

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim KARCI

**KARBON KEÇE ÜZERİNE Ni VE NiCo ÇÖKTÜRÜLEREK
HİDROJEN GAZI ÇIKIŞINA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA 2010

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON KEÇE ÜZERİNE Ni VE NiCo ÇÖKTÜRÜLEREK HİDROJEN
GAZI ÇIKIŞINA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

İbrahim KARCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez .../.../2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ
DANIŞMAN

.....
Prof Dr. Birgül YAZICI
ÜYE

.....
Doç Dr. Muzaffer ÖZCAN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF2010YL22

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON KEÇE ÜZERİNE Ni VE NiCo ÇÖKTÜRÜLEREK HİDROJEN
GAZI ÇIKIŞINA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

İbrahim KARCI

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

Danışman: Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yılı: 2010, Sayfa: 85

Jüri : Prof. Dr. Birgül YAZICI

Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Doç. Dr. Muzaffer ÖZCAN

Bu çalışmada kobalt, nikel ve nikel ile birlikte kobalt çöktürülmüş karbon keçe elektrotlarda bazik ortamda hidrojen gazı çıkışı incelenmiştir. Bu amaçla iki 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 potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel ile birlikte kobalt çöktürülmüş karbon keçe elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, nikel, kobalt, karbon keçe

ABSTRACT

MS THESIS

STUDY OF HYDROGEN GAS EVOLUTION ON ELECTRODEPOSITED NICKEL AND NICKEL/COBALT CARBON FELT ELECTRODE

İbrahim KARCI

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Year: 2010, Pages: 85

Jury : Prof. Dr. Birgül YAZICI

Assoc. Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ

Assoc. Prof. Dr. Muzaffer ÖZCAN

In this study, hydrogen gas evolution has been studied at electrodeposited nickel, cobalt and nickel-cobalt on carbon felt in basic solution. For this purpose, cathodic polarization curves obtained using a 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 cobalt on carbon felt electrodes.

Key Words: Hydrogen, nickel, cobalt, carbon felt

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 hocalarım, Sayın Prof Dr. Mehmet ERBİL, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI, Sayın Prof Dr. İlyas DEHRİ, Sayın Doç. Dr. Tunç TÜKEN, Sayın Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşlarım Ali DÖNER , Arş Gör. Burak AY, Arş Gör. Gökmen SİĞIRCIK, Arş Gör. Başak DOĞRU, Ece ALTUNBAŞ ŞAHİN, Ayşe ONGUN YÜCE, Gömeç GÖZENE, Asiye Burcu ÇAVUŞOĞLU ve bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her anında maddi manevi desteğini benden esirgemeyen ve neredeyse benimle beraber okuyan annem Jale KARCI, kardeşlerim Gamze, Kadir, Çağlar KARCI'ya, büyükbabam İbrahim KARCI'ya, eniştem Mustafa KÜÇÜKSUBAŞI'na ve ailemin tüm fertlerine tek tek teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGE VE KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji Kullanımı	2
1.2. Enerji Kaynakları	2
1.2.1. İdeal Enerji	4
1.3. Hidrojenin Tarihçesi	5
1.4. Hidrojen Enerjisi	6
1.4.1. Hidrojen Yakıtının Özellikleri	6
1.4.2. Hidrojenin Kullanım Alanları	7
1.4.3. Hidrojen Üretimi	9
1.4.3.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi	10
1.4.3.2. Suyun Elektrolizi	10
1.4.3.3. Isıl Kimyasal Yöntem.....	10
1.4.3.4. Güneş-Hidrojen Sistemi	11
1.4.3.5. Fotokimyasal Yöntem	11
1.4.3.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler.....	12
1.4.3.7. Foto Biyolojik Sistemler	12
1.4.4. Hidrojenin Depolanması	12
1.4.4.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma.....	13
1.4.4.2. Karyojenik(Dondurulmuş) Sıvı Depolama	14
1.4.4.3. Metal Hidrit Sistemi ile Depolama	14
1.4.4.4. Karbon Adsorpsiyon Tekniği	15
1.4.4.5. Cam Mikrokürelerde Depolama	15
1.4.4.6. Yerinde Kısmi Oksidasyon	15

1.4.4.7. Diğer Teknikler	15
1.4.5. Hidrojenin Taşınması	16
1.4.6. Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması	16
1.5. Elektrokataliz	18
1.5.1. Elektrodun Katalitik Etkisi (Fermi Dinamiği)	19
1.6. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi	20
1.6.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları	21
1.7. Elektroliz ile Bazık Ortamda Hidrojen Eldesi	22
1.7.1. Bazık Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER)	23
1.8. Elektrokimyasal Tepkimeler	24
1.9. Nikel-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı	25
1.9.1. İki Çözünmüş Madde	25
1.9.2. İki Katı Madde	25
1.10. Karbon Keçe	27
1.10.1 Karbon Elektrotun Elektrokimyasal Davranışı	29
1.11. Kobalt-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı	31
1.11.1. İki Çözünmüş Madde	31
1.11.2. İki Katı Madde	31
1.11.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde	32
1.12. Elektrolitik Kaplama.....	34
1.12.1. Bir Kaplama İşlemi Genel Olarak Şu İşlemleri Kapsar.....	35
1.12.2. Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Etmenler	35
1.12.2.1 Sistemden Geçirilen Akım Yoğunluğu.....	36
1.12.2.2. Konsantrasyon ve Karıştırma.....	36
1.12.2.3. Banyo Kaplama Sıcaklığı	36
1.12.2.4. Banyonun Bileşimi	37
1.12.2.5. Kolloidlerin Etkisi	37
1.12.2.6. Banyonun pH' sı	37
1.12.2.7. Kullanılan Anot ve Katot	38
1.12.2.7. (1). Anot.....	38
1.12.2.7. (2). Katot.....	38
1.12.2.8. Banyo Kabı.....	39

1.12.2.9. Dağılma Gücü, Kaplama Gücü.....	39
1.13. Çalışmanın Amacı	40
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	41
3. MATERYAL VE METOD	53
3.1. Materyal	53
3.2. Metod	54
3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması	54
3.2.1.1 Nikel Kobalt Çöktürülmesi	54
3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler	54
3.2.2.1. Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi	54
3.2.2.2. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi.....	54
3.2.2.3. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi	55
3.2.3. Atomik Absorbsiyon Spektrometresiyle Miktar Tayinleri.....	55
3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskopuyla Elektrotların Görüntülenmesi.....	55
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	57
4.1. Karbon Keçe Elektrotta Metal Çöktürülmesi ve Çöktürme Koşullarının Belirlenmesi	57
4.1.1. Nikel Çöktürme	57
4.1.2. Kobalt Çöktürme	57
4.1.3. Nikel-Kobalt Çöktürme	57
4.2. Elektrotların Karakterizasyonu.....	58
4.2.1. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi.....	58
4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Görüntüleri.....	59
4.3. Ayrışma Gerilimleri	62
4.3.1. Ayrışma Gerilimi Sonuçların Değerlendirilmesi	63
4.4. Hidrojen Hacimleri	67
4.4.1. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Değerlendirilmesi	71
4.5. Katodik Akım-Potansiyel eğrileri.....	73
4.5.1. Kobalt Çöktürülmüş Elektrotun Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri	73
4.5.2. Nikel Çöktürülmüş Elektrotun Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri	75
4.5.3. Nikel-Kobalt Çöktürülmüş Elektrotun Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri.....	76

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	84

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri	6
Çizelge 1.2. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin Karşılaştırılması	19
Çizelge 4.1. Atomik absorpsiyon spektroskopimetresi ile elde edilen Co, Ni ve NiCo in ppm cinsinden değerleri.....	58
Çizelge 4.2. Karbon keçe, Co, Ni ve NiCo elektrotların katot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği ile elde edilen ayrışma gerilimleri ve hidrojen aşırı gerilimleri.....	66
Çizelge 4.3. Karbon keçe ve NiCo 3 elektrotların katot olduğu elektroliz sisteminde 3,0 V sabit potansiyelde ve değişik sürelerde oluşan akım değerleri ve hidrojen hacimleri.....	70
Çizelge 4.4. Karbon keçe, Co, Ni ve NiCo elektrotların katot olduğu elektroliz sisteminde 3,0 V sabit potansiyelde oluşan akım değerleri ve hidrojen hacimleri.....	71
Çizelge 4.5. Karbon keçe, Co, Ni ve NiCo elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerdeki akım değerleri.....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Dünyadaki kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı	2
Şekil 1.2. Volkan Eğrisi	20
Şekil 1.3. 25 °C de nikel-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı	27
Şekil 1.4. Karbon Keçenin dış görünüşü (a) , eksen yönündeki model (b) , grafen düzlem (c)	29
Şekil 1.5. 25 °C'de karbon-su sisteminin potansiyel-pH denge diyagramı	31
Şekil 1.6. 25 °C de kobalt-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı	33
Şekil 3.1.Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği	55
Şekil 4.1.Karbon keçe elektrotun SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.2.Co 1 (a), Ni 1 (b) ve NiCo 1 (c) elektrotların SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.3.Co 2(a), Ni 2(b) ve NiCo 2 (c) elektrotların SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.4.Co 3, Ni 3 ve NiCo 3 elektrotların SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.5.Karbon keçe, Co 1, Ni 1 ve NiCo 1 elektrotların katot olduğu iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri	64
Şekil 4.6.Karbon keçe, Co 2, Ni 2 ve NiCo 2 elektrotların katot olduğu iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	65
Şekil 4.7.Karbon keçe, Co 3, Ni 3 ve NiCo 3 elektrotların katot olduğu durumda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri	66
Şekil 4.8.Karbon keçe, Co 1, Ni 1 ve NiCo 1 elektrotlarda oluşan hidrojen gazı hacimleri.....	68
Şekil 4.9.Karbon keçe, Co 2, Ni 2 ve NiCo 2 elektrotlarda oluşan hidrojen gazı hacimleri.....	69
Şekil 4.10.Karbon keçe, Co 3, Ni 3 ve NiCo 3 elektrotlarda oluşan hidrojen gazı hacimler.....	70
Şekil 4.11.Karbon keçe, Co 1, Co 2 ve Co 3 elektrotlar ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5\text{mV/s}$).....	73
Şekil 4.12. Karbon keçe, Ni 1, Ni 2 ve Ni 3 elektrotlar ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5\text{mV/s}$).....	75

Şekil 4.13. Karbon keçe, NiCo 1, NiCo 2 ve NiCo 3 elektrotlar ile 1 M KOH
çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri
($v=5\text{mV/s}$)76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Co	: Kobalt
Ni	: Nikel
C-Keçe	: Karbon Keçe
Ni 1	: 5 dk nikel çöktürülmüş karbon keçe
Ni 2	: 10 dk nikel çöktürülmüş karbon keçe
Ni 3	: 15 dk nikel çöktürülmüş karbon keçe
Co 1	: 5 dk kobalt çöktürülmüş karbon keçe
Co 2	: 10 dk kobalt çöktürülmüş karbon keçe
Co 3	: 15 dk kobalt çöktürülmüş karbon keçe
CoNi 1	: 5 dk kobalt nikel çöktürülmüş karbon keçe
CoNi 2	: 10 dk kobalt nikel çöktürülmüş karbon keçe
CoNi 3	: 15 dk kobalt nikel çöktürülmüş karbon keçe
E	: Elektrot potansiyeli (V)
F	: Faraday sabiti (96500 Cmol^{-1})
I	: Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)
η	: Aşırı gerilim (V)

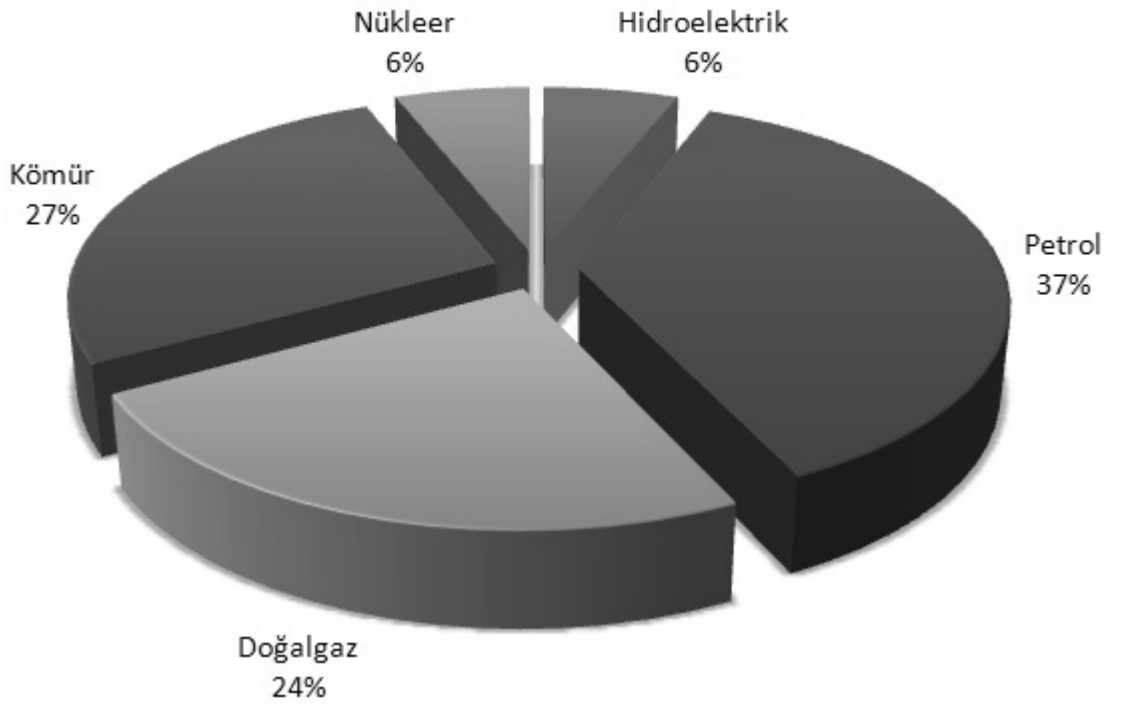
1. GİRİŞ

TEKNOLOJİ insanın bilimi kullanarak doğaya üstünlük kurmak için tasarladığı rasyonel bir disiplindir. Teknolojinin gelişimi ile en gerekli şey enerji olmuştur. Enerji, toplumların gelişmesi, sanayileşmesi ve üretimi için vazgeçilmez olmuştur. 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. (Simon, 1983).

Dünya enerji gereksiniminin büyük bölümünü fosil kaynaklı yakıtlardan karşılamaktadır. 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 kaynaklarının azalması gibi sorunlar 21.yüzyılın enerji tercihinin yenilenebilir enerji kaynakları olduğunu göstermektedir. Hidrojen taşınması ve depolanması kolay olan bir enerji kaynağı olduğundan kullanım alanı diğer enerji kaynaklarından daha geniştir. Taşınma ve depolama 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. Geleceğin önemli bir enerji kaynağı olarak hidrojen gazının üretiminin ve araştırılmasının özel bir önemi vardır. 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 kullanımı

Dünya, şekilde görüldüğü üzere fosil yakıtlardan vazgeçmemektedir. Fosil yakıt tüketimi insanların ihtiyaçlarından vazgeçemediklerinin göstergesidir. Çünkü en kolay elde edilen enerji biçimi fosil yakıtlardır. Bir gün biteceği düşünülürse yenilebilir enerji kaynaklarına yönelmemiz gerekecektir. Klasik enerji kaynaklarına alternatif olarak sunulan kaynaklar yenilenebilir enerji kaynaklarıdır.



Şekil 1.1. Dünyada kullanılan enerji kaynaklarının dağılımı

1.2. Enerji Kaynakları

Enerji kaynakları genel olarak yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak ikiye ayırabiliriz. 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.

Fosil yakıtlar , mineral yakıtlar olarak da bilinir, hidrokarbon içeren kömür, petrol ve doğal gaz gibi doğal enerji kaynaklarıdır. Ölen canlı organizmaların

oksijensiz ortamda milyonlarca yıl boyunca, çözülmesi ile oluşur. Fosil yakıtlar endüstriyel alanda çok geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.Elektrik üretiminde, genelde fosil yakıtın yanması ile açığa çıkan enerji bir türbine güç olarak iletilir. Bu enerji eski jeneratörlerde genelde yakıtın yanması ile elde edilen buhar türbini döndürmek için kullanılırdı, fakat yeni enerji santrallerinde yanma ile elde edilen gazlar, direkt olarak gaz türbinini döndürmektedir.20 ve 21. yüzyılda dünya çapındaki teknolojik gelişmelerle, fosil yakıtlardan elde edilen enerjiye olan ihtiyaç artmaktadır. Özellikle petrolden elde edilen benzin, dünya çapında büyük çatışmaların ana sebebi haline gelmektedir. Dünya çapındaki bu enerji ihtiyacının artması ile çözüm arayışları, yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru yönelinmelidir.

Yenilenebilir enerji kaynakları, insanlık için oldukça uzun sayılabacak bir gelecekte tükenmeden kalacak kaynaklardır.

Yenilenebilir enerji kaynakları ;

- Güneş Enerjisi
- Rüzgar Enerjisi
- Jeotermal Enerji
- Gel-git Enerjisi
- Biyoenerji
- Hidrojen Enerjisi

Bunların başında güneş gelmektedir. Güneş, bugünkü 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.

1.2.1. İdeal Enerji

Fosil yakıt kullanımı insanlığın ihtiyaçlarına ancak 200 yıl cevap verebildiği bir dönem olarak tarihte kalacaktır. Yandığı zaman kömür ve petrol, çevreyi çok fazla kirletir. Fosil yakıtlı santrallerden yılda milyonlarca ton kükürt ve azot oksit ile on binlerce ton kirletici parçacıklar meydana gelir ve bunlar atmosfere yayılır. Kükürt ve azot oksitler asit yağmuruna yol açarlar. Asit yağmurları ise bitkilerin, nehir ve göllerdeki balıkların ölümüne sebep olurken, metal sanayi ürünlerine de zarar verirler. Azot oksit, ozon tabakasının incelmeye ve delinmesine yol açar. Ozon tabakası, ultraviyole (mor ötesi) ışınları soğurarak biyosferi korur, stratosferi ısıtır. Ozon tabakasının incelmeye insan sağlığına, ekolojik sisteme ve ekonomiye büyük zararları vardır. Fosil yakıtlardan bol miktarda CO₂ yayılması olur. CO₂ atmosferde sera etkisi yaratır, yani CO₂ güneşten gelip yere ulaşan ve tekrar yükselen ışınları dünyaya geri yansıtır. Son zamanlarda havadaki kirletici gazların artışı; bölgesel yağışlarda belirgin farklılık, deniz yüzeyinin 10 ila 20 cm. arasında yükselmesi, hava ve okyanusların uzun süreli ortalama sıcaklığında artışlar, tropik bölgelerde buharlaşmanın artması ve buzulların erimeye başlaması gibi değişikliklere yol açmaktadır. Fosil yakıtlardan dolayı yayılan diğer gaz ve parçacıklar ise, solunum yolları hastalıklarına, kanserlere ve erken ölümlere sebep olmaktadır. Ayrıca, kömür dumanlarında da radyoaktivite mevcuttur. Hatta termik santraller, nükleer tesislerden daha fazla radyoaktivite yayarlar.

