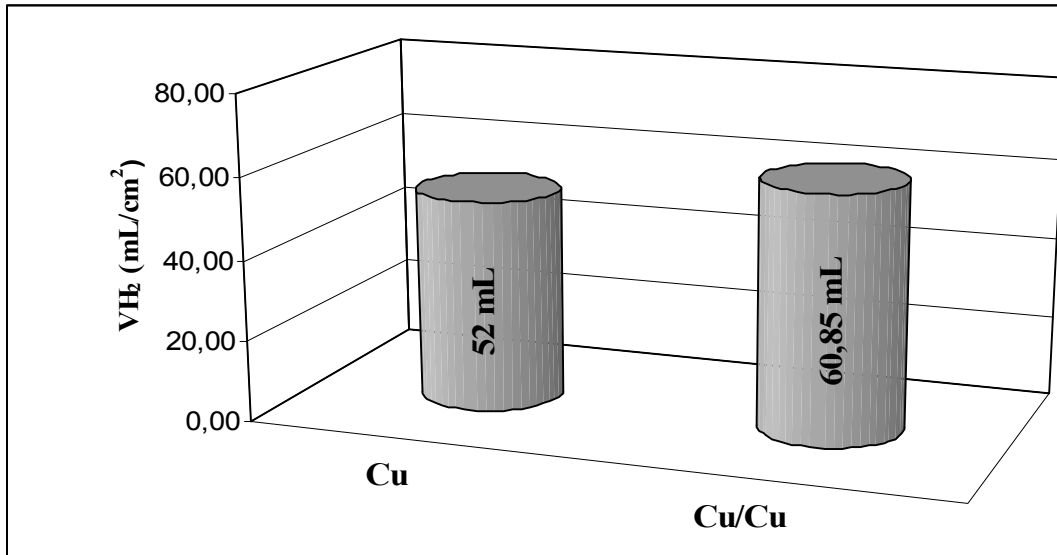
Burada $V_{ölçülen}$ deneysel olarak büret içerisinde toplanan toplam gaz hacmidir.

Suyun bu koşullardaki (25 °C) buhar basıncı 23,756 mmHg ve toplam atmosfer basıncı 760 mmHg yerine konduğunda hidrojen gazının bu koşullardaki basıncı 736,244 mmHg olarak belirlenir. Hidrojen hacmi ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir. Hesaplanan tüm hidrojen gazı hacimleri 1 cm²' de mL olarak verilmiştir.

$$V_{H_2} = \left(\frac{736,244}{760} \right) x V_{ölçülen} \quad (4.22)$$

4.3.1. Cu ve Cu/Cu Katotlarda Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri

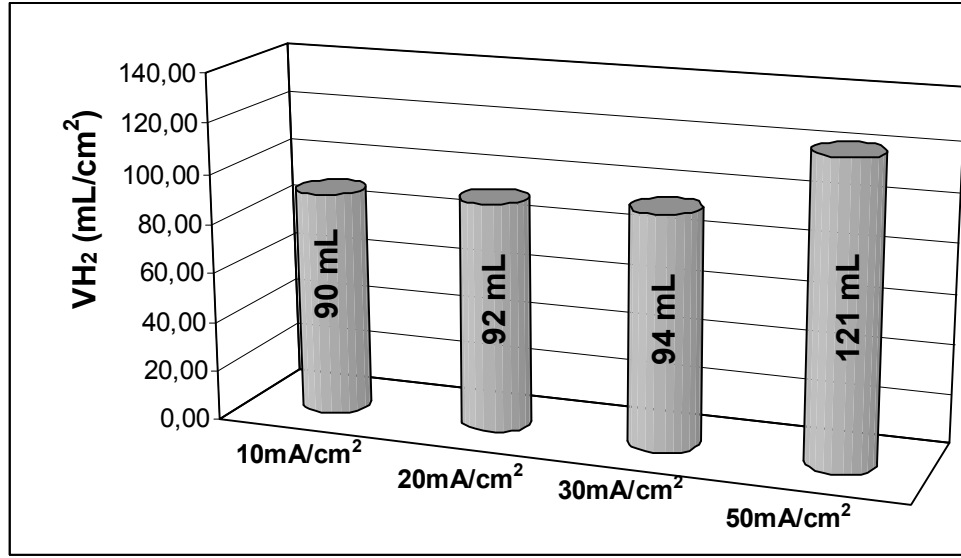
1 M KOH çözeltisi içerisinde anot olarak platin, katot olarak %99,90 saflıkta bakır ve 50 μm kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda bakır kaplı bakır elektrotların kullanıldığı elektroliz sisteminde 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen hidrojen gazı hacimleri Şekil 4.9’da verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi Cu/Cu elektrottan çıkan hidrojen gazı hacmi bakırdan daha fazla olmaktadır. Bunun nedeni Cu/Cu elektrot yüzeyi, bakırdan daha fazla porözdür. Yüzeydeki gözenek sayısı ne kadar artarsa o gözeneklerden çıkan hidrojen gazı miktarı da o kadar fazla olmaktadır.



Şekil 4.9. 1 M KOH içerisinde, platin elektrot anot olduğu durumda katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri

4.3.2. Cu/Ni Kaplı Katotlarda Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri

Bakır yüzeyi 10 μm kalınlığında 10 mA.cm^{-2} , 20 mA.cm^{-2} , 30 mA.cm^{-2} ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluklarında nikel ile kaplanarak elde edilen Cu/Ni katotlarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri Şekil 4.10.’da verilmektedir.

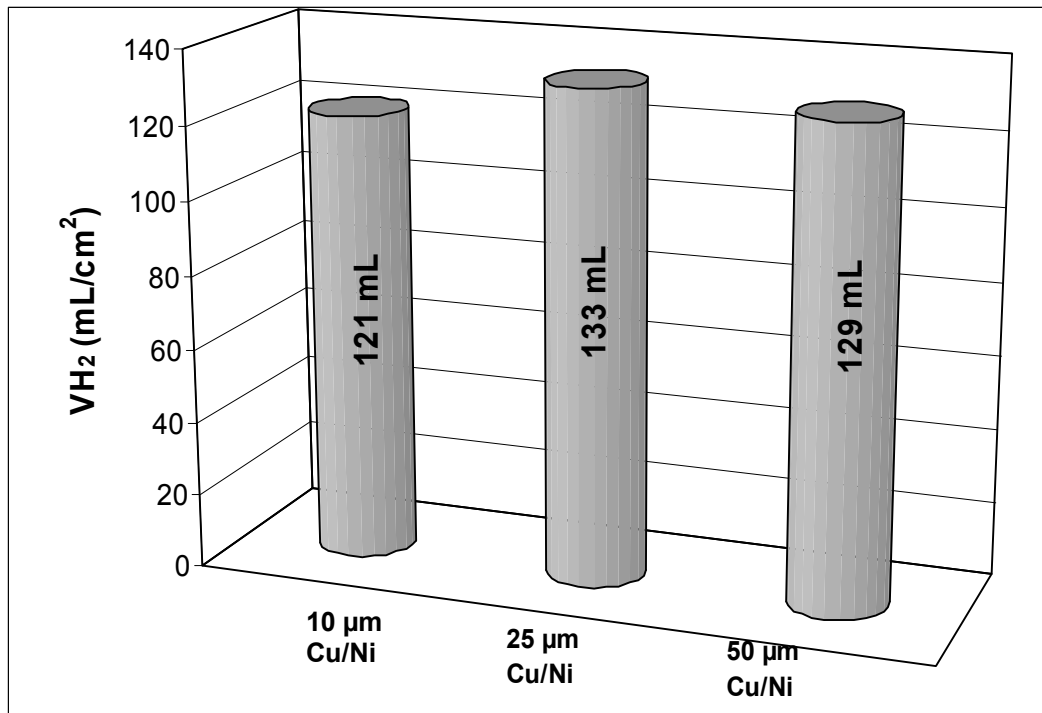


Şekil 4.10. 1 M KOH çözeltisi içerisinde, 10 µm kalınlığında değişik akım yoğunluklarında nikel kaplanmış bakır katotları üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri

Şekil 4.10.'da görüldüğü gibi bakır yüzeyinin nikel ile kaplanması bakırın 1 M KOH içerisindeki etkinliğini arttırmaktadır. Bakır katotta elde edilen hidrojen gazı hacmi 52 mL.cm^{-2} olurken, nikel kaplı katotlarda bu hacim daha da artmaktadır. 10 µm kalınlığında sırasıyla 10 mA.cm^{-2} , 20 mA.cm^{-2} , 30 mA.cm^{-2} , 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluklarında nikel kaplanmış bakır katotlar üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri karşılaştırılacak olunursa, 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel kaplı katotda çözelti içerisinde en fazla hidrojen gazı oluşmaktadır. 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kaplanan bakır yüzeyinin, diğer akım yoğunluklarda kaplanan bakır yüzeylerindeki örgü içerisindeki atomlar arasındaki boşluk sayısının fazla olmasından dolayı daha fazla yüzey alanına sahip olması etkili olabilir. 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel kaplı katotda çıkan hidrojen gazı miktarı 121 mL.cm^{-2} olup bakır katottan elde edilen hidrojen gazı miktarından oldukça fazladır. 1 M KOH çözeltisi içerisinde bakır katotta elektroliz sisteminde $98,72 \text{ mA.cm}^{-2}$ 'lik akım geçerken, 10 µm kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel kaplı (Cu/Ni) katotda 223 mA.cm^{-2} 'lik akım oluşmaktadır. Katalitik etkinliğinin arttığı, sistemde oluşan akım yoğunluğun artışından görülmektedir. 10 µm kalınlıkta değişik akım yoğunlukları arasında 50 mA.cm^{-2}

akım yoğunluğunda nikel kaplı bakır katotta en fazla hidrojen gazı olduğu için 25 μm ve 50 μm kalınlıklardaki kaplamalarda sadece 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğu kullanılmıştır.

Bakır yüzeyi 25 μm ve 50 μm kalınlıklarda 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel ile kaplandığı zaman 1 M KOH çözeltisi içerisinde katotta oluşan hidrojen gazı hacimleri Şekil 4.11.' de verilmektedir.



Şekil 4.11. 1 M KOH içerisinde, platin anot, değişik kalınlıklarda, 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel kaplı Cu/Ni elektrotların katotlar olduğu sistemlerde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.

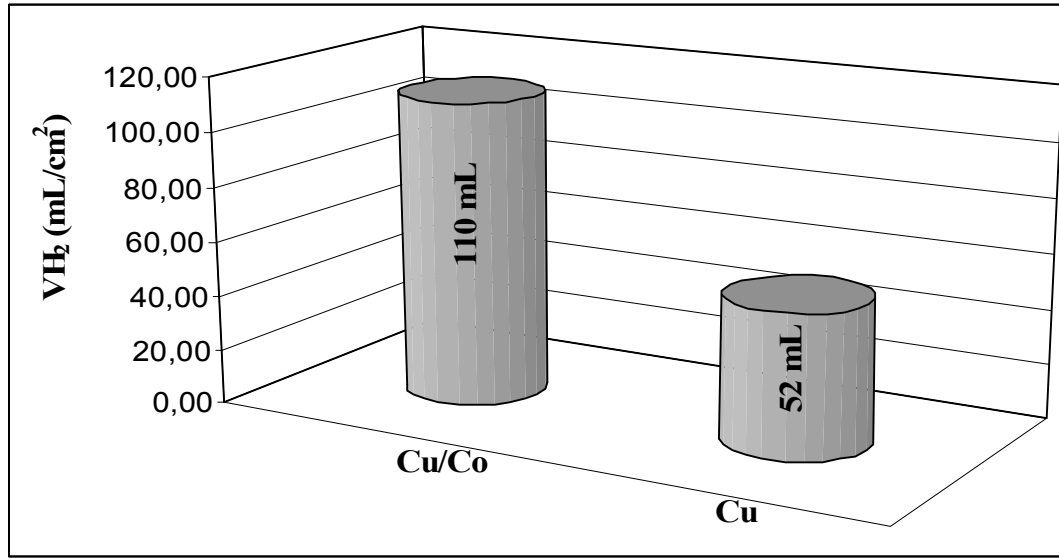
Şekilde 4.11.'de değişik kalınlıklarda, 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda nikel kaplı bakır katotlardan çıkan hidrojen gazı hacimleri verilmiş olup, en fazla hidrojen gazı çıkışı 25 μm kalınlıkta oluşturulan katotta ölçülmüştür. Görüldüğü gibi kaplama kalınlığı arttıkça katotlarda çıkan hidrojen gazı hacimleri de artmaktadır. Nikel kaplı bakır elektrotlarda çözelti içerisinde sırasıyla 241,54 mA.cm^{-2} , 240 mA.cm^{-2} ve 223 mA.cm^{-2} lik akımlar geçmektedir. Görüldüğü gibi açığa çıkan hidrojen gazı miktarı ne kadar artarsa sistemin akım yoğunluğu da o kadar artmaktadır. Bu durumda akım

yoğunluğu ve hidrojen gazı hacmi fazla olan 25 μm kalınlıkta oluşturulan katodun elektrokatalitik aktifliği daha fazladır denilebilir.

50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda 25 μm ve 50 μm kalınlıklarda nikel kaplı katotlarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri birbirine yakın olmaktadır. Bunun sebebi ise bakır yüzeyi belli bir kalınlıktan sonra hangi kalınlıkta kaplanırsa kaplansın açığa çıkan hidrojen gazı miktarı pek fazla değişmemektedir.

4.3.3. Cu/Co Kaplı Katotlarda Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri

Şekil 4.12' de 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, Cu ve Cu/Co kaplı elektrotların katot olduğu sistemlerde iki elektrot tekniği ile elde edilen hidrojen gazı hacimleri verilmektedir.



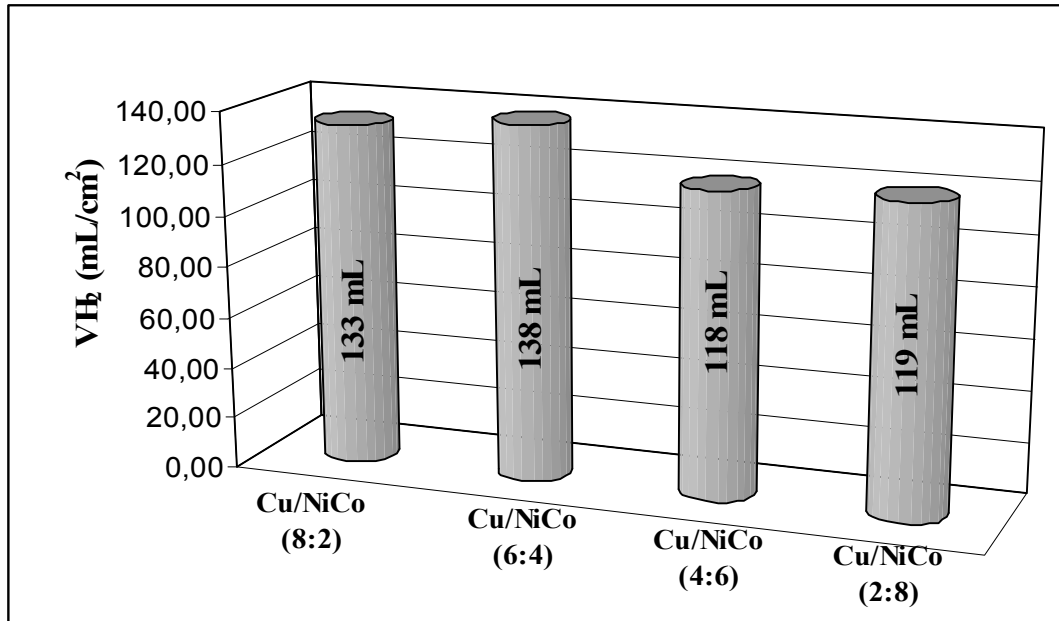
Şekil 4.12. 1 M KOH içerisinde, platin anot, 50 μm kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kobalt kaplanmış (Cu/Co) bakır ve bakır katotları üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri

Şekil 4.12.'de görüldüğü gibi 50 μm kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kobalt ile kaplanarak oluşturulan katot 1 M KOH çözeltisi içerisinde açığa çıkan hidrojen gazı hacmini arttırmaktadır. Bu durumda bakır yüzeyinin kobalt

ile kaplanması bakırın elektrokatalitik aktifliğini arttırmaktadır. 1 M KOH çözeltisi içerisinde sistemde oluşan akım yoğunluğu bakır katot kullanıldığında $98,72 \text{ mA.cm}^{-2}$ iken kobalt kaplı bakır elektrot kullanıldığı zaman 210 mA.cm^{-2} olmaktadır.

4.3.4. Cu/NiCo Kompozit Kaplı Katotlarda Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri

1 M KOH çözeltisi içerisinde değişik oranlarda (8:2, 6:4, 4:6, 2:8 $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Co}^{2+}]$) Ni-Co kaplanarak oluşturulan katotlarda 3,0 V sabit potansiyelde 60 dakika boyunca elde edilen hidrojen gazı hacimleri Şekil 4.13.'te verilmektedir. Her bir Ni-Co kaplı elektrotlar kaplama banyolarında oluşturulan oranlar kullanılarak adlandırılmıştır.



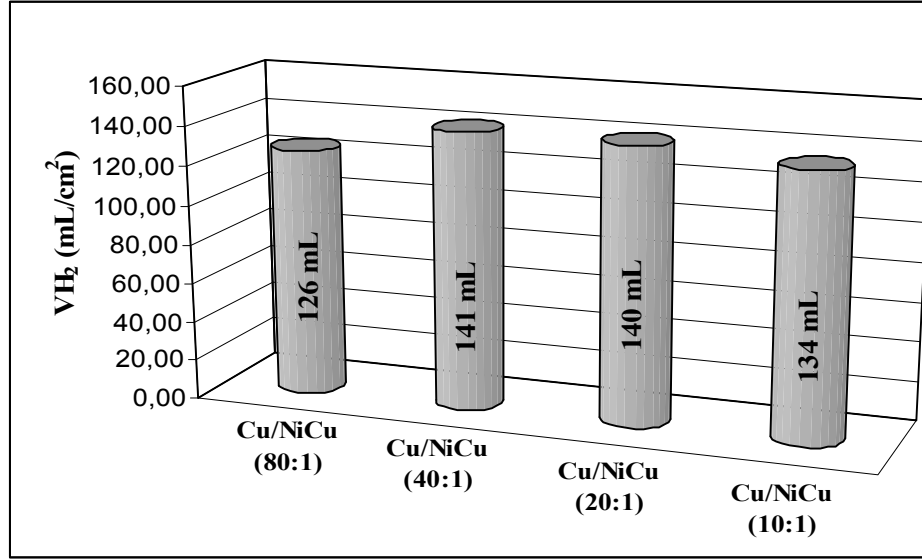
Şekil 4.13. 1 M KOH içerisinde, platinin anot, $50 \mu\text{m}$ kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda değişik oranlarda hazırlanan banyolarda oluşturulan kompozit kaplı (Cu/NiCo) bakır katotlar üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri

Şekilde görüldüğü gibi nikel banyosuna kobalt banyosu eklenerek hazırlanan banyolarda yapılan kompozit kaplamalarda, 1 M KOH çözeltisi içerisinde oluşan

hidrojen gazı hacimleri bakır (Cu) ve kobalt kaplı bakır (Cu/Co) ve değişik kalınlıklarda (10, 25, 50 mikron) nikel kaplanmış bakır (Cu/Ni) katotlarda oluşan hidrojen gazı hacimlerinden daha fazla olmaktadır. Bunun nedeni bakır yüzeyi kompozit kaplandığı zaman yüzeyde poröz bir yapı oluşmakta ve yüzey alan artarak çıkan hidrojen gazı hacmi de artmaktadır. Cu/NiCo (6:4) oranında hazırlanan banyoda oluşturulan kompozit katotta çıkan hidrojen gazı hacmi diğer oranlarda oluşturulan banyolarda yapılan kompozit kaplı katotlarda çıkan hidrojen gazı hacimlerinden daha fazla olmaktadır. Aynı zamanda Cu/NiCo (6:4) kompozit kaplı katotta sistemden geçen akım miktarı diğer kompozit kaplı katotlardan daha fazla olmaktadır (Çizelge 4.7).

4.3.5. Cu/NiCu Kompozit Kaplı Katotlarda Elde Edilen Hidrojen Gazı Hacimleri

Bakır yüzeyi nikel ve bakır banyolarından değişik oranlarda (80:1, 40:1, 20:1, 10:1 $[Ni^{2+}]:[Cu^{2+}]$) hazırlanan banyolarda kaplanarak, kompozit kaplı bakır (Cu/NiCu) katotlarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde oluşan hidrojen gazı hacimleri ve sistemde oluşan akım yoğunlukları belirlenmiştir. 1 M KOH çözeltisi içerisinde değişik oranlarda Ni-Cu kaplanarak oluşturulan katotlarda 3,0 V sabit potansiyelde 60 dakika boyunca elde edilen hidrojen gazı hacimleri Şekilde 4.14.'de verilmektedir.



Şekil 4.14. 1 M KOH içerisinde, platinin anot $50 \mu\text{m}$ kalınlığında 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kompozit kaplı (Cu/NiCu) bakır katotları üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.

Şekil 4.14'te görüldüğü gibi nikel ve bakır banyoları değişik oranlarda karıştırılarak hazırlanmış ve bu banyolarda yapılan kompozit kaplamalarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri bakır elektrot kullanıldığında açığa çıkan hidrojen gazı hacminden oldukça yüksektir. Aynı zamanda Cu/Ni, Cu/Co ve Cu/NiCo kompozit kaplı elektrotlarında çözelti içerisinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimlerinden de daha yüksek olduğu görülmektedir. Cu/NiCu kompozit kaplı bakır elektrotlar arasında çözelti içerisinde açığa çıkan hidrojen gazı miktarı en fazla 40:1 ve 20:1 oranlarında oluşturulan banyolarda kaplanan bakır katotlarda olduğu görülmektedir. Aynı zamanda elektroliz sisteminde Cu/NiCu kompozit kaplı bakır katotlar kullanıldığında 1 M KOH çözeltisi içerisinde oluşan akımlar diğer kaplı elektrotlar kullanıldığı zaman sistemden geçen akımlardan daha yüksektir.

4.3.6. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Değerlendirilmesi

Katotta çıkan hidrojen gazı hacmi katodun elektrokatalitik aktifliğine yani sistemde oluşturduğu akım yoğunluğuna bağlıdır. Çıplak bakır katodun 1 M KOH

çözelti içerisinde hidrojen gazı hacmi fazla olmamaktadır. Ancak bakır yüzeyi nikel ile kaplanarak elektrokatalitik etkinliği artırılarak daha fazla hidrojen gazı çıkmasına neden olmaktadır. Oluşturulan kompozit kaplı elektrotların poröz yüzeyleri nedeniyle bu katotlarda yüzey alanlar büyümektedir ve açığa çıkan hidrojen gazı hacmi poröz yapının büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir. Cu/NiCu kompozit katotlarda büyük poröz yüzeyler olduğu için daha küçük poröz yüzeyli Cu/NiCo kompozit katotlardan daha fazla hidrojen gazı çıkmaktadır.

Çizelge 4.7’de bakır ve tüm kaplamalı elektrotların katot, 1 M KOH çözeltisi içerisinde 3,0 V sabit potansiyelde elektroliz sisteminde oluşan akım yoğunlukları verilmektedir.

Çizelge 4.7. Bakırda ve tüm kaplamalı elektrotlarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde elektroliz sisteminde 3,0 V sabit potansiyelde oluşan akım yoğunlukları.

Katot	Akım yoğunluğu (mA.cm ⁻²)
Cu	98,72
Cu/Cu	118
Cu/Co	210
Cu/Ni (10 µm 10 mA.cm ⁻²)	145,8
Cu/Ni (10 µm 20 mA.cm ⁻²)	172,7
Cu/Ni (10 µm 30 mA.cm ⁻²)	163,8
Cu/Ni (10 µm 50 mA.cm ⁻²)	223
Cu/Ni (25 µm 50 mA.cm ⁻²)	241,5
Cu/Ni (50 µm 50 mA.cm ⁻²)	240
Cu/Ni-Co (8:2)	244,1
Cu/Ni-Co (6:4)	252,3
Cu/Ni-Co (4:6)	219,4
Cu/Ni-Co (2:8)	221,2
Cu/Ni-Cu (80:1)	230
Cu/Ni-Cu (40:1)	258,3
Cu/Ni-Cu (20:1)	254,7
Cu/Ni-Cu (10:1)	247,7

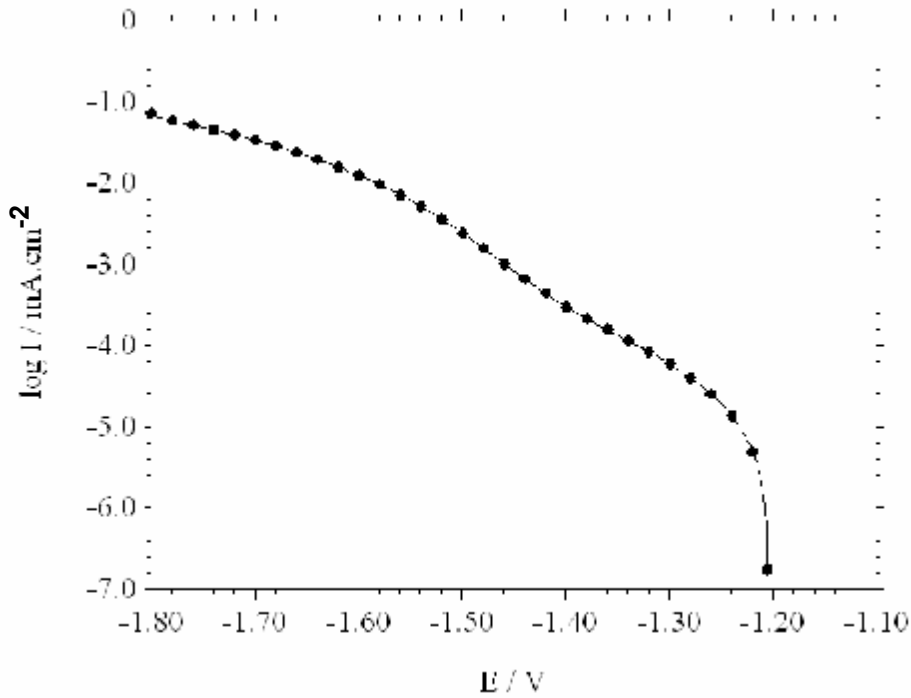
Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi en yüksek akım yoğunluklar Ni-Cu kaplı elektrotlarda oluşmaktadır. Akım yoğunluklarının yüksek olması, oluşan hidrojen gazı hacminin de fazla olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlardan elektroliz yöntemiyle kaplanarak hazırlanan elektrotlar hidrojen çıkışı için kullanılabilir. Ayrıca istenilen bileşimlerde elektrotlar kaplama yöntemi kullanılarak oluşturulabilir. İkili kaplamalarda hem katalitik elektrokatalitik etkinliği yüksek iki metal bir arada kullanılırken hem de daha poröz yüzeylere sahip elektrotlar oluşturulabilir.

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

1 M KOH çözeltisi içerisinde oksijen gazının uzaklaştırıldığı ortamda üç elektrot tekniği kullanılarak platinin karşı elektrot, Ag/AgCl,Cl⁻ (doy.) referans elektrot, hazırlanan elektrotların çalışma elektrotu olduğu koşullarda 10 mV/s tarama hızı ile katodik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde (-100 mV, -200 mV, -300 mV) oluşan akım yoğunlukları belirlenmiştir.

4.4.1. Cu, Cu/Cu ve Ni Elektrotlarda Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri

1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında -1,20 V ile -1,80 V potansiyel aralığında elde edilen bakırın katodik akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.15.' te verilmektedir.



Şekil 4.15. Bakır 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.

1 M KOH çözeltisi içerisinde bakırın katodik akım-potansiyel eğrisinde bakır -1,205 V ile -1,80 V potansiyel aralığında sadece hidrojen indirgenmesi olup, Bu indirgenmeyi karşılık gelen tepkime aşağıda verilmiştir.

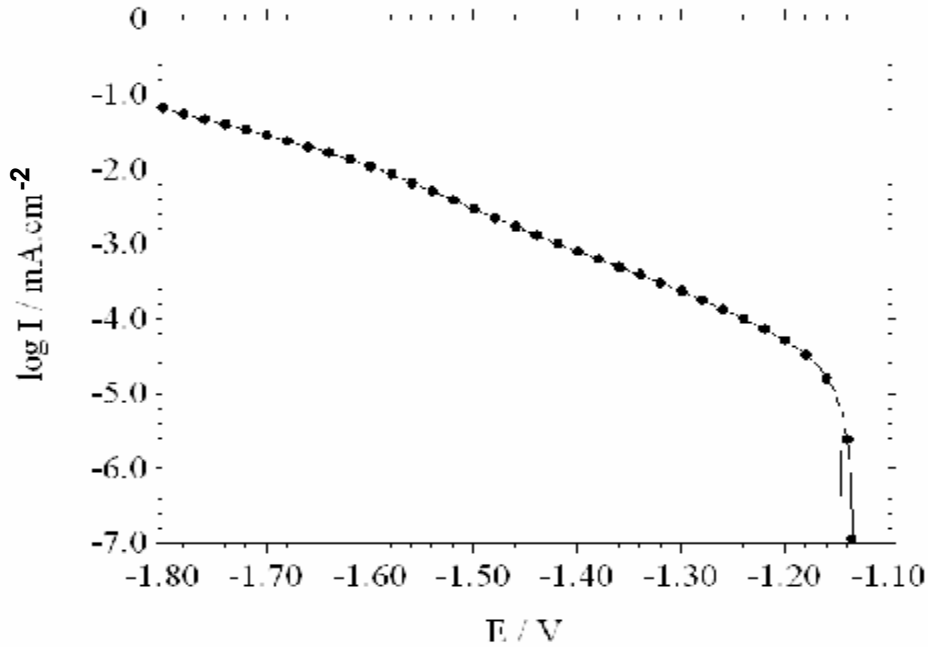


bu tepkimeyi karşılayan potansiyel,

$$E = 0 - 0,0592/\log[\text{OH}^-]/P_{\text{H}_2} \quad (P_{\text{H}_2}=1 \text{ atm}) \quad (4.23)$$

$$E = -0,052\text{pH} \quad (4.24)$$

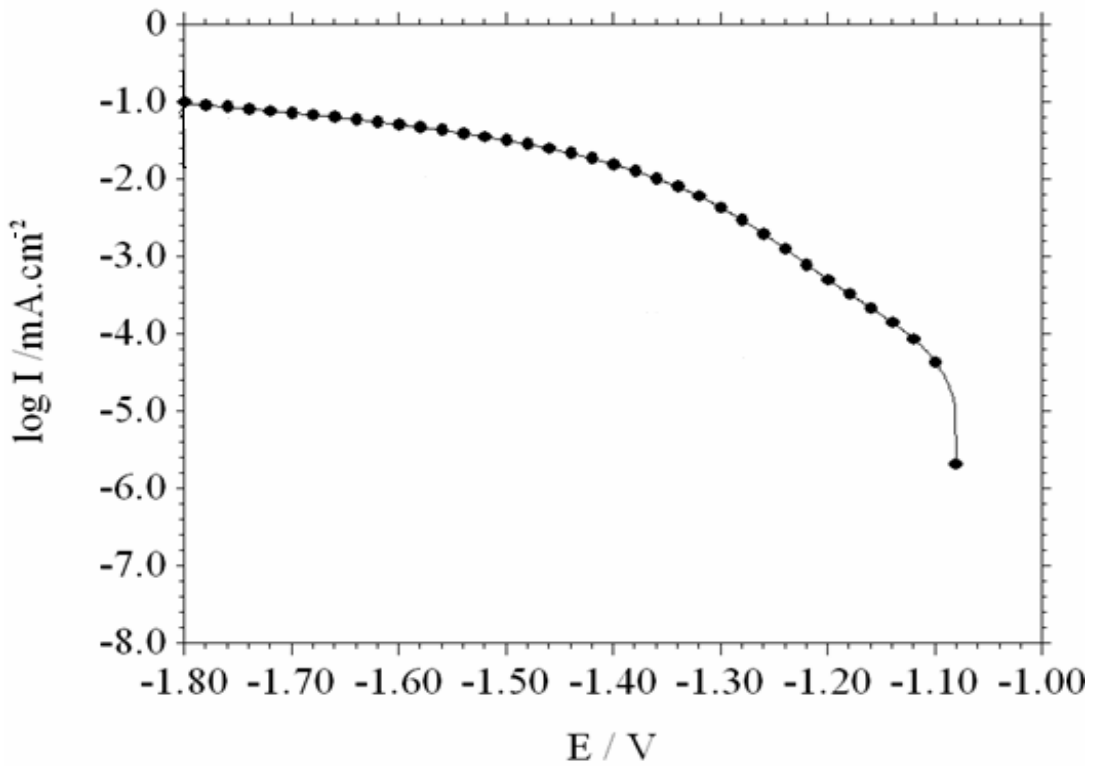
Şekil 4.16.'da 1 M KOH çözeltisi içerisinde bakır kaplı bakır elektrotun üç elektrot tekniği kullanılarak 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi verilmektedir.



Şekil 4.16. Bakır kaplı bakırın 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.

1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak 10 mV/s tarama hızında elde edilen bakır kaplı bakırın katodik akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.16'da verilmektedir. Bakır elektrot bakır ile kaplandığında hidrojen çıkış potansiyeli -1,135 V olmaktadır.

Üç elektrot tekniği ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında elde edilen nikel elektrotun katodik akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.17'de verilmektedir.



Şekil 4.17. 1 M KOH çözeltisi içerisinde Nikel elektrotun katot olduğu koşullarda 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.

Şekil 4.17.'de görüldüğü gibi nikel katotta -1,080 V potansiyelde hidrojen gazı çıkmaya başlamaktadır.

Ni, Cu ve Cu/Cu elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları Çizelge 4.8.'de verilmektedir.

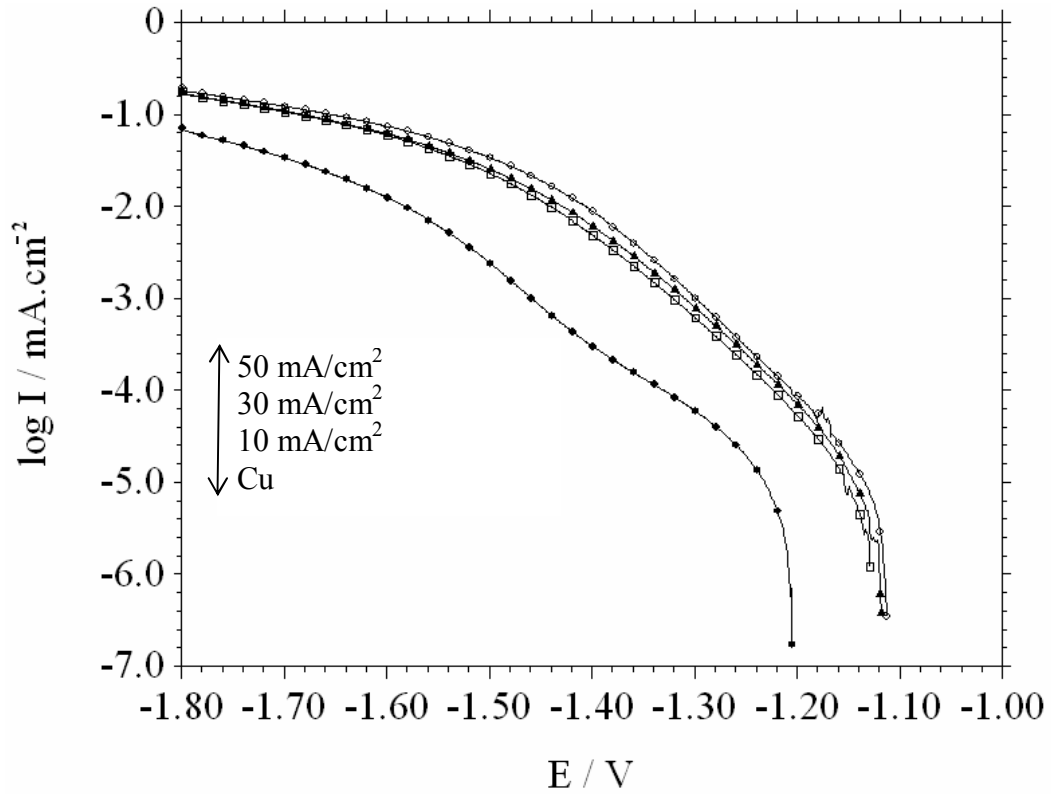
Çizelge 4.8. Ni, Cu ve Cu/Cu elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları.

Elektrot	I / mA.cm ⁻²		
	-100 mV	-200 mV	-300 mV
Cu	0,066	0,33	2,71
Ni	0,33	2,98	12,79
Cu/Cu	0,096	0,37	1,24

Çizelge 4.8.'de görüldüğü gibi 1 M KOH çözeltisi içerisinde en yüksek akım yoğunluğu nikel elektrotta daha sonra bakır kaplı bakır ve sonra da bakır da oluşmaktadır. Nikelin akım yoğunluğunun yüksek olması elektrokatalitik aktifliğinin yüksek olmasındandır.

4.4.2. Cu/Ni Kaplı Elektrotlarda Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri

Bakır yüzeyinin değişik kalınlıklarda (10, 25 ve 50 mikron) ve değişik akım yoğunluklarında (10, 20, 30, 50 mA.cm⁻²) kaplanmasıyla elde edilen elektrotların, platinin anot, kaplı elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.18'de verilmektedir.



Şekil 4.18. Değişik akım yoğunluklarında ve 10 µm kalınlığında nikel kaplı elektrotların katot olduğu koşullarda 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.

Bakır elektrotun değişik akım yoğunluklarında ve değişik kalınlıklarda kaplanması şekilde görüldüğü gibi hidrojen çıkış potansiyelini de daha negatif değerlere kaydırmaktadır. Kaplı elektrotları bakır ile kıyaslayacak olursak kaplı elektrotlarda hidrojen gazı çıkışı -1,113 V potansiyelde gerçekleşmektedir. Bakır yüzeyinin nikel ile kaplanması bakırın hidrojen çıkış potansiyelini azaltmaktadır. Kaplı elektrotlar kendi aralarında hidrojen çıkışı 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda kaplanan elektrotta daha önce gerçekleşmektedir.

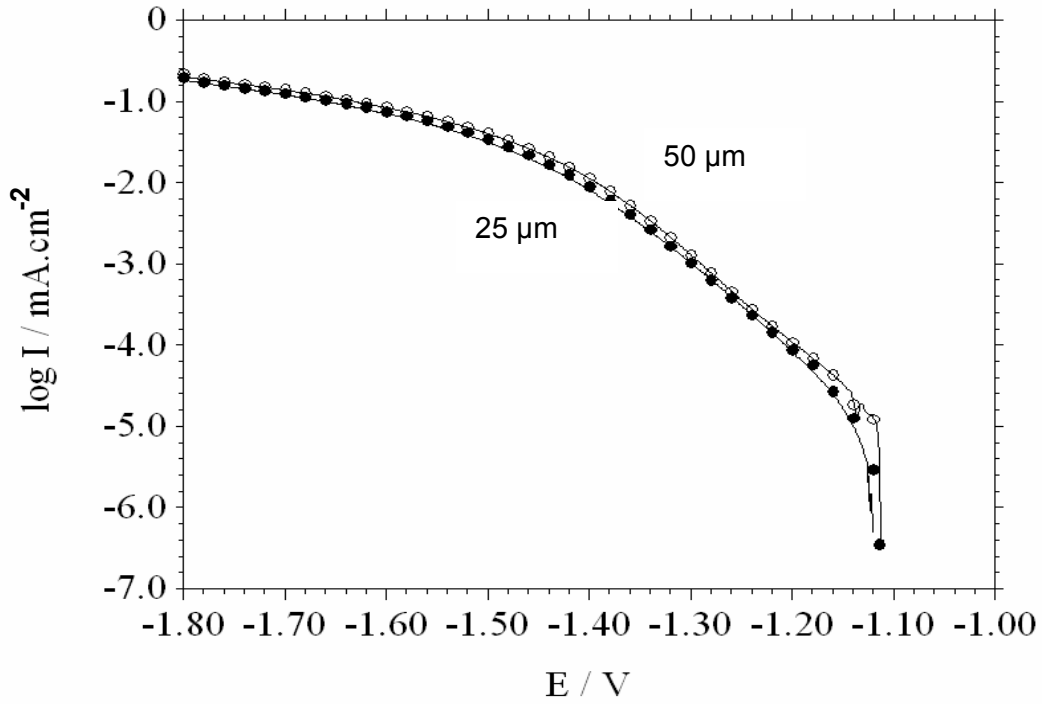
Değişik akım yoğunluklarında ve değişik kalınlıklarda kaplı elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği ile 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları Çizelge 4.9.'da verilmektedir.

Çizelge 4.9. Değişik akım yoğunluklarında ve değişik kalınlıklarda kaplı elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği ile 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları.

Elektrot	Kaplama Kalınlığı (μm)	Çöktürme akım yoğunluğu (mA.cm ⁻²)	Değişik aşırı gerilimdeki akım yoğunlukları (mA.cm ⁻²)		
			100 mV	200mV	300 mV
Ni			0,3298	2,9831	12,7910
Cu			0,0656	0,3320	2,7095
Cu/Cu	50	50	0,096	0,37	1,24
Cu/Ni	10	10	0,1153	0,9509	8,2933
	10	30	0,1128	1,1993	8,4276
	10	50	0,1216	1,4053	11,1060
	25	50	0,1454	1,6569	11,5053
	50	50	0,1465	1,6880	13,9329

Çizelgede görüldüğü gibi bakır yüzeyinin değişik akım yoğunluklarında ve değişik kalınlıklarda nikel ile kaplanması, bakır elektrotun değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunluklarını arttırmaktadır. Bu sonuçlardan bakır elektrodun nikel ile kaplanması elektrokatalitik etkinliği arttırmaktadır. Aynı zamanda bakır kaplı bakır katodun akım yoğunlukları çizelge görüldüğü gibi kaplı elektrotların akım yoğunluklarından düşüktür. Nikel kaplı elektrotlarda akım yoğunluğunun bu kadar artması bakır yüzeyinin nikel ile tamamen kaplanmasından dolayıdır. Kaplı elektrotlar kendi aralarında kıyaslandığında 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda kaplanan elektrotta en fazla akım yoğunluğu oluşmaktadır. Bu durumda bu elektrot diğerlerinden daha aktif olduğu söylenebilir. Bu nedenle 25 μm ve 50 μm kalınlıklardaki kaplamalarda 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda kaplamalar yapılmıştır.

50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda, 25 µm ve 50 µm kalınlıklarda kaplı elektrotların, 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.19.'da verilmektedir.



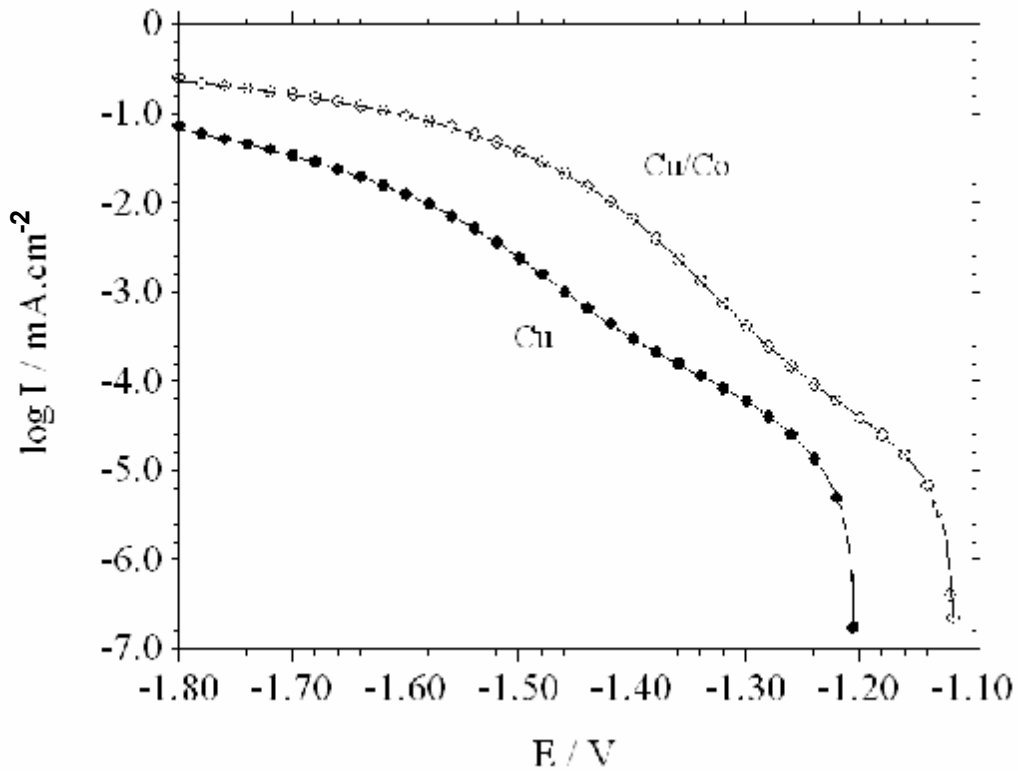
Şekil 4.19. 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda, 25 µm ve 50 µm kalınlıklarda kaplı elektrotların üç elektrot tekniği ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi kaplama kalınlığı arttığında hidrojen çıkış potansiyelleri 25 µm ve 50 µm kalınlıklarda kaplı elektrotlarda sırasıyla -1,121 V ve -1,113 V olmaktadır.

Çizelge 4.9.'da görüldüğü gibi 50 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda, 25 µm ve 50 µm kalınlıklarda kaplı elektrotlarda belirlenen akım yoğunlukları diğer kaplı elektrotların akım yoğunluklarından daha yüksektir. Kaplama kalınlığı arttıkça sistemdeki akım yoğunlukları artmakta olup elektrokatalitik aktiflikler artmaktadır.

4.4.3. Cu/Co Kaplı Elektrotunda Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrisi

Bakır ve kobalt kaplı bakırın 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.20.'de verilmektedir.



Şekil 4.20. Bakır ve kobalt kaplı bakırın 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri

Sistemde kobalt kaplı bakır 1 M KOH çözeltisi içerisinde katot olarak kullanıldığında -1,116 V potansiyelden itibaren hidrojen gazı çıkmaya başlamaktadır. Bu değer bakır elektrotta ise -1,205 V'dur. Kobalt kaplı bakır elektrotun kullanılması hidrojen çıkış potansiyelini daha negatif değerlere kaydırmaktadır.

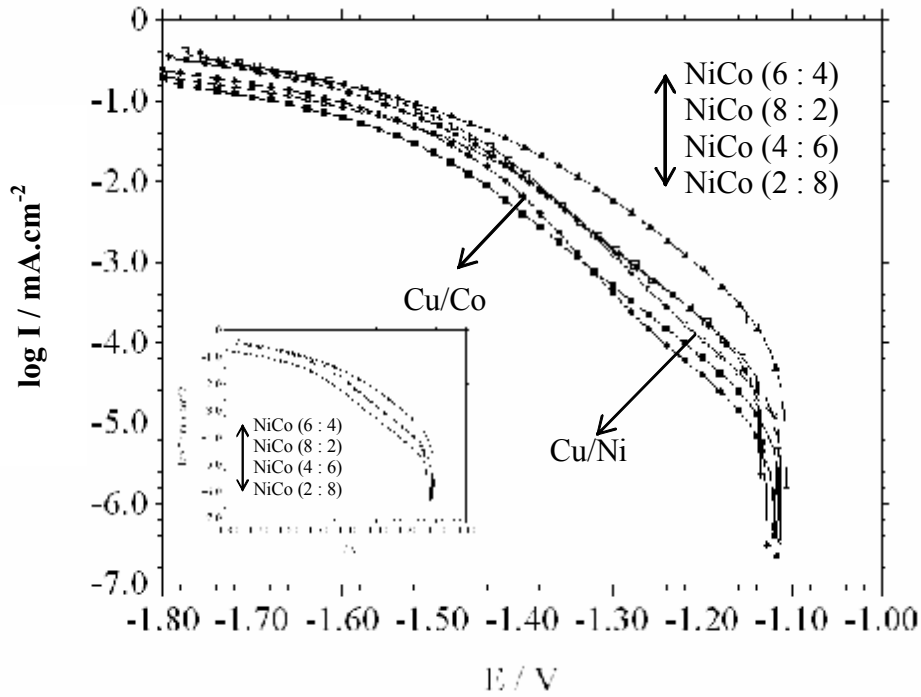
Çizelge 4.10. Bakır ve kobalt kaplı bakırın 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları

Katot	I / mA.cm ⁻²		
	-100 mV	-200 mV	-300 mV
Cu	0,066	0,33	2,71
Ni	0,3298	2,9831	12,7910
Cu/Co	0,056	0,67	9,57

Çizelge 4.10'da kobalt kaplı bakır elektrotun -100 mV aşırı gerilimdeki akım yoğunluğu 0,056 mA.cm⁻² olup bu akım yoğunluğu bakır ve Cu/Cu elektrotların (Çizelge 4.9.) akım yoğunluklarından daha yüksektir. Bu durumda bakır ve bakır kaplı bakır elektrotlarından daha yüksek katalitik aktifliğe sahiptir. Diğer aşırı gerilimlerinde de kobalt kaplı bakırın akım yoğunluğu, bakır ve bakır kaplı bakır elektrotların akım yoğunluklarından yüksek olduğu görülür. Ama nikel kaplı elektrotların akım yoğunlukları (Çizelge 4.9.) kobalt kaplı bakır elektrotun akım yoğunluğundan daha yüksektir.

4.4.4. Cu/NiCo Kompozit Kaplı Elektrotlarında Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri

Değişik oranlarda nikel ve kobalt banyolarından alınarak hazırlanan banyolarda yapılan kaplamaların 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.21.'de verilmektedir.



Şekil 4.21. 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında platinin anot olarak kullanıldığı koşullarda kompozit kaplı katotlardan elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri

Şekil 4.21’de değişik oranlarda nikel ve kobalt banyolarından hazırlanarak oluşturulan banyolarda kompozit kaplamaların katodik akım-potansiyel eğrileri verilmektedir. Görüldüğü gibi kompozit kaplamalarında hidrojen gazının çıkmaya başladı potansiyel -1,106 V’ tur. Bu potansiyelden itibaren diğer kompozit kaplı katotlarda da hidrojen gazı çıkmaya başlamaktadır.

Kompozit kaplamaların değişik aşırı gerilimlerde belirlenen akım yoğunlukları Çizelge 4.11.’de verilemektedir.

Çizelge 4.11. Kompozit kaplamaların 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları.

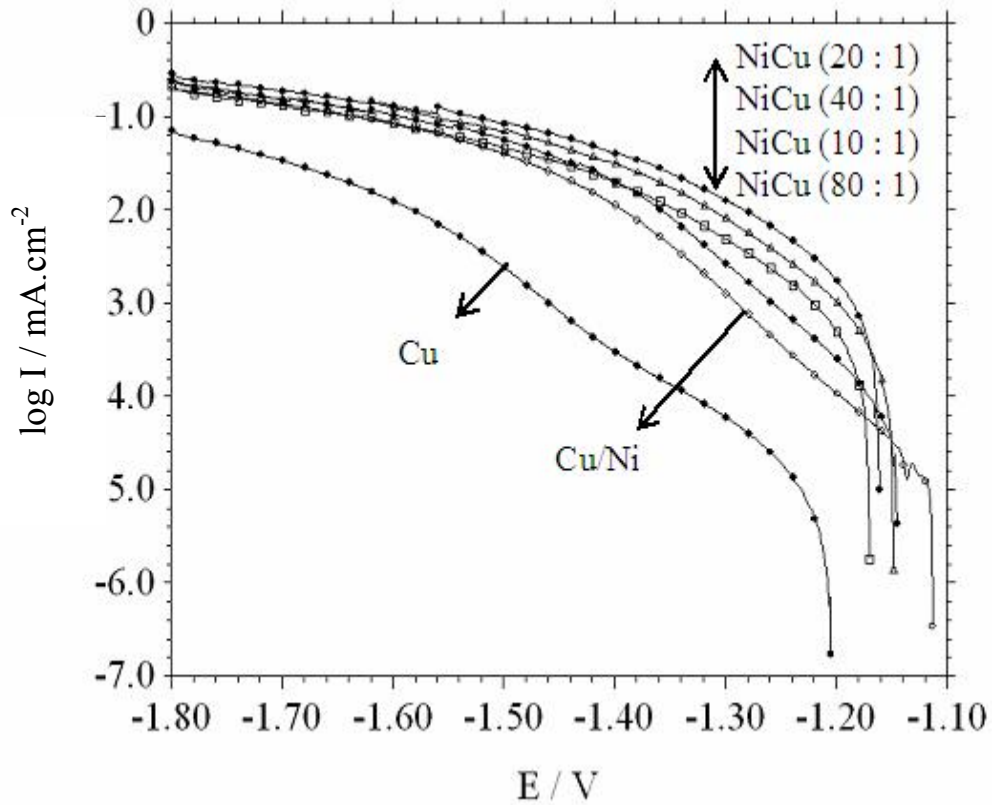
Elektrot	I / mA.cm ⁻²		
	-100 mV	-200 mV	-300 mV
Cu	0,066	0,33	2,71
Cu/Ni	0,15	1,69	13,93
Cu/Co	0,056	0,67	9,57
Cu/NiCo (8 : 2)	0,35	2,57	19,12
Cu/NiCo (6 : 4)	0,94	6,69	29,21
Cu/NiCo (4 : 6)	0,26	1,93	16,75
Cu/NiCo (2 : 8)	0,21	1,60	12,85

Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi en yüksek akım yoğunluğu Cu/NiCo (6:4) oranında oluşturulan kompozit kaplı katotta görülmektedir. Kompozit kaplı katotlar nikel kaplı ve kobalt kaplı katotlarla karşılaştırıldığında kompozit kaplı katotların akım yoğunluklarının daha yüksek olduğu görülür. Bu durumda kompozit kaplı katotların elektrokatalitik aktifliklerinin daha yüksek olduğunu akım değerlerine bakarak anlaşılabilir. Akım değerlerinin bu kadar yüksek olmasının nedeni kompozit kaplı katotların yüzeylerinin nikel kaplı katotların yüzeylerinden daha poröz olmasındandır. Oluşan bu poröz yapı elektrotların katalitik aktifliklerini artırmaktadır.

4.4.5. Cu/NiCu Kompozit Kaplı Elektrotlarında Elde Edilen Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri

Değişik oranlarda (80:1, 40:1, 20:1, 10:1 [Ni²⁺]:[Cu²⁺]) nikel ve bakır banyolarından alınarak hazırlanan banyolarda yapılan kaplamaların 1 M KOH

çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.22.'de verilmektedir.



Şekil 4.22. Değişik oranlarda Ni-Cu kaplı elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde 10 mV/s tarama hızında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak 10 mV/s tarama hızında 1,10 V ile -0,9 V potansiyelleri aralığında kompozit kaplı (Cu/NiCu) katotlardan elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.22.'de verilmektedir. Kompozit kaplı katotlar üzerinde hidrojen çıkışı en düşük -1,145 V potansiyelde olmaktadır. Bu potansiyelden itibaren akım artmakta ve hidrojen gazı çıkışı da artmaktadır.

Çizelge 4.12'de değişik oranlarda nikel ve bakır banyolarından alınarak hazırlanan banyolarda yapılan kompozit kaplamalarından belirlenen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları verilmektedir.

Çizelge 4.12. 50 μm kalınlığında ve 50 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda kompozit kaplı bakır (Cu/NiCu) ve bakır elektrotlarının değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları

Elektrot	I / mA.cm^{-2}		
	-100 mV	-200 mV	-300 mV
Cu	0,066	0,33	2,71
Cu/NiCu (80 : 1)	0,75	7,62	33,48
Cu/NiCu (40 : 1)	3,14	16,96	47,28
Cu/NiCu (20 : 1)	5,14	21,87	55,80
Cu/NiCu (10 : 1)	2,88	14,11	37,17

Çizelge 4.12’de görüldüğü gibi Cu/NiCu kompozit kaplı katotlarda belirlenen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları oldukça yüksek çıkmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre akım yoğunluğu en yüksek Cu/NiCu kompozit kaplı katotlarda belirlenmiş olup, bu değerler bakır elektrotta oluşan akım değerleri ile karşılaştırıldığında bakır elektrotta oluşan akım değerleri çok düşük olmaktadır. Bakır yüzeyinin değişik oranlarda nikel ve bakır banyolarından alınarak oluşturulan banyolarda kaplanması elektrokatalitik etkinliği arttırmaktadır. Cu/NiCu kompozit kaplı elektrotların aktifliklerinin bu kadar yüksek olması Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının bakır yüzeyinde oluşturdukları kristal örgüdeki atomların çaplarının farklı oluşu nedeniyle yüzeyde gözle görülebilecek kadar poröz yapı oluşmakta ve poröz yapı bakır yüzeyin alanını arttırarak daha fazla sistemden hidrojen gazı çıkmasına neden olmaktadır.

4.4.6. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirilmesi

1 M KOH çözeltisi içerisinde kaplı elektrotların katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunluklarına bakılacak olunursa, bakır yüzeyinin değişik akım yoğunluklarında ve değişik kalınlıklarda kaplanması sistemin akım değerlerini arttırmaktadır. Çünkü bakır yüzeyi

elektrokatalitik etkinliği yüksek nikel ile kaplanmaktadır. Nikel banyosuna kobalt ve bakır banyoları eklenmesi ile oluşturulan banyolarda yapılan kompozit kaplamaları bakırın akım yoğunluğunu daha da artırmaktadır. Bunun nedeni bakır yüzeyinde oluşan gözenekli yapının büyüklüğüdür. Ni-Co kompozit kaplamalardaki poröz yüzey, Ni-Cu kompozit kaplamalardaki poröz yüzeyden daha küçüktür. Bu nedenden dolayı Ni-Co kompozit kaplamalarda oluşan akım değerleri Ni-Cu kompozit kaplamalardaki akım değerlerinden daha küçüktür.

4.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile Kompozit Kaplamalı Elektrotlarda Metal Bileşimlerinin Belirlenmesi

Metal bileşimlerini belirlemek için, kompozit kaplamalar elektrot yüzeylerinden sökülerek seyreltik $\text{HNO}_3(\text{aq})$ çözeltisinde çözülmüştür. Hazırlanan her bir örnekteki metal miktarları atomik absorpsiyon spektroskopisi ile ölçülmüştür. Bunun için AAS (Perkin Emler A-400) cihazı kullanılmıştır. AAS ile elde edilen sonuçlardan, kaplamadaki metal bileşimi % olarak hesaplanmıştır. Kompozit kaplamada oluşan metal bileşimleri Çizelge 4.13.' te verilmektedir. Kaplama banyolarında bu değerlerin her seferinde birebir uyum göstermesi beklenmemekle birlikte her banyo oranında oluşacak bileşimler çizelgedeki değerler dolayında olacaktır. AAS sonuçları tek kaplama için verilmiştir.

Çizelge 4.13. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenen kompozit kaplama bileşimleri

Kaplamalar	%Ni	%Co	%Cu
Ni-Co (8-2)	28,3	71,7	
Ni-Co (6-4)	16,5	83,5	
Ni-Co (4-6)	5,8	94,2	
Ni-Co (2-8)	3,1	96,9	
Ni-Cu (80:1)	41,1		58,9
Ni-Cu (40:1)	15,5		84,5
Ni-Cu (20:1)	14,6		85,4
Ni-Cu (10:1)	7,1		92,9

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bakır yüzeyini Ni, NiCo ve NiCu kaplanarak kaplama koşulları oluşturulmuştur. Kaplamalar üç elektrot tekniği ile Ni ve Co kaplamalarda Ni anot, bakır kaplamada Cu anot kullanılarak yapılmıştır.

- Cu/Ni kaplama oldukça homojen, kolay ve düzgün oluşturulmuştur.
- Cu/NiCo kaplamalarda; Ni ve Co metallerinin indirgenme potansiyelleri birbirine yakın olduğu için kolaylıkla kompozit kaplamalar oluşturulmuştur.
- Cu/NiCu kaplamalarda; Ni ve Cu metallerinin indirgenme potansiyelleri arasındaki farktan dolayı kompozit kaplama elde edilmesi zorlaşmıştır. Kaplama banyolarına uygun sodyum sitrat miktarı eklenerek NiCu kompozit kaplamaları elde edilmiştir.

2. 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, Cu, Cu/Ni, Cu/NiCo ($[Ni^{2+}]:[Co^{2+}] = 8:2, 6:4, 4:6, 2:8$) ve Cu/NiCu ($[Ni^{2+}]:[Cu^{2+}] = 80:1, 40:1, 20:1, 10:1$) kompozit kaplı elektrotların katot olduğu elektroliz sisteminde iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Eğrilerden deneysel ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler belirlenmiştir.

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

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

- Yapılan deneylerden bakır yüzeyinin nikel ile kaplanması ile oluşturulan katotlarda elde edilen hidrojen gazı hacimleri artmaktadır.
- Hidrojen gazı en fazla Cu/NiCu (40:1) ve Cu/NiCu (20:1) kompozit katotlarda oluşmaktadır. Hidrojen gazı hacimleri sırasıyla Cu, Cu/Ni, Cu/NiCo (6:4), Cu/NiCu (40:1) şeklinde artmaktadır.

4. 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak platin karşıt ve Ag/AgCl, Cl⁻ (doy.) referans elektrot, çalışma elektrotları olarak kaplı elektrotlar H₂

atmosferinde 10 mV/s tarama hızı ile katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu eğrilerden yararlanılarak tüm elektrotlar için hidrojen çıkışından itibaren -100 mV, -200 mV, -300 mV aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları belirlenmiştir.

- Elde edilen sonuçlardan hidrojen gazı çıkışı daha düşük potansiyellerde gerçekleşmekte ve akım yoğunluğu bakır elektrotla kıyasla daha yüksek olmaktadır. Akım yoğunluğunun artması, hidrojen iyonlarının elektron alarak daha fazla indirgendliğini ve buna bağlı olarak ta hidrojen gazı çıkışının arttığını göstermektedir.
- Tüm elektrotlar arasında en fazla akım yoğunluğu Cu/NiCu (20:1) kaplı elektrotta belirlenmiştir. Akım yoğunlukları artışına göre; Cu, Cu/Ni, Cu/NiCo, Cu/NiCu elektrotlar şeklinde olmaktadır.

5. Bakır elektrot yüzeyinde oluşturulan NiCo, NiCu kompozit kaplamalar yüzeyden sökülerek atomik absorpsiyon spektroskopisi ile miktarları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan bakır yüzeyinde her oranda NiCo ve NiCu kaplamaların oluştuğu belirlenmiştir.

Ayrışma gerilimleri, hidrojen hacimleri ve katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlardan, bakır yüzeyinin nikel, nikel-kobalt ve nikel-bakır kaplanması hidrojen aşırı gerilimini düşürerek, gaz çıkışını arttırmaktadır. Cu/NiCu elektrotun diğer elektrotlara göre daha etkin olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- ANANTHACHAR, V., DUFFY, J. E., 2004. Efficiencies Of Hydrogen Storage Systems On Board Fuel Cells Vehicles.
- ATTUBE, A., PIERNA, A.R., MARZA, F.F., 2001. Hydrogen Evolution Reaction With Fimenet-Co Amorphous Alloys In Acidic Solution. 287: 297-301.
- ARUL RAJ, I., VASU,K.I. 1990. Transition Metal-Based Hydrogen Electrodes In Alkaline Solution- Electrocatalysis On Nickel Based Binary Alloy Coating. J.Applied Electrochemistry. 20 (1): 32-38.
- ANANTH, M.V., PARTHASARADHY, N. D. 1997. Hydrogen Evolution Characteristics Of Electrodeposited Ni-Zn-Fe Coatings In Alkaline Solutions. Int. J. Hydrogen Energy, 22 (8): 747–751
- ANANTHACHAR, V., DUFFY, J. E., 2004. Efficiencies Of Hydrogen Storage Systems On Board Fuel Cell Vehicles.
- BERKEM, A. R., 1993. Elektrokimya, Final Ofset A.Ş. , İSTANBUL
- BOCKRIS, J.O'M., and REDDY A.K.N., 1977. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432.
- BOCKRIS J.O'M.,CONWAY B.E., 1980., Comprehensive Treatise Of Electrochemistry, 2: 167-173.
- BOCKRIS, J.O'M., VEZIROGLU, T.N., 1983. Asolar Economy For U.S.A. International Journal Of Hydrogen Energy, 8: 323-340.
- BOS WEB SİTESİ, www.bos.com.tr.
- BURCHARDT, T., 2000. The Hydrogen Evolution Reaction On NiP_x Alloys. Int. J. Hydrogen Energy, 25: 627–634.
- CHO, K. W., KWON, H. S., 2007. Effects Of Electrodeposited Co And Co-P Catalysts On The Hydrogen Generation Properties From Hydrolysis Of Alkaline Sodium Borohydride Solution. Catalysis Today, 120: 298-304.
- CRNKOVIC, F. C., MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A., 2004. Electrochemical And Morphological Studies Of Electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn Alloys Tailered For Water Electrolysis. Int. J. Hydrogen Energy, 29: 249-254
- ERBİL, M., 1985. Korozyon-1, Sınaî Eğitim ve Geliştirme Merkezi Genel Müdürlüğü.

GÜRTEN A.A., KAYAKIRILMAZ, K., YAZICI, B., ERBİL, M., 2003. The Primary Study On The Effect Of Primer Alcohols On The Hydrogen Evolution Reaction On Silver Electrode. International Journal Of Hydrogen Energy, 28: 1083-1088.

HİDROJEN FORUMU WEB SİTESİ, [www.hidrojenforumu](http://www.hidrojenforumu.com) .com

HU, W., CAO, X., WANG, F., ZHANG, Y., 1997. A Novel Cathode For Alkaline Water Elecrolisis. International Journal Of Hydrogen Energy, 22: 621-623

JOVIC, V. D., JOVIC, B. M., MAKŠIMOVIC, V., PAVLOVIC, M. G., 2007. Electrodeposition And Morphology Of Ni, Co And Ni-Co Alloy Powders Part 2. Ammonium Chloride Supporting Electrolyte. Electrochimica Acta, in pres.

JAFARIAN, M., AZİZİ, O., GODAL, F., MAHJANI, M. G., 2007. Kinetics And Electrocatalytic Behavior Of Nanocrystalline CoNiFe Alloy In Hydrogen Evolution Reaction. International Journal Of Hydrogen Energy, in pres.

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

KADIRGAN, F., 2005. Hidrojenli Yakıt Hücreleri Kimya Teknolojileri Dergisi, (59)

KARDAŞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2003. Effect of Some Primary Alcohols On Hydrogen Yield On Platinum Cathode In Chloride Solution. International Journal Of Hydrogen Energy, 28 (11): 1213-1218.

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

_____, 2006. YÇ/CoCoZn Elektotta Hidrojen Gazı Çıkışının İncelenmesi, VII. Elektrokimya Günleri, Ankara.

KAWASHIMA A., AKIYAMA E., HABAZAKI H., HASHIMOTO K., 1997. Characterization Of Ssputter-Deposited Ni-W And Ni-Mo Alloy Electrocatalysts For Hydrogen Evolution In Alkaline Solution.

- KLENKE, M., KNOBEL, M., BONUGLU, L. O., TESCHKE, O., 1997. Amorphous Alloys As Anodic And Cathodic Materials For Alkaline Water Electrolysis. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 22: 759-762.
- KROLIKOWSKI, A., WIECKO, A., 2002. Impedance Studies Of Hydrogen Evolution On Ni-P Alloys. *Electrochimica Acta*, 00: 1-5.
- KRSTAJIT, N. POPOVIC, M., GRGUR, B., VOJNOVIC, M., SEPA, D., 2001. On The Kinetics Of The Hydrogen Evolution Reaction On Nickel In Alkaline Solution Part I. The Mechanism. *J. Electroanalytical Chemistry*, 512: 16–26.
- LASIA, A., 1998. Hydrogen Evolution/ Oxidation Reactions On Porous Electrodes. *J. Electroanalytical Chemistry*, 454: 115–121.
- _____, 2006. On the mechanism of the hydrogen absorption reaction. *J. Electroanalytical Chemistry*, 593: 159–166.
- LIM, C. H., HUANG, X., SAFIR, A., HARFENIST, R., COHN, R., PODLAHA, E. J., 2004. Development Of An Electrodeposited Nanomold From Compositionally Modulated Alloys. *J. Electroanalytical Chemistry*, 34:857-866.
- MACHADO, S.A.S., TIENGO, J., DE LIMA NETO, P., AVACA, L.A. 1994. The influence Of H-Absorption On The Cathodic Response Of High Area Nickel Elektrodes In Alkaline Solution. *Electrochimica Acta*, 39: 1757-1761.
- MERT, M. E, 2005. Nikel Kaplı Gümüş, Bakır Ve Çinko Elektrotlarda Bazik Ortamda Hidrojen Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- MUHTESİPOĞLU, 2002. Elektrik Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, Eylül 2002 Bülteni.
- NAVARRO-FLORES, E., CHHONG Z., OMANOVIC, S., 2005. Characterization Of Ni, NiMo, NiW, And NiFe Electroactive Coatings As Electrocatalysts For Hydrogen Evolution In An Acidic Medium, *J. Molecular Cat. A: Chemical*, 226: 179-197.
- OLIVERES, J. M., CAMPOS, M. L., GONINEZ, J. U., BORJA, E., CASTELLANOS, R. H., 2007. Studies On The Hydrogen Evolution Reaction On Different Stainless Steels. *International Journal of Hydrogen Energy*, in pres.

- PETRIÎ VE ARK. 1994. Electrocatalytic Activity Prediction For Hydrogen Electrode Reaction. *Electrochimica Acta*, 39: 1739-1747.
- POURBAIX, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas, 384s.
- Rosalbino F., Delsante S., Borzone G., Angelini, E., (2007)
- ROSALBINO, F., DELSANTE, S., BORZONE, G., ANGELINI, E., 2007. Correlation Of Microstructure And Catalytic Activity Of Crystalline Ni-Co-Y Alloy Electrode For Hydrogen Reaction In Alkaline Solution. *Journal Of Alloys And Compounds*, 429: 270-275.
- SAVADOGA, O., ALLARD, C., 1991. The Hydrogen Reaction In Acidic Medium On Nickel Electrodeposited With SiWo404-SiMo404-From Electrolytes Various Anionic Components. *J. Applied Electrochemistry*, 23. 135-140.
- SELVAM, P., 1991. Energy and Environment .An All Time search. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16(1): 35-45.
- SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., 2007. Hydrogen Evolution And Corrosion Performance Of NiZn Coatings. *Energy Conversion And Management*, 48: 583-591.
- _____, 2004. Değişik Metal Elektrotlarla Elektrokimyasal Yolla Asidik Ve Bazik Ortamlarda Hidrojen Gazı Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- _____, 2005. Nikel-Çinko Kaplı Yumuşak Çelik Elektrotlarda Alkali Ortamda Hidrojen Gazı Eldesi, II. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları /Enerji Yönetimi Sempozyumu, Kayseri.
- _____, 2005. Elektroliz Yöntemiyle Hidrojen Gazı Eldesi, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Ulusal Sempozyumu, Mersin.
- SUBRAMANIA, A., PRIYA, A. R., MURALIDHARAN, V. S., 2007. Electrocatalytic Cobalt-Molybdenum Alloy Deposits. *Int. J. Hydrogen Energy*, in pres.
- SUPICOVA, M., ORINAKOVA, R., KUPKOVA, M., KABATOVA, M., 2005. Electrolytical Modification Of Fe Hollow Spheres By Cu, Ni and Ni-Cu Binary Coatings. *Coating Technology*, 195. 130-137.

- TATLI G, 1993. Güneş Enerjisinden Hidrojen Yakıtı Eldesi İçin Sistem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- TURONOVA, A., GALOVA, M., 2003. Parameteres Influencing The Electrodeposition Of A Ni-Cu Coating On Fe Powders. I. Effect Of The Electrolyte Composition And Current Density. S. S. Electrochem, 7. 684-688.
- ÜNERİ, S., 1978. Elektrokimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, ANKARA.
- _____, (1998), Korozyon ve Önlenmesi, Segem, ANKARA.
- VIELSTICH, W., LAMM, A., GASTERIGER, H. A., 2005. Hand Book Of Fuel Cells Fundamental And Applications Volume 2, ENGLAND
- 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.
- _____, 1995. Hydrogen Evolution At Aluminum Cathodes In Citrate Solutions. Chimica Acta Turcica, 23: 225–229.
- YOUTHFORHABİTAT WEB SİTESİ, www.youthforhab.org.tr/yayinlar/enerji.
- ZHOU, L. Progress And Problems In Hydrogen Storage Methods High Pressure Adsorption Laboratory, School Of Chemical Engineering And Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China.
- ZEREN, A., 1997. Elektrokimya, Birsen Yayın Evi, İstanbul

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Gaziantep ili İslahiye ilçesinde doğdum. İlk öğrenimimi Cumhuriyet ilkokulunda, orta ve lise öğrenimimi İslahiye Opet Anadolu lisesinde tamamladım. 2001 yılında başladığım Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldum. 2006 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım.