

**Fe-Pt ÇÖKTÜRÜLMÜ KARBON KEÇE ELEKTROTUN
BAZ K ORTAMDA H DROJEN GAZI ÇIKI INA
KATAL T K ETK S N N NCELENMES**

Nevzat ÇA LAYAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dal,

Dan, man: Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

UBAT-2013

**T.C.
B NGÖL ÜN VERS TES
FEN B L MLER ENST TÜSÜ**

**Fe-Pt ÇÖKTÜRÜLMÜ KARBON KEÇE ELEKTROTUN BAZ K ORTAMDA
H DROJEN GAZI ÇIKI INA KATAL T K ETK S N N NCELENMES**

YÜKSEK L SANS TEZ

Nevzat ÇA LAYAN

(Enstitü No: 1)

**Tezin Enstitüye Verildi i Tarih : 28.01.2013
Tezin Savunuldu u Tarih : 05.02.2013**

Tez Dan, man, : Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ (BÜ)

Di er Jüri Üyeleri : Doç. Dr. skender DEM RKOL (BÜ)

Doç. Dr. brahim Y. ERDO AN (BÜ)

UBAT-2013

Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ dan, manl, ,nda Nevzat ÇA LAYAN'ın hazırlad, ,
"Fe-Pt Çöktürümü Karbon Keçe Elektrotun Bazik Ortamda Hidrojen Gaz, Ç,k, ,na
Katalitik Etkisinin ncelenmesi" konulu bu çal, ma 05/02/2013 tarihinde a a ,daki Jüri
taraf,ndan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dal,ında Yüksek
Lisans tezi olarak kabul edilmi tir.

Dan, man,: Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

Üye : Doç. Dr. skender DEM RKOL

Üye : Doç. Dr. brahim Y. ERDO AN

**Bu tezin Kimya Anabilim Dal,ında Yap,ld, ,n, ve Enstitümüzün Kurallar,na Göre Düzenlendi ini
Onaylar,m.**

Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

Enstitü Müdürü

**Bu Çal, ma Bingöl Üniversitesi Bilimsel Ara tırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BÜBAP)
Tara,ndan Desteklenmi tir.**

Proje No: BAP-52-94-2011

Bu tezde kullan,lan özgün ve ba ka kaynaktan yap,lan bildiri lerin, çizelge, ekil ve foto raflar,n kaynak
gösterilmeden kullan,m,, 5846 say,l, Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki hükümlere tabidir.

ÖNSÖZ

Bu çal, man,n yap, lmas, için gerekli ortam, sa layan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvarına ve çal, malar,n yürütülebilmesi için gerekli maddi deste i sa layan Bingöl Üniversitesi Ara tırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: BAP-52-94-2011) te ekkür ederim.

Tez e titimim boyunca ilminden faydaland, ,m, insani ve ahlaki de erleri ile de örnek edindi im, yan,nda çal, maktan onur duydu um ve ayr,ca tecrübelerinden yararlan,rken göstermi oldu u ho görü ve sab,rdan dolayı, de erli dan, man,m Doç. Dr. Ramazan SOLMAZa sonsuz te ekkürlerimi sunar,m.

Her konuda desteklerini gördü üm laboratuvar arkadaş lar,m Ali GÜNDÖ DU, Selman BOYLU, Mustafa İ İK ve SEM-EDX analizlerinde yapm, oldu u katkı, dolay,s, ile Merkezi Laboratuvar personeline te ekkür ederim.

Çal, malar,m süresince desteklerini esirgemeyen Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Ö retim Elemanlar,na ayr, ayr, te ekkür ederim.

Nevzat ÇA LAYAN
B İNGÖL - 2013

Ç NDEK LER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
Ç NDEK LER.....	IV
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
EK LLER L STES	VIII
TABLolar L STES	X
SEMBOLLER L STES	XI
1. G R	1
1.1. Enerji Kaynaklar,í í í í í í í í í í í í í í í í í í ..	2
1.1.1. Yenilenemez Enerji Kaynaklar,í í í í í í í í í í í í	2
1.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynaklar, í í í í í í í í í í í í í ..	3
1.2. Dünyan,n Enerji Durumuí í ..í í í í í í í í í í í í ..	3
1.3. Alternatif Kaynakları í í í í í í í í í í í í í í í í	8
1.3.1. Hidrojen Enerjisií í í í í í í í í í í í í í í í í ..	9
1.3.1.1. Hidrojeni í	11
1.3.1.2. Kullan,m Alanlar, í í í í í í í í í í í í í í í í í í í ..	17
1.3.1.3. Hidrojen Üretimií í í í í í í í í í í í í í í í í ..	17
1.3.1.4. (a) Fosil Yak,tlardan Hidrojen Üretimií í í í í í í í í í í ..	18
1.3.1.4. (b) Suyun Elektrolizií í í í í í í í í í í í í í í í í ..	18
1.3.1.4. (c) Termokimyasal Yöntemi í í í í í í í í í í í í í í ..	18
1.3.1.4. (d) Güne -Hidrojen Sistemií í í í í í í í í í í í í ..	19
1.3.1.4. (e) Fotokimyasal Yöntemi í í í í í í í í í í í í í í ..	19
1.3.1.4. (f) Yar,- letken (Güne Pili) Sistemleri í í í í í í í í í	20
1.3.1.4. (g) Foto Biyolojik Sistemleri í í í í í í í í í í í í ..	20
1.3.1.5. Sanayinin ve Enerjinin Gelece inde Hidrojenin Yerií í í í ..	21
1.4. A,r, Gerilim ve Ayr, ma Gerilimií í í í í í í í í í ..	21
1.5. Elektroliz ile Bazik Ortamda Hidrojen Eldesií í í í í í ..	22
1.5.1. Bazik Ortamda Hidrojen Ç,k, Reaksiyonu (HER)í í í í ..	23

1.6.	Karbon Keçe	24
1.7.	Çal, man, n Amac,	26
2.	ÖNCEK ÇALI MALAR	27
3.	MATERYAL ve METOD	37
3.1.	Materyal	37
3.2.	Metod	38
3.2.1.	Çal, ma Elektrotlar, n, n Haz, rlanmas,	38
3.2.2.	Karbon Keçe Yüzeyine Katalizör Çöktürülmesi	38
3.2.3.	Elektrotlar, n Karakterizasyonu	40
3.2.4.	Elektrotlar, n Hidrojen Gaz, Üretimine Katalitik Etkilerinin Belirlenmesi	41
3.2.4.1.	Katodik Ak, m-Potansiyel E rileri	41
3.2.4.2.	Elektrokimyasal mpedans Spektroskopisi	41
3.2.4.3.	Elektrotlar, n Zamanla Karar, l, ,	41
4.	BULGULAR VE TARTI MA	42
4.1.	C/Fe Elektrotlar, n Haz, rlanmas, ve Hidrojen Gaz, Üretimine Katalitik Etkilerinin ncelenmesi	42
4.1.1.	C/Fe Elektrotlar, n Karakterizasyonu	42
4.1.2.	C/Fe Elektrotlar, n Katodik Ak, m-Potansiyel Ölçümleri	46
4.1.3.	Elektrokimyasal mpedans Spektroskopisi Ölçümleri	49
4.2.	FePt Çöktürümü C/Fe Elektrotlar, n (C/Fe-mFe _x Pt _y) Haz, rlanmas, ve Hidrojen Gaz, Üretimine Katalitik Etkilerinin ncelenmesi	52
4.2.1.	C/Fe Elektrotlar, n Karakterizasyonu	52
4.2.2.	C/Fe-mFe _x Pt _y Elektrotlar, n Katodik Ak, m-Potansiyel Ölçümleri	54
4.2.3.	C/Fe-mFe _x Pt _y Elektrotlar, n Elektrokimyasal mpedans Ölçümleri	56
4.3.	Hidrojen Gaz, Hacimleri	61
4.2.3.	Elektrotlar, n Zamanla Karar, ,	60
5.	SONUÇLAR ve ÖNER LER	63
	KAYNAKLAR	64
	ÖZGEÇM	72

ÖZET

Bu çal, mada, geni yüzey alan,na sahip karbon keçe (C) yüzeyine elektrokimyasal olarak farklı miktarlarda ve kaplama ak,mlar,nda Fe çöktürülmü tür (C/Fe). Hidrojen gaz, üretimi için en etkin oldu u belirlenen *C/Fe yüzeyine daha sonra farklı, metal oranlar,nda ve miktarlarda FePt bir arada çöktürülmü tür (C/Fe-FePt). Elektrotlar,n yüzey görüntüleri taramalı, elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmi , kimyasal bileşimleri enerji dağılımı, X-, ,n, spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. Hazırlanan elektrotlar,n hidrojen gaz, üretimine katalitik etkileri 1 M KOH içinde incelenmiştir. Bu amaçla katodik ak,m-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılmış, t,r. Elde edilen sonuçlara göre C yüzeyine Fe çöktürülmesi elektrotun etkinliğini arttırmaktadır. C/Fe yüzeyine çok az miktarda Fe ve Pt bir arada çöktürüldüğünde elektrotun hidrojen gaz, çıkışına katalitik etkisi daha da artmaktadır. Elektrotlar,n katalitik etkisi FePt metallerin oran,na ve toplam miktarlar,na bağlı olarak değişmektedir. Çal, ,lan elektrotlar içerisinde 25:75 oran,nda ve toplam 100 mg Fe+Pt/g C çöktürülmü C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotu hidrojen gaz, üretimini en iyi katalizlemekte ve elektroliz ortam,nda zamanla oldukça kararlı, olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Enerjisi, Elektroliz, Karbon Keçe, Demir-Platin Katalizörü

ABSTRACT

The Investigation of Catalytic Effect of Fe-Pt deposited Carbon Felt Electrode on Hydrogen Gas Evolution in Alkaline Solution

In this study, Fe metal with various amounts at different deposition currents was electrochemically deposited over a carbon felt (C) which has high surface area (C/Fe). Then, FePt binary coatings with various metal ratios and different total amounts were prepared over the previously Fe-modified *C/Fe, which already determined to has highest hydrogen evolution activity (C/Fe-FePt). The surface morphologies were investigated by scanning electron microscopy (SEM), and the chemical composition of the surfaces were determined by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The hydrogen evolution activities of the electrodes were investigated in 1 M KOH solution. For this aim, cathodic current-potential and electrochemical impedance spectroscopy measurements were used. The data obtained showed that, the modification of C by Fe electrodeposition enhances the hydrogen evolution activity of the electrode. The co-deposition of small amount of Fe and Pt could further increases hydrogen evolution activity in comparison to those of Fe or Pt binary deposition. The electrocatalytic activity of the FePt catalysts depends on metal ratios as well as total catalyst amount. Among the studied electrodes, the C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ electrode with 25:75 (Fe:Pt) metal ratio and total 100 mg Fe+Pt/g C has the highest hydrogen evolution activity and this electrode is very stable in the electrolysis solution.

Keywords: Hydrogen Energy, Electrolysis, Carbon Felt , Iron-Platinum Catalyst,

EK LER L STES

	<u>Sayfa No</u>
ekil 1.1. Dünya birincil enerji üretiminin kaynaklara göre dağılımı, (Dündar 1997).....	3
ekil 1.2. Dünyada kanıtlanmamış petrol rafinerileri (Dündar 1997).....	4
ekil 1.3. Dünyada kanıtlanmamış gaz rezervleri (Dündar 1997).....	5
ekil 1.4. Dünya Birincil Enerji kaynaklarının tüketimi (BP 2007).....	5
ekil 1.5. Kanıtlanmamış fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilir süreleri (Dündar 1997).....	6
ekil 1.6. Hidrojenin birincil kaynaklarla ilişkisi (Baykara, 2002).....	10
ekil 1.7. Hidrojenin üretim zinciri (Baykara, 2002).....	12
ekil 1.8. Karbon keşfinin deneysel görünümü (a), eksen yönündeki model (b), grafen düzlem (c), (Kojira ve Kiryu-shi, 1999).....	25
ekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği.....	40
ekil 4.1. Kaplanmamış C elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	43
ekil 4.2. 50 mA akım uygulanarak 0,1 g Fe/1 g C (a, a ₀) 0,5 g Fe/1 g C (b, b ₀) ve 1 g Fe/1 g C (c, c ₀) kaplanmamış C/Fe elektrotların 1000 kat ve 10 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	44
ekil 4.3. 50 mA (a, a ₀), 150 mA (b, b ₀) ve 250 mA (c, c ₀) akım uygulanarak 1 g Fe/1 g C kaplanmamış C/Fe elektrotların 1000 kat ve 10 000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	45
ekil 4.4. C () ve 1 g Fe Çöktürülmüş C/Fe () elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri.....	47
ekil 4.5. C () ve 50 mA (), 150 mA () ve 250 mA () akım uygulanarak 1 g Fe Çöktürülmüş C/Fe () elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri.....	48
ekil 4.6. 200 mA/g C'da sistemdeki akım, gerilim (a) ve 200 mV akım, gerilimde elde edilen akım yoğunlukları (b) 1 g Fe çöktürmek için uygulanan kaplama akımı ile deneyi.....	49
ekil 4.7. Kaplanmamış C elektrotun -100 mV (), -200 mV () ve -300 mV () akım, gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	50
ekil 4.8. 50 mA (), 150 mA () ve 250 mA () kaplama akım, uygulanarak 1 g Fe çöktürülmüş C/Fe elektrotların -100 mV akım, gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.....	51

ekil 4.9. C/Fe-10Fe₀Pt₁₀₀ (a, aø), C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ (b, bø) ve
C/Fe-10Fe₅₀Pt₅₀ (c, cø) elektrotlar,n,n 1000 kat ve 5 000 kat
büyütülmü SEM görüntülerií í í í í í í í í í í .í í í í í .. 53

ekil 4.10. C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotunun SEM görüntüleri (a, aø),
EDX haritalama görüntüsü (b) ve yüzeyinin EDX spektrumu (c).í 54

ekil 4.11. C (), *C/Fe () ve *C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotlar,n katodik
ak,m-potansiyel e rileri í í í í í í ..í í í í í í ..í í í í í 55

ekil 4.12. C (),*C/Fe () ve C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ (), C/Fe-25Fe₂₅Pt₇₅ (),
C/Fe-50Fe₂₅Pt₇₅ () ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotlar,n
katodik ak,m-potansiyel e rileri..í í í í í í í í í í .í í í í í . 56

ekil 4.13. *C/Fe (), C/Fe-10Fe₀Pt₁₀₀ (), C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ (),
C/Fe-10Fe₅₀Pt₅₀ () ve C/Fe-10Fe₇₅Pt₂₅ () elektrotlar,n
-100 mV a ,r, gerilimde elde edilen Nyquist e rilerií ...í í í í í ... 57

ekil 4.14. C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ (), C/Fe-25Fe₂₅Pt₇₅ (),C/Fe-50Fe₂₅Pt₇₅ ()
ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotlar,n,n -100 mV a ,r, gerilimde
elde edilen Nyquist e rileri..í í í í í í í í í í í í í í í í í 57

ekil 4.15. Volkan e risií .. 59

ekil 4.16 C () ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotlar,n ak,m-potansiyel
e rilerií í í í í í í í í .í í í í í í í í í í í í í í í í .. 60

ekil 4.17. C ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotlarda 3,0 V potansiyelde 1 saatte
üretilen hidrojen gaz, hacimleri í í í í í í í í í í í í í í í 61

ekil 4.18. C () ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotlar,n -100 mV katodik a ,r,
gerilimde ak,m yo unluklar,n,n zamanla de i imi..í í í í í í í .. 61

TABLÖLAR L STES

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlar, atıklar .í í í í í í í í 7
Tablo 1.2. Hidrojenin özellikleri (Muhtesipolu, 2002)í í í í í í í í í ...í	13
Tablo.1.3. Hidrojen ve diğer motor yakıtların karşılaştırılabilir temel özellikleri (URL-10)í í í í í í í í í í í í í í í í í í í ..	14
Tablo 1.4. Emniyet faktörüne göre yakıtların sıralanması, (URL-10)í í í .í í .	15
Tablo 1.5: Enerji sistemleri için efektif maliyetler ve ekonomiklik faktörleri (URL-10)í .	16

KISALTMALAR ve SEMBOLLER L STES

KISALTMALAR L STES

C/Fe	: Demir Çöktürülmü Karbon Keçe Elektrot
C/Fe-Fe _x Pt _y	: Demir-Platin Çöktürülmü Karbon Keçe Elektrot
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EDX	: Enerji Dağılımı, X-ışını Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
HER	: Hidrojen Çıkışı Reaksiyonu

SEMBOLLER L STES

Fe	: Demir
Pt	: Platin
E	: Elektrot potansiyeli (V)
I	: Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)
	: Akım, gerilim (V)
t	: Zaman (s)

1. G R

Enerji tarih boyunca insanonun en önemli ihtiyaçlarından biri olmay, sürdürmü tür. Di er canlı, varlıklar gibi sadece besinler yoluyla aldıkları, enerjiyle yetinmemi olup besin kaynakları, d, ,nda çe itli enerji kaynakları, ke federek bu kaynakları, çe itli teknolojiler kullanarak ,s,, mekanik, elektrik ve di er enerji kaynakları,na çevirerek yararlanı, n, n her alan,nda kullanılm, lardır.

Enerji bir ülkenin ekonomik olarak geli mi li inin ve aynı zamanda toplumsal refah düzeyinin en önemli göstergelerinden biridir. Bir milletin yaşam standardı, tükettikleri enerji miktarı, ile doğ ru orantılıdır. Bu nedenle bütün ülkeler enerji üretimlerini arttırmaya çalış, maktadırlar.

Günümüzde insanonun var olan enerji ihtiyacı, n, n büyük bir bölümünü fosil kökenli yakıtlar olu turmaktadır; ancak sınırlı rezervlere sahip olan bu kaynakları, fiyatları, n, n sürekli artması, insan sağ lı ,na ve çevreye olan zararları, artır, kullanılmaları, sonucu azalmaları, ve artan enerji talebinin karşılanabilmesi nedeniyle çevreyle uyumlu, yenilenebilir alternatif enerji kaynakları, n, n ara tırılmaları, gündeme getirmi tir. Hidrojen gelece in enerji taşı yıcısı, olarak kabul edilmektedir. Hidrojen temiz ve çevreci bir yakıt olması, n, n yanında çok yönlü olarak kullanılabilmesi, efektif maliyeti, enerji yoğunluğu, yakıtın taşı nması, gibi alternatif enerji kaynakları, n, n genel özelliklerinin tümünü taşı yan yegane bir yakıttır (Barbir, 2008; Sherif vd. 2005; Vezirolu ve ahin, 2008; Midilli vd., 2005; Momirlana ve Vezirolu, 2005; Bokris ve Vezirolu, 1983).

Doğ al bir yakıt olmayan hidrojenin sentetik olarak kömür, doğ algaz ve su gibi de i ik hammaddelerden elde edilme yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler içerisinde en uygun olanı, suyun elektrolizidir. Ancak elektroliz sistemindeki artır, gerilimler bu yöntemin maliyetli olması,na neden olmaktadır. Bu dezavantajı, giderilmesi için uygun elektrot ve çal, ma ortamı, ara tırılmaktadır (Karda vd., 2003). Elektroliz sistemlerinde genellikle NaOH veya KOH çözeltileri kullanılmakta olup, kullanılacak elektrotları, n düşük artır, gerilimli olması, gerekmektedir. Son yıllarda düşük artır, gerilimli elektrotlar geli tirme çalış, maları, artarak devam etmektedir.

1.1. Enerji Kaynaklar,

Enerji kaynaklar, niteliklerinin de i tirilip de i tirilmemesi aç,s,ndan -birincilø ve -ikincilø enerji kaynaklar, olarak bir ayr,ma tabi tutulabilir. Birincil enerji kaynaklar,, do ada bulunduklar, biçimden bir de i ikli e u ramaks,z,n kullan,labilinen kaynaklard,r. kincil enerji kaynaklar, ise birincil enerji kaynaklar,n,n belli i lemlerden geçirilmesi ile meydana gelen enerji kaynaklar,d,r (Berbero lu, 1982).

Birincil Enerji Kaynaklar,

- a) Kömür
- b) Petrol
- c) Doğalgaz
- d) Nükleer Güç
- e) Odun
- f) Su Gücü
- g) Güneş
- h) Rüzgâr

kincil Enerji Kaynaklar,

- a) Odun Kömürü
- b) Kömür ve Havagaz,
- c) Elektrik Enerjisi

Birle mi Milletler ise enerji kaynaklar,n, -Yenilenemez Enerji Kaynaklar,ø ve -Yenilenebilir Enerji Kaynaklar,øsekinde bir ayr,ma tabi tutmaktadır.

1.1.1. Yenilenemez Enerji Kaynaklar,

Bu enerji kaynaklar,n,n olu umlar, ve yenilenmeleri çok uzun bir süre ald, ,ndan, yenilenemeyen enerji kaynaklar, olarak adland,r,l,rlar. Ya ad, ,m,z bu zaman diliminde yenilenemez enerji kaynaklar,n,n kullan,m miktar, %95 in üstündedir. Bu nedenle gelecek 50 y,l içerisinde doğalgaz ve petrol gibi kullanılan fosil yak,t kaynaklar,n,n tükenece i öngörülmektedir. Yenilenemez enerji kaynaklar,; petrol, linyit ve ta kömürü, doğalgaz, nükleer enerji olarak s,n,fland,r,l,r.

1.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynaklar,

En genel olarak, yenilenebilir enerji kayna ı; enerji kayna ından alınan enerjiye e it oranda veya kayna ın tükenme hızından daha çabuk bir şekilde kendini yenileyebilmesi ile tanımlanır (URL-1, 22 Ocak 2013).

Yenilenebilir enerji kaynakları; yeryüzünde ve doğada çok unlukla herhangi bir üretim prosesine ihtiyaç duymadan temin edilebilen, fosil kaynaklı (kömür, petrol ve karbon türevi) olmayan, elektrik enerjisi üretilirken CO₂ emisyonu az bir seviyede gerçekleşen, çevreye zarar, ve etkisi konvansiyonel enerji kaynaklarına göre çok daha düşük olan, sürekli bir devinimle yenilenen ve kullanılmaya hazır olarak doğada var olan enerji kaynakları olarak ifade edilir (ınar, 2010).

Bu kaynaklar; hidrolik, rüzgâr, güneş, jeotermal, biyokütle, biyogaz, dalga, akıntı, enerjisi ve gel-git, hidrojen gibi enerji kaynaklarıdır.

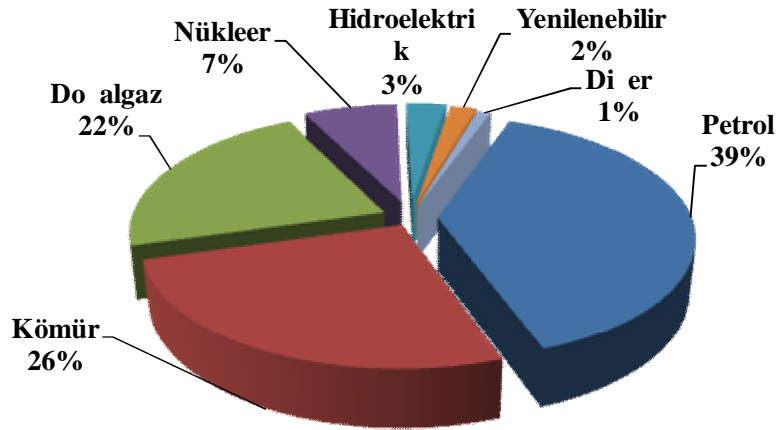
1.2. Dünyanın Enerji Durumu

inde bulunduğumuz dönemde dünyada enerji talebinin karşlanması, açışından kaynak yetersizliği sorunu bulunmamaktadır. 1998 yılında yapılan 17. Dünya Enerji Kongresi'nde açıklanan verilere göre 2050 yılına kadar olan dönem için böyle bir sıkıntı görülmemektedir. Dünyanın enerji tüketimi büyük ölçüde hidrokarbon türü fosil kaynaklara dayandırılmı olmasına karşın, arz olanaklarının çoklu undan enerji fiyatları, düşük seyretmektedir.

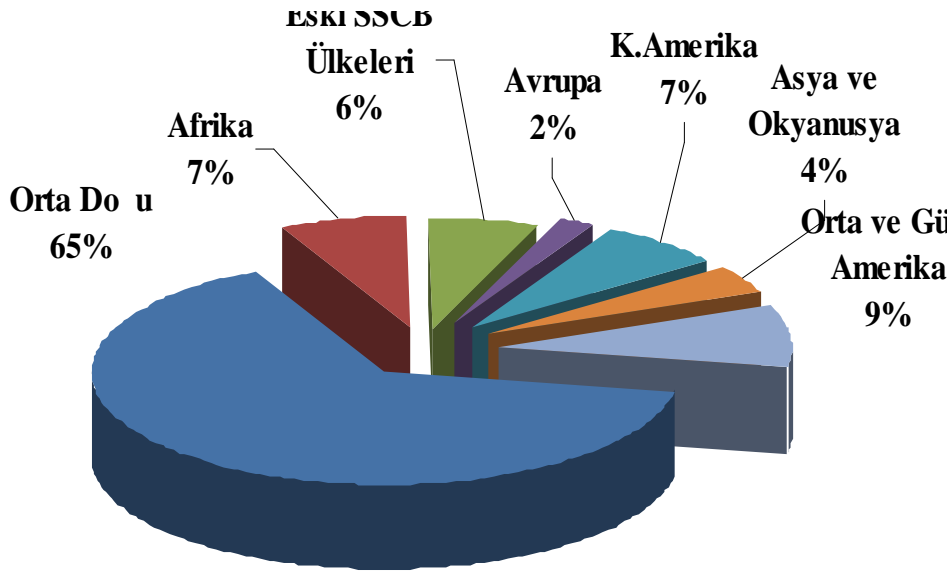
2025 yılına kadar olan dönemde petrol ve doğal gaz talebinde artış sürmesi, dünya enerji talebinin ana parçasının fosil yakıtlardan sağlanması beklenmektedir. Global ısınma ve evre sorunu üzerinde kitleler bilinçlendikçe, fosil olmayan enerji kaynaklarına talebin artacağı, vurgulanmaktadır. Nükleer enerjinin potansiyeli nedeni ile enerji bütçelerinde payının artması, yeni ve yenilenebilir kaynaklardan, yeni enerji teknolojilerinden yararlanılması, üzerinde durulmaktadır. 1900 yılında nüfusu 1.6 milyar, birincil enerji tüketimi yaklaşık 1 000 Mtep olan dünyamızda 1997 yılında nüfus 6.5 milyara ulaşmış, birincil ticari enerji tüketimi 8 639.6 Mtep düzeyine çıkmıştır. Böylece bir

yüzyıl içinde dünyanın birincil enerji tüketimi 8 kat, üzerinde art, göstermi bulunmaktadır (Dikici vd., 2005; URL-2, 5 ubat 2013).

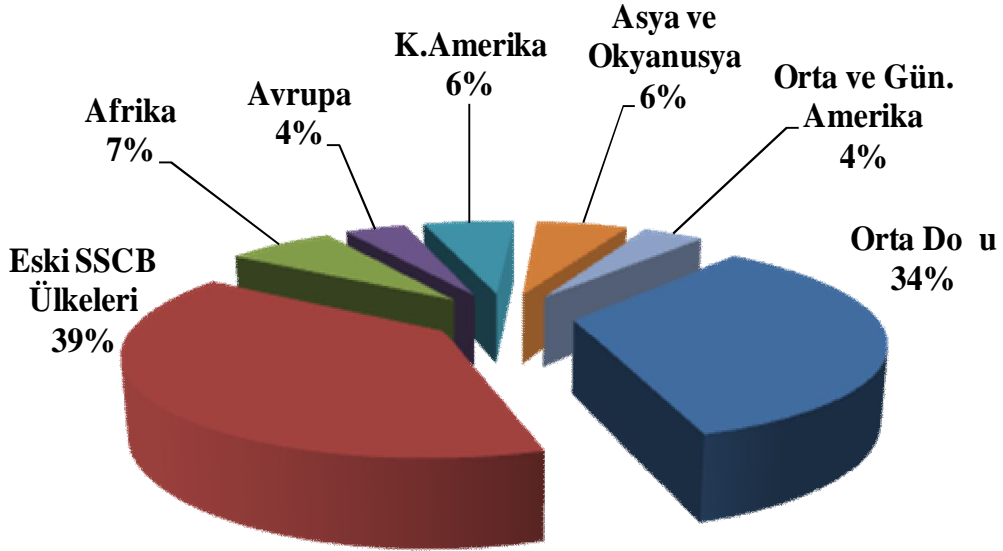
1997 yılı verileri ile dünya birincil enerji üretiminin % 89.9'u fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Birincil enerji üretiminde kömürün payı, 2320,7 Mtep ile % 26.7, petrolün payı, 3474.6 Mtep ile % 40.2, doğal gazın payı, 2000.9 Mtep ile % 23.2, hidrolik enerjinin payı, 225.9 Mtep ile % 2.6 ve nükleer enerjinin payı, 617.4 Mtep ile % 7.2'dir. 1990 yılına göre kömür üretimi % 6.1, petrol üretimi % 10.6, doğal gaz üretimi % 13.1, hidrolik enerji üretimi % 25.2 ve nükleer enerji üretimi de % 22.9 art, göstermi bulunmaktadır (URL-3, 22 Ocak 2013).



ekil 1.1. Dünya birincil enerji üretiminin kaynaklara göre dağılımı, (Dündar 1997)

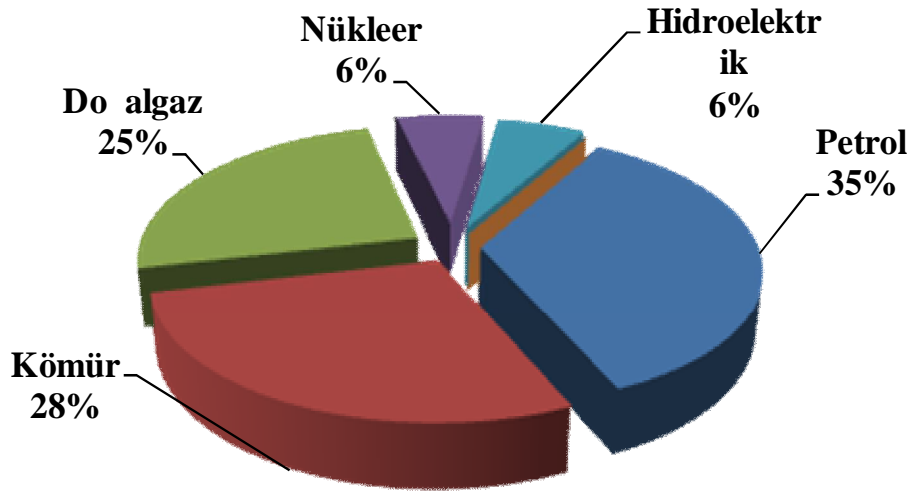


ekil 1.2. Dünyada kanıtlanmış petrol rafinerileri (Dündar 1997)



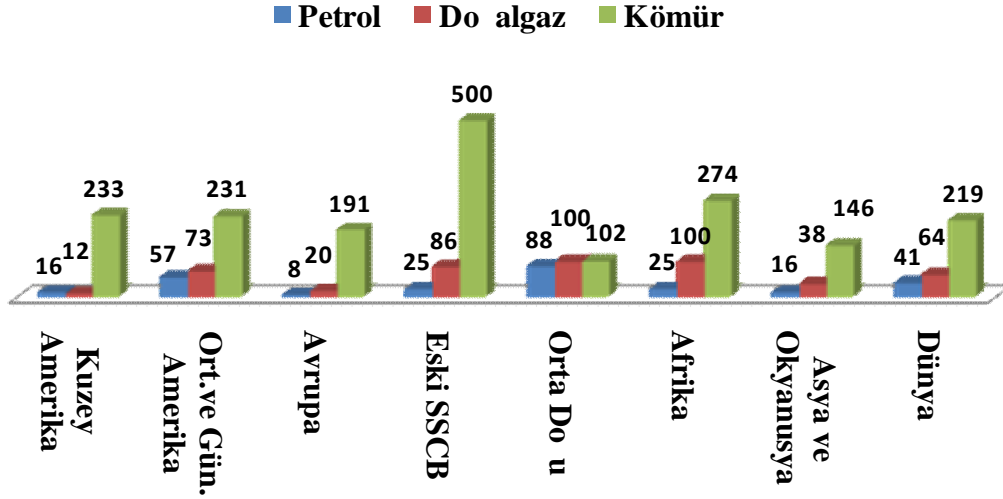
ekil 1.3. Dünyada kan,tlanm, gaz rezervleri (Dündar 1997)

1997 y,l,nda dünyanın birincil ticari enerji tüketimi, birincil ticari enerji üretiminin % 89.5'inde olmak üzere, toplam tüketim 8509,5 Mtep'dir. Ticari birincil enerji bütçesinde en a,r,l,kl, paya sahip fosil yak,tlar,n bölgeler itibari ile üretim ve tüketim durumlar, da ekil 2.5'de yer almaktadır. 1996 y,l,nda doğal gaz tüketimindeki art, trendsel e ilimin üzerinde gerçekleşerek, bir önceki y,la göre % 4.7 düzeyinde olmu sa da, 1997 y,l,nda 1996 y,l,na göre fosil yak,tlar,n tüketim trendinde önemli de i iklikler görülmemektedir. Bir önceki y,la göre hidrolik enerji kullan,m, % 2.6 artarken, nükleer enerji kullan,m, % 0.6 gibi yokumsa nacak bir azalma göstermiştir (URL-3, 22 Ocak 2013).



ekil 1.4. Dünya Birincil Enerji kaynaklar,n,n tüketimi (BP 2007)

Günümüz dünyasında tüketilen enerjinin yaklaşık % 85'i direkt satış amacıyla üretilen "ticari enerji" olup, kömür, petrol ve doğal gaz dünya enerji gereksiminin dörtte üçünü karşılamaktadır. Kalan dörtte biri nükleer, hidrolik, odun, bitki ve hayvan artıkları,



Resim 1.5. Kanıtlanmış fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilir süreleri (Dündar 1997)

gibi klasik biyomas, yeni ve yenilenebilir kaynaklar ile karşılanıyor durumdadır. Enerji bütçelerinin ayrılmaz bir parçası olarak fosil yakıt dayanması, nedeniyle, fosil yakıt üretici ve satıcı ülkeler ile fosil yakıt alıcı ülkeler arasındaki ilişkiler, dünya stratejik dengesinin önemli unsurları olmuştur (URL-4, 20 Ocak 2013).

Dünyada enerji talebinin karşılanmasında ana kaynakların fosil yakıtlar olması, fosil yakıtların yanma reaksiyonu ile değerlendirilmesi ve bu reaksiyonda karbondioksit (CO₂) ile diğer zararlı emisyonların ortaya çıkması, çevre sorunları oluşturmaktadır. Bugün dünyanın en önemli çevre sorunu olan global ısınmanın ana nedeni, artan CO₂ emisyonu ile atmosferin sera etkisinin güçlenmesidir. Dünyada CO₂ emisyonunu sınırlandırmak için çeşitli girişimler yapılmakla birlikte, henüz çare olacak sonuçlardan uzak bulunmaktadır (URL-2, 5 Nisan 2013).

Özellikle son yıllarda üzerinde önemle durulan hava kirliliği olayı, modern yaşamın bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Hava da katı, sıvı ve gaz fazındaki yabancı maddelerin insan sağlığına canlı hayata ve ekolojik dengeye zararlı olabilecek yoğunluk ve sürede bulunması, hava kirliliği olarak tanımlanmıştır. Hava kirliliğinin özellikle insan sağlığı üzerindeki

etkisi, ki ilerin ya , dayanıklılık ve diğer fizyolojik faktörlere bağlı, olması, nedeniyle tam olarak ortaya koyulabilmesi olasıdır. Burada önemli olan diğer bir deyişle kirlenmiş havaya maruz kalınması süresidir (URL-5, 22 Ocak 2013).

Tablo 1.1 Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlı atıklar
(1.Tep Enerji üretimi için kg olarak)

Kaynaklar	CO ₂	SO ₂	CO	NO _x	Partüküller
Kömür	9900	87	1.5	30	-
Petrol	8600	51	1.3	8	0.5
Doğal Gaz	4900	-	-	-	-

Güneş enerjisi dünya için sonsuz bir enerji kaynağıdır, sayılabılır. Dünya genelinde güneş enerjisinin brüt potansiyeli 178 000 TW'dir. Teorik olarak alınabilir potansiyel 50-100 TW arasında bulunmaktadır. Dünya güneş elektrik santrallerinin kurulu gücü henüz 580 MW düzeyindedir. Atmosferin rüzgâr, oluşturan brüt kinetik potansiyeli 191 TW'dir. Önemli bir yenilenebilir kaynak biyomasa enerjidir. Biosferde biyolojik materyal devresinin kuru madde kütlesi 250 milyar ton/yıl ile 100 milyar ton/yıl karbona eşittir. Artan talep nedeniyle giderek artan, hissedilen jeotermal, güneş, rüzgâr ve biyomasa gibi kaynaklar ile deniz, deniz dalgası, gel-git (med-geçir) enerjileri alanındaki gelişmeler kayda değer boyutlardadır.

Nükleer enerji sınırsız teknik potansiyele sahiptir. Reaktörlerde uranyum potansiyelinin ancak % 0.7'sini kullanılmaktadır. Bilinen uranyum rezervlerinden termik reaktörlerle 37 000 Mtep enerji üretmek olanaklıdır, hızlı reaktörlerle üretilebilecek enerji 1 850 000 Mtep'dir. Dünya Enerji Konseyi'nin raporlarına göre 2025 yılında yenilenebilir enerjinin doğrudan yakıt kullanımındaki payı, % 25, küresel elektrik üretimindeki payı, % 60 olabilecektir (URL-6, 20 Ocak 2013).

Birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması, yakıt fiyatlarının artması, nüfus artması, endüstriyel, ulusal kaynakların değerlendirilmesi zorunluluğu, 21. yüzyılın sosyo-ekonomik yapısının, mevcut yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisi, küresel ısınma, iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, asit yağmurları, salık

problemleri gibi), yeni enerji teknolojileri kapsamında, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması, gerekliliğinin temellerini oluşturmaktadır. Dünya genelinde, yeni enerji kaynaklarının en uygun şekilde kullanılması ve yeni enerji teknolojilerinin gerekliliği açıkça ortaya konmuş ve ülkeler doğal kaynaklarına, iklim koşullarına ve gelişmişlik düzeylerine bağlı olarak yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı, araştırma-uygulama çalışmalarını hızlandırmışlardır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002a).

1.3. Alternatif Kaynaklar

İnsanların ateşi bulmasından bu yana geçen binlerce sene içerisinde son 150 yıldır, dünyada kullanılan yakıtların başında odun gelmektedir. Bundan başka yerden elde edilenleri ile rüzgar ve su enerjileri sayılabilir. Odun, özünde güneş enerjisinin bitkilere depolanmasıyla oluşan fotosentezle oluşan ve biyokütle olarak tanımlanan doğal ve yenilenebilir bir yakıt olup çevre zararını yok denilecek kadar azdır. Ancak, yetiştirilmesi için uzun yıllar alan ağaçların kesilerek yakıt olarak kullanılması, ormanların yok olması ve büyük çevre felaketlerine yol açmaktadır. Bu sorunu çözmek için, hızlı yetiştirilen enerji bitkilerinden yararlanılarak, ağaç kesimi önlenmelidir. Son 150 yılda ise, yer altı kaynakları olarak ortaya çıkan ve sınırlı rezervlere sahip petrol, kömür, doğalgaz, yonun bir şekilde bulunmaktadır. Ancak milyonlarca yılda oluşan bu yer altı kaynakları, çok kısa bir süre içerisinde hızla tüketilmektedir.

Enerji yakıtı, ideal olarak aşağıdaki koşullara sahip olmalıdır:

- ❖ Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli
- ❖ Taşınırken enerji kaybı, hiç veya çok az olmalı,
- ❖ Her yerde, örneğin sanayide, evlerde, taşıtlarda kullanılabilmesi
- ❖ Depolanabilmesi
- ❖ Tükenmez olmalı,
- ❖ Temiz olmalı,
- ❖ Birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı,
- ❖ Değerli ikemlerde, örneğin doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılabilmesi
- ❖ Güvenli olmalı,
- ❖ Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüştürülebilir

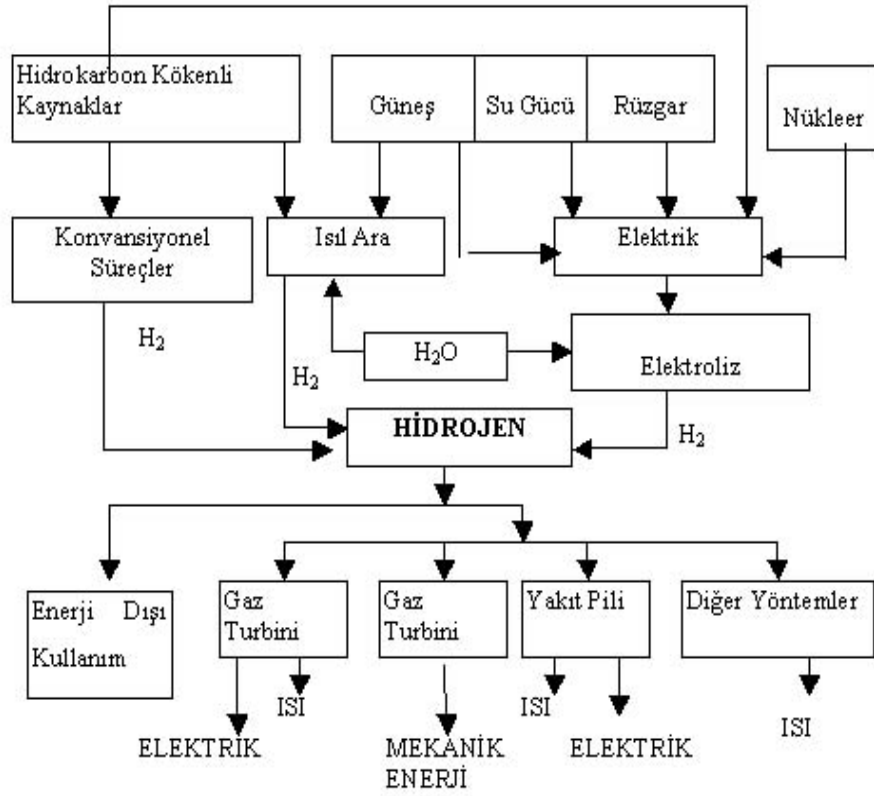
- ❖ Çevreye hiç zarar vermemeli
- ❖ Çok hafif olmalı,
- ❖ Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli
- ❖ Karbon içermemeli
- ❖ Ekonomik olmalı,d,r.

Yukarıda sayılan bütün bu koşullar, yerine getirebilecek bir yakıt olmadıkça, düşünülebilir. Ancak öyle bir yakıt vardır. Hidrojen, yakıt olarak bütün bu özellikleri içeren, yalnız önümüzdeki yüzyılda değil, güne ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyarı da yakıt olarak kabul edilmektedir.

Bu koşullar altında, dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri ve tek enerji kaynağı, güne - hidrojen sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarıca kabul edilmektedir. Bilindiği gibi hidrojen yakıt olarak kullanıldıkça, enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen gazı, ileride tanımlanan yöntemlerden biri ile elde edildiği gibi güne enerjisi veya onun türevleri olarak kabul edilen rüzgar, dalga ve biyokütle de üretilebilmektedir. Güne enerjisi ile hidrojen eldesi yöntemleri ve bunların verimliliği ayrı ayrı olarak ele alınmıştır (URL-7, 22 Ocak 2013).

1.3.1. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen enerjisi sistemlerinin en belirgin özelliği sürdürülebilir enerji sistemi olmasıdır. Hidrojen ve elektrik enerjileri birbirleriyle uyumlu ve tamamlayıcı biçimde, sürekli doğal kaynaklar tüketmeyen ve doğayı kirletmeyen bir döngü oluşturarak çeşitli enerji biçimlerine dönüştürülebilirler. Hidrojen ve doğada bulunan oksijen kullanılarak yakıt hücreleri vasıtasıyla elektrik enerjisi üretilebilirken; elektrik enerjisi kullanılarak, yani elektroliz yöntemiyle sudan hidrojen elde etmek mümkündür. Bu sırada açığa çıkan oksijen ise doğaya geri verilir (URL-8, 2010).



ekil 1.6. Hidrojenin birincil kaynaklarla ili kisi (Baykara, 2002)

Son tüketiciye enerji "yakıt" ve/veya "elektrik" biçiminde sunulmaktadır. İkincil enerji olan elektrikli kullanıma avantajların bulunmasına karşın, teknoloji yalnızca elektrikli olarak değil, yakıt, da gerektiren biçimde gelişmektedir. Bunun nedeni, genel enerji tüketiminin % 60'ının, s, biçiminde gerçekleşmesidir. Birincil enerji kaynaklarının, fiziksel durum değişimi içeren biçimde dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcıları" denir. Elektrik 20. yüzyılda damgasını vuran bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen 21. yüzyılda damgasını vuracak bir diğer enerji taşıyıcısıdır (URL-9, 2010).

Dünya giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığına tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanısıra sudan ve biyokütleden elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok, bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektrikli 20. Yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojen ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı, diyen çevreler vardır. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli

olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından, sanayiye, sanayiden, mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacak, temiz bir enerji sistemidir. Hidrojen içten yanmalı motorlarda da kullanılabilir, yanma katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim hidrojeninin yakıt olarak kullanılabilmesi, yakıt pili teknolojisi de dahilindedir. 1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlanan yakıt pilleri, son yıllarda özellikle ulaşım sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde başarıyla kullanılmaya sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonlar, gibi mobil uygulamalar için kullanılabilir gibi elektrik santralleri için de uygun güç sağlayabilirlerdir. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmaktadır.

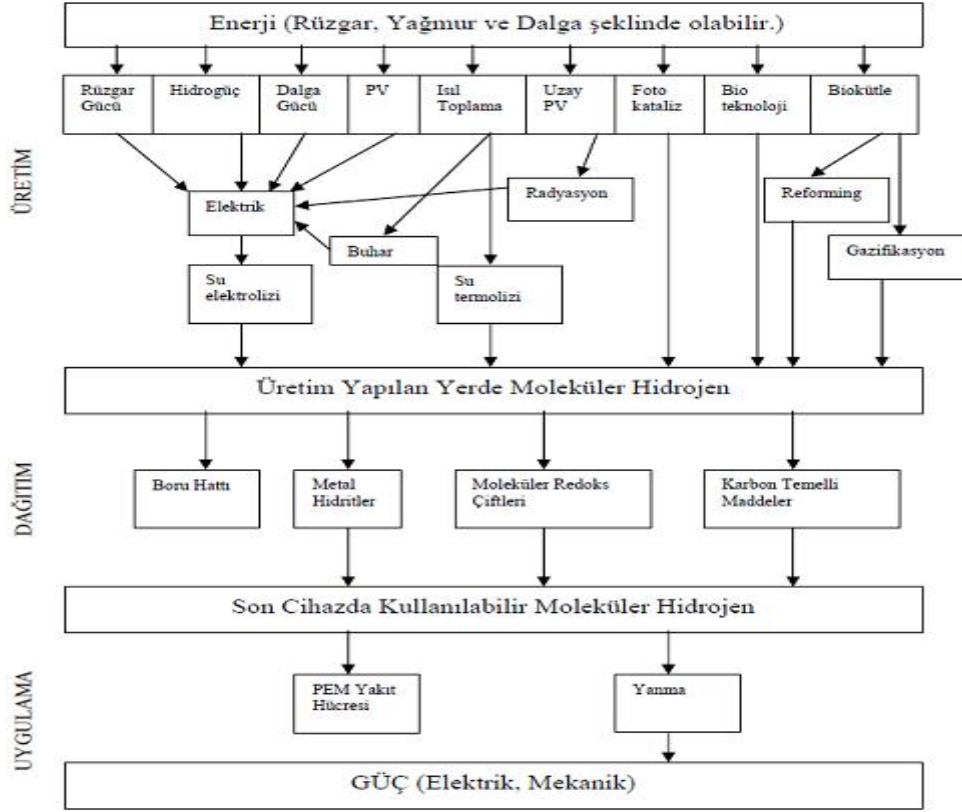
Tüm birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak dehidrojen hammadde (fosil yakıtlar ve biyokütle gibi) üretilebilen ve sentetik bir yakıt olan hidrojenin; üretilmesi amacıyla buharlı iletirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, fotosüreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur (Şekil 1.7). Üretilen hidrojen boru hatları, veya tankerler ile büyük mesafelere taşınabilir birçok durumda elektrikten daha ekonomik ve verimlidir.

1.3.1.1.Hidrojen

Hidrojen ilk olarak 1776 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilmiştir. Hidrojen ismi ise Antoine Lavoisier tarafından verilmiştir. Yıllardan yayınları, çalışmaların analizi sonucunda, yıldızların yapısında, güneş sisteminin %90'ında hidrojen olduğu düşünülmektedir. Hidrojenin özellikleri Tablo 1'de görülmektedir.

Kokusuz, renksiz, tatsız ve saydam bir yapıya sahip olan hidrojen, doğadaki en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütle başına 141,9 MJ/kg olup, petrolden 3,2 kat daha fazladır. Sıvı hidrojenin birim hacminin başına ise 10,2 MJ/m³ tür ve petrolün %28'i kadardır. Gaz hidrojenin birim kütle başına sıvı hidrojenle aynı olup, doğalgazın 2,8 kat, kadarken, birim hacminin başına 0,013 MJ/m³ ile doğalgazın %32,5'i olmaktadır. Metal hidrürlerin kütle başına enerji içeriği 2-0 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hidrürlerin hacimsel enerji içeriği 12,6-14,3 MJ/m³ ile sıvı

hidrojenden büyüktür. Dünya nüfusundaki ve uygarlık düzeyindeki artışlarla birlikte toplam enerji gereksiniminin artmasına karşın günümüzde kullanılan enerji kaynaklarının hızla tükenmekte olması, alternatif enerji kaynaklarına olan gereksinimi zorunlu kılmaktadır.



ekil 1.7. Hidrojenin üretim zinciri (Baykara, 2002)

Petrol krizinin ve çevre sorunlarının etkisi altında yakıt gelecekte içten yanmalı motorlarda kullanılan benzin, mazot gibi petrol kökenli konvansiyonel yakıtların yerini alacak alternatif yakıtların bulunması gerekmektedir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması yarar sağlayacak en önemli özelliklerinden biri farklı hava hidrokarbon karışım oranları için hava fazlalık katsayıları 0,3-1,7 değerleri arasında tutulması olanabilen hidrojen için bu oran 0,15-4,35 değerlerine ulaşmaktadır. Hidrojen-hava karışımları ateşlemek için gerekli enerji miktarı diğer yakıtlara oranla çok düşüktür. Hidrojenin kendi kendine tutulması, sıcaklığı oldukça yüksek olması (1 atm basınçta 847-867 K) ve oktan sayısı yüksek olması, hidrojenin dizel motorlardan çok Otto ilkesi (içten yanmalı) ile çalışan motorlar için daha uygun bir yakıt olacağını,

göstermektedir. Hidrojenin yanması, sonucu elde edilen alev hızı, da oldukça yüksektir. Bu değer stokiyometrik karışımlar için benzin-hava karışımlarındaki alev hızının yaklaşık dört kat düzeyindedir. Hidrojen diğer mevcut içten yanmalı motor yakıtlarından çok yüksek ısı değerlerine sahiptir (alt ısı değeri 119,9 MJ/kg, üst ısı değeri 141,86 MJ/kg).

Tablo 1.2: Hidrojenin özellikleri (Muhtesipolu, 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

Ayrıca gaz halindeki hidrojen; kağıt, kumaş, kauçuk vb. malzemelerden ve platin, demir, çelik gibi bazı metallerden difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Hidrojenin bu özelliği depolanmasında bazı sorunlar oluşturmaktadır. Hidrojenle birlikte kullanılan motor yakıtlarının özellikleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 1.3: Hidrojen ve di er motor yak,tlar,n,n kar ,la t,rnal, temel özellikleri (URL-10)

Yak,t	Kimyasal Formül	Is,l de er (MJ/kg)	Is,l de er (MJ/m ³)	Devindirme fakörü (%)
<i>S,v, Yak,tlar</i>				
Fuel-oil	C ₂₀ H ₄₂	45,5	38,65	78
Benzin	C ₅₋₁₀ H ₁₂₋₂₂	47,4	34,85	76
Jet yak,t,	C ₁₀₋₁₅ H ₂₂₋₃₂	46,5	35,30	75
LPG	C ₃₋₄ H ₈₋₁₀	48,8	24,40	62
LNG	~ CH ₄	50,0	~23,0	61
Metanol	CH ₃ OH	22,3	18,10	23
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	29,9	23,60	37
LH ₂	H ₂	141,9	10,10	100
<i>Gaz Yak,tlar</i>				
Do al gaz	~ CH ₄	~ 50,0	0,040	75
GH ₂	H ₂	141,9	0,013	100

Günümüzde yak,t seçiminde ölçüt olarak alınan ula tırma yak,t, olma özelli i, çok yönlü kullan,ma uygunluk, kullan,m verimi, çevresel uygunluk, emniyet ve maliyet aç,s,ndan yapılan de erlendirmeler hidrojen lehine sonuç vermektedir (Ültan,r, 1997). Hidrojen çok amaçlı, bir yak,t olup, hava ya da oksijen ile birlikte yak,larak ,s,tma amaçlı, olarak kullan,labilir. Motor ya da gaz türbiniyle bir jeneratörü tahrik ederek veya yak,t pili olarak kullan,ıms,yla yüksek bir verim ile elektrik üretilebilir. Ta ,tlarda; bas,nç alt,nda, s,v, halde ve metal hidrid ekinde depo edilerek motor yak,t, olarak yararlan,ılır (Anonymous, 1992).

Hidrojen sahip oldu u birim enerji ba ,na üretilmesi en ucuz sentetik yak,tt,r. Sentetik yak,t sisteminde 1 Gj'lük enerji 18,65 \$'a mal olurken, solar enerji ile üretilen hidrojen 13,02 \$'a mal olmaktadır (Acarolu, 1998). Ayr,ca çevreyi hemen hemen hiç

kirletmez ve sentetik yakıtlar (metanol, amonyak vb.) içerisinde en temiz olanlardır (Veziroğlu, 1992).

Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Hidrojenin petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıt olduğu belirtilmektedir.

Bir yakıtın motor yakıtı olma özelliği yalnızca sıvı haline bağlı değildir. Ayrıca devindirme-tahrik etme (motivity) faktörü önemli olup, bu faktör yakıtın kütlesi ve buna karşılık olan hacmine bağlı biçimde, en yüksek sıvı haldeki yakıtların analitik karşılaştırılması sonucu hesaplanabilir. Hidrojenin diğer yakıtlarla emniyet faktörü açısından karşılaştırılması, Tablo 1.3'de yer almaktadır.

Tablo 1.4: Emniyet faktörüne göre yakıtların sıralanması, (URL-10, 1998)

Karakteristikler	Benzin	Metan	Hidrojen
Yakıtın zehirliliği	3	2	1
Yanma ürünlerinin zehirliliği (CO, SO _x , NO _x , HC, PM)	3	2	1
Yönlülük	3	2	1
Difüzyon katsayısı	3	2	1
Özgülük	3	2	1
Ateleme süresi	1	2	3
Ateleme enerjisi	2	1	3
Ateleme sıcaklığı	3	2	1
Alev sıcaklığı	3	1	2
Patlama enerjisi	3	2	1
Alev emissivitesi	3	2	1
TOPLAM PUAN	30	20	16
Emniyet faktörü	0,53	0,8	1

Yakıtın zehirliliği, yanma ürünlerinin zehirliliği, difüzyon katsayısı, ateşleme enerjisi, patlama enerjisi ve alev emissivitesi gibi faktörlere göre yapılan emniyet değerlendirmesi açısından, hidrojen en emniyetli yakıttır. Hidrojenin emniyet faktörü 1 iken, benzinde 0,53 ve metanda 0,80 olmaktadır. Kesacası, benzin ve doğal gaz hidrojene göre tehlikeli yakıtlardır. Hidrojenin benzin ve metana göre yanma tehlikesi daha azdır.

Yakıtların ekonomik kıyaslaması, efektif maliyete göre yapılır. Efektif maliyet ise çiplak maliyet ve çevre zararları, içeren maliyet ile kullanım veriminin fonksiyonudur. Çiplak maliyet de denilen çiplak maliyet, alımla ilgili görünür maliyettir. Çevre zararları, içeren maliyet ise yeni bir kavramdır. Burada yakıtın birim miktarının çevrede oluşturduğu maddi zarar anlaşılmaktadır. Efektif maliyete göre hesaplanan ekonomiklik faktörü hidrojeninde 1 iken doğal gazdaki fosil yakıtlarda 0,37-0,61 arasında değişmekte olup, hidrojenden daha az ekonomiklerdir. Ancak, doğal gazın ekonomiklik faktörü bugün için hidrojenden yüksektir. Enerji sistemleri için efektif maliyetler ve ekonomiklik faktörleri Tablo 4'de yer almaktadır.

Tablo 1.5: Enerji sistemleri için efektif maliyetler ve ekonomiklik faktörleri (URL-10)

Enerji sistemi	Yakıt	Efektif maliyet (ABD \$/GJ)	Ekonomiklik faktörü
Fosil yakıt		14,97	
	Benzin	21,4	0,61
	Doğal gaz	11,82	1,1
Kömür/sentetik		18,65	
	Sentetik gaz	34,97	0,37
	Sentetik doğal gaz	24,81	0,52
Güneş-hidrojen		13,02	
	Hidrojen	13,02	1

Yukarıda açıklanan, , gibi, temelde efektif maliyet önemli olmakla birlikte, günümüzde maliyet kar ,la t,rnalar,, daha çok iç ya da ç,plak maliyetle yapılmaktadır. D, maliyet, yani çevre maliyeti göz önüne alınmaksızın hidrojen endüstri, konut ve elektrik sektörlerinde doğal gazdan 1,5-3,7, petrol ürünlerinden 1,3-3,5 ve kömürden 4,7-5,8 kat daha pahalı görünmektedir. Ancak, yakıt hidrojenin kütleli üretimi yapılmadığından bu kar ,la t,rnalar göreceli kalmaktadır.

1.3.1.2. Kullanım Alanları,

- i. Katalitik hidrojenleme;
 - ❖ Amonyak sentezi
 - ❖ Metil alkol sentezi
 - ❖ Bitkisel yağ katılaşması
 - ❖ Yağ asitlerinden alkol eldesi
 - ❖ Yapay iplik eldesi
 - ❖ İçecek üretimi
- ii. Yakıt olarak;
 - ❖ Kaynak alevi
 - ❖ Metal ,s, birleşiminde
 - ❖ Elektrik üretiminde
 - ❖ Roketlerde
- iii. Metalürjide;
 - ❖ İndirgeme maddesi
 - ❖ Tungsten ve molibden eldesi
 - ❖ Metal hidrojenleri hazırlamada

1.3.1.3. Hidrojen Üretimi

Hidrojen doğada serbest bir şekilde bulunmayıp bileşikleri halinde bulunmaktadır. Bu yüzden hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, her türlü birincil enerji kaynağından yararlanılarak çeşitli hammaddelerden (su, fosil yakıtlar, bitkiler) üretilen sentetik bir yakıttır. Günümüzde suni gübreden, nebatî yağlara, nebatî yağlardan roket yakıtları,na

kadar çe itli alanlarda kullanılmakta ve bunun için dünyada her yıl 600 milyar metreküp hidrojen üretilmektedir (URL-11, 2010). Birçok kaynaktan üretilen hidrojen en temiz ve en sürdürülebilir olarak suyun elektroliziyle üretilmesi en doğru seçim olarak görülmektedir.

1.3.1.3. (a). Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Bu yöntem günümüzde hidrojen üretimi için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu üretim biçimi iki adımdan oluşmaktadır. Birinci adımda doğal gaz yüksek sıcaklıkta (392°C) buhara tabii tutularak hidrojen, karbonmonoksit ve karbondioksit elde edilir. İkinci adımda ise karbonmonoksit buhara tabii tutularak ilâve hidrojen ve karbondioksit elde edilir. Hidrojen üretmek için en verimli yöntem olup, hidrojen ürün miktarı %70-%90 arasındadır. Doğal gazın katalitik buharlaşması, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömür gazla tırlaması, en çok kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemler dışında, temel amaç hidrojen üretimi olmakla birlikte bazı sanayi maddelerinin üretimi sırasında yan ürün olarak hidrojen elde edilen yöntemler arasında, klor-alkaliden karot klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kömürden kömür gazı üretimi ve margarin sanayinde kimyasal hidrojenasyon işlemleri sayılabilir.

1.3.1.3. (b). Suyun Elektrolizi

Doğru akım kaynağı kullanılarak suyun hidrojen ve oksijene ayrılması işlemi olup hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak bilinmektedir. Su elektroliz edildiğinde elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrılır. Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0,037 g H₂ ve 0,298 g O₂ açığa çıkar. Su elektroliz edildiğinde, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1,23 Voltta hidrojen ve oksijene ayrılır. Ancak akım, gerilimden dolayı, daha büyük bir potansiyel uygulanmalıdır.

1.3.1.3. (c). Termokimyasal Yöntem

Bu yöntem, iyot ya da brom gibi bazı kimyasallar kullanılarak suyun ısınması, enerjisi ile ayrıştırılması işlemi olup; bunun için minimum 2500°C sıcaklık gerekmektedir. Bu olayda, tek basamakta termo-kimyasal işlem yerine, birkaç basamaklı işlemler ön görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı, sıralı kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950°C ye kadar indirilmiştir, toplam verim ise %50 olarak bulunmuştur. Termo-kimyasal yöntemle ilgili çalışmaların bir şekilde sürdürülmektedir.

1.3.1.3. (d). Güne -Hidrojen Sistemi

Hidrojenin güneş enerjisi kullanımı ile üretilmesi, sürdürülebilir doğal kaynaklar, tüketmeyen ve doğayı kirletmeyen bir döngü oluşturur, hem çevre yönünden hem de ekonomik yönden büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Sürülebilir rezervler olan fosil yakıtların yakını bir gelecekte tükenmesi 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 enerjisinden faydalanan şekilde yararlanma, sıralı (termal) ve foton salma olarak iki kısma ayrılabilir. İlk işlemde, güneş enerjisi öncelikle ısıya çevrilir. Bu ısı enerjisinden yararlanılır veya enerji değeri diğer çevrimleri ile mekanik ya da elektrik enerjisine dönüştürülür. Diğer bir seçenek de, bu enerjiyi kimyasal şekilde depolamaktır. Foton salma işleminde ise, fotonlar bir yutucu madde tarafından doğrudan soğutulur. Bu soğutucu maddeler foton enerjisinin bir kısmını doğrudan elektrik enerjisine çevirir veya suyu hidrojen ve oksijenlerine ayırır. Güneş enerjisi fotonların başlıca bir çevrimi de, fotosentez ile biyokütle oluşturur. Burada önce foton enerjisinden hidrojen elde edilmesi 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 sağlamak maliyeti düşürmekten, bu konuda sürdürülebilirlik ve kayıpların neler olduğunu iyi bilmek önem taşımaktadır.

1.3.1.3. (e). Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntemde, ışık soğutucu yarı-iletkenler kullanılır. Bu yarı iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içine yerleştirilebilir. Burada, su

hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırılma, yüksek sıcaklık veya elektrik gerektirmeden, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesi kullanılmaktadır. Güneşten gelen UV ışınları, suyun doğrudan ayrışması için yeterli enerjiye sahiptirler, ancak bunların çoğu atmosferdeki ozon tabakası tarafından tutulduklarından çok az bir kısım dünyaya ulaşabilmektedir. Normalde tüm canlılar için oldukça zararlı olan UV ışınları, incelenen ozon tabakasından daha çok miktarda geçmesi, fotokimyasal yöntem için verimi artıracak bir etki olmasına karşılık dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Fakat fotokimyasal yöntem için UV ışınları güçlendirilmesi veya su tarafından soğutulması artırılmalı, gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınıyla birlikte, bir takım düzenekler ile su içerisine bazı mineral ve metaller ilave edilerek UV etkisi artırılmaktadır.

1.3.1.3. (f). Yarıiletken (Güneş Pili) Sistemler

Güneş pilleri (fotovoltaik piller), yüzeylerine gelen güneş ışını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken maddelerdir. Güneş pilleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerlerine ışık düştükçe zamanla elektrik gerilimi oluşur. Güç çıkartmak amacıyla çok sayıda güneş pili birbirine paralel ya da seri bağlanarak bir yüzey üzerine monte edilir, bu yapıya güneş pili modülü ya da fotovoltaik modül (güneş paneli) adı verilir. Bu paneller birçok fotovoltaik hücreden meydana gelir bazen tek bağlanırlar, bazen de diğer alanları gelmiş kaynaklarla benzer kullanılabirler. Bu sistemlerde hidrojen üretimi iki basamaklı olarak gerçekleştirilir. Burada ilk basamakta, genelde silisyum, galyum arsenit ve kadmiyum tellür gibi maddelerden yapılan güneş pili aracılığıyla DC elektrik akımı elde edilir. Daha sonra bu akım, bir elektroliz hücresinin elektrotlarına verilerek suyun oksijen ve hidrojenlerine ayrıştırmaları gerçekleştirilir.

1.3.1.3. (g). Foto Biyolojik Sistemler

Fotosentetik organizmalar, güneş enerjisini çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturmaktadır. Normal olarak, fotosentetik sistemler karbondioksiti karbonhidratlara indirir fakat doğrudan hidrojen vermezler. Fotosentetik bakteriler, fotofermantasyonlarından sonra ortama uygun organik bileşikler verildiğinde ve oksijensiz ortamda büyütüldüklerinde hidrojen üretebilmektedirler. Bugüne kadar H_2/O_2

üretebilen en verimli foto biyolojik sistemlerin, ye il alg ve ciyano-bakteria gibi algler oldu u anla ,lm, t,r (Koyuno lu, vd., 2004).

1.3.1.4. Sanayinin ve Enerjinin Gelece inde Hidrojenin Yeri

Teknoloji geli tikçe enerjiye olan ihtiyaç artmakta ve enerji kaynaklar, ile ihtiyaç olan enerji aras,ndaki aç,k gün geçtikçe büyümektedir. Mevcut enerji sistemi sürdürülebilir de ildir. Kanada Milli Enerji Kuruluğunun rakamlar,na göre; 2020 y,l,ndan itibaren fosil yak,tlara olan talep imdiki h,z,yla artmaya devam ederken, üretim dünya rezervlerinin azalmas,yla birden dü meye ba layaca , tahmin edilmektedir. Bu aç, , kapatacak alternatif çözümlere ihtiyaç duyulmaktad,r. Hidrojen enerjisi bu çözümler içerisinde hem çevre dostlu u, hem verimlili i, hem sürdürülebilirli i, hem de gelecekte öngörüldü üne göre ekonomik olu u aç,s,ndan ideal bir seçim olarak ortaya ç,kmaktad,r.

Enerji birdenbire bitmeyecek olsa da, dünyada enerjinin tükenmesi tehlikesi öyle aç,klanabilir: Ucuz petrol, çevre, adaletsizli e kar , tolerans, daha iyi seçenekler için para, kolay geçi için zaman, gerekeni yapmak için liderlik becerileri h,zla tükenmektedir. Do al gaz,n hâkim oldu u Rusya ve Asya Pasifik ülkeleri hariç dünya genelinde petrol en büyük enerji kayna , olmaya devam ediyor.

Hidrojen enerjisi; fosil yak,tlar,n aksine verimli ve sürdürülebilir bir kaynak olacak, dolay,s,yla sürdürülebilir bir ekonomi kurulabilecek, çevreyle uyumlu olacak, sa l,k sigortas, primleri dâhil sa l,k harcamalar, azalacak, çevre koruma giderleri azalacak, küresel ,s,nman,n sebep oldu u do al afetler azalacak, ya am kalitesi yükselecektir. Endüstride enerji üretiminde ve kullan,m,nda verimin dikkate al,nmas, yeni sektörlerin, ürünlerin ve proseslerin do mas,na neden olacak yeni i alanlar, açacak, i sizli e çözüm olacakt,r. Sürdürülebilir enerji temininde ve da ,t,m,nda yeni kaynaklar ve üretim yöntemlerinin artmas, ülkelerin ve endüstrinin politik stabilitesini peki tirecektir (URL-7, 2010).

1.4. A ,r, Gerilim ve Ayr, ma Gerilimi

Ak,m alt,ndaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmas,na a ,r, gerilim denir (= $E_i - E_d$). Katodun a ,r, gerilimi c her zaman negatif, anodun, a ise her

zaman pozitifdir. A ,r, geriliminin birçok nedeni vardır. En önemlileri; aktivasyon ya da yük transferi gerilimi, deri im (konsantrasyon) gerilimi, direnç polarizasyonu, reaksiyon a ,r, gerilimi, kristal a ,r, gerilimidir (Bockris ve Reddy 1977; Üneri, 1998).

Aktivasyon a ,r, gerilimi ya da transfer a ,r, gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonlar, n elektrot/elektrolit faz s, n, r, nda yük aktar, m, n, n engellenmesinden kaynaklanır. Bir elektrot/elektrolit faz s, n, r, ndaki elektriksel çift katman içinde elektrot reaksiyonunun aktivasyon enerjisini de i tirerek elektrot reaksiyonunun h, z, na etkileyen a ,r, gerilime öaktivasyon ya da transfer a ,r, gerilimiö, A denir. Çözeltinin nedeni oldu u a ,r, gerilime ödirenç a ,r, gerilimiö, denir. Çözeltinin direncinin büyük ya da devreden geçen ak, m, n büyük oldu u ya da elektrot yüzeyinde ak, m geçi ini güçle tiren bir katman olu tu u zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olay, na kat, lacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit s, n, r, na gelmesi ya da bu s, n, r, dan uzakla mas, yeterli kadar de ilse, bunu sa lamak için uygulanan a ,r, gerilime ödifüzyon a ,r, gerilimiö, D denir. Genellikle yaln, z indirgenme olaylar, için önemlidir ve kar, t, rma ile azalt, labilir. Elektrot yüzeyinde ayr, lan maddenin bilirlri bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulmas, s, ras, ndaki tutukluluklar, n nedeni oldu u a ,r, gerilime ökristal a ,r, gerilimiö, k denir. Elektrokimyasal reaksiyon d, , ndaki kimyasal reaksiyonlar, n, n nedeni oldu u a ,r, gerilime ise öreaksiyon a ,r, gerilimiö, r denir.

Toplam a ,r, gerilim bunlar, n toplam, d, r (Üneri, 1998);

$$= a^+ d^+ r^+ k^+ \quad (1.1)$$

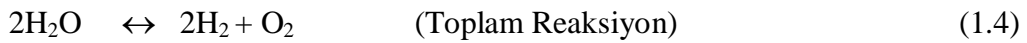
A ,r, gerilim metale elektrolite, elektrolitin deri imine, metal ve elektrolit içerisindeki katkı maddelerine, uygulanan ak, m yo unlu una, s, cakl, a vb. gibi ba l, d, r.

Elektrolit içerisinde sürekli bir ayr, may, sa lamak üzere iki elektrot aras, na uygulanmas, gereken minimum potansiyele öayr, ma gerilimiö denir. Ayr, ma geriliminin de eri tersinir pil potansiyelinden a ,r, gerilim kadar daha fazlad, r. A ,r, gerilim ne kadar az ise ayr, ma gerilimi de o kadar az olur.

1.5. Elektroliz le Bazik Ortamda Hidrojen Eldesi

Hidrojen elde etme yöntemlerinden birisi olan suyun elektrolizinde yüksek saflıkta ve temiz hidrojen gaz, üretilmektedir. Suyun elektrolizi sırasında çok fazla elektrik enerjisi harcanması, katalitik etkinliği yüksek materyaller üzerinde araştırma yapılması, gündeme getirmiştir. Volkan emisyonlarından da görüldüğü gibi (ekil 4.15.) Pt, Rh gibi elementler çok yüksek katalitik etkinliğe sahip olmaları nedeniyle fiyatları yüksek olması, nedeniyle elektrolizde pek kullanılmamaktadır. Bunun yerine bu elementlerin eser miktarları ile diğer metallerin alaşımları olarak elektrolizde kullanılmaktadır. Katalizör olarak kullanılan metal/alaşımlar, asidik veya bazik ortamlarda hidrojen gaz, elde edilerek kullanılırlar. Suyun elektroliziyle hidrojen eldesi, hidrojen çökme reaksiyonu (HER) olarak adlandırılır, birden fazla ara basamaklardan oluşmaktadır. Hidrojen çökme reaksiyonu (HER) en çok araştırılan elektrokimyasal reaksiyonlardan bir tanesi olup, 18. yüzyıldan beri bilinmektedir. HER, asidik ortamda ve bazik ortamda, ortamda bulunan türlerin farklılaşması nedeniyle farklılık göstermektedir. Suyun elektroliziyle katotta $H_{2(g)}$, anotta $O_{2(g)}$ çökmemektedir (Krstajit vd., 2001a).

1.5.1. Bazik Ortamda Hidrojen Çökme Reaksiyonu (HER)



Bazik çözeltide 1.2 ve 1.3 reaksiyonları, standart potansiyelleri 25°C 'de normal hidrojen elektrotuna karşı, sırasıyla $E^0_{H_2O} = -0,828 \text{ V}$, $E^0_{O_2} = 0,402 \text{ V}$ 'dir.

Bu durumda toplam reaksiyonun tersinir potansiyeli

$E_{tr} = 1,229 \text{ V}$ olur. 25°C de $G^\circ = -nFE^\circ$ den

$$G^\circ = -2F(-E_{tr}) = 237,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ de erine sahiptir.} \quad (1.5)$$

$$G^\circ = 237,178 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1.6)$$

$$H^\circ = 285,83 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1.7)$$

$$S^\circ = 163,18 \text{ j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (1 mol H için)} \quad (1.8)$$

Böyle bir sistemde elektroliz için tersinir elektrot potansiyel termal enerjisi $H^\circ - G^\circ = 48,652 \text{ kj.mol}^{-1}$ olur ve suyun elektrolizinin gerçekleşmesi için bu kadar enerji sağlanmalıdır. Sadece elektrik enerjisi uygulandığında $H^\circ = 285,83 \text{ kj.mol}^{-1}$ iken $E^{0,en} H_2O = 1,481 \text{ V}$ ($E^{0,en} H_2O$: Entalpi 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 vd., 2004).

Bu durumu aşağıdaki denklemlerle açıklanabilir.

$$E = E^m H_2O + a_a + k + iR \quad (1.9)$$

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

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

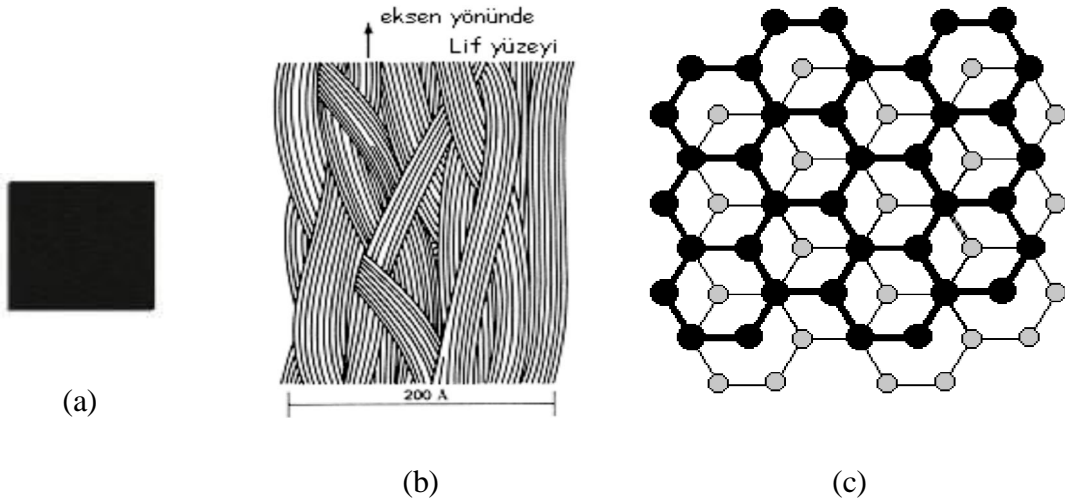
Elektrotlar çoğunlukla Tafel parametreleriyle karakterize edilirler. Bunlar yükde i imi akım yoğunluğu (j) ve Tafel eğimi (b)'dir. Tüm aktif elektrotlar için j değeri en büyük ve b değeri en küçük olması istenir.

1.6. Karbon Keçe

Performans ve fiyat oranının değeri 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 kâğıt endüstrisi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Karbon liflerinin üretiminde, organik kökenli hammaddelerin ,s,t,lmas, sonucu karbon d, ,ndaki di er atomlar uzakla makta böylece karbon atomlar,ndan olu mu filamentler elde edilmektedir. Bu filamentlerin kristalizasyonundan sonra yüksek mukavemetli lifler elde edilmektedir. Karbon liflerinin yo unlu u kullan,lan hammadde ve i lem s,cakl, ,na ba l, olarak 1,6-2,2 g/cm³ aras,nda de i iklik göstermektedir. Karbon lif üretiminde kullan,lan hammadde yo unlu u 1,14-1,19 g/cm³ aras,nda de i mektedir. Elde edilen lif modülündeki art, grafitizasyon s,cakl, ,n,n art, , ile artmaktadır. Karbon liflerinden yap,lm, kompozitler 1020 çelik konstrüksiyonlarda 5 kat daha dayan,kl, ve 1/5 a ,rl, ,ndad,r. Ayn, ekilde 6061 alüminyum konstrüksiyonlarda 7 kat daha dayan,kl, iken, 2 kat daha sert ve 1,5 kat daha hafiftir. Karbon liflerinin yorulma davran, , bilinen tüm metallerden daha iyidir. Uygun reçine ile kapland, , zaman elde edilen kompozitin korozyona kar , dayan,m, iyi olmaktadır. Katran esasl, karbon liflerinin elektriksel iletkenli i bak,rndan 3 kat daha fazlad,r.

Karbon lifleri kolayl,kla erimedikleri için yüksek s,cakl,klar,n olu tu u uçak frenlerinde ve roketlerde kullan,lmaktadır. Her bir kristalit, çoklu tabakadan olu maktadır. Her bir tabaka, grafen tabaka olarak isimlendirilen hegzagonal yap, ekinde düzenlenmi karbon atomlar,ndan meydana gelmektedir.



(: Üst tabaka, : Alt tabaka)

ekil.1.8. Karbon keçenin d, görünü ü (a) , eksen yönündeki model (b), grafen düzlem (c), (Kojira ve Kiryu-shi, 1999)

Tabaka içindeki güçlü C-C ba lar, life, yüksek dayan,m ve sertlik verirken, tabakalar aras,ndaki zayıf van der Waals ba lar, kayma direncinin artmas,na sebep olurken, ,s, ve elektrik iletkenli inin yüksek olmas,na neden olmaktadır. Kiristalitlerin kal,nl, , ve uzunlu u karbon liflerinin elektriksel, ,s,l özelliklerini ve modülünü etkilemektedir. Daha büyük ve daha oryante olmu grafen düzlemi daha yüksek termal ve elektriksel iletkenlik sa lamaktadır. Mikro yap,n,n oryantasyonu plastik deformasyon veya ,s,l i lemleri ile de i tirilebilmektedir.

Yo unlu u $0,05-0,2 \text{ g/cm}^3$, ,s, iletkenli i 20°C de $6,10^{-5}-3,10^{-4} \text{ W/m.K}$ olan karbon keçeleri ,s, izolasyon maddesi olarak kullan,lmaktadır,rlar. Karbon kuma lar elektrik f,r,nlar,nda 3000°C a kadar elektrik izolasyonunda kullan,lmaktadır, r (Karc,, 2010)

1.7. Çal, man,n Amac,

Do ada serbest halde hidrojen bulunmamaktadır, r. Hidrojenin sudan üretilmesi ana ilkedir. Hidrojen üretim yöntemlerinin ba ,nda suyun elektrolizi gelir. Fakat bu yöntemde anot, katot ve çözeltide olu an a ,r, gerilimler elektroliz sisteminde verimi azaltmakta ve daha fazla elektrik enerjisi harcanmas,na neden olmaktadır, r. Bu dezavantaj,n giderilmesi için uygun elektrot ve elektrolit belirleme çal, malar, yap,lmaktadır, r. Pt grubu metallerin hidrojen gaz, ç,k, ,n, en iyi katalizledi i bilinmektedir (Yazici vd., 1995).). Pt'n pahal, bir metal olmas,, katalizör olarak kullan,lmada yöntemin maliyetini att,racakt, r. Elektrotlar,n yüzey alan, ne kadar fazla olursa elektrotun etkinli ini o ölçüde artar. Karbon keçenin yüzey alan, oldukça büyük olmas,na kar ,n hidrojen gaz, olu umu için yeterli etkinli e sahip de ildir. Karbon keçe üzerine hidrojen gaz, ç,k, , için yüksek katalitik etkinli e sahip metaller çok az miktarlarda çöktürülerek elektrotun etkinli i artt,r,labilir.

Bu çal, mada, yüksek yüzey alan,na sahip karbon keçe (C) üzerine farklı miktarlarda Fe, Pt elektrokimyasal olarak çöktürülmü tür (C/Fe-mFe_xPt_y). Haz,rılanan katalitik etkisi 1 M KOH çözeltisinde, oda s,cakl, ,nda, elektrokimyasal yöntemlerle ara t,r,lm, t,r. Çal, madaki amaç; elektroliz ile hidrojen gaz, eldesi için a ,r, gerilimi dü ük, elektrokatalitik etkisi yüksek, maliyet olarak ucuz ve zamanla kararlı, elektrot haz,rılanmas,d,r.

2. ÖNCEK ÇALI MALAR

Burchardt T., (2000), Ni plakalar üzerine elektrokimyasal olarak çöktürülmü NiP_x ala ,mlar, üzerinde hidrojen ç,k, , reaksiyonunu incelemi tir. Çöktürme potansiyeli de i tirilerek % 15-27 oran,nda P içeren kaplamalar elde edilmi tir. Elektrotlar,n etkinli inin kaplama içerisindeki P içeri ine ba l, oldu u belirlenmi ve % 17,1 P içeren elektrotta maksimum etkinlik elde edilmi tir. Daha dü ük ve daha yüksek P içeri inde ise etkinlik azalmaktad,r. Sabit ak,mda çöktürme süresi de i tirilerek farklı kal,nl,klarda kaplamalar elde edilmi , kaplama kal,nl, ,n,n artmas, ile etkinli in artt, , bulunmu tur. Elde edilen kaplamalarda adsorplanan hidrojen miktar, belirlenmi ve adsorplanm, hidrojen miktar,ndaki de i imin yakla ,k olarak katalitik etkinlikteki de i ime e it oldu u belirlenmi , en aktif elektrodun ayn, zamanda en fazla hidrojen adsorplayan elektrot oldu u bulunmu tur. Adsorplanm, hidrojen, metalin elektronik yap,s,n, de i tirmekte, bu nedenle de hidrojen ç,k, , reaksiyonunun mekanizmas,n, de i tirerek elektrotlar,n elektro katalitik özelliklerini de i tirmektedir. Çal, mada ayr,ca 14 gün boyunca elektrotlar,n kararlı, , da çal, ,lm, t,r. Ba lang,çtan itibaren etkinlik azalm, (yakla ,k % 50 oran,nda), yakla ,k iki gün sonra dengeye gelmi tir. 10. Günde elektrot çözeltiden ç,kar,l,p çözeltiye tekrar dald,r,lm, , elektrot etkinli i, çözeltiden ç,kar,lmad, , duruma göre biraz fazla oldu u gözlenmi fakat etkinlik tekrar eski durumuna dü mü ve dengeye gelmi tir.

Krstajit N., Popovic M., Grgur B., Vojnovic M., Sepa D., (2001), bazik ortamda nikel elektrot üzerinde hidrojen ç,k, reaksiyonun (HER) mekanizmas,n, ara t,rm, lard,r. Bunun için Tafel e rileri ve impedans spektroskopisi kullan,lm, t,r. Elde edilen sonuçlara göre bütün potansiyel bölgelerinde daha bask,n olan V basama ,n, birbirine paralel olan H ve T basamaklar, izler. $-0,95 > E > -1,1V$ potansiyel bölgesinde V basama ,n, H basama , ile birlikte meydana gelen T basama , daha bask,n bir ekilde takip eder. Yani burada meydana gelen H basama , önemsizdir. Bu potansiyel bölgelerinde h,z belirleyici basamak Tafel basama ,d,r. $-1,2 > E > -1,4 V$ potansiyel bölgelerinde Volmer basama ,n, Tafel basama , ile birlikte meydana gelen H basama , daha bask,n bir ekilde takip eder. Burada h,z belirleyici basamak H basama , olup tam bir kaplama sahiptir. Yani burada meydana gelen T basama , önemsizdir.

Krolkowski A., Wiecko A., (2002), elektrokimyasal olarak çöktürülmü % 7, 20 ve 28 oran,nda P içeren Ni-P ala ,mlar,nda potansiyodinamik, potansiyostatik ve impedans yöntemleri ile 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde hidrojen ç,k, reaksiyonunu, (HER) incelemi lerdir. Hidrojen ç,k, reaksiyonunun kinetik parametreleri polarizasyon ve impedans verilerinden elde etmi lerdir. Kristal Ni-7P ala ,mlar, için HER, amorf Ni-20P ve Ni-28P ala ,mlar,ndan daha h,zl,d,r. Fakat bu fark fazla de ildir. Deney öncesinde baz, kristal Ni-7P ala ,mlar, anodik olarak polarize edilmi ve bu ala ,mlar için HERøde belirgin bir art, gözlemlenmi tir. Bu artlarda HERø'n türü de i tirilmi , çok yüksek ara yüzey kapasitans de erleri ve çok daha dü ük Tafel e imleri bulunmu tur. Bu etki, ala ,m yüzeyinin HER için aktif bir tür olarak belirlenen fosfat filmi ile kaplanmas,na ba lanm, t,r.

Karda G., Yaz,c, B., Erbil M., (2003), platin elektrotta 0,1 M NaCl + 1 M x alkol (x=metil, etil ve propil alkol) çözeltisinde, farklı pH'darda (3,5 ve 8) ve sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 75°C) , sabit 5 V potansiyel altında birincil alkollerin hidrojen gaz, ç,k, ,na etkisini incelemi lerdir. Alkollü çözeltilerde, alkol platin üzerine adsorplanmakta ve anodik ve katodik reaksiyonlar,na a ,r, gerilimlerini dü ürmektedir. Bütün pH'darda alkollü çözeltilerde hidrojen verimlerinin artt, ,n,, bütün çözeltilerde sıcaklı ,n artmasıyla hidrojen veriminin azald, ,n, belirlemi lerdir. Böyle bir sistem için 25°C'de hidrojen üretiminin daha ekonomik oldu u önerilmi tir.

Gürten A.A., Kayak,r,Imaz K., Yaz,c, B., Erbil M., (2003), elektroliz yöntemi ile 0,01 M NaCl ve de i ik konsantrasyonlarda primer alkoller içeren çözeltilerde gümü ün katodik davran, lar,n, incelemi lerdir. Pt ve Ag elektrotlar aras,ndaki teorik ve deneysel ayr, ma gerilimi de erlerini belirlemi lerdir. Sisteme sabit 5,0 ve 10,0 V sabit potansiyel uygulayarak Ag katot yüzeyinde aç, a ç,k,an hidrojen gaz, hacimlerini ayr,ca belirlemi lerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre NaCl çözeltisi içerisine alkol ilavesinin anodik a ,r, gerilimi dü ürdü ünü ve hidrojen verimini artt,rd, ,n, belirlemi lerdir.

Turonova A., Galova M., (2003), Fe elektrotu üzerine elektrokimyasal olarak Ni-Cu kaplam, lar. Cu, Ni, Ni-Cu elektrotlar,n,n ak,m veriminin incelemi ler. Ak,m verimine sodyum sitrat oran,n,n nas,l etkiledi ini ara t,rm, lar. Buna göre Ni-Cu elektrotuna ait ak,m verimi en iyi olmakla birlikte sodyum sitrat miktar, artt,kça ak,m verimi de artmaktadır.

Solmaz R., (2004), bu çal, mada, ç,plak ve nikel kapl, gümü , pirinç ve de i ik metal bile imlerine sahip çelik elektrotlarda asidik ve bazik ortamlarda hidrojen gaz, ç,k, ,n, incelemi tir. Bu amaçla üç elektrot tekni i kullan,larak katodik polarizasyon e rileri ve hidrojen ç,k, ,n,n gerçeikle ti i farklı potansiyellerde Nyquist e rileri elde edilmi tir. Bu elektrotlar,n hidrojen a ,r, gerilimlerini belirlemek amac,yla elektroliz yöntemi kullan,lm, t,r. Ayr,ca elektroliz yöntemi kullan,larak sisteme sabit 5 V potansiyel uygulanarak katotta aç, a ç,kan hidrojen gaz, hacimleri ölçülmü tür. Elde edilen sonuçlardan, nikel kapl, elektrotlarda hidrojen a ,r, geriliminin dü tü ü belirlenmi tir.

Crnkovic F.C., Machado S.A.S., Avaca L.A., (2004), yumu ak çelik elektrot üzerine kaplanm, Ni-Fe-Mo-Zn ala ,m,n,n 6 M KOH içerisinde hidrojen gaz, ç,k, ,n, incelemi lerdir. Çal, malar,nda kulland,klar, elektrotu iki yolla haz,rlam, lard,r. Birincisinde 10 dk boyunca 4 metali de bir arada kaplam, ve daha sonra elektrot % 28 KOH içerisinde 80°C'de 4 saat boyunca tutularak yüzeydeki Zn metali uzakla t,r,l,p elektrotun yüzey alan, artt,r,lm, t,r (tip a). kincisinde ise Zn d, ,ndaki 3 metal 60 dk kapland,ktan sonra üzerine Znøyu da içeren 4 metal kaplanm, ve ayn, ekilde yüzeydeki Zn uzakla t,r,lm, t,r (tip b). Elde ettikleri sonuçlara göre her iki elektrotta da HER için oldukça yüksek etkinlik göstermektedir Buna kar ,n tip b elektrotu daha yüksek etkinlik göstermekte ve zamanla daha kararlı, olmaktadır.

Supicova M., Or,nakova R., Kupkova M., Kabatova M., (2005), demir yüzeyine Ni-Cu ikili kaplamas,n, yapm, lar ve kaplama ko ullar,n, ve ak,m verimini ara t,rm, lar. %95 Cu içerikli kaplamalar,n daha kaliteli ve daha dayan,kl, oldu unu ve sodyum sitrat eklenmesiyle bak,ra ait standart potansiyeli daha negatife kayd,rarak daha yüksek kalitede kaplamalar elde etmi lerdir. Artan ak,m iddetiyle kaplama esnas,nda ak,m verimi azalmaktadır.

Navarro-Flores E., Chhong Z., Omanovic S., (2005), bak,r üzerine elektrokimyasal olarak kaplanm, Ni, NiMo, NiW ve NiFe kaplamalar,n,n sülfürik asit içerisinde Tafel ve impedans tekniklerini kullanarak hidrojen gaz, ç,k, ,n, incelemi lerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre Ni'nin Fe, Mo ve W ile ala ,m haline getirildi inde hidrojen gaz, eldesi için sadece nikel kullan,ld, , duruma göre daha fazla oldu unu belirlemi lerdir. Bu sonucu, kaplanan metallerin elektrokatalitik etkinlikleri ve elektrotlar,n daha geni yüzey alanlar,ndan kaynakland, ,n, belirtmi lerdir. Çal, ,lan elektrotlar içerisinde Ni_{7,3}Mo elektrodu daha gözenekli olmas,ndan dolayı, en yüksek elektrokatalitik etkinli e

sahiptir. Elektrokatalitik etkinli i yüksek katalizörler geçi metallerinin sa ,ndaki ve solundaki gruplar,n ala ,m haline getirilerek elde edilebilece ini göstermi lerdir.

Solmaz R., Karda G., Yaz,c, B., Erbil M., (2005), yumu ak çelik (YÇ), nikel kaplanm, yumu ak çelik (YÇ/Ni) ve nikel-çinko kaplanm, yumu ak çelik (YÇ/NiZn) elektrotlarda alkali ortamda hidrojen ç,k, , çal, ,lm, t,r. Elektrotlar,n etkinliklerinin ve kararlıklar,n,n elektroliz süresince de i imi ayr,ca incelenmi tir. Elde edilen sonuçlar yumu ak çeli in yüzeyinin ince bir nikel filmi ile kaplanmas,n,n hidrojen eldesi için elektrotun etkinli ini arttırdı, ,n, ve özellikle YÇ/NiZn elektrotunun oldukça aktif, dü ük a ,r, gerilimli ve elektroliz süresince kararlı oldu unu göstermi tir.

Solmaz R., Karda G., Yaz,c, B., Erbil M., (2005), yumu ak çelik (YÇ), ince nikel filmi ve bu filmin üzerine kobalt-çinko kaplanm, yumu ak çelik elektrotlarda (YÇ/Ni/CoZn) 1 M NaOH çözeltisi içerisinde 25 °C'de hidrojen gaz, eldesi ara t,r,lm, t,r. Elde edilen sonuçlar ince nikel kaplanm, yumu ak çeli in yüzeyinin CoZn ile kaplandıktan sonra yüzeydeki daha aktif çinko metalinin çözülmesi ile elde edilen YÇ/Ni/CoZn elektrotunun hidrojen gaz, eldesi için etkinli inin oldukça arttı, ,n, ve elektroliz sisteminde kullanıldı, ,nda sistemdeki a ,r, gerilimi dü ürdü ünü göstermi tir.

Karda G., Solmaz R., Yaz,c, B., Erbil M., (2006), ince Co filmi kaplanm, yumu ak çelik (YÇ/Co), ince kobalt filmi ve bu filmin üzerine kobalt-çinko kaplanm, yumu ak çelik elektrotlarda (YÇ/Co/CoZn) hidrojen gaz, eldesi ara t,r,m, lard,r. Elde edilen sonuçlar ince kobalt kaplanm, yumu ak çeli in yüzeyine CoZn ile kaplandıktan sonra yüzeydeki daha aktif çinko metlinin çözünmesiyle elde edilen YÇ/Co/CoZn elektrotunun hidrojen gaz, eldesi için etkinli ini oldukça arttı, ,n, ve elektroliz sisteminde kullanıldı, ,nda sistemdeki a ,r, gerilimini dü ürdü ünü göstermi tir.

Lasia A., (2006), yapt, , çal, mada paladyum metali üzerinde hidrojen adsorpsiyon reaksiyonun mekanizmas,n, ara t,r,m, lard,r. Çözelti içerisinde pozitif a ,r, gerilimlerde artan difüzyonla artan hidrojen, metal yüzeyinde absorbe olmaktadır. Potansiyel ve a ,r, gerilimler alt,nda hidrojen metal yüzeyinde adsorpsiyon ve adsorpsiyon tepkimeleri meydana gelmektedir. Adsorpsiyon tepkimelerinin çok karma ,k oldu unu söylemi lerdir.

Solmaz R., Karda G., (2007), bu çal, mada B (pirinç), B/NiZn, B/Ni/NiZn elektrotlar,n, kullanarak 1 M KOH çözeltisinde elektroliz yöntemi kullanılarak katodik polarizasyon e rileri ve impedans ölçümleri elde edilmi , buna ba l, olarak hidrojen ç,k, , reaksiyonu (HER) incelenmi tir. Uzun süren testlerde bu ala ,mlar,n elektrokatalitik aktivitesi ve korozyon performans, belirlenmi olup, elde edilen sonuçlara göre (leaching)

uzakla tırma yapılan elektrotlarda özellikle B/Ni/NiZn elektrodunun diğer elektrotlara göre daha düşük aır, gerilime, HER için daha iyi elektrokatalitik aktiviteye ve korozyona karşı, daha iyi korumaya sahip olduğu bulunmuştur.

Cho K., Kwon H., (2007), ince Cu levha üzerine Co ve Co-P kaplanarak % 10'lık NaOH, % 10'luk NaBH₄ çözeltisinde HER ve katodik akım yoğunluğunu araştırmaları ve ayrıca banyo kaplama süresinin HER'e nasıl etki edeceğini belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre katodik akım yoğunluğunun ve kaplama süresinin artmasıyla Co-P alaşımlarına göre HER performansları daha fazla artmış, bulunmuşlardır. Katodik akım yoğunluğunun ve kaplama süresinin çok fazla artması, HER performanslarının 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'de hızlanmaktadır.

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

Danaee I., Jafarian M., Forouzandeh F., Gobal F., Mahjani M.G., (2008), cam, karbon üzerine galvanostatik olarak Ni ve NiCu çöktürerek (GC/Ni, GC/NiCu) metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini 1 M NaOH çözeltisinde CV ve kronoamperometri tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Ni ve Cu'nun birlikte çöktürüldüğü GC/NiCu elektrotun metanol elektrooksidasyonu için oldukça etkin olduğu ve reaksiyonun bu elektrot yüzeyinde difüzyon denetimli olarak gerçekleştiğini belirlemişlerdir.

Solmaz R., Döner A., Kardaş G. (2008), bu çalışmada NiCu kompozit malzemesi, bakır (Cu/NiCu) elektrotu üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmış ve hidrojenolu ortamında (HER) elektrokatalitik malzemesi olarak kullanılabilirliği atomik absorpsiyon (AAS), taramalı 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 yapıyla alakalı olduğu ortaya konmuştur.

Solmaz R., Karda G., Yaz,c, B., Erbil M., (2008), bu al, mada, karbon keçe üzerine farklı miktarlarda nikel elektrokimyasal olarak çöktürülmü tür. Hazırlanan elektrotlar, n 1 M NaOH çözeltisinde hidrojen gaz, ,k, ,na katalitik etkisi katodik ak,m-potansiyel e rileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve elektroliz yöntemleri kullan,larak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre karbon keçe üzerine nikel çöktürülmesi elektrotun a ,r, gerilimini dü ürecek hidrojen gaz, ,k, ,n, arttırmaktadır. Elektrotun katalitik etkinli i çöktürülen nikel miktar,na ba l, olarak de i mektedir. Nikel öktürülmü elektrotlar, n yüksek katalitik etkinli i keçe elektrotun büyük yüzey alan, ve nikelin yüksek katalitik etkinli i ile a,klanm, t,r.

El-Meligi Ismail A.A., (2009), hidrojen üretim kayna , olarak hidroklorik asit içine dald,r,lm, zayıf karbon elik elektrotunun hidrojen olu um reaksiyonu al, ,lm, t,r. Hidroklorik asit konsantrasyonundaki art, ile birlikte korozyon ve üretim h,z, ile ak,m yo unlu u art, , gözlemlenmiştir. Teorik ve pratik olarak her 1 gram demire kar ,l,k 0,036 gram hidrojen elde edilmiştir. Bundan dolayı, deney süresince hidrojen üretim verimlili i %100 olarak gerçekleşmiştir. Verimlili in bu düzeyde yüksek ,kmas,, demirdeki azalma ile hidrojen olu um miktar, aras,nda güçlü bir ba oldu unu göstermiştir. Buradaki demir miktar, ile hidrojen olu um miktar, ile ba ,ml, de i kenler, HCl konsantrasyonu ile deney zaman, ba ,ml, de i kenler oldu u saptanm, t,r. Zayıf karbon elik elektrot taraf,ndan üretilen hidrojen depolama malzemesi üzerine uygulanm, t,r. Test edilen malzeme oda s,cağı, , ve normal atmosfer bas,nc,nda hidrojenin % 60,n, toplad, , gözlemlenmiştir.

Xu Y., (2009), bu al, mada, hidrojenin, gelecek için önemli bir enerji kayna , oldu u ve üretimi ile ara t,r,lm,as,n,n önemli oldu u fikrinden yola ,k,lm, t,r. Safs,zl,klar, n hidrojen olu um reaksiyonu üzerindeki etkilerine vurgu yap,lm, t,r. Ayr,ca elektrokimyasal performans ile adsorpsiyon yap,s, aras,ndaki ili ki kurman, n önemli oldu u ve baz, katk, maddelerinin (özellikle nitrik asit) hidrojen olu umuna önemli ölçüde katk, sa lad,klar, ortaya konulmu tur.

Xue F.-Q., Zhang H.-T., Wu C.-X., Ning T., Xu X., (2009), karbon keçe elektrokimyasal aktivitesinin geni yüzey alan,na sahip ve iyi mekanik dayan,m, olan yayg,n kullan,lan geçirgen elektrottur. Buna ra men kötü yanlar, vard,r. Kinetik zayıf tersinirdir. Tersinirli i arttırmak için karbon keçe üzerinde kimyasal ve elektrokimyasal de i ikli e gitmişlerdir. Prusya mavisi ile karbon keçe film kaplam, lar. Bu da elektrotu daha verimli hale getirmiştir. arj edilebilir pillerin elektrokatalizlerinde ve ikincil pillerde kullan,lm, t,r. Prusya mavisi ile kaplanm, karbon keçenin elektrokimyasal davran, lar,

dönü ümlü voltametri ve EIS -ta sabit ak,mda deneyleri gözlemlenmi tir. Prusya mavisi ile kaplanm, karbon keçe elektrot arj transfer direncini dü ürdü ü ve % 12 oran,nda elektrotun voltaj etkinli ini artt,rd, , gözlemlenmi tir. Yanhui Xu (2009) , Safs,zl,klar,n hidrojenin olu um reaksiyonlar,na etkileri incelenmi tir. Çal, man,n amac, elektrokimyasal performans ile adsorbsiyon yap,s, aras,nda ili ki kurmak ve baz, katk, maddelerinin etkilerini ortaya ç,karmaktad,r. EIS ile tek kristal alt,n elektrot üzerinde hidrojen olu um reaksiyonlar, çal, ,lm, , nitrik asit ile hidrojen olu um h,z,n,n artt, , gözlenmi tir.

Solmaz R., Karda G., (2009), bak,r elektrot üzerine elektrokimyasal olarak Fe, Ni ve de i ik oranlarda NiFe kaplam, lard,r. Haz,rılanan kaplamalar dönü ümlü voltametri, atomik absorpsiyon spektroskopisi, taramal, elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilmi tir. Elektrotlar,n alkali ortamda hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkilerini ak,m-potansiyel e rileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelemi lerdir. Elde edilen verilere göre Ni ve Fe bir arada kapland,klar,nda tekli kaplamalar ile k,yasland, ,nda hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkileri artmaktad,r. kili kaplamalar,n etkisi kaplaman,n bile imine ba l, olarak de i mektedir. En uygun metal bile imli elektrotun elektroliz sisteminde zamanla elektrokimyasal kararlı, l, ve korozyon davran, lar, ayr,ca incelenmi tir. Elde edilen sonuçlara göre NiFe (4:6) kaplamas,n,n hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkisi zamanla oldukça kararlı, olmakta ve ayr,ca korozyon dayan,m, oldukça yüksek olmaktadır.

Solmaz R., Döner A., ahin ., Yüce A.O., Karda G., Yaz,c, B., Erbil M., (2009), bak,r yüzeyine elektrokimyasal olarak NiCoZn üçlü kaplamas,n, olu turmu lard,r. Elde edilen elektrot 24 saat boyunca hidrojen gaz, ç,k, , duruncaya kadar %30luk NaOH çözeltisi ile muamele edilerek yüzeydeki Zn çözümlenerek uzakla t,r,lm, t,r. Bu ekilde elektrotun yüzey alan, artt,r,lm, t,r. Elektrotlar atomik absorpsiyon spektroskopisi, enerji da ,l,m,l, X-ray spektroskopisi ve taramal, elektron mikroskobu ile karakterize edilmi tir. Elektrotlar,n elektroliz sisteminde zamanla kararlı, l, , ak,m-potansiyel e rileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmi tir. Elektrotlar,n kesikli elektroliz ve sürekli elektroliz ile korozyon davran, lar,ndaki de i im ayr,ca belirlenmi tir. Elde edilen sonuçlara göre NiCoZn elektrotu zamanla oldukça kararlı, olmaktadır. Korozyon dayan,m, ise elektroliz süresine göre de i mektedir.

Solmaz R., Döner A., Karda G., (2010), bak,r yüzeyine elektrokimyasal olarak NiCuZn üçlü kaplamas,n, olu turmu lard,r. Elde edilen elektrot 24 saat boyunca hidrojen gaz, ç,k, , duruncaya kadar %30luk NaOH çözeltisi ile muamele edilerek yüzeydeki Zn

çözülerek uzakla t,r,lm, ve elektrotun yüzey alan, artt,r,lm, t,r. Elektrotlar enerji da ,l,ml, X-ray spektroskopisi ve taramal, elektron mikroskobu ile karakterize edilmi tir. Elektrotlar,n elektroliz sisteminde zamanla kararlı, , ak,m-potansiyel e rileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmi tir. Elde edilen sonuçlara göre NiCoZn elektrotu ikili NiCu ile k,yasland, ,nda oldukça gözenekli bir yap,ya hidrojen gaz, ç,k, ,n katalitik etkisi önemli ölçüde artm, t,r. 120 saat boyunca yap,lan elektroliz süresince elektrotun katalitik etkisi oldukça kararlı, olmaktadır.

Song L.J., Meng H.M., (2010), deniz suyunda hidrojen üretiminde kullan,lan Ni-Fe-C elektrotu üzerinde C içeri inin etkisi incelemi lerdir. pH =12, % 3,5 NaCl, 90°C'de 100 ile 300 A/m² ak,m yo unlu u aral, ,nda Ni-Fe-C elektrotu üzerinde gerçekleştirilen hidrojen olu um reaksiyonlar, EIS tekni i ve polarizasyon ölçümleri yap,larak çal, ,lm, t,r. Ölçümler neticesinde ak,m yo unlu unun Ni-Fe-C kaplamas,n,n C içeri i ve parçac,k büyüklü ü ile belirlendi i görülmü tür. Bunun yan,nda Ni-Fe-C hidrojen olu umunda olu an a ,r, gerilimin C içeri i ve parçac,k büyüklü ü ile ili kili oldu u görülmü tür. Hidrojen olu um reaksiyonunun optimum katalitik aktiviteli Ni-Fe-C elektrotunun % 1,59 C içerdi i ve minimum parçac,k büyüklü ü 3,4 nm olmas, gerekti i bulunmu tur.

Raouf J.-B., Ojani R., Kiani A., Rashid-Nadimi S., (2010), bak,r yüzeyine nanoporöz bak,r olu turduktan sonra bunun üzerine kimyasal olarak Pt çöktürümü lerdir. Haz,rlad,klar, elektrotlar, SEM ve EDX ile karakterize etmi lerdir. Elektrotlar,n hidrojen gaz, ç,k, ,n katalitik etkilerini 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde incelemi lerdir. Elde ettikleri bulgulara göre Pt çöktürülmü nanoporöz bak,r elektrot hidrojen gaz, ç,k, , için oldukça yüksek katalitik etkiye sahiptir.

Döner A., Solmaz R., Karda G., (2011), grafit elektrot üzerine farklı oranlarda Co ve Zn metallerini farklı ak,m yo unluklar,nda ve kal,nl,klarda bir arada çöktürdükten sonra haz,rlad,klar, CoZn ikili kaplamas,n, %30'lık NaOH çözeltisi ile muamele ederek yüzeydeki Zn çözülerek uzakla t,rm, ve elektrotun yüzey alan,n, artt,rm, lard,r. Yüzey alan, artt,r,lm, CoZn yüzeyine daha sonra 1 mg/cm² Pt çöktürümü lerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre CoZn kompozit kaplaman,n hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkisi metal oranlar,, kaplama ak,m yo unlu u ve kaplama kal,nl, ,na ba l, olarak de i mektedir. En uygun metal oran,, kaplama ak,m yo unlu u ve kal,nl,кта elde edilen CoZn yüzeyine çok az miktarda Pt çöktürüldü ünde ise elektrotun etkinli i daha da artmaktadır.

Herraiz-Cardona I., Ortega E., Va'zquez-Go'mez L., Pe'rez-Herranz V., (2011), AISI 304 paslanmaz çelik elektrot üzerine elektrokimyasal olarak NiCoZn

kaplam, ve olu turduklar, kaplamay, daha sonra deri ik alkali çözeltisi ile muamele ederek Zn metalini uzakla t,arak elektrotun gözeneklili ini artt,rm, lard,r. Haz,rlad,klar, elektrotu SEM, EDX, polarizasyon ve EIS teknikleri ile karakterize etmi lerdir. Elde ettikleri bulgulara göre Ni elektrot ile k,yasland, ,nda gözeneklili i artt,r,lm, NiCoZn elektrotun hidrojen gaz, ç,k, ,n katalitik etkisi artm, t,r. Artan etkinli i NiCoZn katalizörünün yüksek yüzey alan, ile aç,klam, lard,r.

Solmaz R., Karda G., (2011), bak,r elektrot üzerine NiCoZn üçlü kaplamas,n, olu turduktan sonra elde ettikleri elektrotu hidrojen gaz, ç,k, , duruncaya kadar %30'duk NaOH ile muamele ederek yüzeydeki Zn metalini çözüerek uzakla t,rm, ve elektrotun gözeneklili ini artt,arak yüzey alan,n, art,rm, lard,r. Yüzey alan, artt,r,lm, NiCoZn yüzeyine daha sonra 1mg/cm^2 Ag, Pd ve Pt metalleri elektrokimyasal olarak çöktürmü lerdir. Haz,rlad,klar, elektrotlar, EDX ve SEM ile karakterize etmi lerdir. Elektrotlar,n hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkilerini oda s,cakl, ,nda 1 M KOH çözeltisinde katodik ak,m-potansiyel e rileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile belirlemi lerdir. Elde ettikleri bulgulara göre haz,rlanan elektrotlar oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir. NiCoZn yüzeyine Ag, Pd ve Pt çöktürülmesi elektrotun katalitik etkisini daha da artt,rmaktad,r. Elektrotlar,n katalitik etkileri $\text{Ni} < \text{NiCoZn} < \text{NiCoZn-Pd} < \text{NiCoZn-Ag} < \text{NiCoZn-Pt}$ s,ras,na göre de i mektedir. Di er elektrotlar ile k,yasland, ,nda elektroliz sisteminde NiCoZn-Pt elektrotunun zamanla daha kararl, oldu u belirlenmi tir.

Döner A., Karc, . ve Karda G. (2012), Karbon keçe yüzeyine Ni, Co ve NiCo katalizörlerini çöktürerek 1 M KOH çözeltisinde hidrojen gaz, üretimine katalitik etkilerini çal, m, lard,r. Elde ettikleri bulgulara göre C yüzeyine bu katalizörlerin çöktürülmesi, C α ın hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkisini artt,rmaktad,r. En yüksek etkinlik Ni ve Co α n bir arada çöktürüldü ü elektrotta elde edilmi tir.

Gündo du A. (2012) (Tez Dan, man, Ramazan Solmaz), yapm, oldu u yüksek lisans tezinde karbon keçe yüzeyine de i ik oranlarda NiPt (100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100) çöktürmü ve elde ettikleri elektrotlar,n 1 m KOH çözeltisinde hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkisini ara t,rm, t,r. Elde etti i bulgulara göre elektrot yüzeyinin önce ince bir Ni filmi sonra bu filmin yüzeyine çok az miktarlarda Ni ve Pt çöktürüldü ünde elektrotun katalitik etkisi önemli ölçüde artmaktad,r. Elektrotun zamanla oldukça kararl, oldu u ayr,ca belirlenmi tir.

Solmaz R. (2013), karbon keçe üzerine ince bir Ni filmi kaplad,ktan sonra elde etti i C/Ni yüzeyine çok az miktarlarda Ir ve NiIr (1:1) çöktürerek katalitik yüzeyli

elektrotlar elde etmi tir (C/Ni-NiIr). Elde etti i elektrotlar,n hidrojen gaz, üretimine katalitik etkisini oda s,cakl, ,nda 1 M KOH çözeltisinde polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi tekni i ile incelemi tir. Elde etti i deneysel bulgulara göre C yüzeyinin ince bir Ni filmi ile kaplanmas, elektrotun etkinli ini arttırmaktadır. C/Ni yüzeyine çok az miktarda Ir ve NiIr çöktürüldü ünde etkinlik dönemi ölçüde artmaktadır. Özellikle NiIr çöktürülmü elektrotta metallerin sinerjistik etkisi ile hidrojen üretimi önemli ölçüde katalizlenmektedir.

Xie Z., He P., Du L., Dong F., Dai K., Zhang T. (2013), dört farklı yöntemle hazırlanmış, Ni elektrotlar, n 0.50 M Na₂SO₄ + 0.10 M H₂SO₄ ortam,nda hidrojen gaz, üretimine etkilerini ara tır, m, lar,dr. Elde ettikleri deneysel bulgulara göre elektrotlar, aktivitesinin elektrotlar, n morfolojisine ve yüzey yap,s,na önemli ölçüde ba lı oldu unu belirlemi lerdir. En dü ük yük transfer direnci ve en yüksek yük de i im ak,m yo unlu u poroz Ni elektrotta olu maktadır.

Abbaspour A., Mirahmadi E. (2013), farklı oranlarda Ni ve Fe içeren elektrotlar hazırlanarak elektrotlar, n Ni içeri inin elektrotun hidrojen gaz, ç,k, ,na etkisini ara tır, m, lar,dr. Elde ettikleri sonuçlara göre elektrotlar, n etkinli i Fe₃O₄ Ö Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄ < Ni_{0.2}Fe_{2.8}O₄ Ö Ni_{0.8}Fe_{2.8}O₄ < Ni_{0.4}Fe_{2.6}O₄ sıras,na göre de i mektedir. Volmer basama ,n,n h,z belirleyen reaksiyon oldu u ve elektrotlar, n paslanmaya kar , dayanıklı oldu u bulunmu tur.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Kimyasallar: KOH, HNO₃, FeSO₄.7H₂O, FeCl₂.4H₂O, H₃BO₃, Na₃C₆H₅O₇.2H₂O, K₂PtCl₆, H₂O.

Elektrolit: Elektrotlar, n hidrojen gaz, ç, k, , na katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisi içerisinde yap, lm, t, r.

Kaplama Banyolar,: Kaplama banyolar, içerisinde kaplanacak metallerin tuzlar, ndan uygun miktarlarda ilave edilerek haz, rlanm, olup bile imleri 3.2.2øde detayl, olarak verilmi tir.

Çal, ma Elektrotlar,:

- 1) Karbon Keçe elektrot: (C) (1:1:0,5 cm boyutlar, nda ve ortalama 0,05 g a ,rl, ,nda C kesilerek kullan, lm, t, r. Kullan, lan C elektrotun; elektriksel direnci 0,35 á cm⁻¹, ortalama lif çap, : 9 µm ve bo luk hacmi: 95%øtir)
- 2) *C/Fe Elektrot: Elektroliz sistemine farklı ak, m uygulanarak de i ik miktarlarda Fe, C yüzeyine çöktürülerek haz, rlanm, t, r.
- 3) C/Fe-FePt(C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅) Elektrot: En uygun ak, m yo unlu u ve miktarda Fe çöktürülmü C/Fe yüzeyine farklı oranlarda ve miktarlarda Fe:Pt ikili kaplamalar, olu turularak haz, rlanm, t, r (C/Fe-Fe_xPt_y, x:y= 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 ve 0:100)

Kar , Elektrot: 2 cm² yüzey alan, na sahip platin elektrot kar , elektrot olarak kullan, lm, t, r.

Referans Elektrot: Gümü - gümü klorür elektrot (Ag, AgCl/Cl⁻) referans elektrot olarak kullan, lm, t, r.

Do ru Ak, m Kayna , (RENKO GK-09304D): C yüzeyine katalizörlerin çöktürülmesi için iki elektrot tekni i ile kullan, lm, t, r.

Avometre: : Kaplama esnas, nda sistemden geçen ak, m, daha hassas bir ekilde ölçmek için kullan, lm, t, r.

Manyetik Kar, t, r, c,: Çözeltileri kar, t, r, mak için kullan, lm, t, r.

Kronometre: Süreyi ölçmek için kullan, lm, t, r.

Etüv: Elektrotlar, n kurutulmas, nda kullan, lm, t, r.

Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D): Elektrotlar, n elektrokimyasal olarak temizlenmesi, dönü ümlü voltamogramlar, ak, m-potansiyel e rileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve ak, m-zaman e rilerinin elde edilmesinde kullan, lm, t, r.

Taramal, Elektron Mikroskobu (SEM) (JEOL 6510): Elektrotlar, n yüzey görüntülerinin elde edilmesinde kullan, lm, t, r.

Enerji Da ı, ml, X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): Elektrotlar, n yüzeylerinin kimyasal analizinde kullan, lm, t, r.

3.2. Metod

3.2.1. Çal, ma Elektrotlar, n, n Haz, rlanmas,

Çal, ma elektrotu olarak 0,5 cm kal, nl, nda karbon keçeden 1cmx1cm boyutlar, nda kesilerek haz, rlanm, t, r (Ortalama a ırl, klar, 0,05 g). Kesilen karbon keçe örnekler saf su ile iyice y, kan, p 2 saat saf suda bekletildikten sonra 105⁰C s, cakl, ktaki etüvde 12 saat kurutulularak vakumlu desikatörde bekletilmi tir. Kurutulan C elektrotlar Fe kaplanm, paslanmaz çelik tele geçirilerek çal, ma elektrotlar, haz, rlanm, t, r.

Elektrokimyasal ölçümlerde kar , elektrot olarak Pt levha kullan, lm, t, r. Pt elektrotlar 0,2cmx1cmx1cm boyutlar, ndaki Pt levhalara Pt teller tutturulduktan sonra sadece Pt levha d, ar, da kalacak ekilde poliester içerisine gömülerek haz, rlanm, t, r. Platin elektrotun yüzeyi bütün ölçümlerden önce 1:1 HNO₃:H₂O çözeltisinde bir süre bekletilmi ve saf sudan geçirilerek y, kanm, t, r.

3.2.2. Karbon Keçe Yüzeyine Katalizör Çöktürülmesi

Demir ve demir içeren elektrotlar, yüksek aktiviteleri ve kimyasal kararlı, klar, nedeniyle bazik ortamda suyun elektrolizi için en uygun elektrot malzemeleri aras, ndad, r. Platin ve demir ala ımlar, hidrojen ç, k, reaksiyonu için en iyi elektrot malzemeleri olarak görülmektedir (De Giz vd., 1994; De Giz vd., 1995; Krstajic vd., 1997; Jaksic vd., 2000; Castro vd., 1997; Flores vd., 2005; Simpraga vd., 1997). Bu katalizörler elektrokimyasal yöntemle kolay bir ekilde haz, rlanabilmektedir. Bu yöntem di erlerine göre genellikle daha ucuz ve daha kolayd, r. Bu nedenle elektrot malzemelerinin haz, rlanmas, nda elektrokimyasal kaplama yöntemi kullan, larak Fe ve Pt'nin tekli ve/veya ikili katalizörleri

karbon keçe yüzeyine olu turulmu tur. Demir ile ikili ve üçlü kompozit materyaller demir kaplama banyosuna di er metallerin tuzlar, eklenerek olu turulmaktad,r.

Demirin hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkisi karbondan daha iyidir. Bu nedenle öncelikle karbon keçe elektrotlar,n yüzeyine ince bir Fe filmi olu turularak C elektrotlar,n hidrojen üretimine katalitik etkisi artt,r,lm, t,r. Bu amaçla farklı miktarlarda Fe (0,1 mg, 0,5mg ve 1,0 mg) farklı çöktürme ak,m yo unluklar,nda (25mA, 50mA, 75mA, 100mA, 150mA, 200mA, 250mA ve 300mA) çöktürülmü en uygun ak,m yo unlu u ve Fe miktar, belirlenmi tir (En uygun miktar ve ak,mda elde edilen Fe çöktürülmü C elektrot *C/Fe olarak simgelenmi tir). Daha sonras,nda *C/Fe yüzeyine farklı oranlarda ve miktarlarda Fe:Pt bir arada çöktürülmü tür (C/Fe- Fe_xPt_y (x:y(%))=100:0, 75:25, 50:50, 25:75 ve 0:100).

Kaplama banyolar, a a ,da verilmi tir.

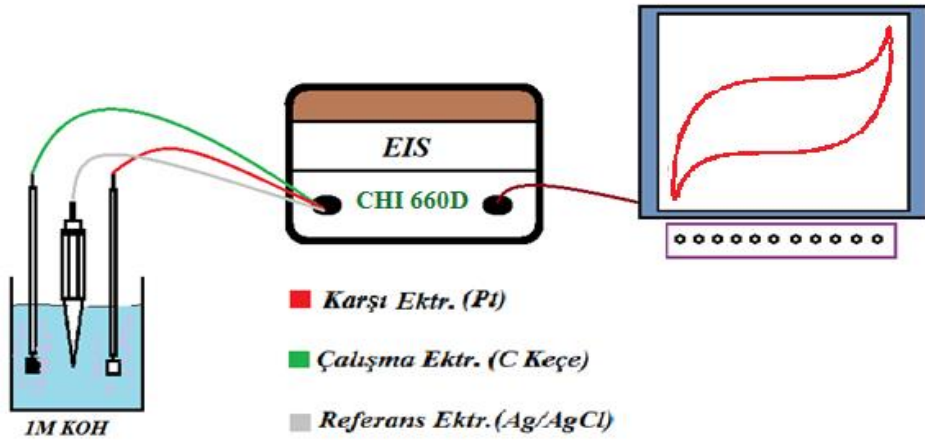
- 1) **Fe Kaplama Banyosu:** 29,69 % FeSO₄.7H₂O + 0,8351 % FeCl₂.4H₂O + 1,25 % H₃BO₃ (pH =2,5)
- 2) **Stok A Çözeltisi:** 0,1 M KCl + 0,1 M H₃BO₃ + 0,01 M Na₃C₆H₅O₇.2H₂O (7,46 g KCl + 6,1832 g H₃BO₃ + 2,7810 g Na₃C₆H₅O₇.2H₂O).
- 3) **Pt stok Çözeltisi:** 0,01246 g K₂PtCl₆ tart,lp Stok A ile 100 mLøye tamamlanarak haz,rlanm, t,r. Bu ekilde haz,rlanan çözelti 5 mg Pt içermektedir.
- 4) **Fe stok Çözeltisi:** 0,0169 g FeCl₂.4H₂O stok A ile 100 mLøye tamamlanarak haz,rlanm, t,r. Bu ekilde haz,rlanan çözelti 5 mg Fe içermektedir.
- 5) **FePt Çöktürme Banyosu:** Farklı oranlarda Fe ve Pt stok çözeltileri kar, t,r,lararak elde edilmi tir. Örne in Fe₇₅Pt₂₅ ikili kaplamas, için Fe stok çözeltisinden 7,5 mL (0,375 mg Fe) ve Pt stok çözeltisinden 2,5 mL (0,125 mg Pt) olmak üzere toplam 10 mL (0,5 mg) al,nm, t,r. C elektrotun ortalama a ,rl, , 0,050 gød,r. Dolay,s,yla 0,5 mg/0,050g = 10 mgFe+Pt/1gC çöktürülmü tür.

Kaplama banyolar,nda Fe ve Pt deri imleri küçük oldu undan çözelti ve difüzyon dirençlerinin dü ürülmesi amac, ile kaplama banyolar,ndaki deri imi 0,1 M olacak ekilde yüksek iyonik iletkenli e sahip oldu u bilinen KCl ilave edilmi tir. Pt iyonlar, hava

oksijeni ile indirgenerek deri imi zamanla azalabilmektedir. Bu dezavantaj,n giderilmesi amacıyla, ile banyo içerisine kompleksle tirici olarak 0,1 M sodyum sitrat ilave edilmi tir. Ortama kompleksle tiricilerin ilave edilmesi metallerin daha kararlı, olmas,n, ve daha kontrollü indirgenmesini sa layarak daha kararlı, çökelti elde edilmektedir (Karda ve Solmaz, 2009). Bu ekilde ayr,ca Fe^{2+} ve Pt^{4+} iyonlar,n,n aras,ndaki yüksek indirgenme potansiyeli fark, azalt,lm, olacak ve daha kaliteli ve homojen ikili kaplamalar,n elde edilmesi sa lanm, t,r (Solmaz vd., 2008; Solmaz vd., 2009; Solmaz vd., 2010).

3.2.3. Elektrotlar,n Karakterizasyonu

Haz,rlanan katalitik elektrotlar,n 1 M KOH çözeltilisinde $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 100 mV s^{-1} tarama h,z,nda dönü ümlü voltomogramlar elde edilmi tir. Bu amaçla Pt kar , elektrot ve Ag/AgCl,Cl⁻ (3,0 M KCl) referans elektrot olarak kullan,lm, t,r. Elektrotlar,n yüzey görüntüleri SEM ile incelenmi tir. Kaplamalar,n kimyasal bile imleri ile EDX analiz edilmi tir.



ekil 3.1. Elektrokimyasal ölçümlerde kullan,lan deney düzene i

3.2.4. Elektrotların Hidrojen Gaz, Üretimine Katalitik Etkilerinin Belirlenmesi

3.2.4.1. Katodik Ak,m-Potansiyel E rileri

Katodik ak,m-potansiyel e rileri 1,0 M KOH içerisinde atmosfere aç,k oda aç,k devre potansiyeli ile -1,80 V potansiyel aral, ,nda 0,005 V s-1 tarama h,z,nda elde edilmiştir. Kar , elektrot olarak Pt, referans elektrot olarak Ag/AgCl,Cl⁻ (3,0 M KCl) kullan,lm, t,r.

3.2.4.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Katodik ak,m-potansiyel e rilerinden belirlenen ve hidrojen gaz,n,n olu tu u de i ik katodik a ,r, gerilimlerde 10⁶-10⁻² Hz frekans aral, ,nda 0,005 V genlik uygulanarak elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yap,lm, t,r.

3.2.4.3. Elektrotların Zamanla Kararlı, ,

Hidrojen gaz, üretimi için en uygun oldu u belirlenen *C/Fe-FePt elektrotunun 1,0 M KOH çözeltisinde zamanla kararlı, , sisteme sabit potansiyel 5 gün boyunca uygulanarak belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTI MA

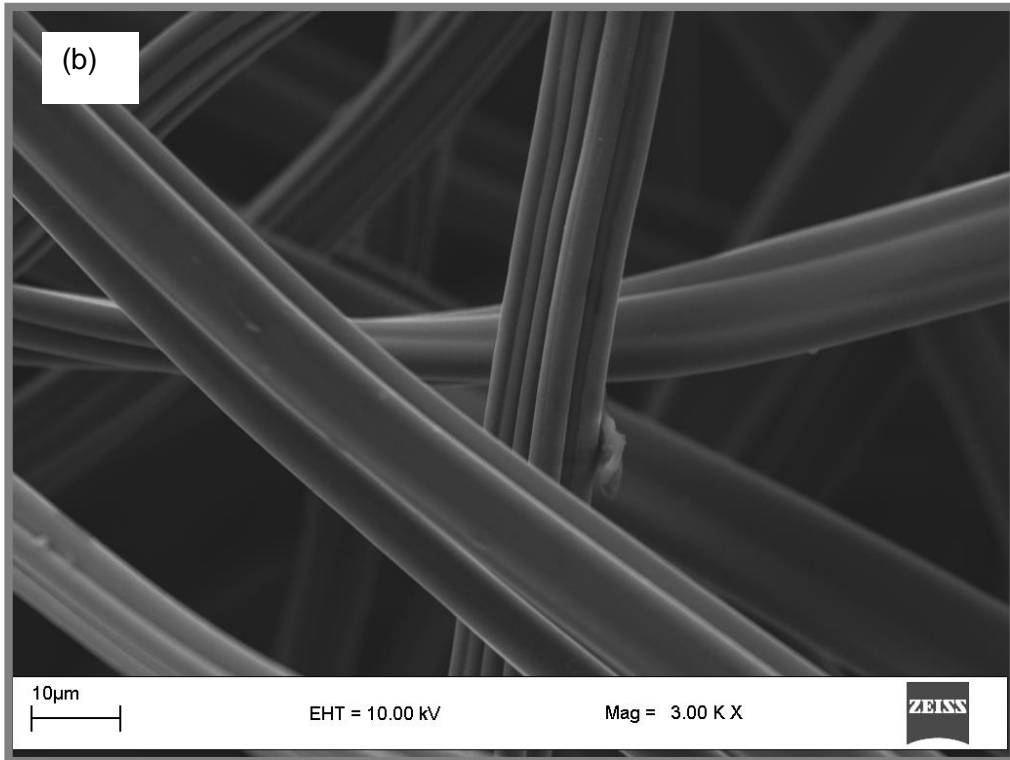
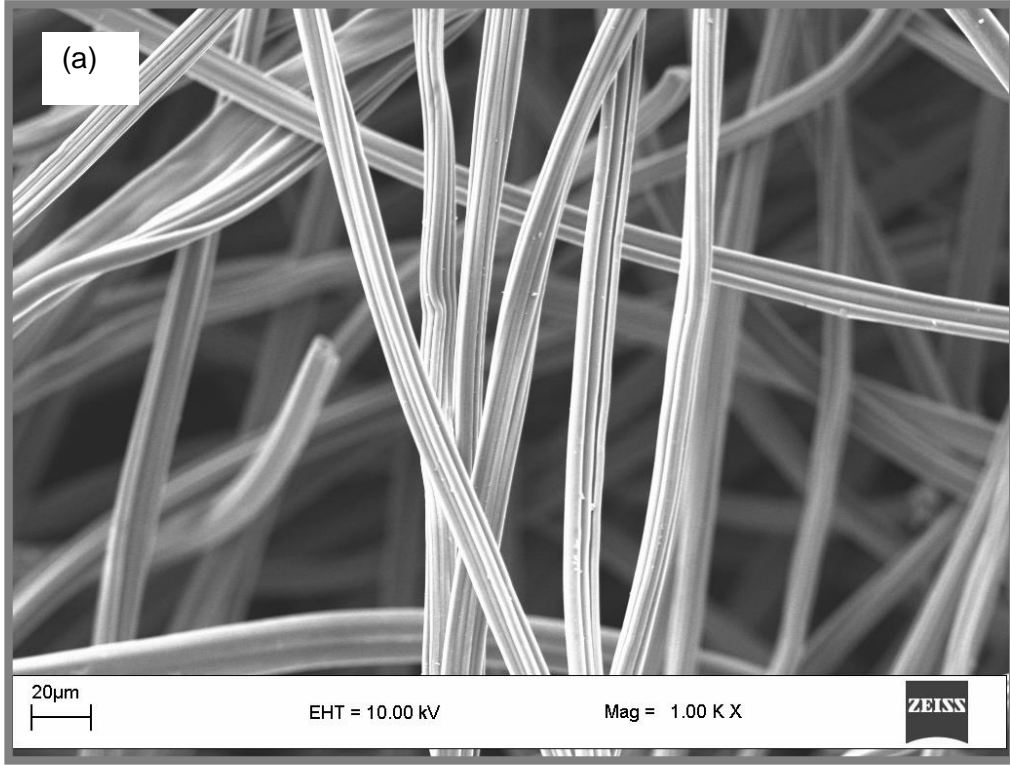
4.1. C/Fe Elektrotlar,n Haz,rlanması, ve Hidrojen Gaz, Üretimine Katalitik Etkilerinin ncelenmesi

4.1.1. C/Fe Elektrotlar,n Karakterizasyonu

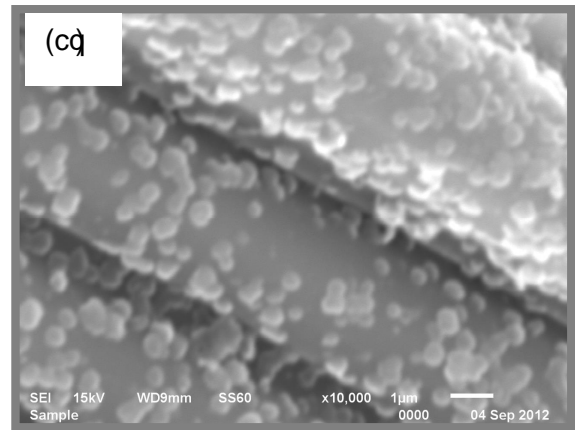
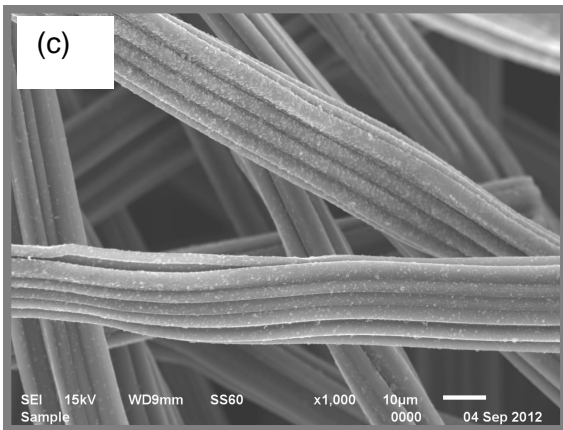
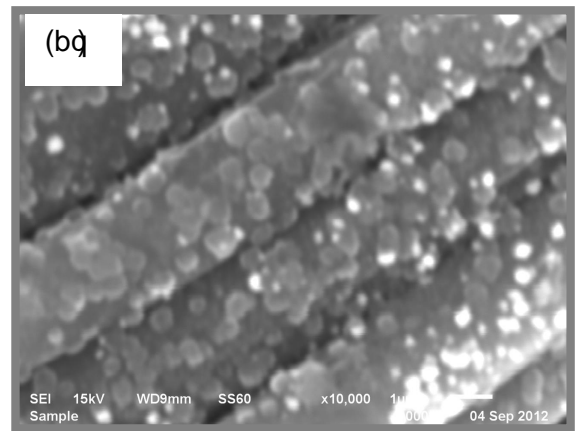
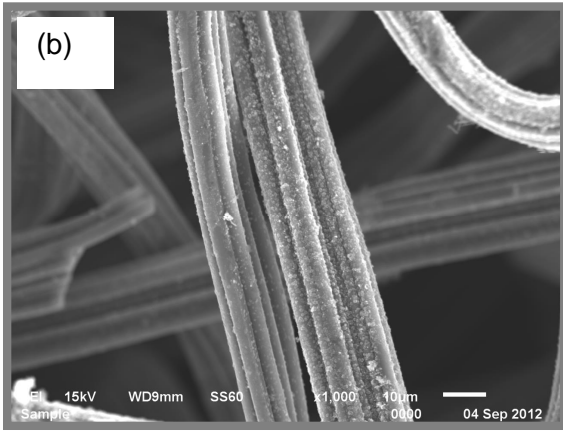
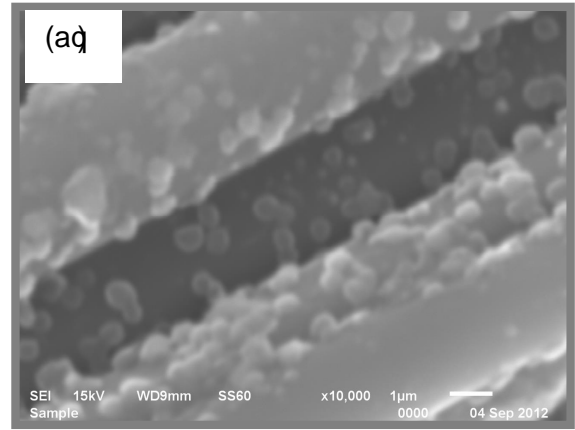
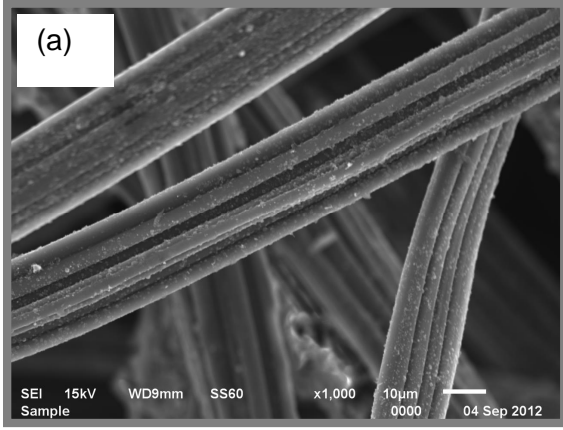
Demirin hidrojen gaz, üretimine elektrokatalitik etkisi karbon keçeden daha yüksektir. Bu nedenle çal, man,n birinci a mas,nda C yüzeyi Fe ile modifiye edilerek (C/Fe) katalitik elektrot yap,m,nda kullan,lmak üzere etkin substrat malzemesi geli tirilmi tir. Çöktürülen metal miktar, ve kaplamada uygulanacak ak,m kaplaman,n kalitesini ve yüzey morfolojisini de i tirebilmektedir. Kataliz bir yüzey i lemi oldu una göre de i en yüzey yap,s, ile birlikte elektrotun katalitik etkisi de de i ecektir. Bu amaçla C yüzeyine farklı miktarlarda ve ak,malarda Fe çöktürülmü ve C/Fe elektrotu haz,rlamak için en uygun kaplama ko ulları, belirlenmi tir.

Katalizör çöktürülmemi C elektrotun SEM görüntüsü ekil 4.1øde verilmektedir. ekil 4.1øden de görüldü ü gibi C; lifli, uzun çubuklar ekinde bir yapıya sahip olup oldukça geni bo luklara sahiptir. Bu yapı,, geni yüzeyli elektrot yap,m, için oldukça uygundur. Elektrotun geni bo luklara sahip olmas, iyonlar,n katalitik bölgelere göçünü ve ayn, zamanda yüzeyde olu acak hidrojen gaz, moleküllerinin uzakla mas, için bir avantaj sa lamaktadır. yon ve kütle transferi kolay olaca ,ndan sistemde daha dü ük bir difüzyon direnci olu acakt,r.

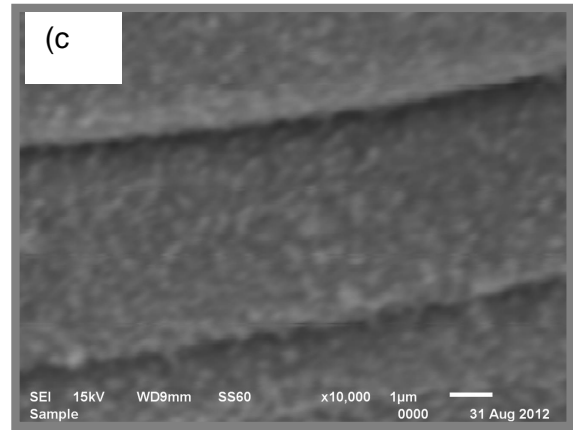
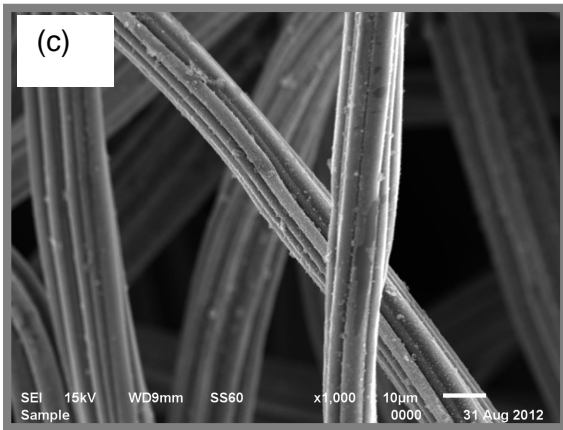
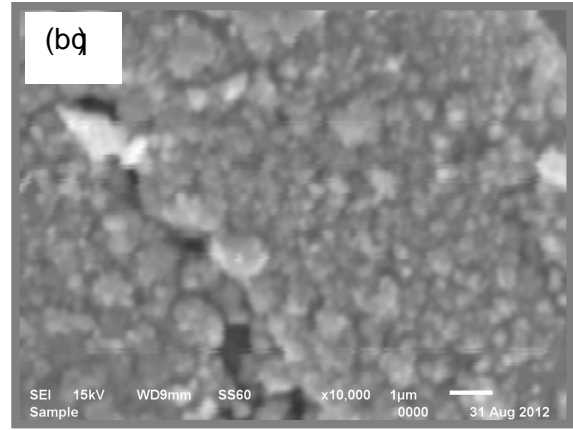
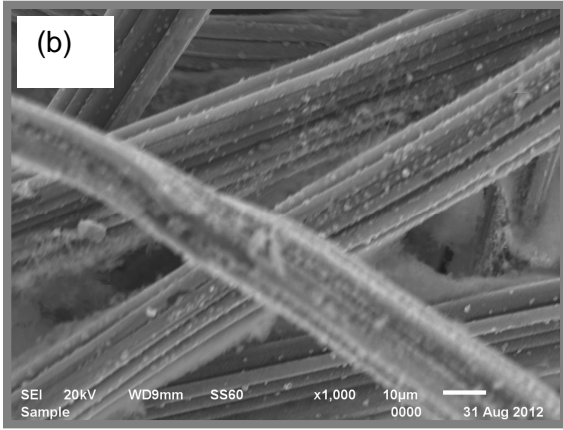
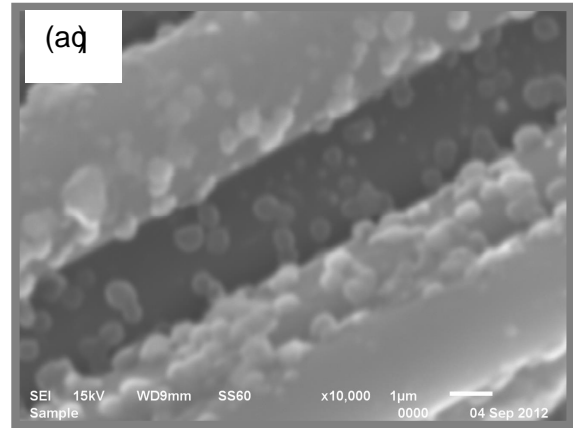
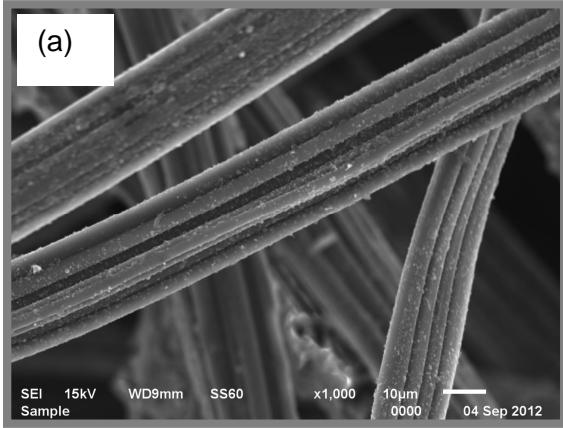
Elektroliz sistemine farklı sürelerde 50 mA ak,m uygulayarak 0,1, 0,5 ve 1 g Fe/1gC çöktürülmü C/Fe elektrotlar,n yüzey görüntüleri ekil 4.2aøde verilmi tir. Elde edilen görüntülerden açık bir ekilde görüldü ü gibi C yüzeyinde partikül boyutları, 1 mın alt,nda, yüzeye hemen hemen homojen olarak da ,lm, oldukça kaliteli Fe partikülleri olu maktadır. Elde edilen yüzey görüntüleri; elektrokimyasal sonuçlar, elektrotun maliyeti ve çöktürülecek metal miktar,n,n çok fazla arttı,r,mas,n,n yüzey alan,n, azaltaca , da dikkate al,narak takip eden deneysel çal, malarda C yüzeyine 1g Fe/1g C çöktürülmesi kararla t,r,lm, t,r.



ekil 4.1. Kaplanmam, C elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmü SEM görüntüleri



ekil 4.2. 50 mA ak,m uygulanarak 0,1 g Fe/1 g C (a, aç) 0,5 g Fe/1 g C (b, bç) ve 1 g Fe/1 g C (c, cç) kaplanm, C/Fe elektrotlar,n 1000 kat ve 10 000 kat büyütülmü SEM görüntüleri



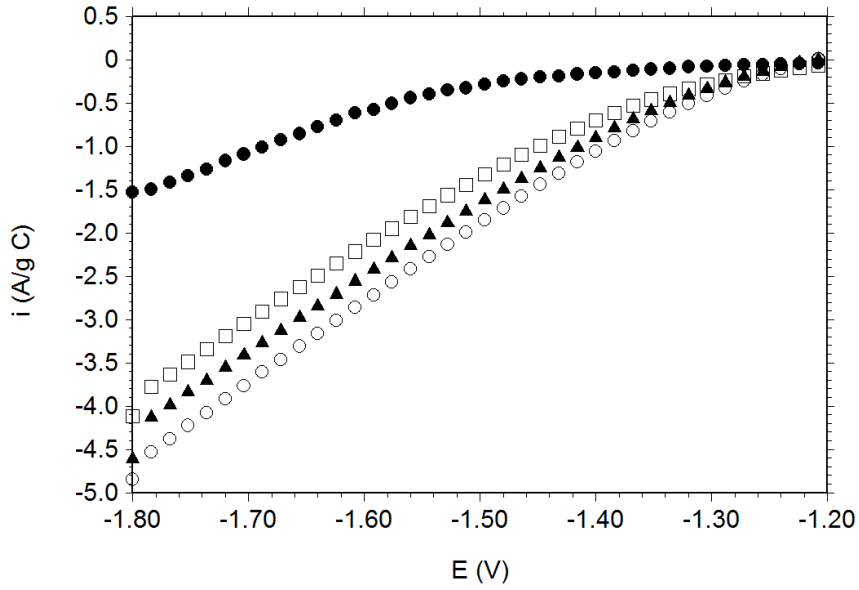
ekil 4.3. 50 mA (a, aø), 150 mA (b, bø) ve 250 mA (c, cø) ak,m uygulanarak 1 g Fe/1 g C kaplanm, C/Fe elektrotlar,n 1000 kat ve 10 000 kat büyütülmü SEM görüntüleri

Kaplama ak,m,n,n elde edilecek elektrotun hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkisini belirlemek ve C yüzeyinde Fe kaplamalar,n,n olu turulmas,nda uygulanacak en uygun ak,m de erini belirlemek üzere elektroliz sistemine ayn, miktarda Fe (1g Fe/ 1g C) çöktürecek ekilde farklı ak,m,mlar uygulanm, t,r (50, 75, 100, 150, 200, 250, 300 mA). 50, 150 ve 250 mA ak,m,da elde edilen C/Fe elektrotlar,n SEM görüntüleri ekil 4.3øte verilmi tir. Yüzey görüntülerinden de görüldü ü gibi uygulanan ak,m de eri artt,r,ld, ,nda, olu an Fe partiküllerinin boyutu önemli ölçüde küçülmekte; olu turulan Fe filminin yüzey alan, artmaktadır. Elektrokimyasal sonuçlardan da görülece i gibi partikül boyutunun azalması,na paralel olarak haz,rlanm, olan elektrotlar,n hidrojen üretimine katalitik etkileri de önemli ölçüde artmaktadır. Ak,m de eri 150 mAØn üzerine ç,kar,ld, ,nda katotta Fe çökmesi ile birlikte hidrojen gaz, ç,k, , da gözlenmi tir. 300 mAØn üzerinde a ,r, hidrojen gaz, ç,k, , nedeni ile kaplamalar yüzeyden atmaya ba lamaktadır.

4.1.2. C/Fe Elektrotlar,n Katodik Ak,m-Potansiyel Ölçümleri

Elektroliz sistemine 50 mA ak,m uygulanarak C yüzeyine farklı miktarlarda (0,1 0,5 ve 1 g Fe/gC) Fe çöktürülmü ve elde edilen C/Fe elektrotlar,n 1 M KOH çözeltisinde katodik ak,m-potansiyel e rileri elde edilmi tir. 1 g Fe çöktürülmü C/Fe elektrotun 1 M KOH çözeltisinde elde edilen ak,m-potansiyel e risi ekil 4.4øte verilmi tir. K,yaslamak amac, ile kaplanmam, elektrotun ayn, ko ullardaki e risi de al,nm, ve ayn, ekilde gösterilmi tir. Elde edilen e riler incelendi inde C elektrotta aç,k devre potansiyelinden itibaren katodik yönde gidildi inde yakla ,k 1,5 Vøa kadar önemli bir ak,m art, , gözlenmemi tir. Bu aral,kta gözlenen ak,m art,k ak,m olarak bilinir. Anotta oksijen ve katotta hidrojen gaz, ç,k, ,n,n ba lamas, ile birlikte bu potansiyelden itibaren ani bir ak,m art, , olmaktadır. Elektrot yüzeyinin 1 gFe /1 gC ile kaplanması, ile hidrojen gaz, ç,k, , çok daha dü ük bir potansiyelde ba lamaktadır. Bu sonuç, elektroliz sistemindeki a ,r, gerilimlerin önemli ölçüde azald, ,n, göstermektedir. A ,r,r, gerilimin azalması, , hidrojen üretimi d, ,nda fazladan harcanan (,s, enerjisi olarak ortama akar) enerjinin de azald, ,n, göstermektedir.

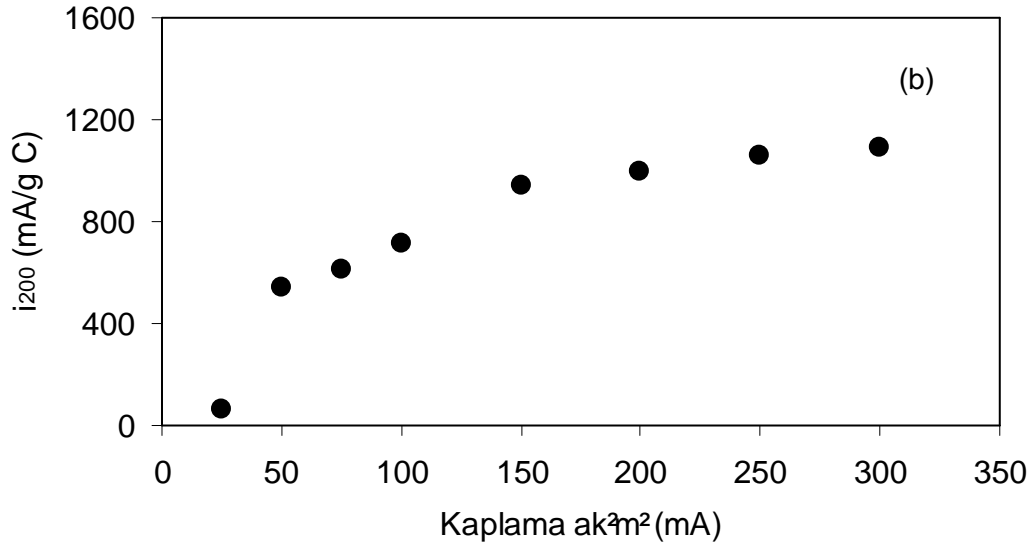
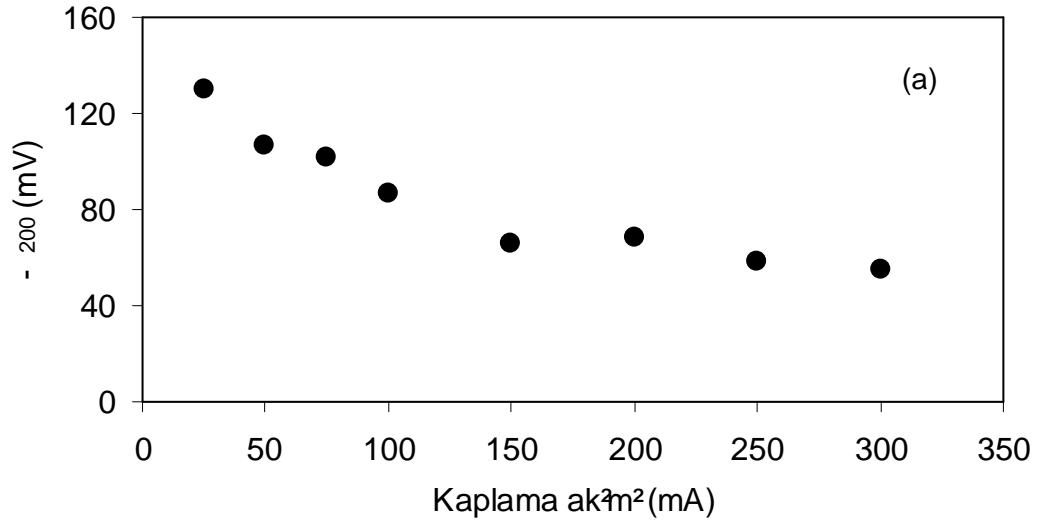
Farklı miktarlarda Fe çöktürülmü C/Fe elektrotlarda elde edilen katodik ak,m-potansiyel e rilerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.1.øde verilmi tir. ekil 4.4 ve Tablo 4.1 incelendi inde C yüzeyine çöktürülen Fe miktar, artt,r,ld, ,nda elde



ekil 4.5. C () ve 50 mA (), 150 mA () ve 250 mA () ak,m uygulayarak 1 g Fe Çöktürülmü C/Fe () elektrotlar,n katodik ak,m-potansiyel e rileri

C yüzeyine 1 g Fe/1g C çöktürecek ekilde farklı kaplama ak,maları, (25, 50, 75, 700, 150, 200, 250, 300 mA) sisteme uygulanmış ve elde edilen elektrotların 1 M KOH çözeltisinde katodik ak,m-potansiyel ölçümleri yapılmış, t.r. C ve 50 mA, 150 mA, 250 mA ak,m uygulayarak 1 g Fe çöktürülmü C/Fe elektrotların 1 M KOH çözeltisinde elde edilen ak,m-potansiyel e rileri ekil 4.5'te verilmiştir. Elde edilen e riler incelendi inde kaplama ak,m,n,n artmış, ile elektrotun hidrojen üretimine katalitik etkisinin artmış, görülmektedir (ak,m yoğunluğunda elektrokimyasal reaksiyonlar, hızıyla doğrudan orantılıdır).

ekil 4.6a ve b'de 200 mA/g C'da sistemdeki ak,m, gerilim ve 200 mV ak,m, gerilimde elde edilen ak,m yoğunlukları, n 1 g Fe çöktürmek için uygulanan kaplama ak,m, ile de ilişimi gösterilmiştir. Elde edilen ekillerden açık bir ekilde görüldüğü gibi kaplama ak,m,n,n artmış, ile elektrotun katalitik etkisi keskin bir ekilde artmakta ve 150 mA'den itibaren hemen hemen sabit kalmaktadır. SEM görüntülerinde de gösterildiği gibi (ekil 4.3) kaplama ak,m,n,n artmış, daha küçük çaplı metal partiküllerinin oluşması,na neden olmakta bu da katalizörün gerçek yüzey alan,n, arttırmaktadır. Kaplama ak,m,n,n artmış, ile artan etkinlik artan yüzey alan, ile açıklanmış, t.r. 150 mA'den itibaren kaplama sırasında katotta metal iyonları, n indirgenmesi ile birlikte hidrojen gaz, oluşumu da gözlenmiştir. Gaz çıkışı, kaplama ak,m,n,n artmış, ile hızetlenmiştir. Gaz çıkışı, kaplamanın yüzeye iyi tutunmasını, engellemekte ve kaplamanın kalitesini azaltmaktadır. 150 mA'den itibaren elektrotun etkinliğinin önemli ölçüde artmış, göstermemesi kaplamanın kalitesinin azalması, yüzeyden sökülmeyle başlaması, ile açıklanabilir.



ekil 4.6. 200 mA/g C'da sistemdeki a, r, gerilim (a) ve 200 mV a, r, gerilimde elde edilen ak, m yo unluklar, n, n (b) 1 g Fe çöktürmek için uygulanan kaplama ak, m, ile de i imi

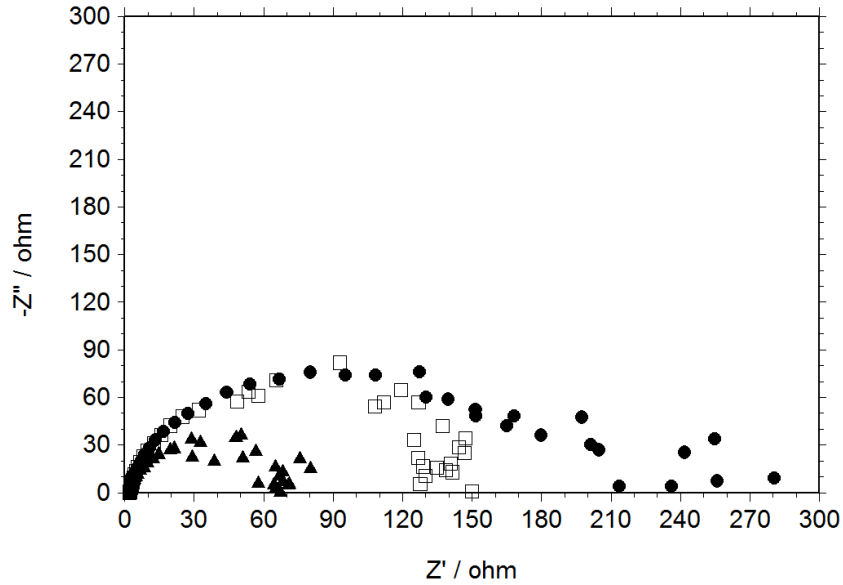
4.1.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi Ölçümleri

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif ak, m yüzey yap, s, n, fazla de i tirmeden metalin direnci ve yüzey yap, s, ile ilgili daha do ru sonuçlar elde edilebilece i dü ünülmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci,

yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı, gösterilen dirençler ile ilgili bilgi edinilebilmektedir (Erbil, 1987; Erbil ve Dehri, 2000, Erbil, 2004).

Katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen ve hidrojen gaz, çökeltme, n, n gerçekleştirildiği de iktarı, gerilimlerde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır. 1 M KOH çözeltisinde kaplanmamış C elektrotta de iktarı, gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.7'den görüldüğü gibi bütün de iktarı, gerilimlerde kaplanmamış C elektrotta ideal yarımkrelerden sapsın, basit bir lüpon olmaktadır. Bu eğriler, C yüzeyinde hidrojen gaz, oluşumunun yük transferi kontrollü olduğunu göstermektedir.

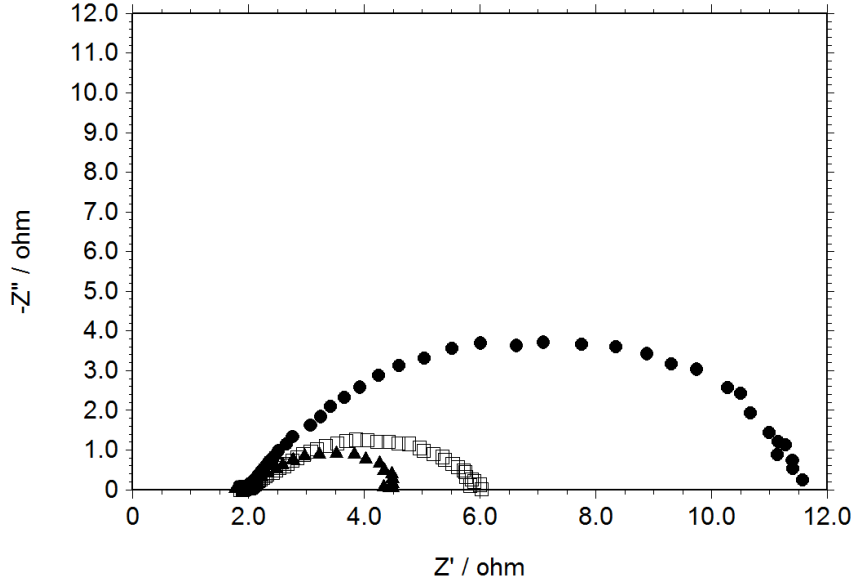
Nyquist eğrilerinin çapı, elektrot yüzeyinde gerçekleştirilen elektrokimyasal reaksiyonun direncini verir. Uygulanan potansiyelin arttırılması ile Nyquist eğrilerinin yarıçapı, yani hidrojen oluşum reaksiyonuna karşı, gelen direnç azalmaktadır. Bu sonuç Ohm yasasına uygundur.



Şekil 4.7. Kaplanmamış C elektrotun -1,2 V (●), -1,3 V (□) ve -1,4 V (▲) de iktarı, gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

Farklı miktarlarda Fe çöktürülmüş C/Fe elektrotların -100 mV katodik de iktarı, geriliminde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.8'de verilmiştir. Elde edilen eğriler incelendiğinde çöktürülen Fe miktarının arttırılması ile direncin azaldığı, elektrotun katalitik etkisinin arttığı, görülmektedir. En düşük direnç 1 g Fe/g C çöktürülmüş C/Fe elektrotta olmaktadır.

Aynı miktarda Fe (1g Fe/g C) çöktürmek için uygulanan akım arttırıldığında elde edilen elektrotların Nyquist eğrilerinin çapının yani hidrojen gaz oluşumuna gösterdiği direncin artan kaplama akımı ile hızla bir şekilde düştüğünü göstermektedir (ekil 4.8). Elde edilen deneysel sonuçlar akım-potansiyel ölçümlerinden elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir.



ekil 4.8. 50 mA (), 150 mA () ve 250 mA () kaplama akımı uygulanarak 1 g Fe çöktürülmüş C/Fe elektrotların -100 mV sabit gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.

Elde edilen deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde hidrojen gaz üretimi için en uygun Fe kaplamaların 150 mA akımında 1 g Fe çöktürülerek (C/Fe) elde edilebileceğini göstermektedir. Elektroliz için katot malzemesi olarak en iyi olduğu belirlenen bu elektrot C/Fe ile simgelenmiş ve bundan sonra kısaca bu şekilde kullanılmıştır.

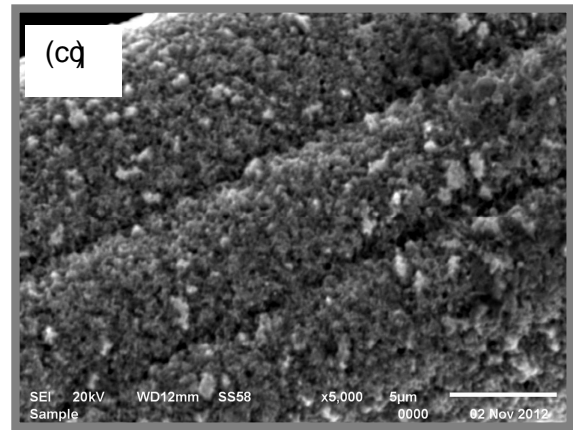
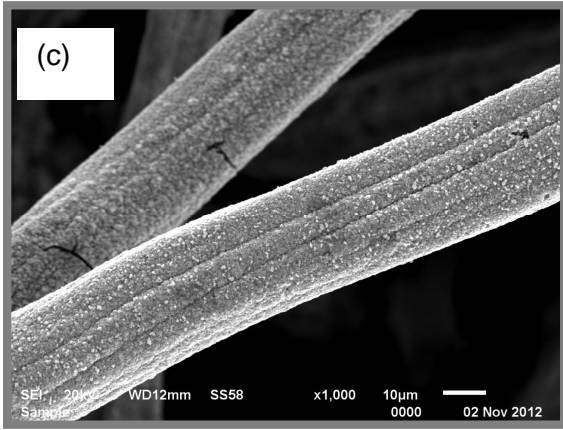
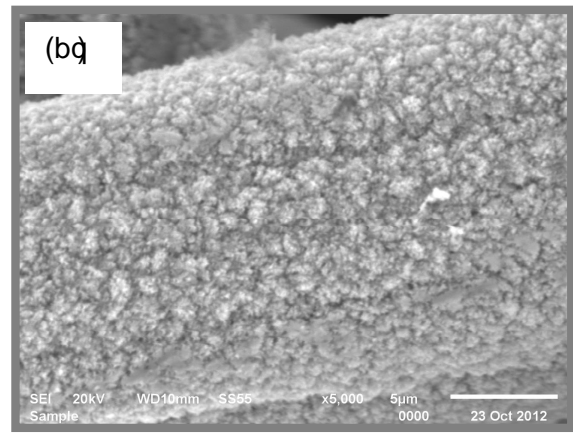
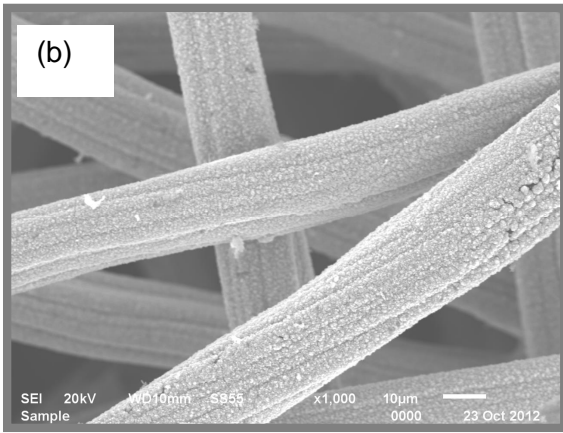
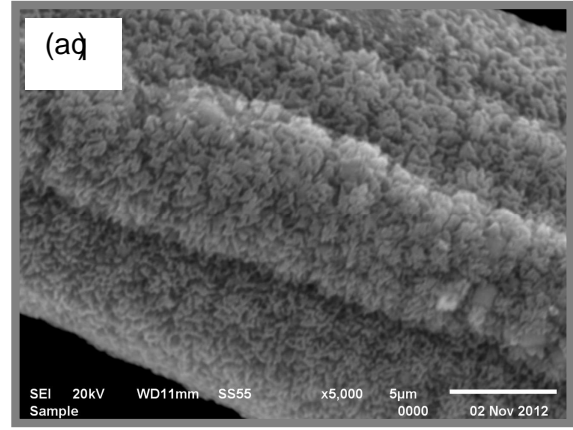
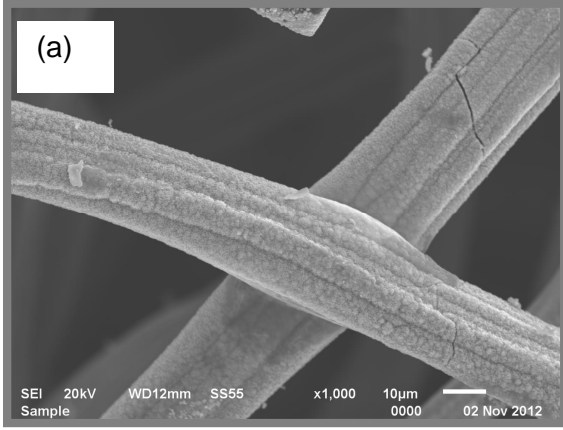
4.2. FePt Çöktürülmü C/Fe Elektrotlar,n (C/Fe-mFe_xPt_y) Hazırlanması ve Hidrojen Gaz, Üretimine Katalitik Etkilerinin İncelenmesi

4.2.1. C/Fe Elektrotlar,n Karakterizasyonu

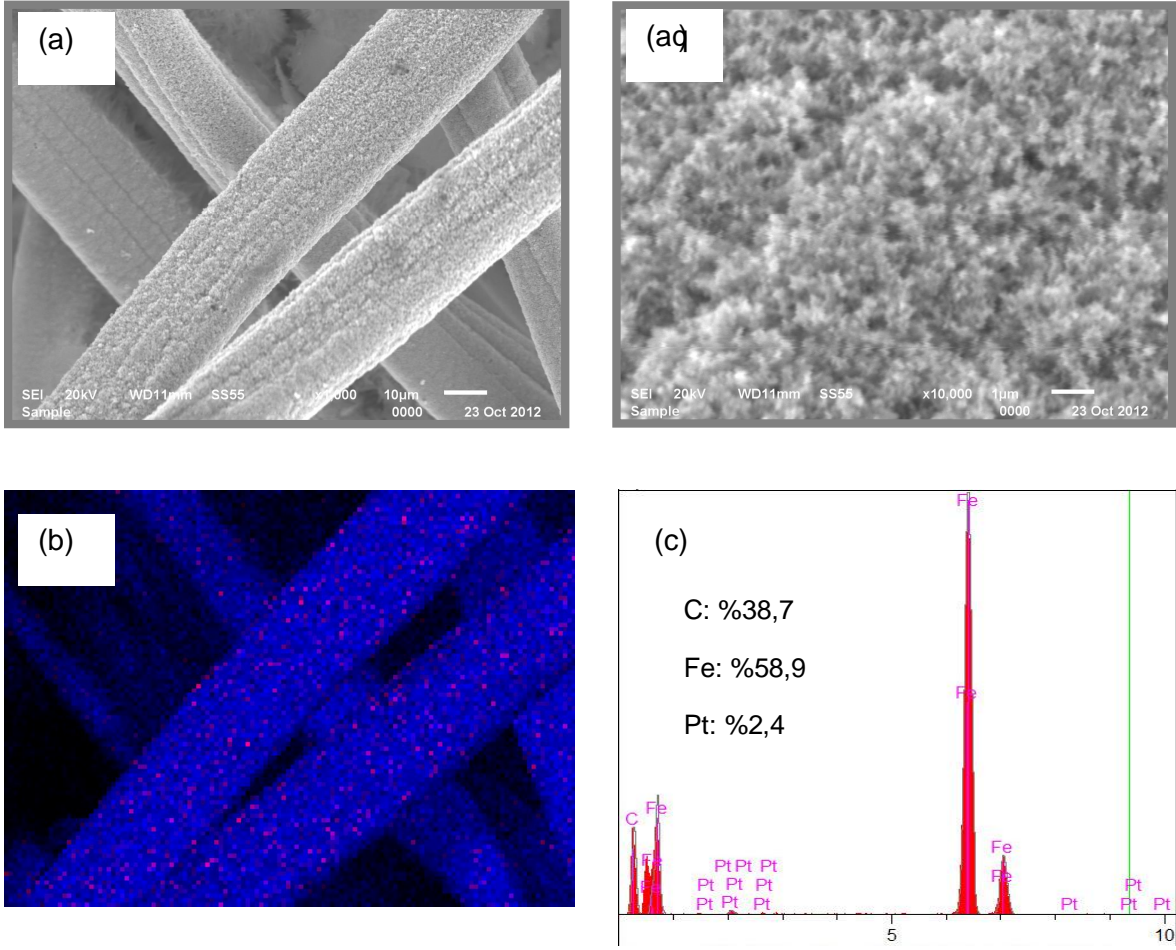
Elektrokimyasal olarak hidrojen gaz, üretimi için en uygun olduğu (150 mA akım ile 1 g Fe çöktürülmü C) belirlenen C/Fe yüzeyine farklı oranlarda Fe ve Pt bir arada çöktürülmü tür. ki bir arada çöktürülmü elektrotlar C/Fe-mFe_xPt_y olarak simgelenmektedir (m: çöktürülen FePt ikili kaplamanın mg cinsinden toplam miktarı, x ve y: Fe ve Pt'in çöktürme banyosunda bulunan ve teorik olarak tamam, çöktürülen metallerin mol yüzdeleri. Örneğin C/Fe yüzeyine %25 Fe, %75 Pt olacak şekilde ve toplam 10 mg Fe+Pt çöktürülmü elektrot C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ olarak simgelenmektedir. 3. Materyal ve Metod kısmına bakınız).

C/Fe-10Fe₀Pt₁₀₀, C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ ve C/Fe-10Fe₅₀Pt₅₀ elektrotların SEM görüntüleri ekil 4.10'da verilmiştir. C/Fe elektrotu (ekil 4.3b) ile kaplandı, nda Fe çöktürülmü C elektrotu yüzeyine Pt içeren katalizörler oluşturuldu unda yüzey morfolojisinin oldukça detaylı görülmektedir. nm boyutunda ve oldukça geniş yüzey alanına sahip, kaliteli çökeltiler oluşmaktadır. Görüntüler yüzey yapısının ikili kaplamanın bileimine önemli ölçüde bağlı olduğunu göstermektedir.. Fe₂₅Pt₇₅ kaplamanın yüzey yapısını, C/Fe-10Fe₅₀Pt₅₀ ile kaplandı, nda daha homojen ve kataliz uygulamaları için daha uygun olduğu görülmektedir.

Oranlar aynı kalacak şekilde (25:75), toplam miktarlar arttırıldı, nda elektrotun yüzey yapısında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (ekil 4.11a ve a). ekil 4.11b'de EDX haritalama görüntüsünden de görülebileceği gibi Fe ve Pt metalleri substrat yüzeyine oldukça homojen bir şekilde dağılmıştır, r. C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotunun EDX spektrumu ekil 4.11c'de verilmiştir. Bu elektrotun ortalama metal yüzdeleri %38,7 C, %58,9 Fe ve %2,4'ü Pt'dir. Pt oranının Fe'ye oranla düşük olması, bu ikili kaplamanın altına (C yüzeyine) çöktürülmü Fe filminden kaynaklanmaktadır. Pt oranının düşük olması, elektrotun maliyetinin azalmasını sağlayacaktır.



ekil 4.9. C/Fe-10Fe₀Pt₁₀₀ (a, aø), C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ (b, bø) ve C/Fe-10Fe₅₀Pt₅₀ (c, cø) elektrotlar,n,n 1000 kat ve 5 000 kat büyütölmü SEM görüntöleri

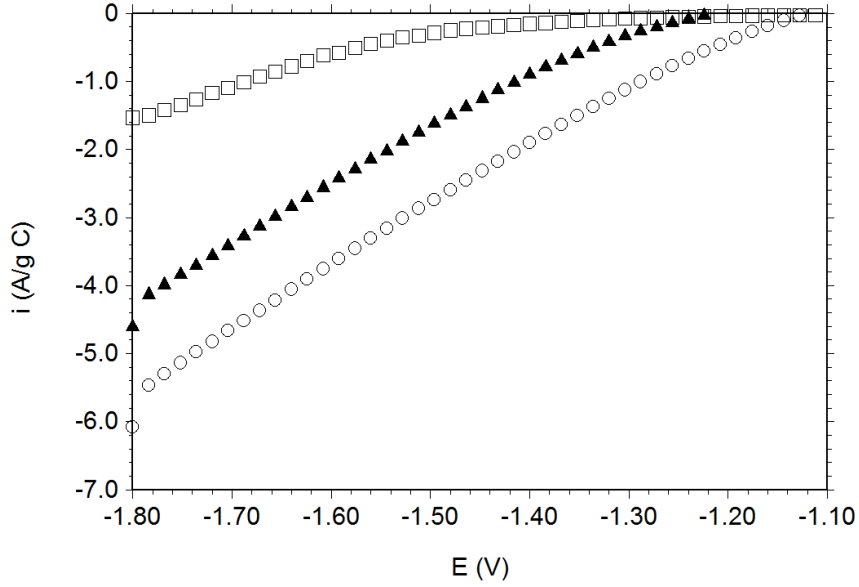


ekil 4.10. C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotunun SEM görüntüleri (a, aø), EDX haritalama görüntüsü (b) ve yüzeyinin EDX spektrumu (c).

4.2.2. C/Fe-mFe_xPt_y Elektrotlar,n Katodik Ak,m-Potansiyel Ölçümleri

%27 Fe ve %75 Pt içeren toplam 10 mg Fe+Pt çöktürülmü C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotunun katodik ak,m-potansiyel e risi ekil 4.12øde verilmi tir. Kar ,la t,rnak amac, ile kaplanmam, C ve *C/Fe elektrotunun e rileri ayn, ekilde gösterilmi tir. C ve *C/Fe ile k,yasland, ,nda elektrotun yüzeyine çok az miktarda Fe ve Pt bir arada çöktürüldü ünde hidrojen gaz, olu umu daha dü ük potansiyelerde ba lamakta ve belirli bir potansiyelde çok daha yüksek ak,m yo unluklar, olu maktad,r. Bu sonuçlar *C/Fe yüzeyinin çok az miktarda FePt ile modifiye edilmesi elektrotun katalitik etkisini önemli ölçüde de i tirece ini göstermektedir. C ve *C/Fe elektrotlar,n,n yüzey morfolojileri ile

bir arada de erlendirildi inde artan katalitik etkinlik; yüzey alan,n,n artmas, ve Fe ile Pt ars,ndaki sinerjistik etki ile aç,klanabilir (Solmaz ve vd., 2012; Solmaz, 2013).



ekil 4.11. C (), *C/Fe () ve *C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotlar,n katodik ak,m-potansiyel e rileri

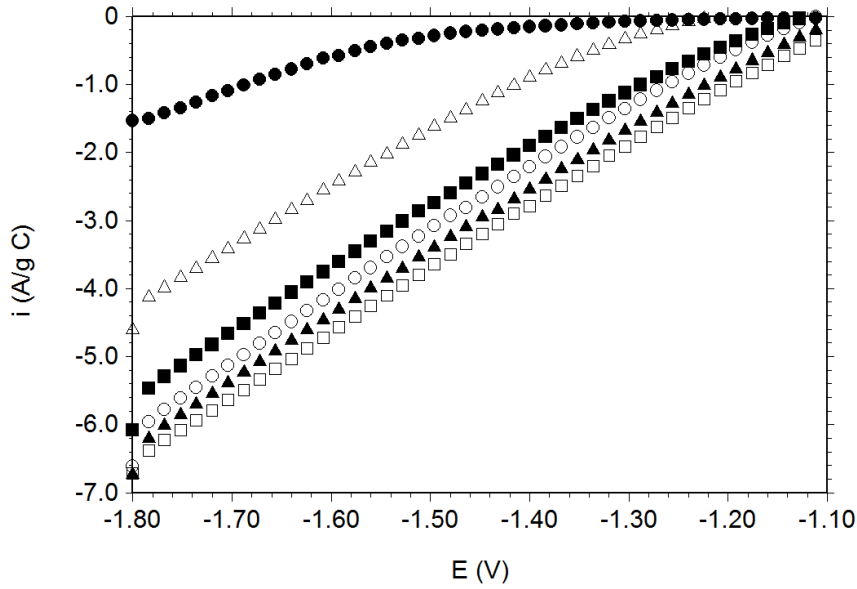
Tablo 4.1. Farkl, oranlarda ve miktarlarda Fe ve Pt çöktürülmü C/Fe-mFe_xPt_y elektrotlar,n elektrokimyasal parametreleri.

Elektrot	Çöktürülen toplam FePt Miktar,, m (mg/ g C)	i_{200} (mA/g C)	- 200 (mV)
*C/Fe		939	66
C/Fe-mFe ₀ Pt ₁₀₀	10	1042	52
C/Fe-mFe ₂₅ Pt ₇₅	10	1202	44
	25	1416	37
	50	1460	34
	100	1594	33
C/Fe-mFe ₅₀ Pt ₅₀	10	1141	45
C/Fe-mFe ₇₅ Pt ₂₅	10	1026	54

* C elektrotun ayn, ko ullarda -1.350 V'aki (~Fe kaplanm, elektrotlara göre yakla ,k -200 mV a ,r, gerilim) ak,m yo unlu u 105 mA/g C'dur.

Farklı oranlarda (toplam 10 mg/g C) Fe ve Pt çöktürülmüş elektrotların katodik akım-potansiyel e rilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.2'de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde elektrotun hidrojen üretimi için katalitik etkisi metal bileşimine bağlı olarak değişmektedir. En yüksek etkinlik 25:75 (Fe:Pt) çöktürülmüş C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ elektrotte olmaktadır.

Çöktürme banyosunun bileşimi sabit (Fe:Pt= 25:75) kalacak şekilde çöktürülen toplam miktar değiştirilmi ve katalizör miktarının hidrojen gaz çıkışına katalitik etkisi incelenmiştir. Toplam 10, 25, 50 ve 100 mg Fe+Pt/g C çöktürülmüş elektrotların katodik akım-potansiyel e rileri Şekil 4.13, bu e rilerden belirlenen parametreler Tablo 4.2'de verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar kıyaslandığında çöktürülen FePt miktarı arttıkça, hidrojen gaz çıkışı daha düşük potansiyellerde başlamakta ve belirli bir akım gerilimdeki akım miktarı artmakta; elektrotun katalitik etkisi önemli ölçüde artmaktadır.

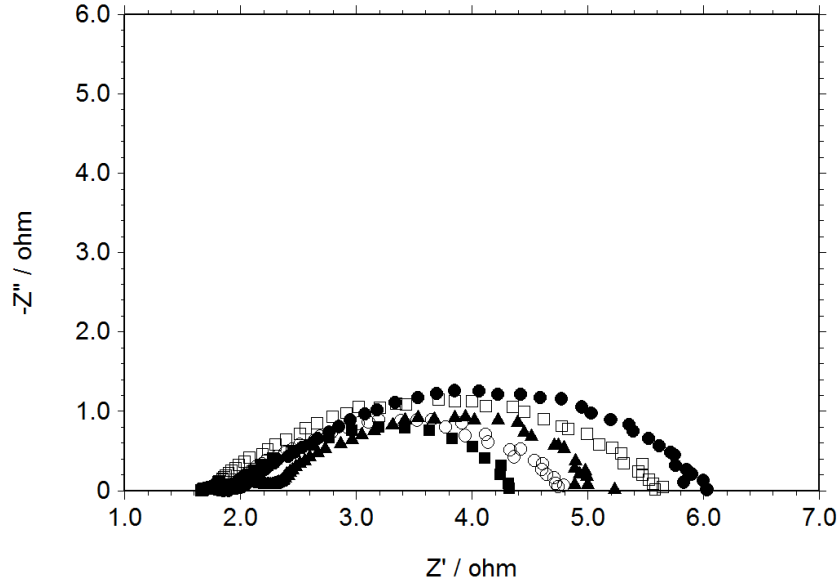


Şekil 4.12. C (), C/Fe () ve C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ (), C/Fe-25Fe₂₅Pt₇₅ (), C/Fe-50Fe₂₅Pt₇₅ () ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotların katodik akım-potansiyel e rileri

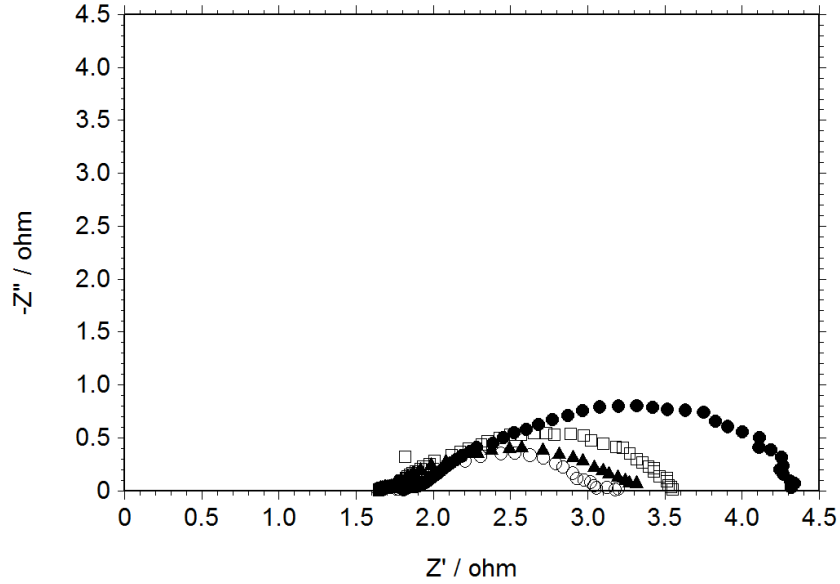
4.2.3. C/Fe-mFe_xPt_y Elektrotların Elektrokimyasal İmpedans Ölçümleri

Katodik akım-potansiyel e rilerinden hidrojen gazının oluştuğu gerilimlerde Nyquist e rileri elde edilmiş ve hazırlanan elektrotların hidrojen gaz çıkışına katalitik etkileri EIS tekniği ile ayrıca incelenmiştir. Şekil 4.14'de C/Fe, C/Fe-10Fe₀Pt₁₀₀, C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅, C/Fe-10Fe₅₀Pt₅₀ ve C/Fe-10Fe₇₅Pt₂₅ elektrotların -100 mV akım geriliminde

elde edilen Nyquist e rileri verilmektedir. Pt içeren bütün elektrotlar,n Nyquist e rilerinin çap,n,n yani direncinin azald, ,, katalitik etkisinin artt, , görülmektedir. En dü ük direnç 25:75 oran,nda Fe:Pt çöktürülmü C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ elektrotta olu maktadır.



ekil 4.13. *C/Fe (), C/Fe-10Fe₀Pt₁₀₀ (), C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ (), C/Fe-10Fe₅₀Pt₅₀ () ve C/Fe-10Fe₇₅Pt₂₅ () elektrotlar,n -100 mV a ,r, gerilimde elde edilen Nyquist e rileri



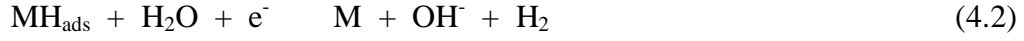
ekil 4.14. C/Fe-10Fe₂₅Pt₇₅ (), C/Fe-25Fe₂₅Pt₇₅ (),C/Fe-50Fe₂₅Pt₇₅ () ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotlar,n,n -100 mV a ,r, gerilimde elde edilen Nyquist e rileri

ekil 4.15'te gösterildiği gibi sabit Fe/Pt oranında toplam Fe+Pt miktarı, elde edildiğinde direnç çok daha düşüktür. EIS sonuçları, akım-potansiyel sonuçları ile uygunluk göstermekte olup en düşük direnç 100 mg FePt (25:75) çöktürülmüş C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotta olmaktadır.

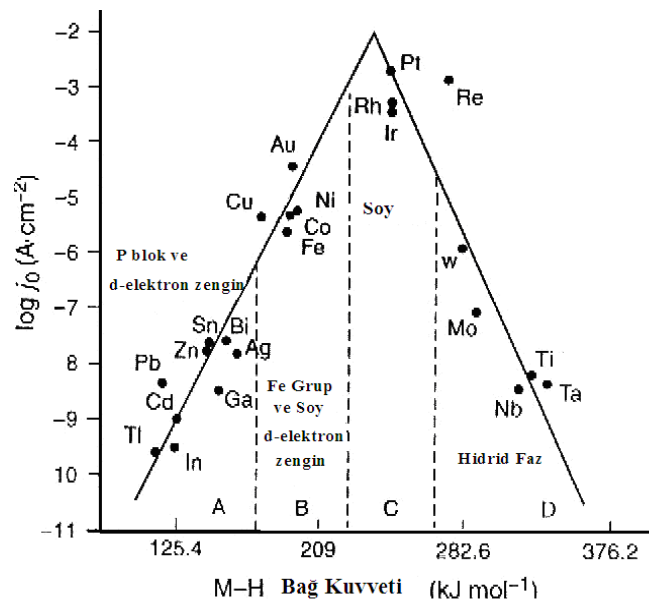
Literatürde elde edilen verilere göre geçi metalleri alaşımları, hazırlanmış ve bu metallerin elektronik yapıları, elde edilen sonuçları sinerjistik etki ile yüksek katalitik özelliklere sahip elektrotlar elde edilebilmektedir (Rosalbino vd., 2005). Bu şekilde aynı zamanda genellikle daha gözenekli yüzeyler elde edilebilmektedir. Hidrojen gazı, çinko, nikel, en iyi katalizleyen metal Pt olması nedeniyle (Lasia, 2003) Pt'nin yüksek fiyatı, bu metalin saf elektrot halinde pratikte kullanılmamasına, güçlüğüdür (Yadav vd., 2010; Habibi vd., 2008; Paunovic vd., 2009). Literatürde Pt metali yerine daha ucuz elektrot belirlemek veya Pt miktarını mümkün olduğunca düşürülerek elektrot hazırlanması, çalışmaların, yolumun bir şekilde devam etmektedir. Bununla birlikte hazırlanacak elektrotların yüksek yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. C elektrotu oldukça yüksek yüzey alanına sahip olup bu metalin elektrot yapımında kullanılması, hem ucuz olması, hem de yüzey alanını artırır, içerik ekstre çalışmaları gerektirmediğinden ekonomik olacaktır. Bu çalışmada ayrıca oldukça pahalı Pt metalinin çok fazla miktarlarda kullanılmaması, yerine yüksek yüzey alanına sahip elektrot yüzeyine çok az miktarlarda çöktürerek etkinliği yüksek daha ucuz katot malzemesi hazırlanması amaçlanmıştır. Ayrıca Pt metali hidrojen için etkin ancak çok daha ucuz Fe ile de aynı oranlarda bir arada çöktürülerek hem kullanılmayan Pt miktarı düşürülmüş hemde sinerjistik etki ile elektrotun etkinliği daha da artırılmıştır.

Elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak oluşturulan alaşım kaplamaları ile elektrotların elektrokatalitik aktivitesi artırılabilir. Özellikle geçi metalleri ile oluşturulan kompozit metal kaplamaları son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır (Chen ve Lasia, 1993; Birry ve Lasia 2004). Brewer-Engel teorisine göre, birden fazla metal bir arada kaplandığında oluşturulan alaşım içinde yarı dolu d orbitallerinde bulunan bazıları saf metaldekine göre daha kararlı ve güçlü olmaktadır (Vielstich vd., 2005). Jaksic alaşımlardaki ve kompozit kaplamalardaki HER aktifliğini bu teoriye dayanarak açıklamaktadır (Jaksic, 2001). Brewer-Engel teorisi katman iç yapısıyla ilgili tanımlanan bir özellik olup birçok çalışmada elektrokatalitik aktifliğin yüzey özellikleri ile ilgili olarak belirtilmektedir (Belanger ve Vihj, 1987; Gonzalez vd., 1993). Yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliğinin elektrokatalitik etkinliği artırılmasında etkili olduğu belirtilmektedir.

Alkali ortamda hidrojen gaz, olu um reaksiyonu a a ,da verilen 3 basamakta olu tu u kabul edilmektedir.



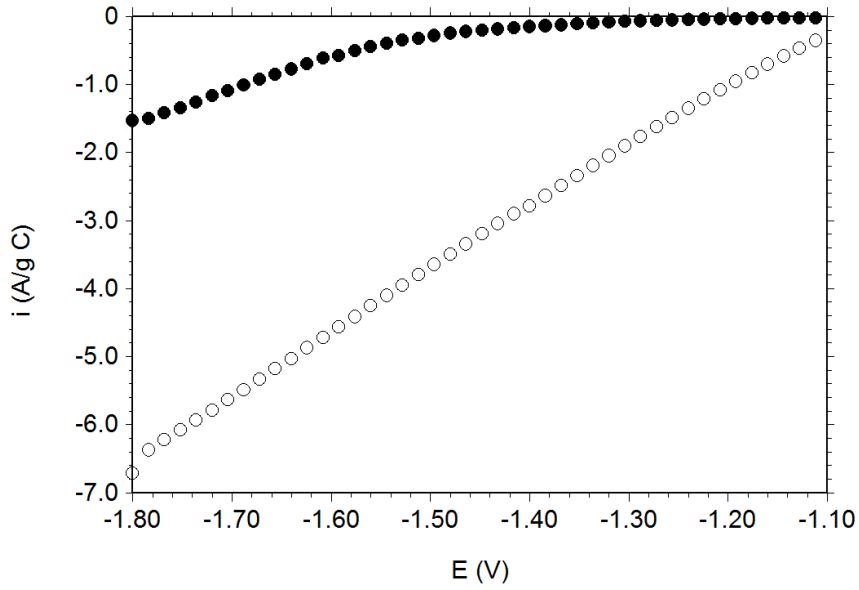
Yukarıdaki reaksiyonlara göre hidrojen indirgenmesi M-H olu umu ile bağlantılıdır. Buna göre her hidrojenin adsorpsiyon serbest enerjisi yüksek ise (4.1) hidrojen gaz, olu umunun hızlı olması beklenir. Ancak hidrojen adsorpsiyon serbest enerjisinin yüksek olması, hidrojenin desorpsiyonunu zorlaştırır. Bu nedenle hidrojen olu um reaksiyonunun hızlı olması için katot materyali (4.1) ve (4.2) reaksiyonları arasında bir denge kurulmalıdır (Elumalai, 2002; Navvaro-Flores, 2005; Rosalbino vd., 2005). Yani suyun ayrışması için M-H₂O bağının yeteri kadar güçlü olması gerekir. Aynı zamanda hidrojenin kolay bir şekilde metal yüzeyinden ayrışabilmesi için de M-H etkileiminin zayıf olması gerekmektedir. Bazı metallerin üzerinde gerçekleştirilen $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ yük deimi reaksiyonlarının hızları, M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve ekil 4.15'de verilmektedir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafikten de görüldüğü gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük deimi hızı önce artmakta sonra azalmaktadır.



ekil 4.15. Volkan eğrisi

Fe'nin ve özellikle Pt metalinin yük de i im ak,m yo unlu u oldukça yüksektir. Bu iki metalin M-H ba enerjileri orta büyüklüktedir. Elde edilen deneysel bulgulara göre Fe ve Pt bir arada çöktürüldü ünde elde edilen elektrotlar,n (50:50 ve 25:75) hidrojen gaz, üretimine katalitik etkisi, bu iki metal tek ba ,na çöktürüldü ünde elde edilen elektrotlar,n katalitik etkisinden çok daha yüksek oldu unu göstermektedir. Dolay,s, ile FePt çöktürülmü elektrotun yüksek etkinli i elektrotun yüksek yüzey alan, (SEM görüntüleri) ve Fe ile Pt aras,ndaki sinerjistik etki ile aç,klanabilir. Pt'nin yüksek katalitik etkinli i ile aç,klanm, t,r.

Bu çal, mada geli tirilen katalizörlerin katalitik etkinlerinin ne ölçüde artt,r,ld, , ekil 4.17 ve ekil 4.18'de k,yaslama, olarak verilmi tir. Katodik ak,m-potansiyel e rilerinde -1.50 V'aki ak,m yo unluklar, C ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotlarda s,ras, ile 280,8 ve 3682 mA/g C olmaktadır. Kaplanmam, elektrota göre katalitik etkinin yakla ,k 13 kat artmaktadır.



ekil 4.16. C () ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotlar,n ak,m-potansiyel e rileri

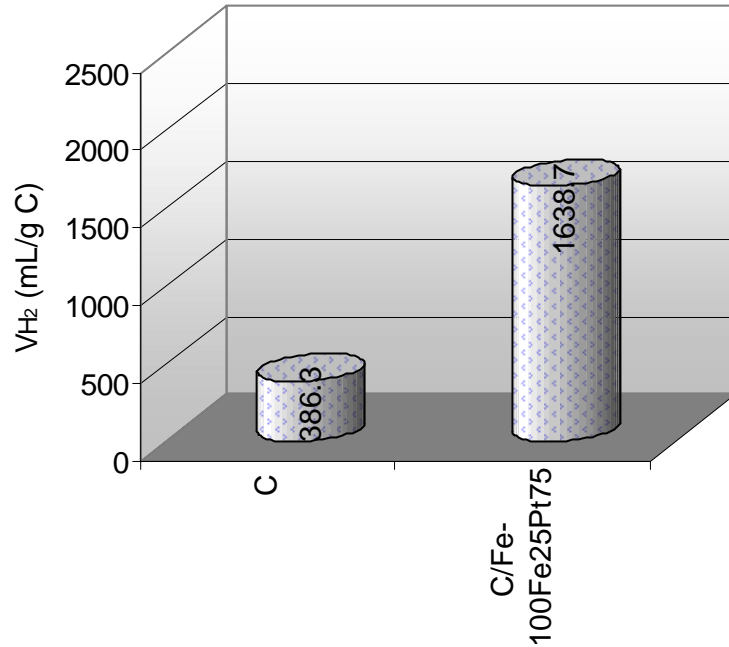
4.3. Hidrojen Gaz, Hacimleri

Çal, şlan elektrotlar içersinde en iyi oldu u belirlenen C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ katot, Pt anot olacak ekilde iki elektrot tekni i kullan,larak 1,0 M KOH çözeltilisinde elektroliz sistemine 1 saat boyuca 3,0 V sabit potansiyel uygulanm, ve katotta olu an hidrojen gaz, hacmi katot üzerine ters çevrilerek yerle tirilmi bir büretten belirlenmi tir. Kar ,la t,rnak amac, ile katalizör kaplanmam, C elektrotta da deneyler tekrarlanm, t,r.

Büret içerisinde hidrojen gaz, ile birlikte su buhar, da oldu undan a a ,daki e itlikler kullan,larak bas,nç düzeltilmesi yap,lm, saf hidrojen gaz, hacmi belirlenmi tir (Karda vd., 2003).

$$P_T = P_{H_2} + P_{H_2O} + P_h \quad (4.4)$$

Burada P_T çal, şlan ortam,n toplam bas,nc,, P_{H_2} hidrojen k,smi bas,nc,, P_{H_2O} çal, şlan ortamdaki suyun buhar bas,nc,, P_h hidrostatik bas,nç,t,r.



ekil 4.17. C ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotlarda 3,0 V potansiyelde 1 saatte üretilen hidrojen gaz, hacimleri

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

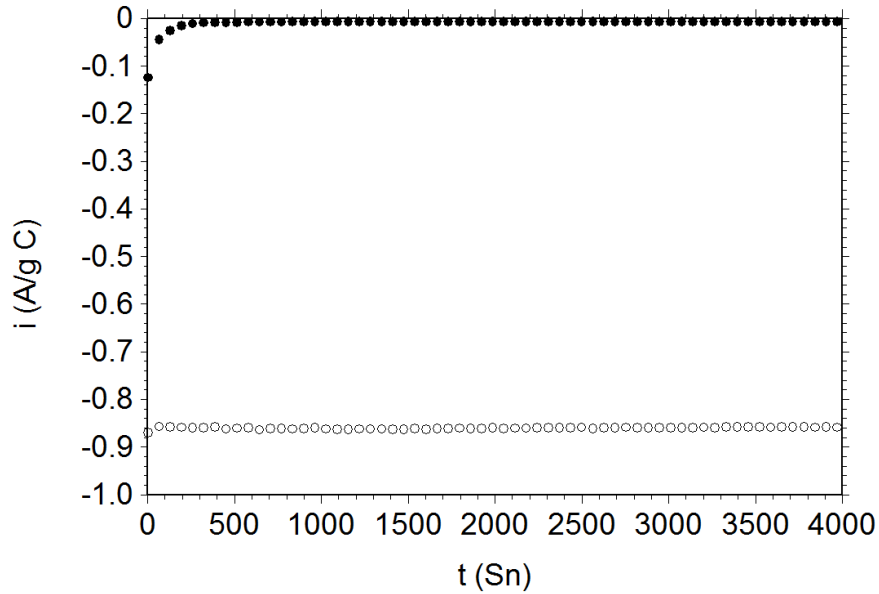
$$V_{H_2} = \left(\frac{P_{H_2}}{P_T} \right) x V_{ölçülen} \quad (4.6)$$

Burada $V_{ölçülen}$ deneysel olarak büret içerisinde toplanan toplam gaz hacmidir. Suyun bu ko ullardaki buhar bas,nc, 23,756 mmHg ve toplam atmosfer bas,nc, 760 mmHg yerine kondu unda hidrojen gaz,n,n bas,nc, 736,244 mmHg olarak belirlenir.

ekil 4.17øde C ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotlarda 1 saat sonunda elde edilen hidrojen gaz, hacimleri kar ,la t,rnal, olarak verilmi tir. ekilden de görüldü ü modifiye edilmi elektrotta 1 saat sonunda üretilen hidrojen gaz, hacmi yakla ,k %76 artm, t,r.

4.4. Elektrotlar,n Zamanla Kararlı, ,

Hidroje gaz, üretimi için en etkin oldu u belirlenen C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotunun -100 mV katodik a ,r, gerilimde ak,m yo unlu unun zamanla de i imi belirlenmi ve elde edilen veriler ekil 4.18øde gösterilmi tir. K,yaslamak amac, ile ayn, veriler kaplanmam, C elektrotta da al,nm, t,r. ekil 4.18øden de aç,kça görülebildi i gibi FePt çöktürülmü elektrot elektroliz ortam,nda zamanla oldukça kararlı, olmaktadır.



ekil 4.18. C () ve C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ () elektrotlar,n -100 mV katodik a ,r, gerilimde ak,m yo unluklar,n,n zamanla de i imi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Geleceğin enerjisi olarak kabul edilen hidrojen, değişik yöntemler kullanılarak elde edilebilmektedir. Hidrojen gazı, elde edilmesinde en uygun yöntem suyun elektrolizi olmakla beraber bu yöntemle hidrojen üretimi mevcut koşullarda sistemde oluşan aşırı gerilimler nedeni ile ilave enerji harcandı, bundan ekonomik değildir. Elektrolizde kullanılan katalizörlerin pahalı olması, yöntemin maliyetini daha da arttırmaktadır. Hidrojen elde edilmesinde düşünülen sistem güneş enerjisi ile suyun elektrolizidir. Ancak bu sistemin verimli olabilmesi için aşırı gerilimi düşük, katalitik etkisi yüksek, ekonomik ve zamanla kararlı elektrot malzemelerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Literatür çalışmaları, Pt grubu metallerin hidrojen gazı için en iyi katalizlediğini göstermiştir. Ancak Pt ve diğer Pt grubu metallerin (Ru, Pd vb.) pahalı olması, nedeni ile bu metallerin endüstriyel uygulamalarda kullanılması uygun değildir. Son yıllarda, Pt grubu metallerine alternatif olarak Ni, Fe, Co, Cu gibi geçiş metallerinin elektroliz sistemlerinde kullanılabilirliği ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Kataliz bir yüzeyin alanı olduğuna göre yüzeyin mümkün olduğu kadar yüksek olması istenir. Bu amaçla karbon nano tüpler çok yaygın bir şekilde kullanılmakta ancak bu malzemelerin maliyeti çok fazla olduğundan ekonomik olarak pratik uygulamalarda kullanılmaması uygun değildir.

Bu çalışmada elektroliz sistemindeki aşırı gerilimleri düşürmek ve hidrojen gazı için geniş yüzey alanına sahip karbon yüzeyi öncelikli olarak farklı miktarlarda ve farklı akımlar uygulanarak çöktürülmüş C/Fe yüzeyine bir arada çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotlar katot olarak kullanılarak ve hidrojen gazı üretimine katalitik etkileri incelenmiştir. C yüzeyine Fe kaplanması elektrotun katalitik etkisini arttırdığı, belirlenmiştir. Bu nedenle ikili FePt kaplamalar doğrudan C yüzeyine değil Fe ile modifiye edilmiş C/Fe yüzeyine çöktürülmüştür. Elde edilen deneysel bulgular aşağıda özetlenmiştir.

1) C yüzeyine Fe çöktürüldüğünde elektrotun hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkisi artmaktadır. En iyi etkinlik 150 mA akımda 1 g Fe/g C çöktürülmüş elektrotta elde edilmiştir (*C/Fe).

2) *C/Fe yüzeyine çok az miktarda Pt (10 mg Pt/g C) çöktürüldüğünde elektrotun katalitik etkisi artmaktadır.

3) *C/Fe yüzeyinde farklı oranlarda (50:50, 25:75) Fe ve Pt bir arada çöktürüldü ünde ve hazırlanan elektrotlar sadece Fe veya Pt çöktürülmü elektrotlara göre daha düşük hidrojen akışı, gerilimi göstermekte ve katalitik etkisi çok daha artmaktadır.

4) Fe:Pt ikili katalizörlerin katalitik etkisi çöktürülen metal oranlarına bağlı olarak, kullanılan koellitlerde en etkin elektrotun çöktürme banyosunda Fe:Pt oranının 25:75 olduğu koellitlerde elde edilmiştir.

6) Fe:Pt oranının 25:75 olduğu çöktürme banyosunda *C/Fe elektrotun yüzeyine farklı sürelerde akım uygulanarak Fe+Pt toplam miktarlar, (oranlar, ayni şekilde) 10, 25, 50, 100 mg Fe+Pt/g C olacak şekilde farklı miktarlarda ikili metaller çöktürülmü tür. Elde edilen deneysel bulgular çöktürülen Fe+Pt toplam miktar, arttıkça hidrojen gaz üretimi için etkinliğin arttığı, belirlenmiştir.

7) En iyi etkinlik Fe:Pt= 25:75 oranında ve 100 mg Fe+Pt çöktürülmü C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotta elde edilmiştir.

8) 100 mg Fe+Pt çöktürülmü C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotunun katot Pt'nin anot olduğu koellitlerde elektroliz sistemine -100 mV sabit akışı, gerilim uygulanmış ve elektrotun zamanla oldukça kararlı olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen deneysel bulgulara göre C/Fe-100Fe₂₅Pt₇₅ elektrotunun elektroliz sisteminde katot olarak kullanılması önerilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abbaspour A., Mirahmadi E.,** 2013. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on carbon paste electrode modified with Ni ferrite nanoparticles, *Fuel* 104 (2013) 5756582
- Abdel Rahim M.A., Abdelhameed, R.M., and Khalill, M.W.,** 2004. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 134, 160-169.
- Acaro lu, M.,** 1998. Biyokütle enerji üretimi ve uygulamalar,, Yüksek Lisans ders notlar,, Konya
- Gündo du A.,** 2012. (**Tez Dan, man, Ramazan Solmaz**), Ni-Pt çöktürülmü karbon keçe elektrotun bazik ortamda hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Dan, man. Yrd. Doç. Dr. Ramazan Solmaz, 2012, Bingöl.
- Ananthachar., V and Dufy, J. E.,** 2004. Efficiencies of hydrogen storage systems on board fuel cells vehicles electrodes in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, 39: 1757-1761.
- Anonymous, Bmft.,**1992. Renewable energy Germany
- Barbir, F.,** 2008. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. *Energy*, 34, 3, 308-312.
- Baykara, Z.S.,** 2002. Enerji Sektöründe Hidrojen, Tübitak MAM öKritek 2001ö Kritik Teknolojiler Sempozyumu Kitab,, stanbul.
- Belanger, A. and VIJH, A.K.,** 1987. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction with nickel tin alloys and ,ntermetallics, *Int.J.Hydrogen Energy*, 12, 227-233.
- Berbero lu N.**1982. Türkiye'nin Ekonomik Geli mesinde Elektrik Enerjisi Sorunu, E. .T. .A Yay,n, No:245/165 Eski ehir, s.9
- Birry, L and Laisia, A.,** 2004. Studies of the hydrogen evolution reaction on raney nickel-molybdenum electrodes, *J Appl Electrochem*, 34, 735-746.
- Burchardt, T,** 2000. The Hydrogen Evolution Reaction On NiPx Alloys. *Int. J.Hydrogen Energy*, 25: 627ö634
- Bockris, J.O.M. and Veziro lu, T.N.,** 1983. Asolar Economy For U.S.A. *International Journal of Hydrogen Energy*, 8, 323-340.
- Bockris, J.O.M. and Reddy A.K.N.,** 1977. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1432.

- Castro, E.B., De Giz, M.J., Gonzalez, E.R. and Vilche, J.R.**,1997. An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes, *Electrochim Acta*, 42, 951-959.
- Chen, L. and La, sia, A.**, 1993. Ni-Al Powder electrocatalyst for hydrogen evolution - effect of heat-treatment on morphology, composition, and kinetics, *J Electrochem Soc*, 140, 2464-2473.
- Cho K., Kwon H.**, (2007), Effects of electrodeposited Co And Co-P Catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Catalysis Today*, 120: 298-304
- Crnkovic F.C., Machado S.A.S., Avaca L.A.**, (2004), *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 29, Issue 3, Pages 249-254
- Ç, nar, H.Y.**, 2010. Yenilenebilir Enerjide Mevzuat Sorunlar, Ba lam,nda Te vik Mekanizmas,, www.etisan.net.
- Danaee I., Jafarian M., Forouzandeh F., Gobal F., Mahjani M.G.**, (2008), Electrochemical oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 4367-4376.
- De Giz. M.J., Tremiliosi-Filho, G. and Gonzalez, E.R.**, 1994. Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Co-Zn electrodes, *Electrochim Acta*, 39, 1775-1779.
- De Giz M.J., Tremiliosi-Filho, G. and Gonzalez, E.R., Srinivasan, S; A.J. Appleby, A.J.**, 1995. The hydrogen evolution reaction on amorphous nickel and cobalt alloys, *Int. J. Hydrogen Energy*, 20, 423-427.
- Dikici, A., Akbulut, A., Gülçimen, F.**, 2005. Güne ve Hava Kaynaklı Is, Pompas, Sisteminin Deneysel ncelenmesi. *Mühendis ve Makine*, 46, Say,: 544
- Do an, M.**, 2000. *Standard Dergisi*, 39/468.say,.
- Döner A., Karc, . ve Karda G.**, 2012. Effect of C-felt supported Ni, Co and NiCo catalysts to produce hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* Volume37, Issue 12, June 2012, Pages 947069476
- Döner, A., Solmaz, R ve Karda , G.**, 2011. Enhancement of hydrogen evolution at cobaltzinc deposited graphite electrode in alkaline solution, *Int J Hydrogen Energy*, 36, 7391-7397.
- El-Meligi Ismail A.A.**, (2009), Hydrogen Evolution Reaction of Low 78Carbon Steel Electrodes in HCL Acid as a Source for Hydrogen Production. *Inretnational Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1, 91-97.

- Elumalai, P., Vasan, HN., Munichandraiah, N. and Shivashankar, S.A.,** 2002. Kinetics of hydrogen evolution on submicron size Co, Ni, Pd and CoNi alloy powder electrodes by d.c. polarization and a.c. impedance studies. *J Appl Electrochem*, 32, 1005610.
- Flores, E.N., Chong, Z. and Omanovic, S.,** 2005. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium *J Mol Catal A*, 226,179.
- Gonzalez, E.R., Tremiliosi-Filho, G. and Giz, M.J.,** 1993. *Curr. Top. Electrochem*, 2, 167.
- Gürten A., Kayakirilmaz K.,** October 2003. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 28, Issue 10, Pages 1083-1088
- Habibi, B., Pournaghi-Azar, MH. and Razmi, H., Abdolmohammad-Zadeh, H.,** 2008. Electrochemical preparation of a novel, effective and low cost catalytic surface for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy*, 33, 266862678.
- Herraiz-Cardona, I., Ortega, E., Va'zquez-Go'mez, L. and Pe'rez-Herranz, V.,** 2011. Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36,11578-11587.
- Jaksic, M.M.,** 2001. Hypo-Hyper-D-Electronic ,nteractive nature of ,nterionic synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions, *Int.J.Hydrogen Energy*, 26, 559-578.
- Jaksic, M.M., Lacnhevac, C.M., Grgur, B.N. and Krstajic, N.V.,** 2000. Volcano plots along ,ntermetallic hypo-hyper-d-electronic phase diagrams and electrocatalysis for hydrogen electrode reactions, *J. New Mater.Electrochem Syst.* 3, 169-182.
- Karc,, .,** 2010. Karbon keçe üzerine Ni ve NiCo çöktürerek hidrojen gaz, ç,k, ,na etkilerinin ara t,r,lmaz,, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Karaosmano lu, F. ve Çetinkaya, M.,** 2002. TürkiyeEnerji Profili ve Hidrojen.
- Karda , G. ve Solmaz, R.,** 2008. Hidrojen gaz, eldesi için katalitik yüzeyli elektrot geli tirilmesi, 106T542 Nođu TÜB TAK Projesi.
- Karda , G., Yaz,c,, B. and Erbil. M.,** 2003. Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 11, 1213-1218.
- Kojira, K. and Kiryu-shi.,** 1999. Agriculture and Horticulture Plant Growth Prometed By Carbon Fibers ,High Performance Textiles, 3-4.

- Koyuno lu, S., Dindar, B. ve çli, S.,** 2004. Fotokimyasal ve fotobiyolojik hidrojen üretimi.V. Ulusal Temiz Enerji üretimi Sempozyumu Bildiri Kitab., cilt:2, 705-709 stanbul: Su Vakf, Yay,nlar,
- Krastaj,t, N., Popovic, M., Grgur., B., Vojnov,c, M. and Sepa, D.,** 2001. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel ,n alkaline solution Part I. The mechanism. J. Electroanalytical Chemistry, 512: 16626.
- Krstajic, N.V., Grgur, B.N., Mladenovic, N.S., Vojnovic, M.V. and Jaksic, M.M.,** 1997. The determination of kinetics parameters of the hydrogen evolution on Ti--Ni alloys by AC impedence, Electrochim Acta, 42, 323-330.
- Krolkowski, A., Wiecko A.,** 2002 Electrochimica Acta, Volume 47, Issues 13-14, Pages 2065-2069
- Lasia A.,** 2003. **Hydrogen evolution reaction.** Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA., editors. Handbook of fuel cells: Fundamentals Technology and applications. England: John Wily & Sons Ltd, 416-40.
- Midilli, A., Ay, M., Dincer, I. and Rosen, M.A.,** 2005. On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. Renew Sust Energ Rev, 9, 3, 255-271.
- Momirlan, M. and Veziro lu, T.N.,** 2005. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. Int J Hydrogen Energy,
- Muhtesipo lu, F.,** 2002. Elektrik Mühendisleri Odas, stanbul ubesi, Eylül 2002 Bülteni.
- Navvaro-Flores, E., Chong, Z. and Omanovic, S.,** 2005. Charactaerization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, J Mol Catal A-Chem, 26, 179-97.
- Paunovic, P., Radev, I., Dimitrov, AT., Popovski, O., Lefterova, E., Slavcheva, E. and Jordanov, SH.,** 2009. New nano-structured and interactive supported composite electrocatalysts for hydrogen evolution with partially replaced platinum loading. Int J Hydrogen Energy, 34, 286662873.
- Petri, O. and Tsirlina, G.A.,** 1994. Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode-reaction - ,ntuition, art, science, Electrochimica Acta, 39, 1739-1747.
- Raooof, J.B., Ojani, R., Kiani, A. and Rashid-Nadimi, S.,** 2010. Fabrication of highly porous Pt coated nanostructured Cu-foam modified copper electrode and its enhanced catalytic ability for hydrogen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 4526458.
- Rosalbino F., Delsante S., Borzone G., Angelini E.,** (2007), Correlation of microstructure and catalytic activity of crystalline Ni-Co-Y alloy electrode for hydrogen Reaction in alkaline solution. Journal of Alloys And Compounds, 429: 270-275.

- Selvam, P., 1991. Energy and Environment.**, An All Time search. International Journal of Hydrogen Energy, 16, 1, 35645.
- Sherif, S.A., Barbir, F and Veziro lu, T.N., 2005.** Towards a Hydrogen Economy. The Electricity Journal, 18, 6, 62-76. Hydrogen Energy, 30, 7, 795-802.
- Simpraga, R., Tremiliosi-Filho, G. and Qian, B.E., 1997.** Conway, In situ determination of the 'real area factor' in H₂ evolution electrocatalysis at porous Ni-Fe composite electrodes, J Electroanal Chem, 424, 141-151.
- Supicova M., Ornakova R., Kupkova M., Kabatova M., (2005),** Electrolytical modification of fe hollow spheres by Cu, Ni and Ni-Cu binary coatings. Coating Techonology, 195. 130-137.
- Song L.J., Meng H.M., (2010),** International Journal of Hydrogen Energy, In Press, Corrected Proof, Available online 31 August 2010 National Research Centre, Physical Chemistry Department, Dokki, Cario, PO Box 12622, Egypt
- Solmaz, R., 2012.** Electrochemical preparation and characterization of C/Ni-NiIr composite electrodes as novel cathode materials for alkaline water electrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.101.
- Solmaz R., (2004),** De i ik Metal Elektrotlarla Elektrokimyasal Yolla Asidik Ve Bazik Ortamlarda Hidrojen Gaz, Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, ADANA.
- Solmaz, R., Döner, A. ve Karda , A., 2010.** Preparation, characterization and application of alkaline leached CuNiZn ternary coatings for long-term electrolysis in alkaline solution, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 10045-10049.
- Solmaz, R., Döner, A. and Karda , G., 2008** Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction, Electrochemistry Communications, 10, 2008, 190961911.
- Solmaz, R., Döner, A. and Karda , G., 2009.** The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 2089-2094.
- Solmaz, R., Döner, A., ahin, ., Yüce, A.O., Karda , G., Yaz,c,, B. and Erbil, M., 2009.** The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis, Int J Hydrogen Energy, 34, 7910-7918.
- Solmaz, R. and Kardas G., 2009.** Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis, Electrochim Acta, 54, 3726-3734.

- Solmaz, R. and Karda , G.,** 2007; Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings. *Energy Convers Manage*, 48:583-591.
- Solmaz, R. and Karda , G.,** 2011. Fabrication and characterization of NiCoZnóM (M Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production, *Int J Hydrogen Energy*, 36:12079-12087.
- Solmaz, R., Karda , G., Yaz,c,, B. ve Erbil, M.,** 2005. NiZn kaplı, yumu ak çelik elektrotlarda alkali ortamda hidrojen gaz, eldesi. *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklar, / Enerji Yönetimi Sempozyumu, Kayseri.*
- Solmaz, R.,Karda , G., Zaimo lu, Z., Yazici, B. ve Erbil, M.,** 2008. Nikel çöktürülmü karbon keçe elektrotun alkali ortamda hidrojen gaz, ç,k, ,na katalitik etkisinin incelenmesi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 535-541.
- Turonova A., Galova M.,** (2003), Parameters influencing the electrodeposition of a ni-cu coating on fe powders. .. effect of the electrolyte composition and current density. *S. S. Electrochem*, 7. 684-688.
- Ültan,r, M.Ö.,** 1997. Temiz enerji olarak hidrojen yak,t, ve teknolojisi, Türkiye 7. Enerji kongresi, teknik oturum tebli leri, cilt 3, ANKARA.
- Üneri, S.,** 1998. Korozyon ve Önlenmesi, Segem, ANKARA.
- Xie Z., He P., Du L., Dong F., Dai K., Zhang T.,** 2013. Comparison of four nickel-based electrodes for hydrogen evolution reaction, *Electrochimica Acta* 88 (2013) 3906-394
- Xu Y.,** (2009), The hydrogen evolution reaction on single crystal gold electrode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1, 77-83.
- Xue F.-Q., Zhang H.-T., Wu C.-X., Ning T., Xu X.,** (2009), Performance and mechanism of prussian blue (pb) modified carbon felt electrode. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19,3, 594-599.
- Veziro lu, T. N. and Barbir, F.,** 1992 Hydrogen: the wonder fuel, *Int. J. Hydrogen Energy*, 17:391-404.
- Yadav, JB., Park, JW., Cho, YJ. and Joo, OS.,** 2010. Intermediate hydroxide enforced electrodeposited platinum film for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* 35, 10067-10072.
- Yaz,c,, B. ve Tatlı,, G.,** 1995. Baz, Metallerin 2N NaCl içindeki Katodik Davran, lar., *Türk Kimya Dergisi*, 19: 12-19.
- Yaz,c,, B., Tatlı,, G., Galip, H. and Erbil, M.,** 1995. Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 20 12, 9576965.

- URL-1**, http://tr.wikipedia.org/wiki/Yenilenebilir_enerji, 25 Ocak 2013.
- URL-2**, <http://www.kozanbilgi.net>, Hidrojen Enerjisi, 5ubat 2013.
- URL-3**, http://www.dektmk.org.tr/upresimler/2008_enerji_raporu, Türkiye Enerji Raporu 200762008, 22 Ocak 2013.
- URL-4**, <http://www.heskonenerji.com.tr>, 20 Ocak 2013.
- URL-5**, <http://www..gazi.edu.tr/~enyilmaz/hidrojen>, 22 Ocak 2013.
- URL-6**, <http://www.bilgesam.org/tr/images/stories/kitaplar/ITC2011BildiriKitabi>, İleri teknolojiler çal, tay,, 22 Ocak 2013.
- URL-7**, <http://www.gazi.edu.tr/~enyilmaz/hidrojen>, Yakıt Hücreleri, 22 Ocak 2013.
- URL-8**, www.menhec.com, 2010.
- URL-9**, www.fiziknet, 2010.
- URL-10**, www.tusiad.org.tr, 1998.
- URL-11**, www.youthforhab.org.tr/yayinlar/enerji, 2010.

ÖZGEÇM

1979 y,l,nda Bingöl'ün Solhan ilçesinde doğdum. İlköğrenimimi 28 Ağustos İlköğretim Okulunda, Orta öğrenimimi Solhan Endüstri Meslek Lisesinde tamamladım. 2002 y,l,nda başladığım Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2007 y,l,nda mezun oldum. 2007- 2009 y,llar, arasında özel bir dershanede Kimya Öğretmeni olarak çalıştım.