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 kullanılabilmeli
- Depolanabilmeli
- Tükenmez olmalı
- Temiz olmalı
- Birim küle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı
- Değişik şekillerde, örneğin, doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılabilmeli
- 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 (İşcanlı, 2010).

1.3. Hidrojenin Tarihçesi

Hidrojen gazını yapay olarak ilk defa T. Von Hohenheim (ayrıca Paracelsus, 1493 - 1521, olarak da bilinir) tarafından güçlü asitlerle metalleri karıştırarak elde etmiştir. Bu kimyasal reaksiyon sonucu elde edilen bu yanıcı gazın yeni bir element olduğunun farkına varamamıştır. 1671 yılında hidrojen Robert Boyle tarafından demir çubuk ve seyreltik asit çözeltilerinin reaksiyonu sonucu üretilerek yeniden keşfedilmiştir. 1766 yılında Henry Cavendish metal asit reaksiyonuyla elde edilen, havada yanan, yandığı zaman su açığa çıkaran hidrojenin ayrı bir element olduğunun farkına varmıştır. Cavendish'in hidrojenle tanışması cıva ve asitlerle yaptığı deneyler zamanında olmuştur. Başlangıçta hidrojenin cıvayı oluşturan birimlerden biri olduğunu, cıvanın asitle reaksiyonundan ortaya çıktığını düşünmüş, buna rağmen hidrojenin pek çok önemli özelliğini gerçekçi şekilde tasvir edebilmiştir. 1783'te Antoine Lavoiser Laplace ile Cavendish'in bulduklarını tekrarlarken, yandığı zaman su üreten bu gaza hidrojen adını vermiştir. Hidrojenin ilk kullanım yerlerinden biri balonlar ve daha sonraları zeplinlerdir. Bu amaçlar için hidrojen metalik demir ve sülfürik asidin reaksiyona girmesiyle elde edilmiştir. Hidrojen Hindenburg adlı, havada yanarak yok olan zeplinde kullanılmıştır. Balonlarda daha sonraları oldukça patlayıcı olan hidrojenin yerine inert helyum kullanılmıştır.

1.4. Hidrojen Enerjisi

Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcısı" da denir. Hidrojen 21. yüzyıla damgasını vuracak bir enerji taşıyıcısıdır. Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınmasında çok az enerji kaybı olan, her yerde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanılabilen, tükenmez, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif olan hidrojenin yalnız 21. yüzyılın değil, güneş ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olacağı söylenebilir.

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri (Muhtesipoğlu, 2002)

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

1.4.1 Hidrojen Yakıtının Özellikleri

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

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

Hidrojen, en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim 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 kütleli enerji içeriği 2-10 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hidridlerin hacimsel enerji içeriği 12,6-14,3 MJ/m³ ile gaz ve sıvı hidrojenden büyüktür.

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

1.4.2.Hidrojenin Kullanım Alanları

Ulaşımında, endüstride ve evlerde hidrojen kullanımı aslında sanıldığı kadar yeni değildir. Dünyanın pek çok yerinde hala evlerde kullanılmakta olan havagazı aslında hidrojen ve karbon monoksitin bir karışımıdır. Zeplin ve bazı balonlar gibi hava taşıtlarında hidrojen kullanılmıştır. Sanayide petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörlerinde kullanılmaktadır. Uzay mekiğinin roketlerinin yakıtı da hidrojendir. Evlerde, sanayide ve ulaşımında elektrik üretimi ve yakıt olarak hidrojen kullanımı için araştırmalar devam etmektedir (İşcanlı, 2010).

Uygun şekilde depolanabildiği takdirde, hidrojen, ister gaz ister sıvı halde bulunsun yakıt olarak kullanılabilir. Motorlu araçlar ve fırınlar hidrojen yakacak şekilde modifiye edilebilirler. 1950'lerden beri bazı hava taşıtlarında yakıt olarak hidrojen kullanılmıştır. Otomobil üreticileri hidrojenle çalışan otomobiller geliştirmişlerdir. Hidrojen benzinden %50 daha verimli yanar ve daha az kirliliğe yol açar. Kirliliğin azaltılması için benzin, etanol, metanol ve doğal gazla karıştırılabilir. Benzin/hava karışımına sadece %5 oranında hidrojen eklenmesiyle azot oksit salınımı %30-40 arasında azaltılabilir. Tamamıyla hidrojen yakan bir motor sadece su ve az miktarda azot oksit üretecektir. Hidrojen daha yüksek ateşleme hızına, daha geniş ateşleme sınırlarına, daha yüksek patlama sıcaklığına sahiptir, daha yüksek sıcaklıkta yanar ve benzinden daha düşük ateşleme enerjisine ihtiyaç duyar. Bu hidrojenin daha hızlı yandığı ama erken ateşleme tehlikesi taşıdığını gösterir. Hidrojenin taşıtlarda yakıt olarak kullanılması için önemli avantajları olsa da benzinin yerini alabilmesi için daha pek çok araştırma yapılmalıdır. Hidrojenle çalışan taşıtların yaygınlaşması için en azından 20 yıllık bir sürenin geçmesi gerektiği öngörülmektedir. Hidrojenin birim ağırlık başına enerji kapasitesi çok yüksek olduğu için hidrojenle çalışan hava taşıtları daha fazla yük taşıyabilirler ya da menzilleri önemli ölçüde artabilir.

Yakıt pilleri hidrojenden enerji elde edilmesi için geliştirilen bir teknolojidir. Yakıt pillerinde elektroliz prosesi tersine çevrilerek hidrojenle oksijen elektrokimyasal bir prosesle birleştirilir. Bunun sonucunda elektrik, su ve ısı açığa

çıklar. ABD'nin uzay programında uzay araçlarına enerji sağlamak için onlarca yıldır yakıt pilleri kullanılmaktadır. Otomobil ve otobüsleri çalıştıracak güçte yakıt pilleri geliştirilmiştir ve geliştirilmeye devam edilmektedir. Çeşitli şirketler yerleşik enerji üretimi için yakıt pilleri geliştirmek üzere çalışmalar yapmaktadır.

Hidrojen, sürekli üretim yapamayan (güneş, rüzgar) ya da enerji tüketim merkezlerinin çok uzağında inşa edilen (hidro-elektrik, jeo-termal) enerji üretim tesislerinde üretilen enerjinin tamamının ya da o an için kullanılmayan kısmının depolanması için kullanılabilir. Örneğin; Humboldt State Üniversitesinin Schatz Enerji Araştırma Merkezinde tasarlanan ve inşa edilen bir güneş enerjisi - hidrojen sistemi güneş enerjisi ile bir akvaryumun havalandırılmasını sağlayan kompresörleri çalıştırılmakta artan enerji ile de bir elektroliz cihazı ile hidrojen üretilmektedir. Güneş enerjisinin yetersiz olduğu zamanlarda üretilen hidrojen bir yakıt pilinde yakılarak enerji ihtiyacı karşılanmaktadır. Hidrojenin büyük elektrik santrallerinde yakılıp enerji üretilmesine yönelik çalışmalar bulunmakla beraber maliyetlerin çok yüksek olması sebebiyle yakın zamanda bu mümkün görülmemektedir. Ancak, doğal gazla hidrojen eklenerek doğal gaz santrallerinin yarattığı kirlilik azaltılabilir. ABD 2030 yılından sonra toplam enerji ihtiyacının %10'unu hidrojenden karşılamayı düşünmektedir.

1.4.3. 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 üretilmesi en doğru seçim olacaktır.

1.4.3.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

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

1.4.3.2. Suyun Elektrolizi

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

1.4.3.3. 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 ısıl kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950 °C ye kadar indirilmiş, toplam verim ise %50 olarak bulunmuştur. Isıl-kimyasal yöntem üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

1.4.3.4. Güneş-Hidrojen Sistemi

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

1.4.3.5. Fotokimyasal Yöntem

Bu tür yapılarda ışık soğurucu yarı-iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içinde yer alabilirler. Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijenlerine ayırtmak 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 ışınlarının, incelen ozon tabakasından daha fazla miktarda geçmesi, fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir öge olarak görülse de, dünyamız için

ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Ancak fotokimyasal yöntem için bu ışınımın güçlendirilmesi veya su tarafından soğurulmasının artırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi artırılmaktadır.

1.4.3.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler

Güneş pilleri, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken sistemlerdir. Paneller birçok fotovoltajik 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.

1.4.3.7. Foto Biyolojik Sistemler

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

1.4.4. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen dağıtım sisteminde depolanması gaz veya sıvı şekilde olabilir. Gaz hidrojen depolanması genellikle doğal gazın tükendiği yer altı mağaralarında yapılmaktadır. Hidrojenin diğer gazlara göre sızma özelliği daha çok olmasına karşın bu teknik ile depolamada sızıntı problem oluşturmamaktadır. Bu teknik ile depolamaya örnek şehir gazının (hidrojen içeren karışım) mağarada başarı ile

depolandığı Fransa verilebilir. Ayrıca, hidrojenden daha fazla sızma eğilimli olan helyum gazı Teksas, Amarillo yakınında tükenmiş doğal gaz mağarasında depolanmaktadır. Bu teknikte gazın mağara içerisine ve sonra da mağaradan dışarıya pompalanması için kullanılan enerji önem taşımaktadır. Bu tip depolama alternatif yüksek basınçlı tanklarda depolanmadır.

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 hızı 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.

1.4.4.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma

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

1.4.4.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama

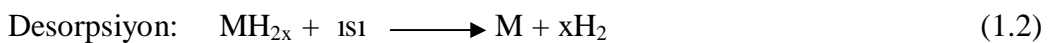
Bu teknikte hidrojen atmosfer basıncında, 20 K'de oldukça iyi izole edilmiş tankta depolanmaktadır. Hidrojen sıvı şekilde olduğu için, eşdeğer ağırlıktaki gazolinden 3 kat fazla enerji içerir ve eşdeğer enerji içerdiği durumda da 2,7 kat fazla hacim gerektirir. Bu teknik tank ve izolasyon dahil ağırlıkça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

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

1.4.4.3. Metal Hidrit Sistemi İle Depolama

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

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



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

1.4.4.4 Karbon Adsorpsiyon Tekniği

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

1.4.4.5. Cam Mikrokürelerde Depolama

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

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

1.4.4.6. Yerinde Kısmi Oksidasyon

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

1.4.4.7. Diğer Teknikler

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

1.4.5. Hidrojenin Taşınması

Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ve/veya tankerlerle taşınabilmektedir. Doğal gaz boru hatlarının gelecekte hidrojen taşınması için kullanılabilmesi 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

1.4.6. 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 özelliğindedir. 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.

1.5. 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 elektro katalitik 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. Ara yüzeyde 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 Bağlılığı	$e^{-\Delta G^*/RT}$	$e^{-\Delta G^*/RT} e^{-\alpha F\Delta\phi/RT}$
Potansiyel Bağlılığı	Yok	Var ($\Delta\phi$)*
Sıcaklık Bağlılığı	Var	Var
Çalışma Sıcaklık Aralığı	150 °C>	150 °C<
Aktivasyon Enerjisi (Kcal/mol)	10-100	5-35

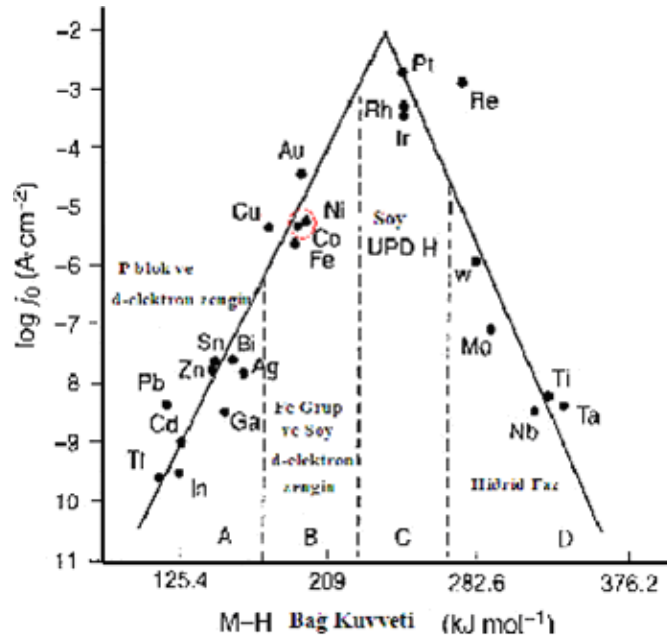
($\Delta\phi$)* : Elektrodun iç potansiyeli olarak tanımlanan birim yükün aktivasyon engelini aşabilmesi için gereken enerjidir.

1.5.1. Elektrodun Katalitik Etkisi (Fermi Dinamiği)

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

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

Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 1.3.) Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafiğe göre, görüldüğü gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu (i_o) önce artmakta sonra azalmaktadır. Üzerinde en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh v.b metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.



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

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

1.6. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

Akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ($\eta = E_i - E_d$). Katodun aşırı gerilimi η_k her zaman negatif, anodun, η_a ise her zaman pozitifdir. Aşırı geriliminin birçok nedeni vardır. En önemlileri; aktivasyon ya da yük transferi gerilimi, derişim (konsantrasyon) gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon aşırı gerilimi, kristal aşırı gerilimidir (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 oluştuğu zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olayına katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması yeterli kadar değilse, bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime “difüzyon aşırı gerilimi”, η_D denir. Genellikle yalnız indirgenme olayları için önemlidir ve karıştırma ile azaltılabilir. Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin belirli bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki 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.

1.6.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları

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



ve alkali çözeltilerde,



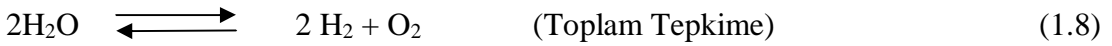
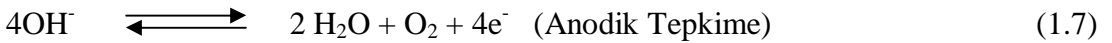
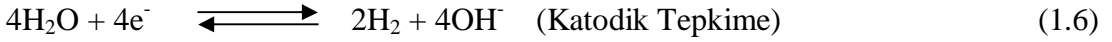
Hidrojen oluşum reaksiyonları elektrotların cinsine büyük oranda bağlı olarak değişmektedir. Nikel veya krom gibi elektrotlar kullanıldığında hidrojen oluşum reaksiyonunu önemli ölçüde hızlandırır. Hidrojen oluşturma tepkimesinin önemi teknolojik işlemlerde kullanılmasıdır. Standart metotlarla üretilen 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.

1.7. Elektroliz ile 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).

1.7.1. 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 $E^o_{H_2O} = -0,828 V$, $E^o_{O_2} = 0,402 V$ ' tur.

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

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

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

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

$$\Delta S^\circ = 163,18 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (1 \text{ mol H için}) \quad (1.10)$$

Böyle bir sistemde elektroliz için tersinir elektrot potansiyel termal enerjisi ΔH° -
 $\Delta G^\circ = 48,652 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olur ve suyun elektrolizinin gerçekleşmesi için bu kadar enerji sağlanmalıdır. Sadece elektrik enerjisi uygulandığında $\Delta H^\circ = 285,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ iken $E^{O, en}_{H_2O} = 1,481 V$ ($E^{O, en}_{H_2O}$: 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.

$$E = E_{H_2O}^{tn} + \eta_a + \eta_k + \dot{I}r \quad (1.11)$$

η_a ve η_k sırasıyla anodik ve katodik aşırı gerilimleridir. i devreden geçen akım, R ise çözeltinin ve elektrotların elektriksel direncini göstermektedir. ($E_{H_2O}^{tn}$: 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.

1.8. Elektrokimyasal Tepkimeler

Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlara elektrokimyasal tepkimeler denir ve 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
- 4- Ortamın bileşimi
- 5- Ortamın pH' sı vb.

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

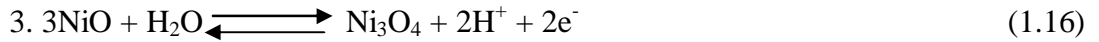


1.9.2. İki Katı Madde



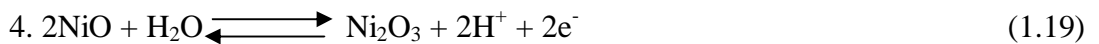
$$a) E^\circ = 0,110 - 0,0591\text{pH} \quad (1.14)$$

$$b) E^\circ = 0,116 - 0,0591\text{pH} \quad (1.15)$$



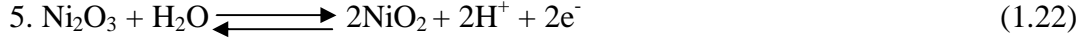
$$a) E^\circ = 0,897 - 0,0591\text{pH} \quad (1.17)$$

$$b) E^\circ = 0,876 - 0,0591\text{pH} \quad (1.18)$$

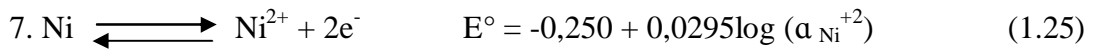


$$a) E^\circ = 1,032 - 0,0591\text{pH} \quad (1.20)$$

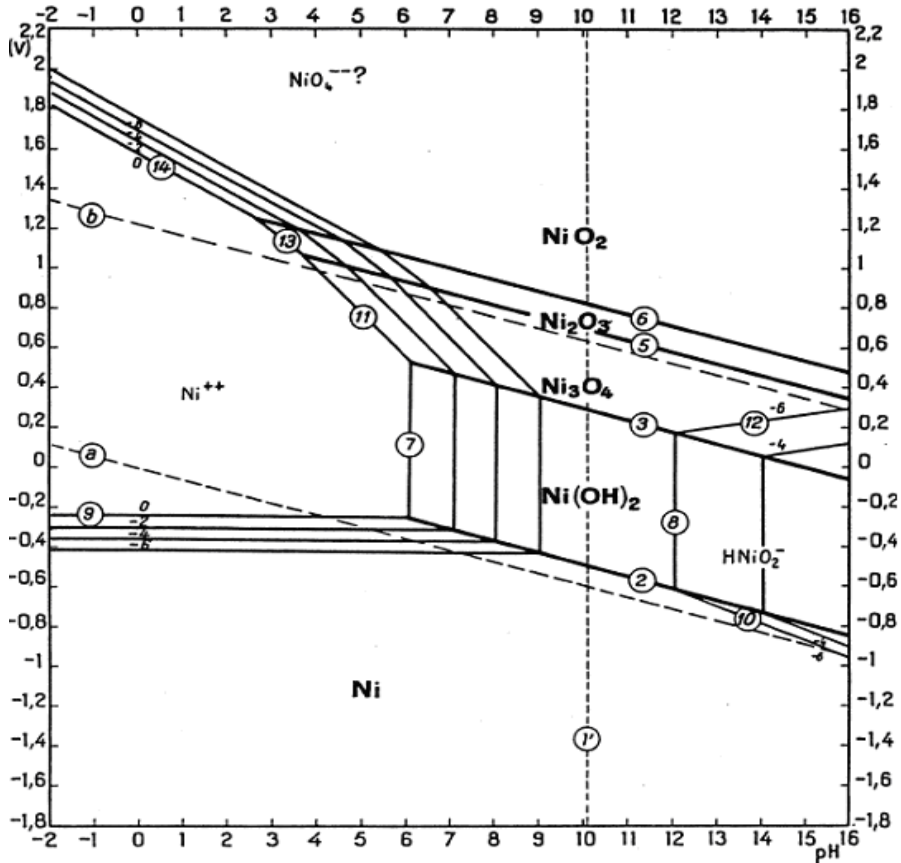
$$b) E^{\circ} = 1,020 - 0,0591\text{pH} \quad (1.21)$$



$$E^{\circ} = 1,434 - 0,0591\text{pH} \quad (1.23)$$



$$E^{\circ} = 0,648 - 0,088\text{pH} + 0,0295\log(a_{\text{HNO}_2^-}) \quad (1.26)$$



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

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

1.10. Karbon Keçe

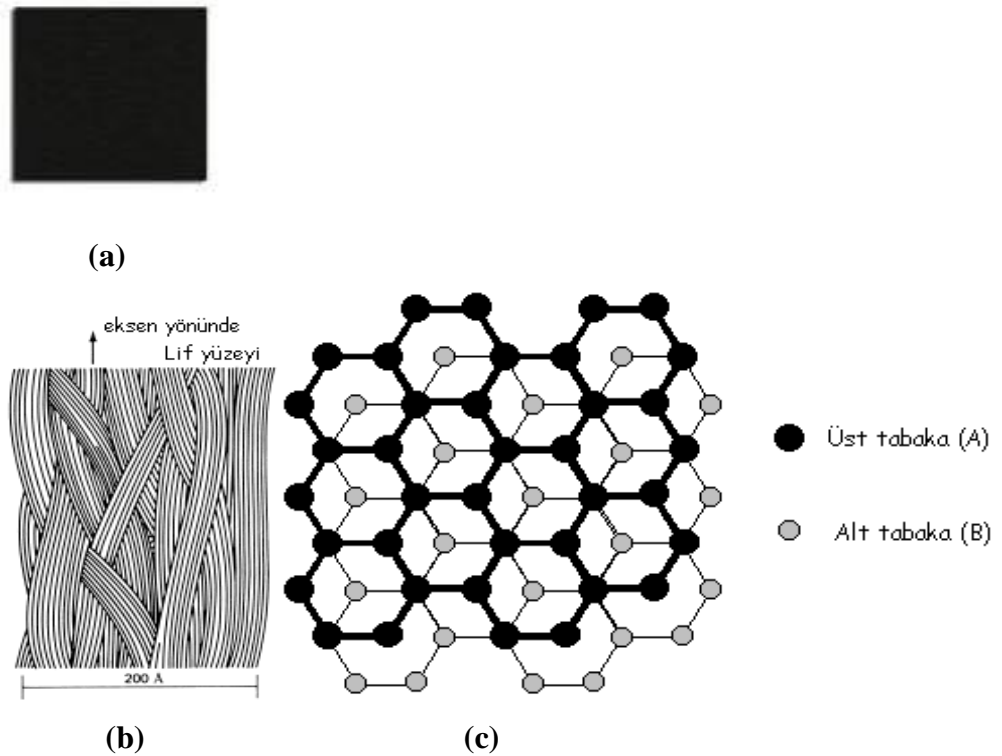
Performans ve fiyat oranının değişimi ile karbon lifleri hızla kompozit materyallerde kullanılan metallerin yerini almaya başlamıştır. Daha hafif, dayanıklı ve daha etkili ticari ürün olan karbon liflerin kompozisyonları artık sadece uzay araçlarında değil otomotiv, inşaat ve kağıt endüstrisi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Karbon liflerinin üretiminde, organik kökenli hammaddelerin ısıtılması sonucu karbon dışındaki diğer atomlar uzaklaşmakta böylece karbon atomlarından oluşmuş filamentler elde edilmektedir. Bu filamentlerin kristalizasyonundan sonra yüksek mukavemetli lifler elde edilmektedir.

Karbon liflerinin yoğunluğu kullanılan hammadde ve işlem sıcaklığına bağlı olarak 1,6-2,2 g/cm³ arasında değişiklik göstermektedir. Karbon lif üretiminde kullanılan hammadde yoğunluğu 1,14-1,19 g/cm³ arasında değişmektedir. Elde edilen lif modülündeki artış grafitizasyon sıcaklığının artışı ile artmaktadır. Karbon liflerinden yapılmış kompozitler 1020 çelik konstruksiyonlarda 5 kat daha dayanıklı ve 1/5 ağırlığındadır. Aynı şekilde 6061 alüminyum konstruksiyonlarda 7 kat daha dayanıklı iken, 2 kat daha sert ve 1,5 kat daha hafiftir. Karbon liflerinin yorulma davranışı bilinen tüm metallerden daha iyidir. Uygun reçine ile kaplandığı zaman elde edilen kompozitin korozyona karşı dayanımı iyi olmaktadır. Katran esaslı karbon liflerinin elektriksel iletkenliği bakırdan 3 kat daha fazladır. Karbon lifleri kolaylıkla erimedikleri için yüksek sıcaklıkların olduğu uçak frenlerinde ve roketlerde kullanılmaktadır.

Her bir kristalit, çoklu tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka, grafen tabaka olarak isimlendirilen hegzagonal yapı şeklinde düzenlenmiş karbon atomlarından meydana gelmektedir. Tabaka içindeki güçlü C-C bağları life, yüksek dayanım ve sertlik verirken, tabakalar arasındaki zayıf van der Waals bağları kayma direncinin artmasına sebep olurken, ısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Kristalitlerin kalınlığı ve uzunluğu karbon liflerinin elektriksel, ısıl özelliklerini ve modülünü etkilemektedir. Daha büyük ve daha oryante olmuş grafen düzlemi daha yüksek termal ve elektriksel iletkenlik sağlamaktadır. Mikro yapının oryantasyonu plastik deformasyon veya ısıl işlemler ile değiştirilebilmektedir.

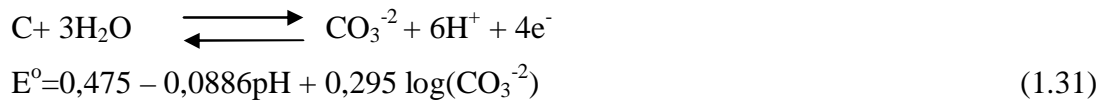
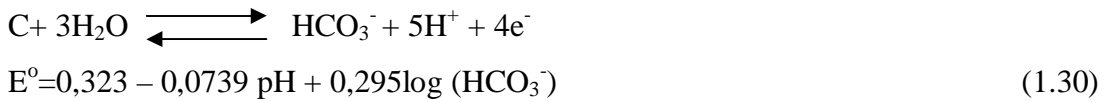
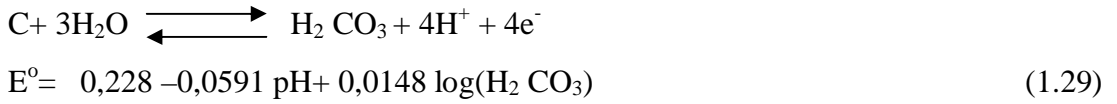
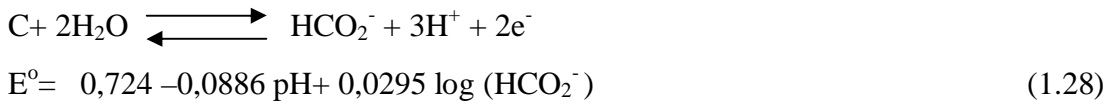
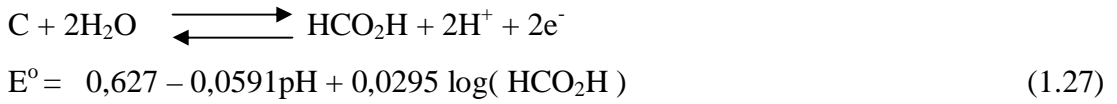
Yoğunluğu 0,05-0,2 g/cm³, ısı iletkenliği 20°C'de 6,10-5-3,10-4 W/m.K olan karbon keçeleri ısı izolasyon maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Karbon kumaşlar elektrik fırınlarında 3000°C'a kadar elektrik izolasyonunda kullanılmaktadır.(Seventekin,N.,2001)



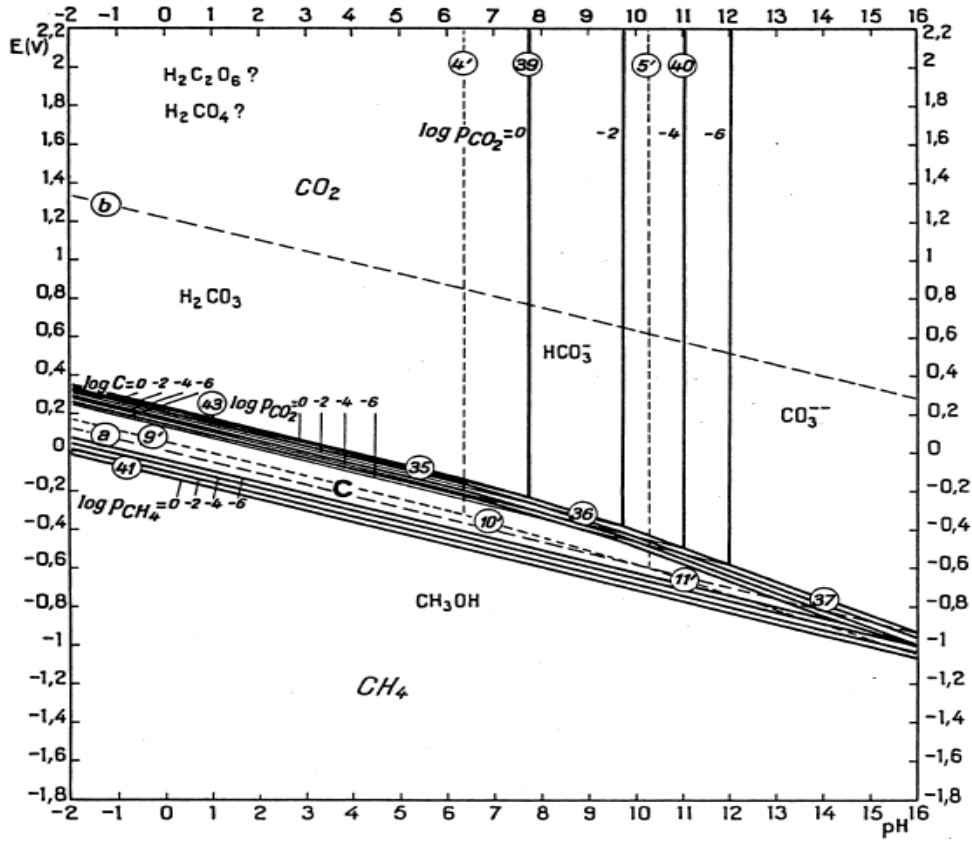
Şekil.1.4. Karbon keçenin dış görünüşü (a) , eksen yönündeki model (b), grafen düzlem (c) (Kojira K. ve Kiryu-shi , Agriculture and Horticulture : Plant Growth Promoted By Carbon Fibers ,High Performance Textiles ,1999,3-4)

1.10.1 Karbon Elektrotun Elektrokimyasal Davranışı

Karbon elektrotun elektrokimyasal davranışını anlayabilmek için Pourbaix tarafından oluşturulan 25°C de karbon-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramlarını incelemekte yarar vardır. Karbon-su sisteminde yürüyebilecek tepkimeler ve bunların denge koşullarındaki potansiyel-pH ilişkileri aşağıda verilmiştir (Pourbaix, 1966).



Pourbaix'nin sulu çözeltilerde karbonun termodinamik kararlılığı ile ilgili potansiyel-pH diyagramlarına göre, 35. 36. ve 37. çizgilerin üzerindeki elektrot potansiyellerinde, karbondioksit CO₂, karbonik asit H₂CO₃, bikarbonat HCO₃⁻ ve CO₃²⁻ ların oksidasyon reaksiyonları, 41. çizginin altındaki elektrot potansiyellerinde metan CH₄, metanol CH₃OH ve diğer organik maddelerin indirgenme reaksiyonları görülür.



Şekil 1.5. 25 °C'de karbon-su sisteminin potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix1966)

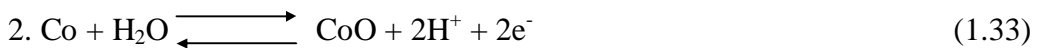
1.10. Kobalt-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel–pH Denge Diyagramı

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.

1.11.1. İki Çözünmüş Madde

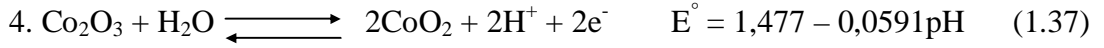
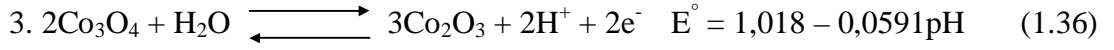


1.11.2. İki Katı Madde

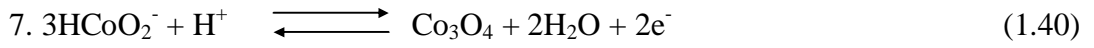
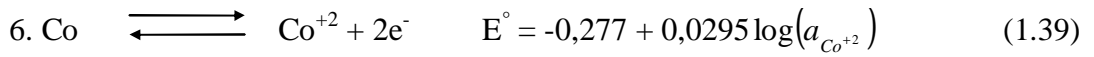


$$\text{a) } E^{\circ} = 0,095 - 0,0591\text{pH} \quad (1.34)$$

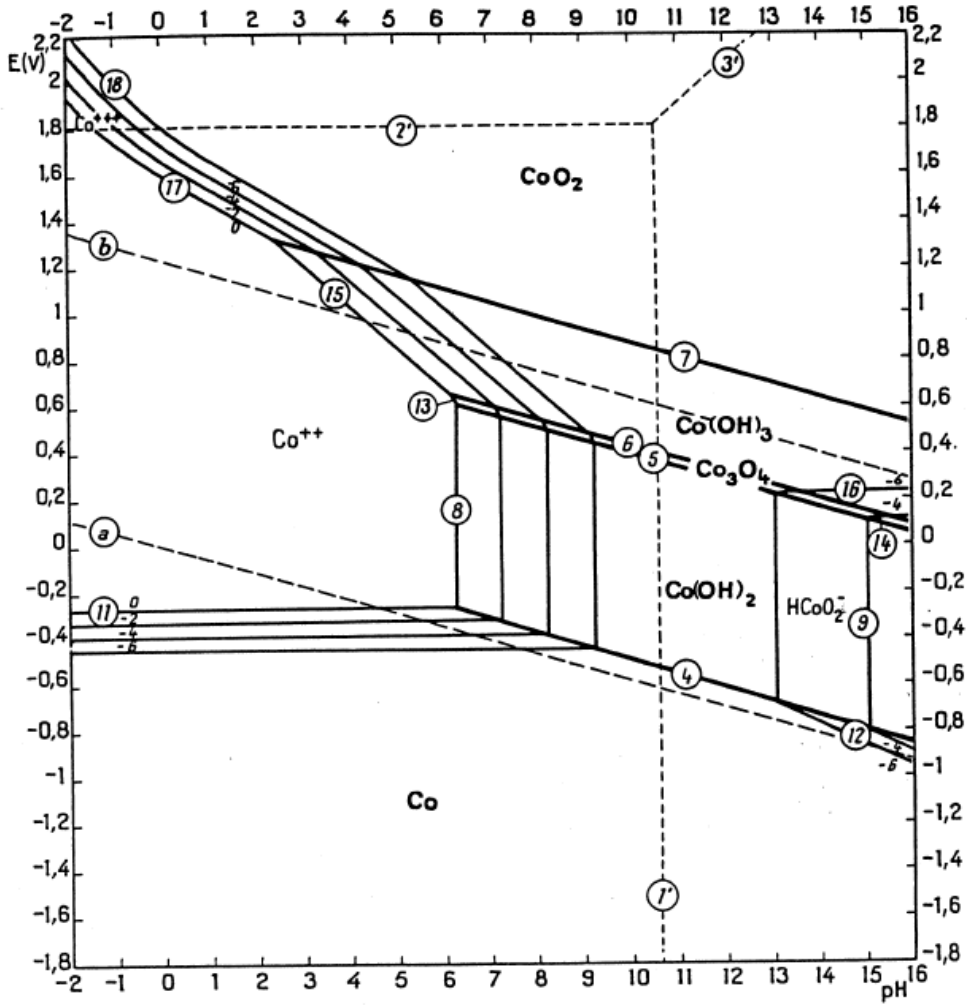
$$\text{b) } E^{\circ} = 0,166 - 0,0591\text{pH} \quad (1.35)$$



1.11.3. Bir Katı Madde ve Bir Çözünmüş Madde



$$E^{\circ} = -0,700 + 0,0295\text{pH} + 0,0886 \log(a_{\text{HCoO}_2^-}) \quad (1.41)$$



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

Şekil 1.6'da kobalt-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kobalt asidik ortamlarda çözeltiliye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH = 3,5' ta Co elektrot -0,3' V un üzerinde Co^{++} şeklinde çözeltiliye 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.

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

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

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

Elektrokimyasal kaplamada kaplama banyoları kullanılır ve elektroliz yöntemiyle kaplama yapılır. Kaplanacak metal katot ve hangi metal ile kaplanacaksa bu metal de anot olarak kullanılır. Bir metal yüzeyinin elektrolitik olarak kaplanmasında, yüzeyi kaplanacak olan elektrot uygun bir elektrolite batırılır ve katot olarak kullanılır. Anot ise çöken metaldir (kaplama cinsine göre çinko, bakır, nikel, kalay vs.) ve yüksek safiyette (%99,998) olmalıdır ve sisteme doğru akım

verilir. Kaplama kalınlığı sistemden geçirilen akımın zamanı ayarlanarak kontrol edilebilir. Galvano teknikte kullanılan akım doğru akım olup düşük voltajlıdır (Berkem., A.R., 1993).

1.12.1. 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

1.12.2. 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

1.12.2.1 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 işarettir. Kaplama sırasında akım yoğunluğu devreye yerleştirilen bir ampermetre ile kontrol edilir.

1.12.2.2. 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. Öte yandan, 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.

1.12.2.3. Banyo Kaplama Sıcaklığı

Sıcaklığın iki karşı etkisi vardır. Bir yandan difüzyonu artırdığından kristallerin oluşum hızını artırır ve böylece küçük yapılar elde edilir. Ama öte yandan 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.

1.12.2.4. 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.

1.12.2.5. Kolloidlerin Etkisi

Kaplamanın kalitesini artırmak için banyoya jelatin, zamk 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.

1.12.2.6. Banyonun pH' sı

Kaplama çözeltileri a) asit, b) nötral ve c) alkali olmak üzere üçe ayrılır. Kaplama banyolarının pH değeri çok önemlidir. Eğer basit metal tuzlar kullanılırsa çözeltilerin 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 kararsızdırlar. Çözeltide hidrojen ve hidroksil

iyonlarının bulunması iletkenliği arttırır, 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.

1.12.2.7. Kullanılan Anot ve Katot

1.12.2.7. (1). Anot

Elektrolitik kaplamalarda normal olarak çöken metalin yüksek saflıkta çözünen anodu kullanılır. Bakır kaplamalar da 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.

1.12.2.7. (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 karbon keçe üzerindeki yapışıklığı ötekilerine göre daha fazladır.(Solmaz R. 2004)

1.12.2.8. 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 plastikte 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.

1.12.2.9. 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.

1.13. 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 arttırmaktadır. Bu olumsuzlukların giderilmesi için elektrokatalitik aktifliği yüksek elektrotlar hidrojen gazı üretimi için araştırılmış ve uygun kaplama koşulları belirlenmiştir. Bunun için Pt anot, katot olarak Co, Ni, Ni-Co , ile kaplanmış Karbon keçe elektrotlar kullanılmış ve 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

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

Arul Raj ve Vasu (1990), Ni-Mo, Ni-Zn, Ni-Co, Ni-W, Ni-Fe ve Ni-Cr alaşımlarının alkali çözeltideki elektrokatalitik aktiflikleri belirlemişlerdir. Sonuçta; Ni-Mo>Ni-Zn (Zn KOH içerisinde çözülmüş) >Ni-Co>Ni-W>Ni-Fe>Ni-Cr >Çelikle kaplanmış Ni, hidrojen oluşumunda Ni-Mo'in 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, Khalil, Wendt (1990), Raney nikeline eklemeler yaparak Ni-Al alaşımıyla elektrot hazırlayarak, her proses adımında, Ni-Al alaşımının katalitik ve fiziksel özelliklerini değerlendirmişlerdir. Uzun süreli denemelerde Ni-Al alaşımının aşırı geriliminin 60 mV'tan daha yüksek olacağını belirlemişlerdir.

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

B. Yazıcı, G. Tatlı, H. Galip ve M. Erbil (1995), Çalışmalarında alüminyum, demir, civa çeliği (HgÇ), krom-nikel çeliği (CrNi) ve platinin 2 N NaCl

elektrolitinde (pH=5) elektroliz yöntemiyle anodik ve katodik davranışlarını araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, en uygun elektroliz sistemi için 2 N NaCl (pH=5) elektrolitinde Pt'in anot ve Al veya HgÇ'nin katot olduğu eşlemeler ve Al'un anot ve Pt'in katot olduğu eşlemelerin yapılması önerilmiştir.

M.U. Kleinke ve ark (1997), Alkali suyun elektrolizi için Fe-Ni-Si-B ve Fe-Ni-Co-B alaşımlarının anodik ve katodik davranışlarını incelemişlerdir. Bu alaşımlar üzerinde OER ve HER çalışılmıştır. Alaşımların saf nikel oranla daha aktif oldukları belirlenmiştir. Fe-Ni-Si-B alaşımında Fe oranının artmasıyla aktiflik artmış, Fe-Ni-Co-B alaşımında, alaşım içerisindeki Co miktarının aktifliğe etkisi ihmal edilebilecek kadar azdır. Alaşımın IR düşüşü oldukça fazladır. Amorf yapının ve saf nikelin kristal yapıları birbirine oldukça benzemektedir. Farklı etkinlikten sorumlu mekanizma büyüyen oksidin yapısı olabilir. Farklı alaşım mikro yapıları, amorf ve kristalli maddelerde farklı oksidasyon kinetikleri ve oksit büyüme mekanizmalarına neden olur. Denenen maddelerin elektrokatalitik etkinlikleri, oksidasyon işlemi sırasında, aktif bir yüzey tabakasının oluşumu için daha iyi olan, amorf yapı üzerinde geniş bir demir oksit tabakasının oluşumuna bağlanmıştır. Sonuç olarak amorf alaşımların aktif bir yüzey tabakasının oluşumu için iyi birer madde oldukları belirlenmiştir. Fakat elektrokatalizör olarak bu amorf alaşımların uygulamaları; şekilleri, ölçüleri dayanıklılıkları ile sınırlanmıştır.

Weikang Hu, Xuejun Cao, Fupeng Wang ve Yunshi Zhang (1997), Alkali suyun elektrolizi için çok tabaka yapılı yeni bir elektrot geliştirmişlerdir. Bu elektrotta Ni üzerine ince bir şekilde elenmiş $MnNi_{3,6}Co_{0,75}Mn_{0,42}Al_{10,27}$ alaşım tuzları kaplanmış (katotta hidrojen adsorplayıcı olarak), en üst yüzeyi ise Ni-Mo alaşımı (HER için elektro katalizör olarak) ile kaplamıştır. Alkali ortamda elektrodun katodik 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.

Asahi Kawashima, Eiji Akiyama, Hiroki Habazaki, Koji Hashimoto (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.

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

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

Trygve Burchardt (2000), Ni plakalar üzerine elektrokimyasal olarak çöktürülmüş NiP_x alaşımları üzerinde hidrojen çıkışı reaksiyonunu incelemiştir. Çöktürme potansiyeli değiştirilerek % 15-27 oranında P içeren kaplamalar elde edilmiştir. Elektrotların etkinliğinin kaplama içerisindeki P içeriğine bağlı olduğu belirlenmiş ve % 17,1 P içeren elektrotta maksimum etkinlik elde edilmiştir. Daha düşük ve daha yüksek P içeriğinde ise etkinlik azalmaktadır. Sabit akımda çöktürme süresi değiştirilerek farklı kalınlıklarda kaplamalar elde edilmiş, kaplama kalınlığının artması ile etkinliğin arttığı bulunmuştur. Elde edilen kaplamalarda adsorplanan hidrojen miktarı belirlenmiş ve adsorplanmış hidrojen miktarındaki değişimin yaklaşık olarak katalitik etkinlikteki değişime eşit olduğu belirlenmiş, en aktif elektrodun aynı zamanda en fazla hidrojen adsorplayan elektrot olduğu bulunmuştur. Adsorplanmış hidrojen, metalin elektronik yapısını değiştirmekte, bu nedenle de hidrojen çıkışı reaksiyonunun mekanizmasını değiştirerek elektrotların elektro katalitik özelliklerini değiştirmektedir. Çalışmada ayrıca 14 gün boyunca elektrotların kararlılığı da çalışılmıştır. Başlangıçtan itibaren etkinlik azalmış (yaklaşık % 50 oranında), yaklaşık iki gün sonra dengeye gelmiştir. 10. günde elektrot çözeltiden çıkarılıp çözeltiye tekrar daldırılmış, elektrot etkinliği, çözeltiden çıkarılmadığı duruma göre biraz fazla olduğu gözlenmiş fakat etkinlik tekrar eski durumuna düşmüş ve dengeye gelmiştir.

A.Attube. A.R. Pierna, F.F. Marza (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.

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.

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

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

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

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

F.C. Crnkovic, S.A.S. Machado, L.A. Avaca (2004), Yumuşak çelik elektrot üzerine kaplanmış Ni-Fe-Mo-Zn alaşımının 6 M KOH içerisinde hidrojen gazı çıkışını incelemişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları elektrotu iki yolla hazırlamışlardır. Birincisinde 10 dk boyunca 4 metalde bir arada kaplanmış ve daha sonra elektrot % 28 KOH içerisinde 80 °C'de 4 saat boyunca tutularak yüzeydeki Zn metali uzaklaştırılıp elektrotun yüzey alanı artırılmıştır (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.

Geoffroy R.P. Malpass Maher Kalaji, Everaldo C. Venancio Artur J. Motheo (2004) , EIS (Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi) kullanılarak pH değeri 3 olan sülfat ve klorür elektrolit çözeltileri içinde karbon keçe üzerinde nikel kaplaması çalışılmıştır. Sonuçlar daha önceki çalışma sonuçlarına uygun olarak, nikel kaplama mekanizmasının, konsantrasyon ve uygulanan voltaja bağlı olduğu görülmüştür. Tüm impedans spektrumları yüksek frekanslarda yarım daire, düşük frekanslarda kompleks indüktans özelliği varlığı ile karakterize edilmiştir. İmpedans çalışmaları sülfat ve klorür elektrolit içerisinde gerçekleştirilen impedans çalışmalarında Nikel kaplamasına karşılık gelmeyen potansiyellerde iyon etkisi gözlemlenmiştir. Bu etki ön kaplama ara bileşiklerinin oluşumu nedeni ile gerçekleşmiştir. Bu ana bileşikler sülfatta ve klorür elektrotlarında hidrojen, klorür elektrotta ise yalnızca $NiCl_{(ads)}$ olduğu gözlemlenmiştir.

E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic (2005), Bakır üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmış Ni, NiMo, NiW ve NiFe kaplamalarının sülfürik asit içerisinde Tafel ve impedans tekniklerini kullanarak hidrojen gazı çıkışını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre Ni'in Fe, Mo ve W ile alaşım haline getirildiğinde hidrojen gazı eldesi için sadece nikel kullanıldığı duruma göre daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Bu sonucu, kaplanan metallerin elektrokatalitik

etkinlikleri ve elektrotların daha geniş yüzey alanlarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Çalışılan elektrotlar içerisinde $Ni_{7,3}Mo$ elektrodu daha gözenekli olmasından dolayı en yüksek elektrokatalitik etkinliğe sahiptir. Elektrokatalitik etkinliği yüksek katalizörler geçiş metallerinin sağındaki ve solundaki grupların alaşım haline getirilerek elde edilebileceğini göstermişlerdir.

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

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

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

Kardaş ve ark (2006), İnce Co filmi kaplanmış yumuşak çelik (YÇ/Co), ince kobalt filmi ve bu filmin üzerine kobalt-çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrotlarda (YÇ/Co/CoZn) hidrojen gazı eldesi araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar ince kobalt kaplanmış yumuşak çeliğin yüzeyine CoZn ile kaplandıktan sonra yüzeydeki daha

aktif çinko metlinin çözünmesiyle elde edilen YÇ/Co/CoZn elektrotunun hidrojen gazı eldesi için etkinliğini oldukça arttırdığını ve elektroliz sisteminde kullanıldığında sistemdeki aşırı gerilimini düşürdüğünü göstermiştir.

Domingues-Crespo ve ark (2006), Değişik oranlarda Ni, Co, Mo ve Fe tozlarını karıştırılarak CoNiMoFe alaşımını elde etmiş ve alaşım içerisindeki Fe elektrotun katalitik etkisini araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre Fe'in alaşım içerisine ilave edilmesinin elektrotun etkisini arttırmaktadır. Alaşım içerisindeki Mo özellikle yüksek sıcaklıklarda önemli olmaktadır. Ni-P alaşımı hidrojen gazı eldesinde kullanılmış (Burchardt 2000: Burchardt 2001; Krolikowski ve Wiecko, 2002) ve bu alaşımların hidrojen gazı çıkışı için etkin olduğu belirtilmiştir.

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

K. Cho, H. Kwon (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.

M. Jafarian, O. Azizi, F. Gobal, M.G. Mahjani (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 edeceğini bulmuşlardır.

V. D. Jovic, B. M. Jovic, V. Maksimovic, M. G. Pavlovic (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 karnibahara 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.

N.V.Krstajic,V.D. Jovic , Lj.Gajic Krstajic, BM. Jovic, A.L. Antozzi and G.N. Mortelli (2008), NaOH çözeltisinde hidrojen üretimi için katot olarak kullanılan Ni-Mo alaşım kaplamalarının elektrokimyasal kaplaması ve özellikleri incelenmiştir. NaOH çözeltisindeki elektrokimyasal özellikleri yanında elektrokimyasal çöktürme ile kaplanmış alaşım üzerindeki hidrojen üretim reaksiyonları polarizasyon ölçümleri siklik voltametri ve EIS teknikleri ile çalışıldı. NaOH çözeltisinde pirofosfat – sodyumbikarbonat banyosundan elektrokimyasal çöktürme ile kaplanan nikel – molibden alaşımları hidrojen üretimi için oldukça yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. 25 °C ' de ve ters polarizasyon şartlarında 1M NaOH çözeltisindeki kararlılıkları oldukça iyi olduğu görülmüştür. %33 NaOH 85 °C 'de yüksek aktivite göstermiştir, ancak kararlılıkları düşmüştür.

R. Karimi ve ark (2008), 1 M NaOH içerisinde poröz Ni-Zn-C elektrotlarının yüzey pürüzlüğünü değişik elektrokimyasal yöntemler kullanarak çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre polarizasyon eğrileri hidrojen ile doyurulmuş çözeltilerde elde edilmelidir. Çözelti azot ile doyurulduğunda Tafel eğrisinde ikinci doğrusal bir kısım oluşur.

A. Döner (2008), 1 M KOH çözeltisinde bakır yüzeyine bakır ile birlikte nikel ve nikel ile birlikte kobalt kaplanarak katalitik etkileri katodik akım potansiyel eğrileri, hidrojen hacimleri ve ayrışma gerilimleri ile incelenmiştir. Elde edilen

sonuçlardan NiCu elektrotun katalitik etkinliği diğer elektrotlara kıyasla çok daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Ramazan Solmaz, Ali Döner, Gülfeza Kardaş (2008), Yukarıdaki çalışmada NiCu kompozit malzemesi, bakır (Cu/NiCu) elektrotu üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır ve hidrojen oluşum reaksiyonunda (HER) elektrokatalitik malzemesi olarak kullanılabilirliği atomik absorpsiyon (AAS), elektron mikroskobu (SEM) ve elektrokimyasal mikroskop teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçta Cu/NiCu elektrodunun HER aktivitesi kaplanmamış Cu ve Ni kaplanmış Cu/Ni elektroduna göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Yine Cu/Ni elektrodunun katalitik aktivitesinin Ni ve Cu arasındaki etkileşim kadar poröz yapısı ile alakalı olduğu ortaya konmuştur.

R. Solmaz , G. Kardaş , B Yazıcı , M. Erbil (2008), Bu çalışmada, karbon keçe üzerine farklı miktarlarda nikel elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotların 1 M NaOH çözeltisinde hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi katodik akım-potansiyel eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve elektroliz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre karbon keçe üzerine nikel çöktürülmesi elektrotun aşırı gerilimini düşürerek hidrojen gazı çıkışını arttırmaktadır. Elektrotun katalitik etkinliği çöktürülen nikel miktarına bağlı olarak değişmektedir. Nikel çöktürülmüş elektrotların yüksek katalitik etkinliği keçe elektrotun büyük yüzey alanı ve nikelin yüksek katalitik etkinliği ile açıklanmıştır.

A.A. El-Meligi Ismail (2009) , Hidrojen üretim kaynağı olarak hidroklorik asit içine daldırılmış zayıf karbon çelik elektrotunun hidrojen oluşum reaksiyonu çalışılmıştır. Hidroklorik asit konsantrasyonundaki artış ile birlikte korozyon ve üretim hızı ile akım yoğunluğu artışı gözlemlenmiştir. Teorik ve pratik olarak her 1 gram demire karşılık 0.036 gram hidrojen elde edilmiştir. Bundan dolayı deney süresince hidrojen üretim verimliliği %100 olarak gerçekleşmiştir. Verimliliğin bu düzeyde yüksek çıkması, demirdeki azalma ile hidrojen oluşum miktarı arasında güçlü bir bağ olduğunu göstermiştir. Buradaki demir miktarı ile hidrojen oluşum miktarı ile bağımlı değişkenler, HCl konsantrasyonu ile deney zamanı bağımlı değişkenler olduğu saptanmıştır. Zayıf karbon çelik elektrot tarafından üretilen hidrojen depolama malzemesi üzerine uygulanmıştır. Test edilen malzeme oda

sıcaklığı ve normal atmosfer basıncında hidrojenin % 6' sını topladığı gözlemlenmiştir.

Yanhui Xu (2009) ,Bu çalışmada, hidrojenin, gelecek için önemli bir enerji kaynağı olduğu ve üretimi ile araştırılmasının önemli olduğu fikrinden yola çıkılmıştır. Safsızlıkların hidrojen oluşum reaksiyonu üzerindeki etkilerine vurgu yapılmıştır. Ayrıca elektrokimyasal performans ile adsorpsiyon yapısı arasındaki ilişki kurmanın önemli olduğu ve bazı katkı maddelerinin (özellikle nitrik asit) hidrojen oluşumuna önemli ölçüde katkı sağladıkları ortaya konulmuştur.

Atıf Koca (2009) ,Yazar bu çalışmasında, hidrojen oluşum reaksiyonu için siklik voltametre ve kronoampermetre yöntemlerini kullanarak camı karbon elektrot (GCE) üzerine kaplanmış titanyl fitolasiyaninin(titanyl phthalocyanines) elektrokatalitik aktivitesini araştırmıştır. Sonuç olarak çalışmada konusu geçen komplekslerin çoklu elektron, difüzyon kontrollü ve metal bazlı indirgen özellikleri sulu çözeltide, hidrojen oluşum reaksiyonu için elektrokatalitik uygulama alanı oluşturduğunu ortaya konulmuştur.

Fang-qin XUE, Hong-tao ZHANG, Chun-xu WU, Tao NING, Xuan XU(2009), Karbon keçe elektrokimyasal aktivitesinin geniş yüzey alanına sahip ve iyi mekanik dayanımı olan yaygın kullanılan geçirgen elektrottur. Buna rağmen kötü yanları vardır. Kinetik zayıf tersinirdir. Tersinirliği arttırmak için karbon keçe üzerinde kimyasal ve elektrokimyasal değişikliğe gitmişlerdir. Prusya mavisi ile karbon keçe film kaplamışlar. Bu da elektrotu daha verimli hale getirmiştir. Şarj edilebilir pillerin elektrokatalizlerinde ve ikincil pillerde kullanılmıştır. Prusya mavisi ile kaplanmış karbon keçenin elektrokimyasal davranışları siklik voltametri ve EIS 'ta sabit akımda deneyleri gözlemlenmiştir. Prusya mavisi ile kaplanmış karbon keçe elektrot şarj transfer direncini düşürdüğü ve % 12 oranında elektrotun voltaj etkinliğini arttırdığı gözlemlenmiştir.

Yanhui Xu (2009) , Safsızlıkların hidrojenin oluşum reaksiyonlarına etkileri incelenmiştir. Çalışmanın amacı elektrokimyasal performans ile adsorpsiyon yapısı arasında ilişki kurmak ve bazı katkı maddelerinin etkilerini ortaya çıkarmaktadır. EIS ile tek kristal altın elektrot üzerinde hidrojen oluşum reaksiyonları çalışılmış , nitrik asit ile hidrojen oluşum hızının arttığı gözlemlenmiştir.

L.J.Song and H.M.Meng. (2010) , Deniz suyunda hidrojen üretiminde kullanılan Ni-Fe-C elektrotu üzerinde C içeriğinin etkisi incelemiştir. Ph =12, % 3,5 NaCl, 90 °C 'de 100 ile 300 A/ m² akım yoğunluğu aralığında Ni-Fe-C elektrotu üzerinde gerçekleştirilen hidrojen oluşum reaksiyonları EIS tekniği ve polarizasyon ölçümleri yapılarak çalışılmıştır. Ölçümler neticesinde akım yoğunluğunun Ni-Fe-C kaplamasının C içeriği ve parçacık büyüklüğü ile belirlendiği görülmüştür. Bunun yanında Ni-Fe-C hidrojen oluşumunda oluşan aşırı gerilimin C içeriği ve parçacık büyüklüğü ile ilişkili olduğu görülmüştür. Hidrojen oluşum reaksiyonunun optimum katalitik aktiviteli Ni-Fe-C elektrotunun % 1.59 C içerdiği ve minimum parçacık büyüklüğü 3,4 nm olması gerektiği bulunmuştur.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Elektrolit: Deneysel çalışmalar 1 M KOH çözeltisi içerisinde yapılmıştır.

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

Nikel Banyosu : % 30 NiSO₄.6H₂O, % 1 NiCl₂.6H₂O , % 1,25 H₃BO₃

Kobalt Banyosu: % 30 CoSO₄.6H₂O, % 1 CoCl₂.6H₂O , % 1,25 H₃BO₃

Nikel-Kobalt Banyosu: Nikel ve Kobalt banyolarından eşit hacimlerde alınarak homojen bir banyo oluşturuldu.

Çöktürmelerde her oran için ortalama molekül ağırlıkları ve yoğunluklar kullanılarak çöktürme süreleri Faraday yasalarından yararlanılarak teorik olarak hesaplanmıştır.

Çalışma Elektrotları: 0.5 cm² yüzey alanına sahip 1) Karbon keçe elektrot 2)Ni çöktürülmüş Karbon keçe elektrot 3) Co çöktürülmüş Karbon keçe elektrot 4) Ni-Co çöktürülmüş Karbon keçe elektrotlarda çalışılmıştır.

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.

Doğru Akım Kaynağı: İki elektrot tekniği ile elektrotlar, kaplama banyolarında sabit akım uygulayarak MATRIX Model MPS-3003L-3 Doğru Akım Kaynağı cihazı kullanılarak kaplanmıştır.

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: (IVIUMSTAT Electrochemical Interface, (seri no:A06063): Akım-potansiyel diyagramlarının elde edilmesinde kullanılmıştır.

Atomik Absorbsiyon Spektrometre Cihazı: (Perkin Elmer Precisely AANALYST 400): Çöktürülen metallerin miktarlarını analiz edilmesinde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu: (JEOL JSM-5500 LV) : Elektrotların SEM görüntülerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

Avometre: Kaplama sırasında hücreden geçen akımı okumak amacıyla kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotları karbon keçe den yaklaşık 3:1:0,5 cm boyutlarında kesilmiş ve 1:0,5 cm ölçülerine sahip yüzey açıkta bırakıldı diğer yüzeyler sıvı ve hava geçişine karşı kapatıldı, iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Açıkta kalan Karbon keçe alanı 0.5 cm^2 olarak hesaplanmıştır.

3.2.1.1 Nikel Kobalt Çöktürülmesi

Karbon keçe yüzeyinde: (a) nikel, (b) kobalt ve (c) nikel ile birlikte kobalt çöktürülecektir. Elektrotlar oda koşullarında ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de) hazırlanacak olup, elektroliz sisteminde nikel ve nikel-kobalt kaplamalarında anot olarak nikel levha, kobalt kaplamada anot olarak kobalt levha kullanılmıştır. Metal çöktürme işlemi 100mA akım yoğunluğunda 5, 10, 15 dakikalık sürelerde nikel, kobalt, nikel-kobaltın karbon keçe üzerine çöktürme işlemi yapılmıştır.

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

3.2.2.1. Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi

Çalışılan ortamda çalışma elektrodu katot, platin elektrot anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak 0,1 V aralıklarla 3 V'a kadar, karşılık gelen akımlar belirlenerek elektrotların ayrışma gerilimleri akım-potansiyel eğrileri çizilerek hesaplanmıştır.

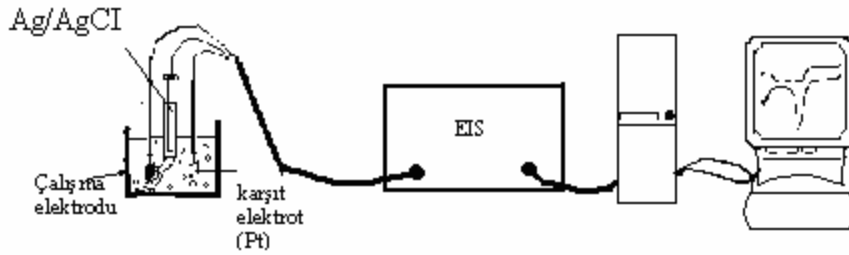
3.2.2.2. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi

Çalışılan ortamda çalışma elektrodu katot, platin elektrodu anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak, 3 V sabit potansiyelde, 60 dk boyunca, elektrotta

çıkan hidrojen gazının hacmi, çözelti içine ters daldırılmış büretten okunarak belirlenmiştir.

3.2.2.3. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Katodik polarizasyon eğrileri üç elektrot tekniğinden yararlanılarak 1 M KOH çözeltisi içerisinde Iviumstat Electrochemical Interface elektrokimyasal analiz cihazı ile açık devre potansiyelinden -1,5 V'a kadar 5 mV/s tarama hızıyla katodik akım potansiyel eğrileri elde edilecek ve kendi aralarında kıyaslanacaktır. Platin karşıt ve Ag/AgCl,Cl⁻ (doymuş) referans elektrot olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği

3.2.3. Atomik Absorbsiyon Spektrometresiyle Miktar Tayinleri

Çöktürme yapılmış olan elektrotların yüzeyindeki metal miktarlarını bulmak için 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 ppm'lik standartlarla cihaz standardize edildi ve elektrotların yüzeyindeki çöktürülmüş metaller derişik nitrik asit yardımıyla çözülerek AAS'de metal miktarları ppm cinsinde bulunarak miktarları verildi.

3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobuyla (SEM) Elektrotların Görüntülenmesi

Çöktürme yapılmış karbon keçe, kobalt, nikel ve nikel-kobalt çöktürülmüş elektrotlardan çöktürme yapılmış kısımlarla temas olmadan 3 mm boyunda kesilerek analize hazır numune haline getirildi ve cihaza çöktürme yapılmış kısımlar üste gelecek şekilde kapsüllere yerleştirdi ve cihazda tarandı.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Karbon Keçe Elektrotta Metal Çöktürme Koşullarının Belirlenmesi

4.1.1. Nikel Çöktürme

Nikel çöktürmeler, doğru akım kaynağı kullanılarak hazırlanan nikel banyosunda (Watt banyosu) sabit akım uygulanarak iki elektrot tekniği ile yapılmıştır. Çöktürmelerde özel olarak hazırlanmış karbon keçe elektrot katot ve nikel ise anot elektrot olarak kullanılmıştır. Sabit akım yoğunluğunda (100 mA.) elektroliz sistemine uygulanarak değişik sürelerde (5, 10 ve 15 dk) bu çöktürmeler yapılmıştır. Çöktürme miktarları, Faraday yasalarından yararlanılarak belirlenmiştir. Çöktürmeler oda koşullarında (~25°C'de) banyo çözümleri karıştırılarak yapılmıştır. 5, 10 ve 15 dakika nikel çöktürülmüş elektrotlar sırasıyla Ni 1, Ni 2 ve Ni 3 olarak adlandırılmıştır. Sabit akım yoğunluğu ve farklı miktarlarda oluşturulan nikel çöktürmelerin hidrojen oluşumuna etkileri ayrışma gerilimleri, hidrojen hacimleri, katodik akım potansiyel eğrileri ile belirlenmiştir.

4.1.2. Kobalt Çöktürme

Kobalt çöktürmeler, kobalt banyosunda sabit akım uygulayarak iki elektrot tekniği ile yapılmıştır. Çöktürmelerde keçe katot ve platin anot olarak kullanılmıştır. Kobalt çöktürmeler 100 mA.sabit akım yoğunluğu elektroliz sistemine uygulanarak 5, 10 ve 15 dakika süreyle yapılmıştır. 5, 10 ve 15 dakika kobalt çöktürme sırasıyla Co 1, Co 2 ve Co 3 olarak verilmiştir.

4.1.3. Nikel-Kobalt Çöktürme

Nikel-Kobalt çöktürmeler, hazırlanan nikel ve kobalt banyolarından eşit hacimlerde alınarak sabit akım uygulayarak iki elektrot tekniği ile yapılmıştır. Çöktürmelerde keçe katot ve nikel anot elektrot olarak kullanılmıştır. Nikel-kobalt çöktürmeler 100 mA. sabit akım yoğunluğu elektroliz sistemine

uygulanarak 5, 10 ve 15 dakika sürelerde Ni-Co çöktürmeler yapılmıştır. Nikel kobalt çöktürmeler 5, 10 ve 15 dakika sırasıyla NiCo 1, NiCo 2 ve NiCo 3 olarak adlandırılmıştır.

4.2. Elektrotların Karakterizasyonu

4.2.1. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi

Nikel, kobalt ve nikel-kobalt çöktürülmüş elektrotların yüzeylerindeki metaller derişik nitrik asitte çözülerek analitik saflıkta çözeltileri hazırlanmış ve atomik absorbsiyon spektroskopimetresi ile yüzeydeki metal bileşimleri belirlenmiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlenen metal miktarları Çizelge 4.1. de verilmektedir.

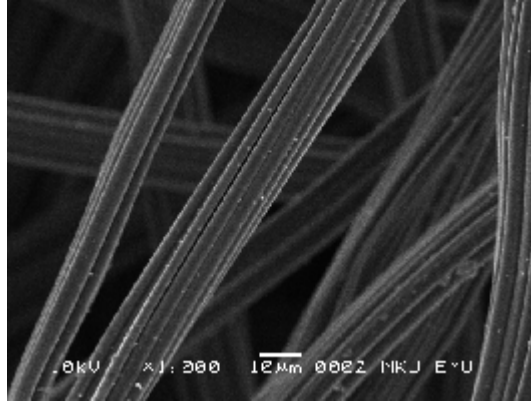
Çizelge 4.1. Atomik absorbsiyon spektroskopimetresi ile elde edilen Co, Ni ve NiCo ın ppm cinsinden değerleri

Katot	Ni (ppm)	Co (ppm)
Co 1	-	12,24
Co 2	-	15,16
Co 3	-	16,22
Ni 1	13,29	-
Ni 2	18,17	-
Ni 3	20,08	-
NiCo 1	6,12	12,46
NiCo 2	8,87	15,03
NiCo 3	13,57	16,16
Karbon keçe	-	-

Çizelge 4.1 de elde edilen sonuçlardan Ni, Co ve NiCo karbon keçe elektrotta çökmekte ve çöktürme süresinin artmasıyla metal miktarları da artmaktadır.

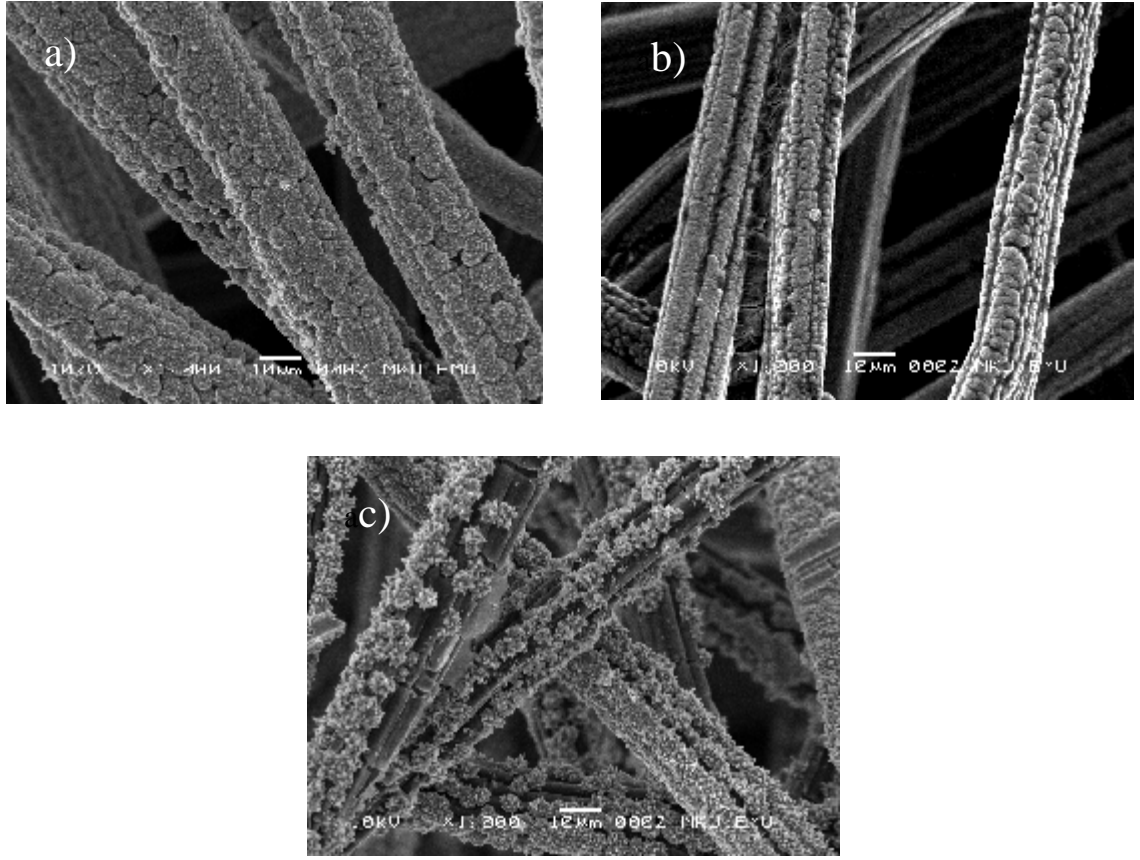
4.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

Karbon keçe elektrotun SEM görüntüsü Şekil 4.1 de verilmektedir. Şekilde karbon keçenin lifli yapısı çubuklar halinde görülmektedir. Keçe çubukların yüzeyleri pürüzsüz ve her çubuk ince liflerden oluşmaktadır.



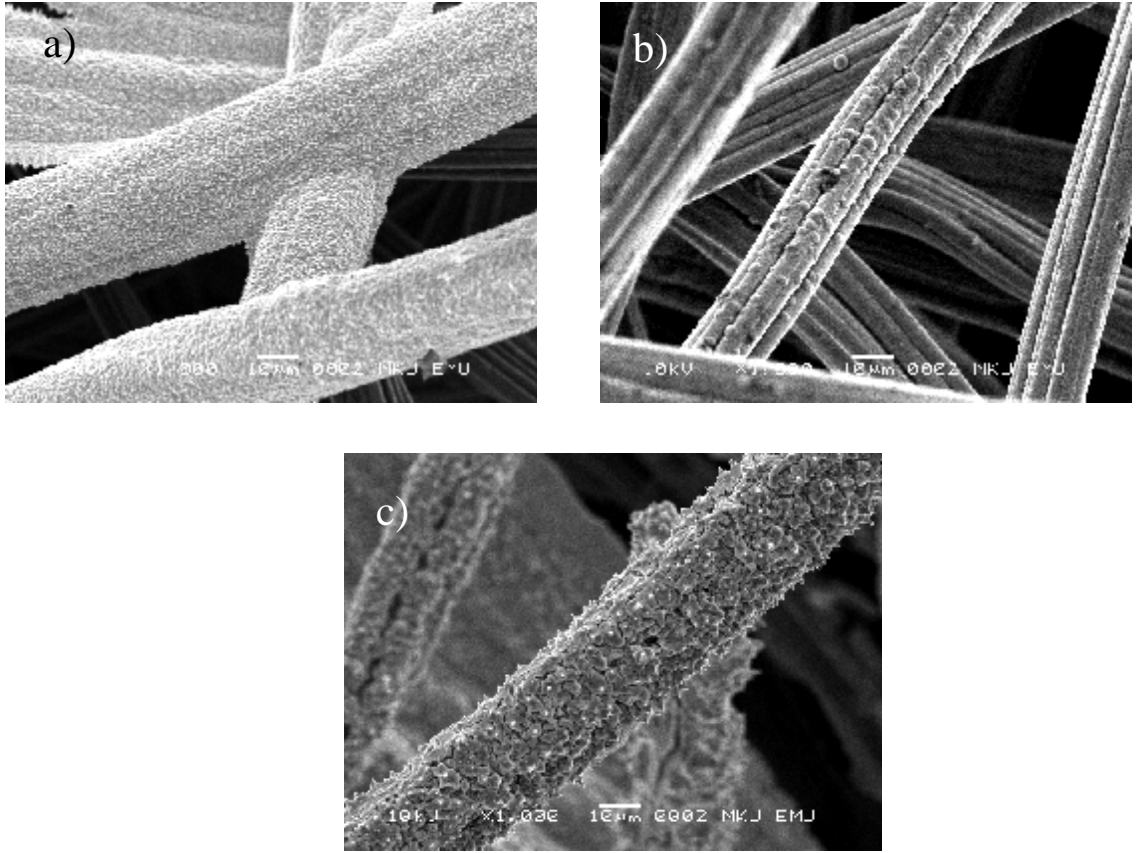
Şekil 4.1. Karbon keçe elektrotun SEM görüntüsü

Şekil 4.2 de Co 1, Ni 1 ve NiCo 1 elektrotların SEM görüntüleri verilmektedir. Co 1 de keçe lifleri üzerinde kobaltın homojen dağıldığı ve yoğun metal kümeleri oluşturduğu Şekil 4.2.a da görülmektedir. Şekil 4.2.b de nikelin, karbon keçe elektrot yüzeyinde çöktüğü ve çeşitli boyutlarda çatlaklar ile metal kümeleri oluşturduğu görülmektedir. Nikel ile birlikte kobalt çöktürülmüş elektrotun SEM görüntüsünde tekli çöktürmelerden farklı olarak yüzeyde nikel ve kobaltın varlığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.2 c).



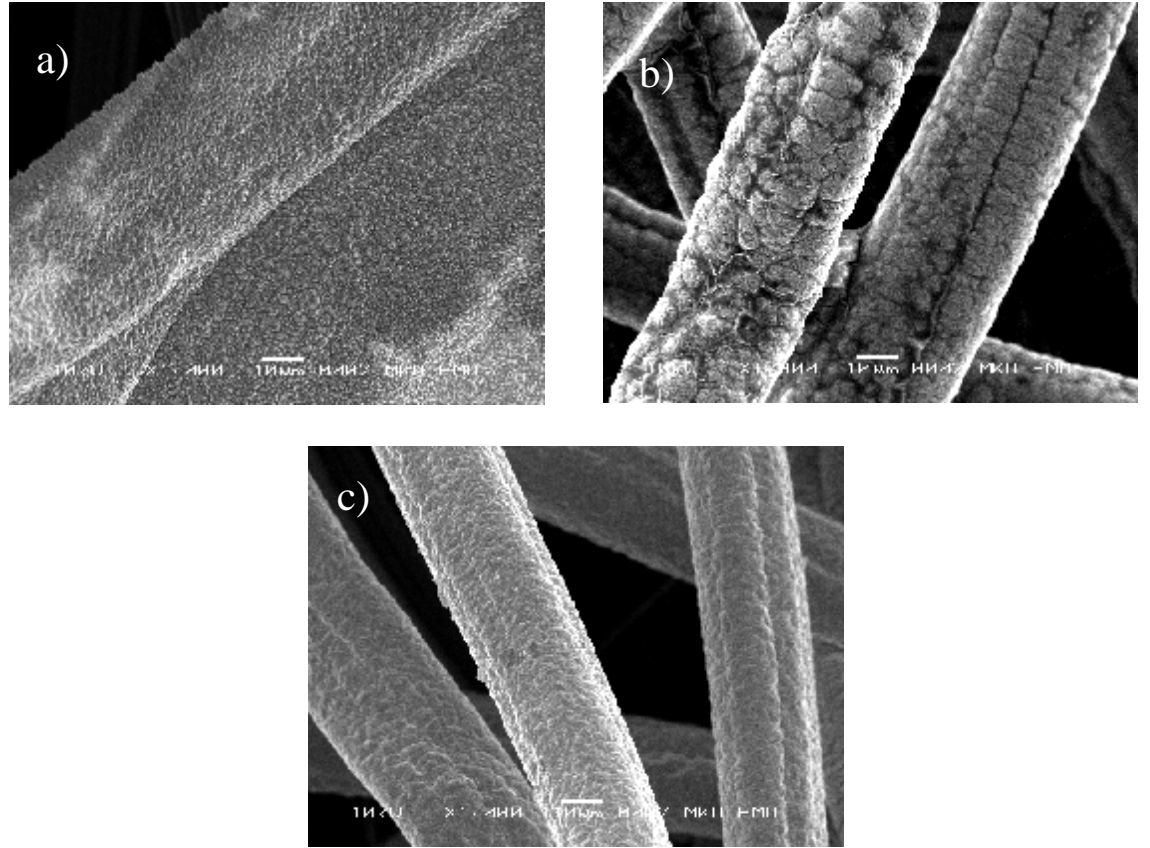
Şekil 4.2. Co 1 (a), Ni 1 (b) ve NiCo 1 (c) elektrotların SEM görüntüleri.

Co 2, Ni 2 ve NiCo 2 elektrotlarının SEM görüntüleri Şekil 4.3 de verilmektedir. Co 2 elektrotta kobalt yüzeyde tam olarak çökmüş olup yüzeyde tamamen homojen ve düz bir yapı meydana gelmektedir(Şekil 4.3.a). Şekil 4.3.b'de çöktürme süresine bağlı olarak nikel, karbon keçe elektrot yüzeyine homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. 10 dakika çöktürme işlemi yapılmış NiCo2 elektrotta metal dağılımının NiCo 1(Şekil 4.2.c) elektrottan farklılaştığı ve açık alanın azaldığı Şekil 4.3.c'de görülmektedir. NiCo 2 yüzey yapısı Co 2 ve Ni 2 elektrotlardan çok daha farklı olmakta ve yüzeyde gözeneklerin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.3. Co 2(a), Ni 2(b) ve NiCo 2 (c) elektrotların SEM görüntüleri.

Şekil 4.4.'de Co 3, Ni 3 ve NiCo 3 elektrotların SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4.4. a da keçe çubuklarının tamamen kobalt ile kaplandığı görülmektedir. Ni 3 elektrotun SEM görüntülerinde Co 3 elektrota benzer şekilde yüzeyde tamamen nikelin çöktüğü görülmektedir. Şekil 4.4.c'de NiCo 1 ve NiCo 2'den farklı olarak yüzeyde önemli bir değişiklik meydana gelmiştir. Yüzeyin nikel ve kobaltla tamamen kapandığı ve boşluk kalmadığı görülmektedir. Bu sonuçlara bağlı olarak karbon keçe elektrot yüzeyinin çeşitli metaller ile çöktürme işlemine tabi tutulması yüzey yapısında değişikliğe neden olmaktadır. Elde edilen absorpsiyon spektroskopisi sonuçları ile SEM görüntüleri birbirini desteklemektedir.

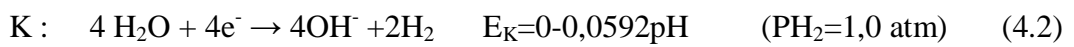
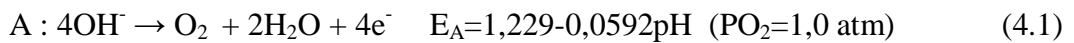


Şekil 4.4. Co 3, Ni 3 ve NiCo 3 elektrotların SEM görüntüleri.

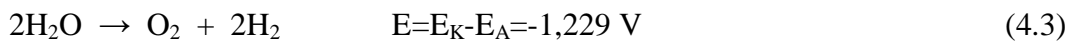
4. 3. Ayrışma Gerilimleri

Platin anot ve Co, Ni, NiCo çöktürülmüş karbon keçe elektrotların katot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerin doğrusal kısımları ekstrapole edilerek kesim noktalarından her bir sistemin ayrışma gerilimleri belirlenmiştir.

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



Net reaksiyon;



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

4.3.1 Ayrışma Gerilimi Sonuçların Değerlendirilmesi

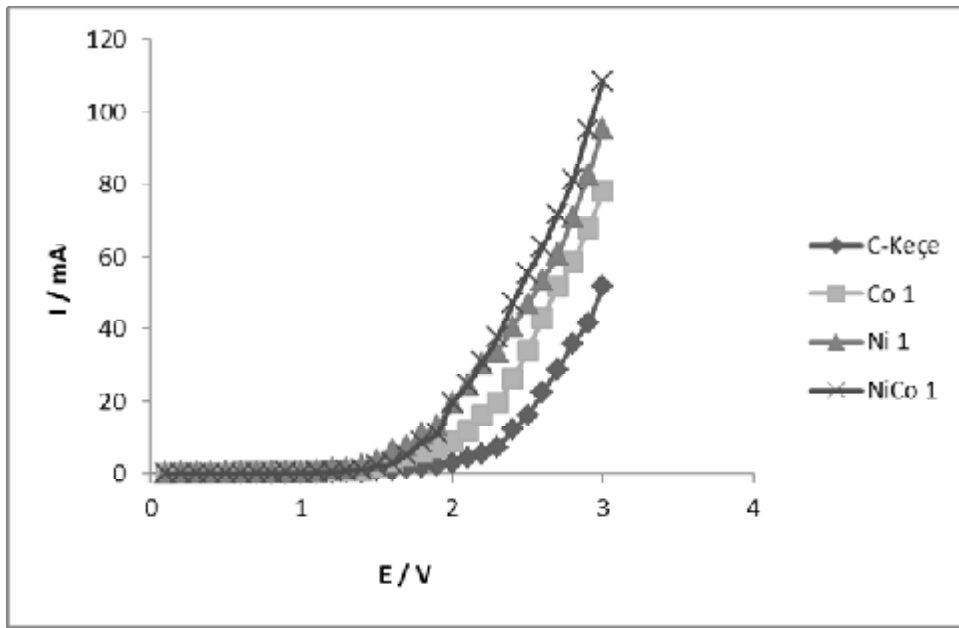
Karbon keçe, Co 1, Ni 1 ve NiCo 1 elektrotların iki elektrot tekniği ile 1M KOH çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.5’te verilmektedir. Eğriler incelendiğinde yaklaşık 2,2 V’a kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. Bu potansiyelden itibaren gözlenen akım artışı hidrojen iyonlarının hidrojen gazı şeklinde indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen eğriden görüldüğü gibi NiCo 1 elektrotta ayrışmanın diğer elektrotlardan daha düşük potansiyelde başladığı görülmektedir.

Şekil 4.6’da karbon keçe, Co 2, Ni 2 ve NiCo 2 elektrotların iki elektrot tekniği ile 1M KOH çözeltisinde elde edilen akım-potansiyel eğrileri görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık 2.0 V ‘a kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. Bu potansiyelden itibaren hidrojen iyonlarının indirgenmesi nedeni ile akımlarda artışlar olmaktadır. Ni 2, Co 2 ve NiCo 2 elektrotta ayrışmanın karbon keçe elektrota göre daha düşük potansiyellerde gerçekleştiği ve en düşük ayrışma geriliminin NiCo 2 elektrotta olduğu belirlenmiştir.

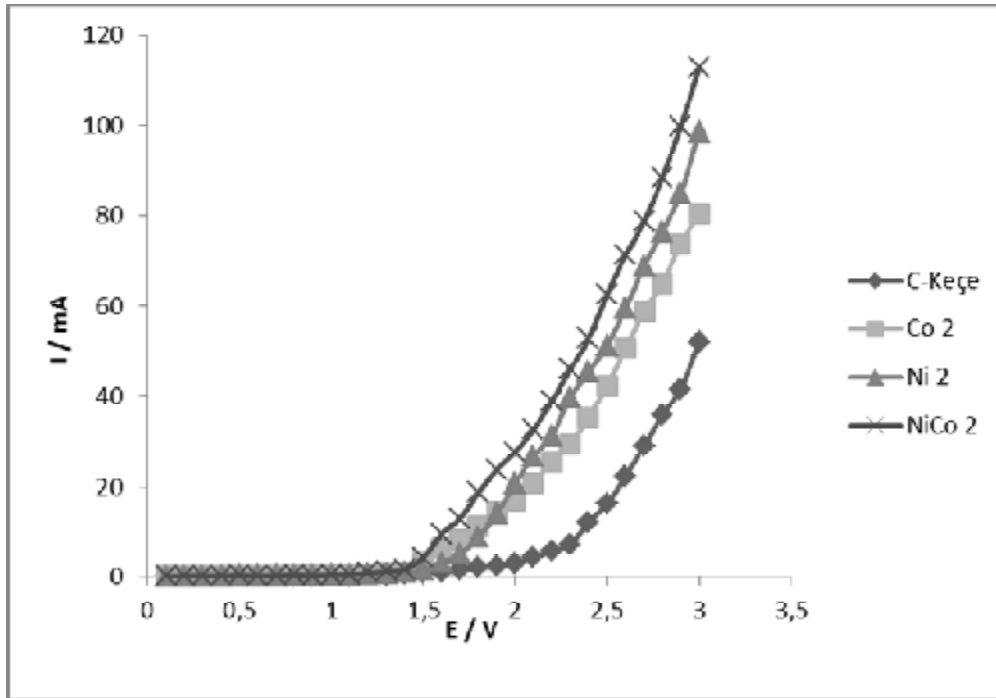
Karbon keçe, Co 3, Ni 3 ve NiCo 3 elektrotların 1M KOH çözeltisinde iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.7’de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık 1,9 V ‘a kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. Bu potansiyelden itibaren hidrojen iyonlarının indirgenmesi nedeni ile akımlarda artışlar olmaktadır. NiCo 3 elektrotun daha düşük ayrışma gerilimine sahip olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'dan belirlenen deneysel ayrışma gerilimleri ($E_{d.a.g}$) ve hidrojen aşırı gerilimleri (h_{H_2}) Çizelge 4.2 'de verilmiştir. Hidrojen aşırı gerilimleri deneysel olarak belirlenen ayrışma gerilimlerinden teorik olarak hesaplanan değerin çıkarılması ile elde edilmiştir.

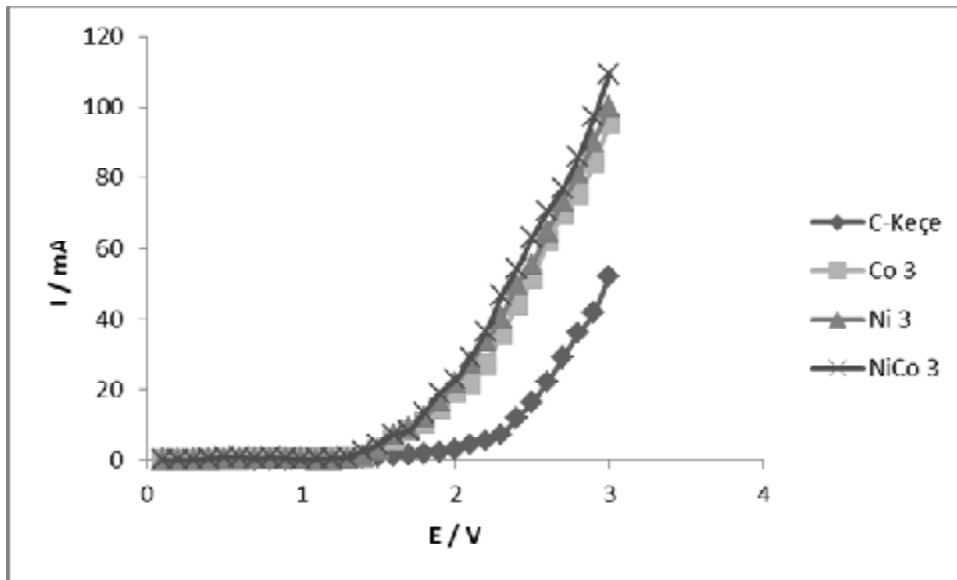
$$h_{H_2} = E_{d.a.g.} - 1,229 \quad \dots(4.4)$$



Şekil 4.5. Karbon keçe, Co 1, Ni 1 ve NiCo 1 elektrotların katot olduğu iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.6. Karbon keçe, Co 2, Ni 2 ve NiCo 2 elektrotların katot olduğu iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.



Şekil 4.7. Karbon keçe, Co 3, Ni 3 ve NiCo 3 elektrotların katot olduğu iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Çizelge 4.2. Karbon keçe, Co, Ni ve NiCo elektrotların katot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği ile elde edilen ayrışma gerilimleri ve hidrojen aşırı gerilimleri.

Katot	E_{ag} / V	h_{H_2} / V
Karbon keçe	2,22	0,52
Co 1	2,08	0,38
Co 2	1,92	0,22
Co 3	1,85	0,15
Ni 1	1,95	0,25
Ni 2	1,89	0,19
Ni 3	1,82	0,12
NiCo 1	1,90	0,20
NiCo 2	1,83	0,13
NiCo 3	1,75	0,05

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi 1 M KOH ortamında hidrojen aşırı gerilimleri NiCo çöktürülmüş elektrotlarda karbon keçe ve diğer elektrotlara kıyasla daha küçük olmaktadır. 1 M KOH ortamında elektrotlar nikel, kobalt ve nikel-kobalt çöktürüldüğünde ayrışma gerilimi ve dolayısı ile hidrojen aşırı gerilimi düşmektedir. Karbon keçe, Co, Ni ve NiCo elektrotlardan en düşük hidrojen aşırı geriliminin NiCo 3 elektrotunda olduğu görülmektedir (Çizelge 4.2). Nanokristal NiCo alaşımının alkali ortamda kinetik ve elektrokatalitik aktivitelerini araştırılmış. Akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Çalışmalarına göre ; nanokristal NiCo’ın düşük aşırı gerilim ve yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğunu belirlenmiştir (M. Jafarian ve ark, 2007).

4.4. Hidrojen Hacimleri

Platinin anot, Co, Ni ve NiCo çöktürülmüş karbon keçe elektrotların katot olduğu koşullarda sisteme sabit 3,0 V potansiyel uygulayarak elektroliz yapılmış ve 60 dakika boyunca katot üzerine ters çevrilmiş bir mezür içerisinde toplanan hidrojen gazı hacimleri belirlenmiştir. Aynı ortamda mezür içerisinde su buharının da toplanacağı göz önüne alınarak aşağıda verildiği gibi hacim düzeltmesi yapılmıştır (Kardaş, 2003). Ni ve NiCo alaşımlarında alkali ortamda hidrojen

çıkışı incelenmiş ve hazırlanan elektrotların oldukça etkin olduklarını belirlenmiştir (Giz ve ark, 1992).

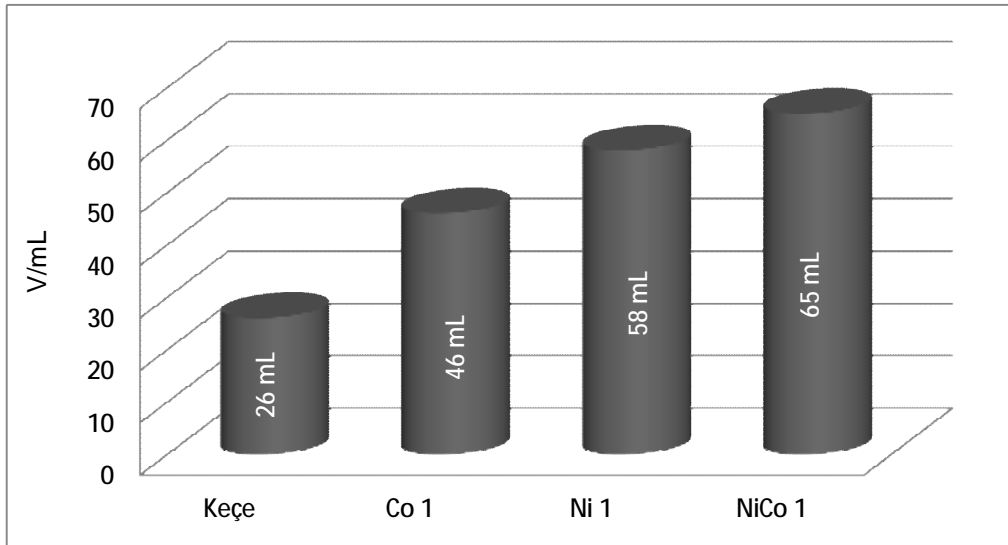
$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O} \quad (4.5)$$

Suyun bu koşullardaki buhar basıncı 23,756 mmHg ve toplam atmosfer basıncı 755 mmHg yerine konduğunda hidrojen gazının bu koşullardaki basıncı 731,244 mmHg olarak belirlenir. Hidrojen hacmi ise;

$$V_{H_2} = \left(\frac{731,244}{755} \right) \times V_{ölçülen} \quad (4.6)$$

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

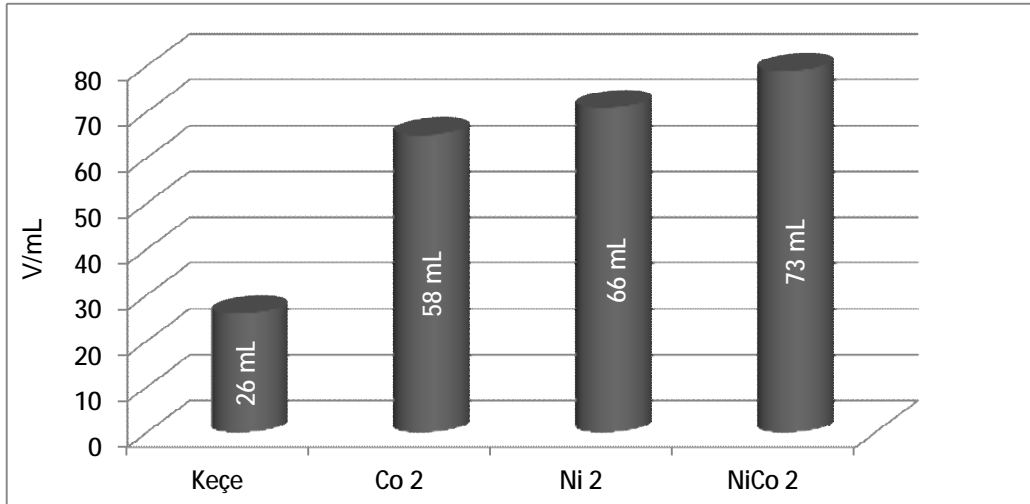
Şekil 4.8’de karbon keçe, Co 1, Ni 1 ve NiCo 1 katot üzerinde 1M KOH çözeltisinde ölçülen hidrojen gazı hacimleri verilmiştir. Hidrojen gazı hacmi en fazla NiCo 1 elektrotta olduğu Şekil 4.8 de görülmektedir. Hidrojen hacimleri karbon keçe < Co < Ni < NiCo sırasıyla artmaktadır. Elde edilen hidrojen hacimlerinden, nikel kobalt birlikte çöktürmede katalitik etki her iki metale kıyasla artmaktadır.



Şekil 4.8. Karbon keçe, Co 1, Ni 1 ve NiCo 1 elektrotlarda oluşan hidrojen gazı hacimleri.

Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi karbon keçe yüzeyinin nikel, kobalt ve nikel-kobalt ile kaplanması karbon keçenin etkinliğini arttırmaktadır. Karbon keçe katotta elde edilen hidrojen gazı hacmi 26 mL olurken, Co 2 katotta bu hacim daha da artmaktadır. Nikel-kobalt çöktürülmüş katotta çıkan hidrojen gazı miktarı 73 mL olup karbon keçe katottan elde edilen hidrojen gazı miktarından oldukça fazladır. Ni 2 katotta ise 66 mL hidrojen gazı elde edilmiş olup Co 2 ile NiCo 2 arasında bir değere karşılık gelmektedir. NiCo 2 katotta en fazla hidrojen gazı oluştuğu için katalitik etkinliği en yüksek olan banyonun nikel-kobalt banyosu olduğunu söyleyebiliriz.

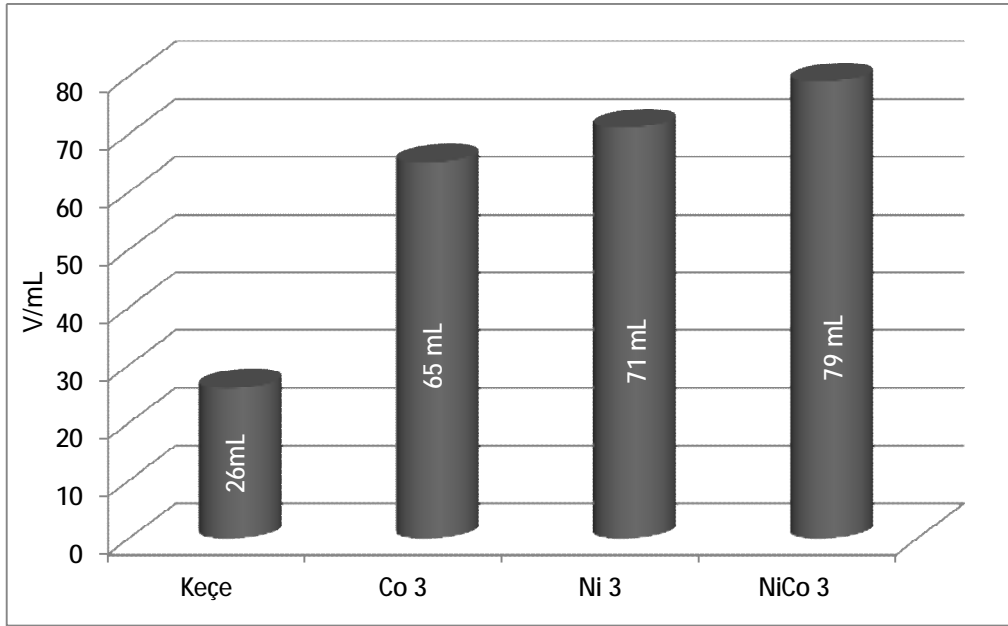
Karbon keçe yüzeyine 15 dakika süreyle sabit akım yoğunluğunda nikel, kobalt ve nikel-kobalt çöktürülmüş katotta oluşan hidrojen gazı hacimleri Şekil 4.10.'da verilmektedir. Elde edilen hidrojen hacimlerinde NiCo 3 katotta çözelti içerisinde diğer katotlara kıyasla fazla hidrojen gazı oluşmaktadır. NiCo 3 yüzeyinde çöken metal miktarı diğer kompozit elektrotlara kıyasla daha fazla olması nedeniyle katalitik etkide artmıştır.



Şekil 4.9. Karbon keçe, Co 2, Ni 2 ve NiCo 2 elektrotlarda oluşan hidrojen gazı hacimleri.

Nikel banyosuna kobalt banyosu eklenerek hazırlanan banyolarda yapılan kompozit kaplamalarda, 1 M KOH çözeltisi içerisinde oluşan hidrojen gazı hacimleri Co ve Ni katotlarda oluşan hidrojen gazı hacimlerinden daha fazla

olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni karbon keçe yüzeyi kompozit kaplandığı zaman yüzeyde poröz bir yapı oluşmakta ve yüzey alan artarak çıkan hidrojen gazı hacmi de artmaktadır. NiCo (1:1) oranında hazırlanan banyoda oluşturulan kompozit katotta çıkan hidrojen gazı hacmi diğer çöktürmelerde oluşturulan banyolarda yapılan metal çöktürülmüş katotlarda çıkan hidrojen gazı hacimlerinden daha fazla olmaktadır.



Şekil 4.10. Karbon keçe, Co 3, Ni 3 ve NiCo 3 elektrotlarda oluşan hidrojen gazı hacimleri.

Çizelge 4.3 te 1M KOH çözeltisi içerisinde Karbon Keçe ve NiCo 3 elektrotlarda, değişik süreler sonunda açığa çıkan hidrojen gaz miktarları ile elektroliz sisteminden geçen akım değerleri görülmektedir. Çizelge incelendiğinde Karbon Keçe için, elektroliz boyunca akım değerlerinde fazla bir değişiklik olmamaktadır. Her beş dakikada açığa çıkan gaz miktarı yaklaşık sabit olmakta ve 1 saat sonunda çıkan gaz büretten 26 mL olarak okunmuştur. Karbon keçe 15 dk 100 mA akım ile kaplandığında, 1 saat sonunda sistemden geçen akım ile açığa çıkan gaz miktarları da artmaktadır. 1 saatin sonunda sistemden geçen akımlarda çok fazla bir değişiklik olmamıştır. Karbon Keçe ile kıyaslandığında akım değerleri 1 saatin sonunda oldukça yüksek olmaktadır. Akım değerlerine paralel

olarak hidrojen hacimleri de son derece yükselmiş ve 1 saatin sonunda açığa çıkan gaz miktarı 79 mL olmuştur.

Çizelge 4.3.Karbon keçe ve NiCo 3 elektrotların katot olduğu elektroliz sisteminde 3,0 V sabit potansiyelde ve değişik sürelerde oluşan akım değerleri ve hidrojen hacimleri.

Süre/dk	Karbon Keçe		NiCo 3	
	Akım/mA	Hacim/mL	Akım/mA	Hacim/mL
0	50	0	130	0
5	50	2	130	6
10	50	4	140	13
15	60	7	140	19
20	60	10	140	26
25	50	12	140	33
30	50	14	130	39
35	50	16	130	45
40	50	18	150	53
45	50	20	140	60
50	50	22	140	67
55	50	24	130	73
60	50	26	130	79

4.4.1 Hidrojen Gazı Hacimlerinin Değerlendirilmesi

Karbon keçe, Co, Ni ve CoNi çöktürülmüş karbon keçe elektrotların katot olduğu 1 M KOH çözeltisi içerisinde 3,0 V sabit potansiyelde elektroliz sisteminde oluşan hidrojen hacimleri ve akım değerleri Çizelge 4.3'de verilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi NiCo çöktürülmüş karbon keçe elektrotta hidrojen hacimleri ve akım değerleri diğer tekli metal çöktürülmüş keçe elektrottan daha yüksek olmaktadır. NiCo çöktürme süresinin artmasıyla birlikte akım değerleri buna paralel olarak ta hidrojen hacimleri artmaktadır.

Çizelge 4.4. Karbon keçe, Co, Ni ve NiCo elektrotların katot olduğu elektroliz sisteminde 3,0 V sabit potansiyelde oluşan akım değerleri ve hidrojen hacimleri.

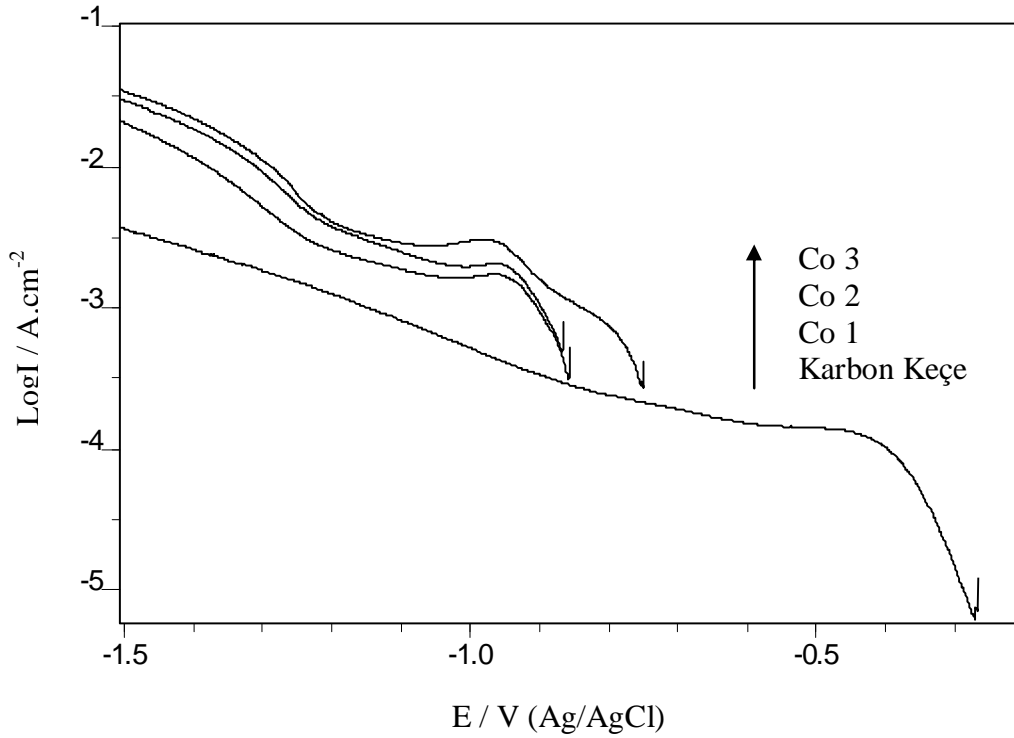
Katotlar	Akım (mA)	Hidrojen hacmi (mL)
Karbon keçe	50	26
Co 1	80	46
Co 2	100	54
Co 3	110	66
Ni 1	100	58
Ni 2	110	66
Ni 3	120	73
NiCo 1	110	65
NiCo 2	120	71
NiCo 3	130	79

Katotta çıkan hidrojen gazı hacmi katodun elektrokatalitik aktifliğine yani sistemde oluşturduğu akım değerlerine bağlıdır. Karbon keçe katodun 1 M KOH çözelti içerisinde oluşan akım değerleri ve hidrojen gazı hacmi diğer katotlara kıyasla daha düşük olmaktadır. Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi en yüksek akım değerleri NiCo çöktürülmüş elektrotlarda oluşmaktadır. Akımın yüksek olmasına bağlı olarak oluşan hidrojen gazı hacimleri de kompozit elektrotlarda fazla olmaktadır. Elde edilen sonuçlardan elektroliz yöntemiyle kaplanarak hazırlanan elektrotlar hidrojen çıkışı için kullanılabilir. İkili kaplamalarda hem elektrokatalitik etkinliği yüksek iki metal bir arada kullanılırken hem de daha geniş yüzeylere sahip elektrotlar oluşturulabilmektedir. Nanokristal NiCo alaşımının alkali ortamda kinetik ve elektrokatalitik aktivitelerini araştırılmış. Yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiş ve HER için elektrokimyasal aktivitesinin arttığı bulunmuştur (M. Jafarian ve ark, 2007).

4.5. Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri

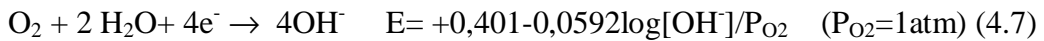
4.5.1. Kobalt Çöktürülmüş Elektrotun Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri

Şekil 4. 11 de Karbon keçe, Co 1, Co 2 ve Co 3 elektrotlar ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde $v = 5\text{mV/s}$ tarama hızı ile elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi açık devre potansiyelinden itibaren oksijen indirgenmesi gerçekleşmekte ilerleyen potansiyellerde ise hidrojen çıkışı başlamaktadır.



Şekil 4.11. Karbon keçe, Co 1, Co 2 ve Co 3 elektrotlar ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5\text{mV/s}$)

Oksijen indirgenmesine karşılık gelen tepkime ve potansiyel bağıntısı aşağıda verilmiştir ;



Katodik akım-potansiyel eğrisinde oksijen sınır akımından sonra yalnızca hidrojen indirgenmesi olduğundan, bu indirgenmeye karşılık gelen tepkime aşağıda verilmiştir ;



bu tepkimeyi karşılayan potansiyel,

$$E = 0 - 0,0592 / \log[\text{OH}^-]/P_{\text{H}_2} \quad (p_{\text{H}_2}=1 \text{ atm}) \quad (4.9)$$

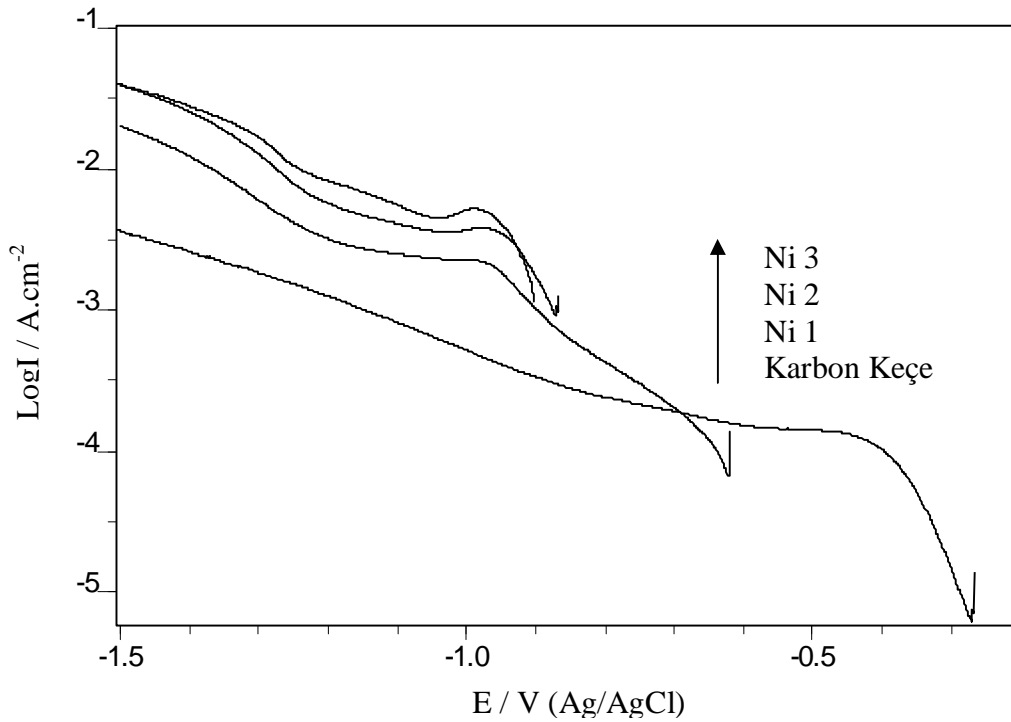
$$E = -0,052\text{pH} \quad (4.10)$$

Oksijen sınır akımının oluştuğu potansiyelden sonra hidrojen çıkışı başlamıştır. Co çöktürülmüş karbon keçe elektrotları incelediğimiz zaman görülüyor ki çöktürülen Co miktarı arttıkça oksijenin indirgendiği aralık azalıyor ve hidrojenin indirgenmesi bir önceki Co çöktürülmüş karbon keçeye göre daha düşük potansiyelde başlıyor. 15 dakika Co çöktürülmüş karbon keçe elektrot eğrisi incelenecek olursa açık devre potansiyeli $-0,860 \text{ V}$ ve bu potansiyel ile $\sim -1,280 \text{ V}$ arasında oksijen indirgenmesi gerçekleşmiştir. Aynı şekilde 10 dakika Co çöktürülmüş karbon keçe elektrot eğrisinde ise $-0,865 \text{ V}$ ve bu potansiyel ile $\sim -1,300 \text{ V}$ arasında oksijen indirgenmesi gerçekleşmiştir. 5 dakika Co çöktürülmüş karbon keçe elektrot eğrisinde ise $-0,865 \text{ V}$ ve bu potansiyel ile $\sim -1,350 \text{ V}$ arasında oksijen indirgenmesi gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlardan kobalt çöktürülmüş karbon keçe elektrotta hidrojen çıkışının oluştuğu aralıkta elde edilen akımlar kobalt miktarının artmasına bağlı olarak arttığı Şekil 4.11 de görülmektedir.

4.5.2. Nikel Çöktürülmüş Elektrotun Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri

Karbon keçe, Ni 1, Ni 2 ve Ni 3 elektrotlar ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde $v = 5\text{mV/s}$ tarama hızı ile elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri

Şekil 4. 12 de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi karbon keçe elektrotun açık devre potansiyeli $-0,280$ V ve bu potansiyel ile $\sim -1,400$ V arasında oksijen indirgenmesi gerçekleşmiştir. Nikel çöktürülmüş karbon keçe elektrotlarda açık devre potansiyelleri daha katodik potansiyellere kaydığı Şekil 4.12 de görülmektedir. Elektrotlarda açık devre potansiyelinden itibaren oksijen indirgenmesi ve devamında $\sim -1,300$ - $\sim -1,400$ aralığında hidrojen çıkışı başlamaktadır. Nikel çöktürülmüş elektrotlarda nikel miktarının artmasıyla birlikte akım değerlerinin arttığı Şekil 4.12 de görülmektedir.

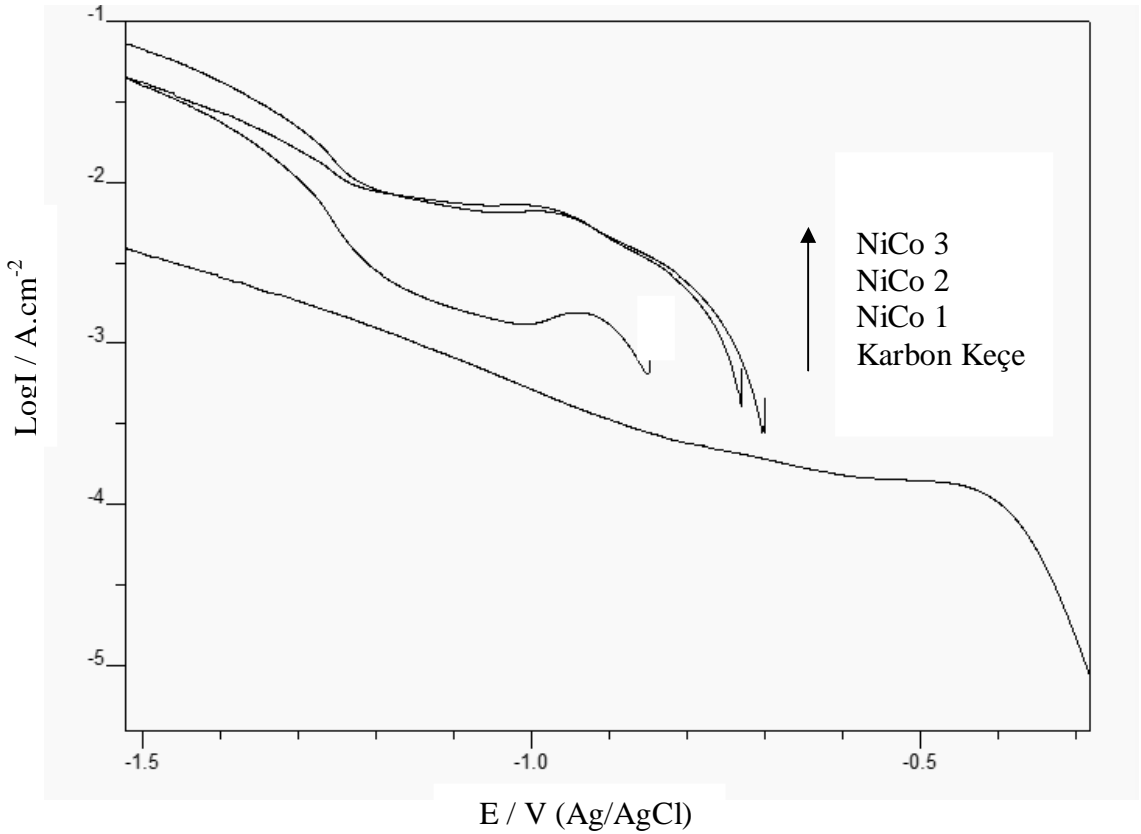


Şekil 4.12. Karbon keçe, Ni 1, Ni 2 ve Ni 3 elektrotlar ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri ($v = 5\text{mV/s}$)

4.5.3. Nikel-Kobalt Çöktürülmüş Elektrotun Katodik Akım-Potansiyel Eğrileri

Şekil 4. 13 de karbon keçe, NiCo 1, NiCo 2 ve NiCo 3 elektrotlar ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde $v = 5\text{mV/s}$ tarama hızı ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri verilmektedir. NiCo çöktürülmüş karbon keçe elektrotları

incelediğimiz zaman görülüyor ki çöktürülen NiCo miktarı arttıkça oksijenin indirgendiği aralık azalıyor ve hidrojenin indirgenmesi bir önceki NiCo çöktürülmüş karbon keçeye göre daha düşük potansiyelde başlıyor. NiCo çöktürülmüş karbon elektrotlarda çöktürülen NiCo miktarının artmasına paralel olarak akım değerlerinin arttığı Şekil 4.13 de görülmektedir.



Şekil 4.13. Karbon keçe, NiCo 1, NiCo 2 ve NiCo 3 elektrotlar ile 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım- potansiyel eğrileri (v = 5mV/s)

4.5.4. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Karbon Keçe ve metal çöktürülmüş elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen yarı logaritmik katodik akım potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde belirlenen akım değerleri çizelge 4.5' te verilmektedir. Çizelge incelendiğinde Karbon Keçe elektrot için 1,4 V' ta akım değeri 2,57 mA iken Karbon Keçe 15 dk Kobalt ile çöktürüldüğünde 21,86 mA, Nikel ile

çöktürüldüğünde 27,64 mA ve Nikel ve Kobalt ile bir arada çöktürüldüğünde akım değeri 42,36 mA e kadar yükselmektedir. Bu sonuçlardan en etkin elektrot olan NiCo 3, Karbon Keçe elektrotun aşırı gerilimini düşürerek daha fazla miktarda hidrojen gazı çıkmasına imkan vermektedir.

Çizelge 4.5. Karbon keçe, Co, Ni ve NiCo elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerdeki akım değerleri.

Elektrot	I / mA		
	1,35 V	1,4 V	1,45 V
Co 1	7,97	11,57	15,73
Co 2	13,63	18,57	23,52
Co 3	16,2	21,86	27,93
Ni 1	8,78	12,26	16,07
Ni 2	18,73	25,47	32,3
Ni 3	21,26	27,64	34,42
NiCo 1	16,48	23,68	31,51
NiCo 2	21,42	27,31	33,2
NiCo 3	31,38	42,36	54,76
Karbon Keçe	2,17	2,57	3,06

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Karbon keçe yüzeyine Ni, Co ve NiCo çöktürerek çöktürme koşulları oluşturulmuştur. Çöktürmeler iki elektrot tekniği ile Ni ve NiCo çöktürmelerde Ni anot, kobalt çöktürmelerde Pt anot kullanılarak yapılmıştır.

Ø Co, Ni ve NiCo çöktürme oldukça homojen, kolay ve düzgün oluşturulmuştur.

2. 1 M KOH çözeltisi içerisinde platinin anot, karbon keçe, Co, Ni ve NiCo elektrotların katot olduğu elektroliz sisteminde iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Eğrilerden deneysel ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler belirlenmiştir.

Ø Elde edilen sonuçlara göre hidrojen aşırı gerilimi en düşük NiCo elektrotlarda olmaktadır. Aşırı gerilimler elektrotlarda Ni, Co, karbon keçe sırasıyla arttığı belirlenmiştir.

3. 1 M KOH çözeltisi içerisinde karbon keçe, Co, Ni ve NiCo elektrotların katot, platinin anot olduğu koşullarda elektroliz sisteminde katotta oluşan hidrojen gazı hacimleri belirlenmiştir.

Ø Nikel-kobalt çöktürülmesi ile oluşturulan katotlarda elde edilen hidrojen gazı hacimleri diğer elektrotlardan daha fazla olmaktadır. Hidrojen gazı hacimleri sırasıyla karbon keçe, Co, Ni, NiCo şeklinde artmaktadır.

4. 1 M KOH çözeltisi içerisinde karbon keçe, Ni, Co ve NiCo elektrotlar ile 5 mV/s tarama hızı ile katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir.

Ø Elde edilen sonuçlardan hidrojen gazı çıkışı daha düşük potansiyelerde gerçekleşmekte ve akım değerleri karbon keçe elektrotla kıyasla daha yüksek olmaktadır. Akımın artması, hidrojen iyonlarının elektron olarak daha fazla indirgenişini ve buna bağlı olarak hidrojen gazı çıkışının arttığını göstermektedir.

Ø Tüm elektrotlar arasında en fazla akım değerleri NiCo çöktürülmüş elektrotta belirlenmiştir. Akım değerlerinin artışına göre; karbon keçe, Co, Ni, NiCo elektrotlar şeklinde olmaktadır.

R.Solmaz ve arkadaşlarının 2008 deki yaptığı çalışmaya göre karbon keçe üzerine farklı miktarlarda Ni elektrokimyasal olarak çöktürülmüş ve hazırlanan elektrotların alkali ortamda hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektroliz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre karbon keçe üzerine metal çöktürülmesi elektrotun aşırı gerilimini düşürerek hidrojen gazı çıkışını arttırmaktadır. Elektrotun katalitik etkinliği çöktürülen metal miktarına bağlı olarak değişmektedir. Metal çöktürülmüş elektrotların yüksek katalitik etkinliği keçe elektrotun büyük yüzey alanı ve nikelin yüksek katalitik etkinliği ile açıklanmıştır. Buna göre yaptığımız bu çalışma literatür de yapılan çalışmalar ile uygunluk göstermekte ve katalitik etkinlik ikili çöktürme ile daha da geliştirilmiştir.

Ayrışma gerilimleri, hidrojen hacimleri ve katodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlardan, karbon keçe yüzeyinin kobalt, nikel ve nikel-kobalt çöktürülmesi hidrojen aşırı gerilimini düşürerek, hidrojen gazı çıkışını arttırmaktadır. NiCo elektrotun diğer elektrotlara göre daha etkin olduğu belirlenmiştir. 15 dakika NiCo çöktürülmüş karbon keçe elektrotun suyun elektrolizinde katot olarak kullanılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ALTUBE A.A., PIERNA A.R., MARZO F.F., Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 287, Issues 1-3, July 2001, Pages 297-301
- ANANTHACHAR, V., DUFFY J. E., 2004. Efficiencies Of Hydrogen Storage Systems On Board Fuel Cells Vehicles. Elektrodes In Alkaline Solution. Electrochemica Acta, 39: 1757-1761.
- ANANTH M. V., PARTHASARADHY N. V. , International Journal of Hydrogen Energy, Volume 22, Issue 8, August 1997, Pages 747-751
- ANDRZEJ LASIA , Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 454, Issues 1-2, 28 August 1998, Pages 115-121
- ARTUR J. MOTHEO, Electrochimica Acta, Volume 49, Issue 27, 30 October 2004, Pages 4933-4938
- ARUL RAJ I., VASU K.I. , International Journal of Hydrogen Energy, Volume 15, Issue 10, 1990, Pages 751-756
- ASAHI KAWASHIMA, EIJI AKIYAMA, HIROKI HABAZAKI, KOJI HASHIMOTO, Materials Science and Engineering A, Volumes 226-228, 15 June 1997, Pages 905-909
- ATIF KOCA , International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 5, March 2009, Pages 2107-2112
- BERKEM, A.R., 1984. Elektrokimya, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- BERKEM, A.R., 1993. Elektrokimya, Final Ofset A.Ş., İstanbul.
- BOCKRIS, J.O'M. ve REDDY A.K.N., 1977. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432.
- BOCKRIS, J.O'M. ve VEZIROGLU, T.N., 1983. Asolar Economy For U.S.A. International Journal of Hydrogen Energy, 8: 323-340.
- BOCKRIS J. O'N. ve VEZIROĞLU T. N. , International Journal of Hydrogen Energy, Volume 8, Issue 5, 1983, Pages 323-340
- BOS WEB SİTESİ, www.bos.com.tr.

- 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.
- CRNKOVIĆ F. C., MACHADO S. A. S., AVACA L. A. , *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 29, Issue 3, March 2004, Pages 249-254
- DOMÍNGUEZ-CRESPO M.A., PLATA-TORRES M., TORRES-HUERTA A.M., JAFARIAN M., AZİZİ O., GOBAL F., MAHJANI M.G., *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 12, August 2007, Pages 1686-1693
- DÖNER A, 2008. Nikel-Bakır ve Nikel-Kobalt Kaplı Bakır Elektrotlarda Hidrojen Eldesi. Yüksek lisans Tezi, ADANA.
- ELİSA NAVARRO-FLORES, ZHIWEN CHONG, SASHA OMANOVIĆ, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Volume 226, Issue 2, 15 February 2005, Pages 179-197
- EL-MELİĞİ A.A. İSMAİL N. , Received 21 September 2008; revised 8 October 2008; accepted 9 October 2008. Available online 3 December 2008
- FANG-QİN XUE, HONG-TAO ZHANG, CHUN-XU WU, TAO NING, XUANXU, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 19, Supplement 3, December 2009, Pages 594-599
- GEOFFROY R.P. MALPASS, MAHER KALAJİ, EVERALDO C. VENANÇIO, KARIMI H. R., MANIKAS A., March 1998. Cone-Angle Parametrization Of The Array Manifold In DF Systems *Journal Of The Franklin Institute*, Volume 335, Issue 2, , Pages 375-394.
- Giz ve ark (1992),
- GÜRTEEN A., KAYAKİRİLMAZ K., YAZİCİ B., M. ERBİL M., *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 28, Issue 10, October 2003, Pages 1083-1088
- JENSEİT W., BÖHME O., LEİDİCH F.U. ve WENDT H. , Institut für Chemische Technologie der TH Darmstadt, Petersenstraße 20, 6100 Darmstadt, Germany
Received 10 March 1993. Available online 21 November 2001.
- JENSE, W., KHALIL, A., WENDTH, H., 1990. Material Properties and Processing in The Production Of Fuel Cell Compenents: I. Hydroegne Anots From

- Raney Nickel For Light Weight Alkaline Fuel Cells. *J. Applied Electrochemistry*, 20:839-900.
- JOVIĆ V.D., JOVIĆ B.M., MAKSIMOVIĆ V., PAVLOVIĆ M.G., *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 12, 10 March 2007, Pages 4254-4263
- KARDAŞ G., YAZICI B., ERBİL M. , *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 28, Issue 11, November 2003, Pages 1213-1218
- KLEINKE M. U., KNOBEL M., BONUGLI L. O., TESCHKE O. , *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 22, Issue 8, August 1997, Pages 759-762
- KOJIRA K., KIRYU-SHU, *Agriculture and Horticulture: Plant Growth Promoted by Carbon Fibers, High Performance Textiles*, 1999,3-4
- KRÓLIKOWSKI A., WIECKO A. , *Electrochimica Acta*, Volume 47, Issues 13-14, 25 May 2002, Pages 2065-2069
- KRSTAJIĆ, N. POPOVIĆ, M., GRGUR, B., VOJNOVIĆ, 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.
- KRSTAJIĆ N.V., JOVIĆ V.D., GAJIĆ-KRSTAJIĆ LJ., JOVIĆ B.M., ANTOZZI A.L., MARTELLI G.N., *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 14, July 2008, Pages 3676-3687
- 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.*
- ORTÍZ-RODRÍGUEZ I.A., RAMÍREZ-RODRÍGUEZ C., ARCE-ESTRADA E.M., *Materials Characterization*, Volume 56, Issue 2, March 2006, Pages 138-146
- ÖZYILMAZ A.T., KARDAŞ G., ERBİL M. , YAZICI B. *Applied Surface Science*, Volume 252, Issue 8, 15 February 2006, Page 3092
- PETRÍ 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*,

- SOLMAZ R., KARDAŞ G., YAZICI B., ERBİL M., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 312, Issue 1, 4 January 2008, Pages 7-17
- SOLMAZ R., DÖNER A., KARDAŞ G., *Electrochemistry Communications*, Volume 10, Issue 12, December 2008, Pages 1909-1911
- SOLMAZ, R. MERT M.E., KARDAŞ G., YAZICI B., ERBİL M. , *Acta Physico-Chimica Sinica*, Volume 24, Issue 7, July 2008, Pages 1185-1191
- SOLMAZ, R. KARDAŞ, G., 2004. Nikel Kaplı Pirinç Elektrotta Hidrojen Gazı Eldesi, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi Bildiri Kitabı, Kars, s.612.
- SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., 2007. Hydrogen Evolution And Corrosion Performance Of NiZn Coatings. *Energy Conversion And Management*, 48: 583-591.
- SOLMAZ, R, 2004. Değişik Metal Elektrotlarla Elektrokimyasal Yolla Asidik Ve Bazik Ortamlarda Hidrojen Gazı Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- SOLMAZ, R, 2005. Nikel-Çinko Kaplı Yumuşak Çelik Elektrotlarda Alkali Ortamda Hidrojen Gazı Eldesi, II. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları /Enerji Yönetimi Sempozyumu, Kayseri.
- SOLMAZ, R, 2005. Elektroliz Yöntemiyle Hidrojen Gazı Eldesi, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Ulusal Sempozyumu, Mersin.
- SONG L.J., MENG H.M., *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof, Available online 31 August 2010 National Research Centre, Physical Chemistry Department, Dokki, Cairo, PO Box 12622, Egypt
- TATLI G, 1993. Güneş Enerjisinden Hidrojen Yakıtı Eldesi İçin Sistem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- TRYGVE BURCHARDT, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 25, Issue 7, 1 July 2000, Pages 627-634
- ÜNERİ S. 1978. *Elektrokimya*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- ÜNERİ S. 1998. *Korozyon ve Önlenmesi*, Segem, ANKARA.
- WEİKANG HU, XUEJUN CAO, FUPENG WANG, YUNSHİ ZHANG ,*International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 22, Issue 4, April 1997, Pages 441-443

YANHUI XU, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 1,
January 2009, Pages 77-83

YAZICI B., TATLI G., GALIP H. ve ERBIL M., Çukurova University, Faculty of
Arts and Sciences, Department of Chemistry, Balcali-Adana, Turkey
Eastern Mediterranean University, Department of Chemistry, G. Magusa,
Cyprus (TRNC)Received 23 February 1995. Available online 19 January
2000.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Adana ili Seyhan ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini Celalettin Seyhan ilkokulunda, orta öğrenimini Gazi Orta Okulunda ve Anafartalar lisesinde tamamladı. 2002 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2007 yılında mezun oldu ve aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı.