

**T.C
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ni-Pt ÇÖKTÜRÜLMÜŞ KARBON KEÇE ELEKTROTUN BAZİK ORTAMDA
HİDROJEN GAZI ÇIKIŞINA KATALİTİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİ GÜNDOĞDU

(Enstitü No:)

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Ocak 2012
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ocak 2012**

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ (BÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. İskender DEMİRKOL (BÜ)

Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN (BÜ)

OCAK-2012

Yrd. Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ danışmanlığında Ali GÜNDOĞDU'nun hazırladığı "Ni-Pt Çöktürülmüş Karbon Keçe Elektrotun Bazik Ortamda Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisinin İncelenmesi" konulu bu çalışma 31.01.2012 tarihinde aşağıdaki Jüri tarafından Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ

Üye : Doç. Dr. İskender DEMİRKOL

Üye : Doç. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Erkan BOYDAK

Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BÜBAP) Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: Proje No: BAP-52-59-2011

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

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, Merkezi Laboratuara ve çalışmaların yürütülebilmesi için gerekli maddi desteği sağlayan Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: BAP-52-59-2011) teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana yol gösteren, her konuda ilgisini ve desteğini esirgemeyip yardımcı olan çok değerli danışmanım, Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Ramazan SOLMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımın bütün aşamalarında her türlü destek veren, gerekli kimyasal ve cihazları sağlayan Sayın Hocam Doç. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a (Çukurova Üniversitesi) çok teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında yanımda olan ve her konuda desteklerini gördüğüm değerli arkadaşım Nevzat ÇAĞLAYAN'a teşekkür ederim. SEM analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Mustafa ÇULHA'ya (Yeditepe Üniversitesi) ve deneysel çalışmalarımda yardımcı olan sayın Dr. Ali DÖNER'e (Çukurova Üniversitesi) çok teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince desteklerini esirgemeyen Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanları'na ayrı ayrı teşekkür ederim.

Çalışmalarımda benden desteğini esirgemeyen sevgili eşime çok teşekkür

Ali GÜNDOĞDU
Bingöl - 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLERLİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	X
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Enerji Kaynakları.....	2
1.2 Fosil Yakıtlar.....	2
1.3 Alternatif Kaynaklar.....	3
1.3.1 Hidrojen Enerjisi.....	8
1.3.1.1 Hidrojen.....	10
1.3.1.2 Kullanım Alanları.....	16
1.3.1.3 Hidrojen Üretimi.....	16
1.3.1.4. (a) Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi.....	17
1.3.1.4. (b) Suyun Elektrolizi.....	17
1.3.1.4. (c) Termokimyasal Yöntem.....	17
1.3.1.4. (d) Güneş-Hidrojen Sistemi.....	18
1.3.1.4. (e) Fotokimyasal Yöntem.....	18
1.3.1.4. (f) Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler.....	19
1.3.1.4. (g) Foto Biyolojik Sistemler.....	19
1.3.1.5 Sanayinin ve Enerjinin Geleceğinde Hidrojenin Yeri.....	19
1.4. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi.....	20
1.4.1 Hidrojen Oluşum Reaksiyonları.....	21
1.5 Elektroliz İle Bazik Ortamda Hidrojen Eldesi.....	22
1.5.1 Bazik Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER).....	23

1.5.1.1	Bazik Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER)'nu Mekanizması.....	24
1.6	Karbon Keçe.....	25
1.7	Çalışmanın Amacı.....	27
2	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	28
3	MATERYAL ve METOD.....	37
3.1	Materyal.....	37
3.2	Metod.....	38
3.2.1	Çözeltilerin Hazırlanması.....	38
3.2.2	Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması.....	38
3.2.3	Karbon Keçe Elektrot Yüzeyinin Katalizör ile Kaplanması.....	38
3.2.4	Elektrotların Karakterizasyonu.....	42
3.2.5	Elektrokimyasal Ölçümler.....	42
3.2.5.1	Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi.....	42
3.2.5.2	Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi.....	42
3.2.6	Elektrotların Zamanla Kararlılığı.....	43
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1	Elektrotların Karakterizasyonu.....	45
4.1.1	SEM Görüntüleri.....	45
4.1.2.	EDX Analizleri.....	52
4.1.3	Dönüşümlü Voltamogramlar.....	52
4.2.	Elektrotların Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkileri.....	54
4.2.1	Hidrojen Ayrışma Gerilimleri ve Aşırı Gerilimler.....	54
4.2.2	Hidrojen Gazı Hacimleri.....	62
4.2.3	Elektrot Etkinliklerinin Zamanla Kararlılıkları.....	66
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	68
	KAYNAKLAR.....	71
	ÖZGEÇMİŞ.....	77

ÖZET

Bu çalışmada, yüksek yüzey alanına sahip karbon keçe (C) yüzeyine elektrokimyasal olarak Ni, Pt ve farklı metal oranlarında ve miktarlarda NiPt bir arada çöktürülerek C/Ni, C/Pt/, C/Ni-Ni_xPt_y elektrotlar hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrotlar, SEM, EDX ve dönüşümlü voltametri ile karakterize edilmiştir. Elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde çalışılmıştır. Bu amaçla, çalışma elektrotları katot ve platin anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak elektrotların ayırma gerilimleri, hidrojen aşırı gerilimleri ve elektroliz sistemine sabit 3,0 V potansiyel belirli bir süre uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre C yüzeyine metal çöktürülmesi ile elektrotun hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi artmaktadır. Ancak, C yüzeyine önce ince bir Ni filmi çöktürüldükten sonra bunun üzerine katalizör çöktürüldüğünde elektrotun katalitik etkisi daha da artmaktadır. Ni ve Pt bir arada çöktürüldüğünde tekli katalizörler ile kıyaslandığında daha etkin elektrotlar elde edilmektedir. NiPt ikili katalizörlerin etkinliği metal oranlarına ve çöktürülen toplam metal miktarına bağlı olarak değişmektedir. En iyi etkinlik 100 mg Ni+Pt (Ni:Pt=25:75)/1g C çöktürülmüş elektrotta elde edilmiştir. Uzun süreli elektroliz deneyleri 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-Ni₂₅Pt₇₅ elektrotunun elektroliz sisteminde zamanla oldukça kararlı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, Elektroliz, Nikel, Platin, Karbon Keçe

ABSTRACT

The Investigation of Catalytic Effect of Ni-Pt deposited Carbon Felt Electrode in Alkaline Solution

In this study, Ni, Pt and Ni-Pt binary catalysts with various metal ratios and amounts were electrochemically deposited over carbon felt (C) which has high surface area and C/Ni, C/Pt and C/Ni-Ni_xPt_y electrodes were obtained. The electrodes obtained were characterized by cyclic voltammetry SEM and EDX techniques. The catalytic effect of catalysts prepared on hydrogen gas evolution was investigated in 1 M KOH solution. For this aim, electrolysis system, where working electrodes are cathode and Pt is anode, was utilized and discharge potentials, hydrogen overpotentials were determined and hydrogen gas volume was measured over the cathode over a certain time at 3.0 V constant potential. It was found that, catalytic effect of C on hydrogen gas evolution increases when Ni and Pt deposited over the felt. Moreover, when these metals were deposited over the previously deposited a thin Ni film much more catalytic effect is observed. The catalytic effect of NiPt binary catalysts are higher than those of binary deposits. The catalytic effect of binary NiPt deposits depends on metal ratios of Ni and Pt as well as total metal amounts. The best efficiency was obtained at 100 mg Ni+Pt (Ni:Pt=25:75)/1g C deposited electrode. The long-term electrolysis test showed that 100 mg Ni+Pt deposited C/Ni-Ni₂₅Pt₇₅ electrode is stable over the electrolysis.

Key Words: Hydrogen, Electrolysis, Nickel, Platinum, Carbon Felt

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Dünya enerji kaynakları.....	3
Şekil 1.2. Hidrojenin birincil kaynaklarla ilişkisi.....	9
Şekil 1.3. Hidrojenin üretim zinciri.....	11
Şekil 1.4. Karbon Keçenin dış görünüşü (a) , eksen yönündeki model (b) grafen düzlem(c).....	26
Şekil 3.1. Karbon keçe yüzeyine Ni kaplama düzeneği.....	41
Şekil 3.2. Karbon keçe yüzeyine Pt kaplama düzeneği.....	41
Şekil 3.3. Nikel elektrot.....	41
Şekil 3.4. Hidrojen hacmi ölçme düzeneği.....	41
Şekil 3.5. Ayrışma gerilimi belirleme düzeneği.....	43
Şekil 3.6. Hidrojen gazı hacimlerinin belirlenmesinde kullanılan deney düzeneği..	43
Şekil 4.1. Kaplanmamış C elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.2. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=100:0) elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	47
Şekil 4.3. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=75:25) elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	48
Şekil 4.4. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=50:50) elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	49
Şekil 4.5. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75) elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	50
Şekil 4.6. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=0:100) elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.	51
Şekil 4.7. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75) elektrotun EDX spektrumu.....	52
Şekil 4.8. C (●) ve C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75) (○) elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ($v:100\text{mVs}^{-1}$).....	54
Şekil 4.9. İki elektrot tekniği kullanılarak C elektrot için elde edilen akım potansiyel eğrileri.....	55
Şekil 4.10. İki elektrot tekniği kullanılarak C/Ni* ve C/Pt* elektrotları için elde edilen akım potansiyel eğrileri.....	56
Şekil 4.11. Volkan eğrisi.....	57
Şekil 4.12. İki elektrot tekniği kullanılarak C, C/Pt*, C/Ni ve C/Ni-Pt elektrotları için elde edilen akım potansiyel eğrileri.....	58

Şekil 4.13. İki elektrot tekniği kullanılarak C ve değişik oranlarda Ni:Pt çöktürülmüş C/Ni elektrotlar için elde edilen akım potansiyel eğrileri.....	60
Şekil 4.14. İki elektrot tekniği kullanılarak C ve farklı miktarlarda Ni+Pt (Ni:Pt=25:75) çöktürülmüş C/Ni elektrotlar için elde edilen Akım potansiyel eğrileri.	60
Şekil 4.15. İki elektrot tekniği kullanılarak C, C/Pt*, C/Ni ve C/Ni-Pt elektrotlarda 1 saat boyunca elde edilen hidrojen gazı hacimleri.....	62
Şekil 4.16. İki elektrot tekniği kullanılarak C ve değişik oranlarda Ni:Pt çöktürülmüş C/Ni elektrotlarda 1 saat boyunca elde edilen hidrojen gazı hacimleri.....	63
Şekil 4.17. İki elektrot tekniği kullanılarak C ve farklı miktarlarda Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni elektrotlarda 1 saat boyunca elde edilen hidrojen gazı hacimleri.....	63
Şekil 4.18. C (○) ve 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75) (●) elektrotlarının sabit 3,0 V potansiyel altında 1 M KOH çözeltisinde akım yoğunluklarının zamanla değişimi.....	67

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Hidrojenin özellikleri.....	12
Tablo 1.2. Hidrojen ve diğer motor yakıtlarının karşılaştırmalı temel özellikleri...	13
Tablo.1.3. Emniyet faktörüne göre yakıtların sıralanması.....	14
Tablo 1.4. Enerji sistemleri için efektif maliyetler ve ekonomiklik faktörleri.....	15
Tablo 4.1. Çalışma elektrotu-Pt elektrot çiftleri için iki elektrot tekniği kullanılarak elde edilen deneysel ayrışma gerilimleri ve hidrojen aşırı gerilimleri.....	61
Tablo 4.2. Çalışma elektrotu-Pt elektrot çiftleri için elektroliz sisteminden geçen ortalama akım yoğunlukları, 1 saat boyunca elektroliz sisteminde harcanan enerji ve 1 ml H ₂ gazı elde edilmesi için harcanan enerji değerleri.....	65

KISALTMALAR ve SEMBOLLER LİSTESİ

KISALTMALAR LİSTESİ

C	: Karbon Keçe
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi
HER	: Hidrojen Çıkış Reaksiyonu
SEM	: Taramalı Elektron Spektroskopisi

SEMBOLLER LİSTESİ

E	: Potansiyel
I	: Akım
P	: Basınç
t	: Zaman
V	: Hacim
W	: İş

1. GİRİŞ

Teknoloji insanın bilimi kullanarak doğaya üstünlük kurmak için tasarladığı rasyonel bir disiplindir. Teknolojinin gelişimi için en gerekli şey enerji olmuştur. Enerji, toplumsal yaşamın başlangıcından itibaren insanlık için, toplumların gelişmesi, sanayileşmesi ve üretim için vazgeçilmez olmuştur. Yüzyıllardır, insanlık kendini sürekli olarak geliştirmiş ve gereksinimlerini yenilemiştir. Bu süreç içerisinde insanlığın değişmeyen tek ihtiyacı “ENERJİ” olmuştur. İnsanoğlunun sahip olduğu medeniyetin ve yaşam standartlarının devamı ve gelişmesi için enerjiye olan talebin gün geçtikçe artması, dünyadaki tüm ülkelerin ülke politikalarını belirlemede enerjiye olan ihtiyacı öncelikli hale getirmiştir (URL-1, 2011).

Günümüzün enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü fosil kökenli yakıtlar oluşturmaktadır; ancak sınırlı rezervlere sahip olan bu kaynakların fiyatlarının sürekli artması, insan sağlığına ve çevreye olan zararları, aşırı kullanılmaları sonucu azalmaları ve artan enerji talebinin karşılanabilmesi nedeniyle çevreyle uyumlu, yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasını gündeme getirmiştir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucunda HİDROJEN’e en avantajlı yakıt olarak bakılmakta ve hidrojen geleceğin yakıtı olarak kabul edilmektedir (Veziroğlu vd., 1990). Hidrojen temiz ve çevreci bir yakıt olmasının yanında çok yönlü olarak kullanılabilmesi, efektif maliyeti, enerji yoğunluğu, yakıtın taşınması gibi alternatif enerji kaynaklarının genel özelliklerinin tümünü taşıyan yegane bir yakıttır (Barbir, 2008; Sherif vd., 2005; Veziroğlu ve Şahin, 2008; Midilli vd., 2005; Momirlana ve Veziroğlu, 2005; Bokris ve Veziroğlu, 1983). Doğal bir yakıt olmayan hidrojenin sentetik olarak kömür, doğalgaz ve su gibi değişik hammaddelerden elde edilme yöntemleri mevcuttur. Bu yöntemler içerisinde en uygun olanı suyun elektrolizidir. Ancak elektroliz sistemindeki aşırı gerilimler bu yöntemin maliyetli olmasına neden olmaktadır. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır (Kardaş vd., 2003). Elektroliz sistemlerinde genellikle KOH veya NaOH çözeltileri kullanılmakta olup, kullanılacak elektrotların düşük aşırı gerilimli olması gerekmektedir. Son yıllarda düşük aşırı gerilimli elektrotlar geliştirme çalışmaları artarak devam etmektedir.

1.1. Enerji Kaynakları

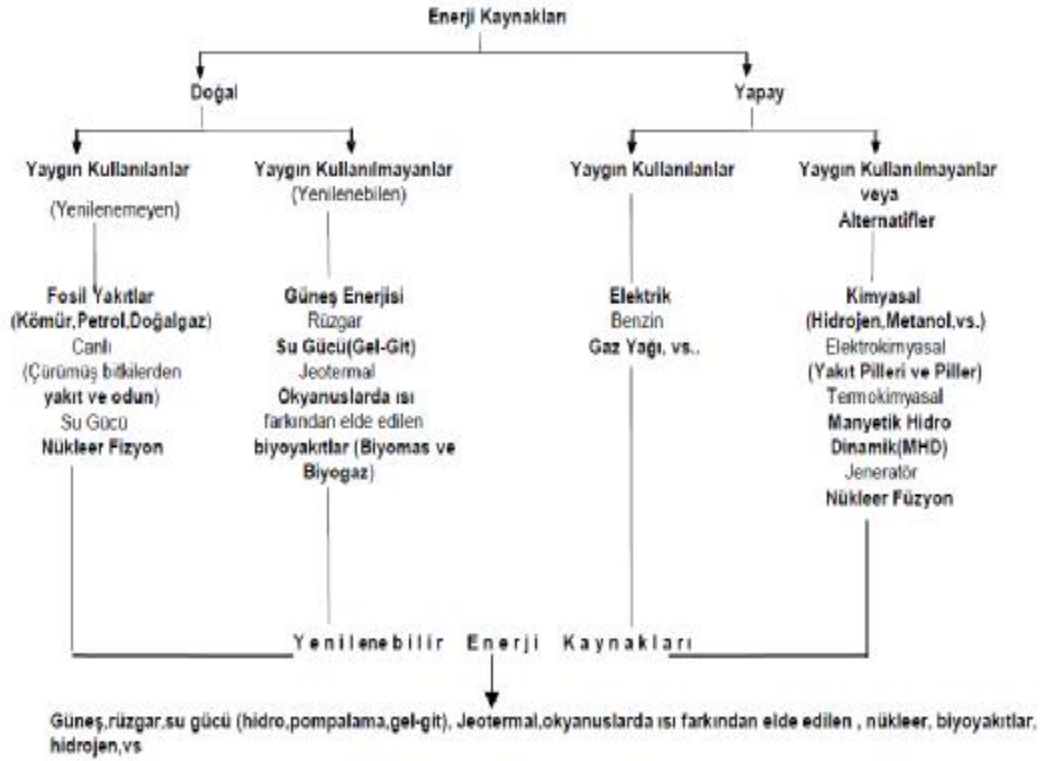
Enerji kaynakları genel olarak yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olarak ikiye ayrılır. Yenilenemeyen enerji kaynakları bir şekilde, çok eskilerden depolanmış kaynaklardır. Bu kaynakların içine milyonlarca yılda oluşan fosil yakıtlar ile dünyanın oluşumuyla yaşıt uranyum ve toryum elementleri girer. Yenilenebilir enerji kaynakları, insanlık için uzun bir gelecekte de tükenmeden devam edecek kaynaklardır.

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

Birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması, yakıt fiyatlarının artışı, nüfus artışı, endüstrileşme, ulusal kaynakların değerlendirilmesi zorunluluğu, 21. yüzyılın sosyo-ekonomik yapılanması, mevcut yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisi, küresel ısınma, iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, asit yağmurları, sağlık problemleri gibi), yeni enerji teknolojileri kapsamında, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı gerekliliğinin temellerini oluşturmaktadır. Dünya genelinde, yeni enerji kaynaklarının en uygun şekilde kullanımı 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).

1.2. Fosil Yakıtlar

Bu yakıtlar katı, sıvı ve gaz olmak üzere üçe ayrılmaktadır. En yaygın kullanılanlar petrol ve türevleri ile doğal gaz ve maden kömürüdür. Maden kömürü, yerin büyük kıvrımları boyunca çukurlarda birikmiş organik maddeler ve ağaç köklerinin zamanla değişime uğraması sonucu oluşur. Maden kömüründe en çok bulunan maddeler; karbon ve bir kısmı karbona bağlı hidrojen, oksijen, azot ve az miktarda kükürt ve külü oluşturan inorganik maddelerdir. Petrolün oluşum teorisi ise, toprak altında oluşmuş olan karbürlerin suların etkisiyle ayrışarak karbonlu hidrojen vermesi ve bunların yüksek basınçta sıvılaşmasıdır. Petrol yeryüzünde çıktığında asfalt, kükürtlü azotlu maddeler, tuz eriği ve inorganik çamur içeriğinden dolayı petrolden ancak damıtma yapılarak yakıtlar elde edilebilir. Fosil yakıtlar dünya enerji kaynakları arasında en yaygın kullanılanıdır. Enerji ihtiyacımızın büyük bir kısmını karşıladığımız fosil yakıtlar hızla tükenmektedir. Petrolün



Şekil 1.1. Dünya enerji kaynakları (Selvam, 1991)

yenilenememesi, fiyatının sürekli artması, dünyada sınırlı bölgelerde bulunması, yanma ürünlerinin sağlığa zararlı olması gibi olumsuz etkileri vardır. Bilindiği gibi fosil yakıtlar enerji ihtiyacını karşılamada kullanıldığında, çevreye çeşitli gazlarla birlikte bazı toz parçacıkları atmaktadır. Atılan bu gaz karışımı ve parçacıklar arasında birincil kirleticiler olarak adlandırılan; karbon oksitler, kükürt oksitler, hidrokarbonlar ve ikincil kirleticiler olarak adlandırılan; poli-nükleer aromatik hidrokarbonlar, olefinler, aldehitler, bazı aerosoller bulunmaktadır. Hava kirliliğinin çevre üzerindeki etkileri küresel, bölgesel ve yerel ölçekte ortaya çıkmakta olup, küresel ölçekte, başta karbondioksit olmak üzere, sera gazlarının yol açtığı küresel ısınma ve ozon tabakasının delinmesi sayılabilir. Bölgesel ölçekte asit yağmurları, ormanların tahribi göllerin asitlik değerinin artması sonucunda ekolojik dengenin bozulması en önemli belirtilerdir.

1.3. Alternatif Kaynaklar

Halen dünya enerji ihtiyacının %79 gibi bir kısmını karşılayan fosil yakıtlar (petrol, doğalgaz, kömür, linyit), su gücü (hidrolik) ve nükleer enerji çağımızın geleneksel enerji

kaynaklarını oluşturmaktadır. Bu kadar yüksek kullanım oranına rağmen kaynakların sınırlı olması (fosil yakıtlar), çevreye olumsuz etkileri (fosil yakıtlar, nükleer enerji, hidrolik) nedeniyle sürekli daha güvenli, yenilenebilir, kaynak tüketmeyen, çevre ve canlı yaşamını olumsuz etkilemeyecek enerji kaynaklarından yararlanma zorunluluğu ve isteği doğmuştur. Bu klasik enerji kaynakları dışındaki kaynaklar alternatif enerji kaynakları olarak adlandırılır (Doğan, 2000a).

Söz konusu kaynaklar yenilenebilir enerji kaynakları olarak da bahsettiğimiz rüzgâr enerjisi, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi, deniz suyu sıcaklığı, deniz akıntısı), güneş enerjisi, biyokütle enerjisi (bitkisel ve hayvansal atık), ve hidrojen enerjisi olarak sınıflandırılmaktadır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002b).

Rüzgâr, güneş kaynaklı bir oluşumdur. Rüzgâr; güneş enerjisinin dünyayı ve atmosferi her yerde aynı derecede ısıtmamasından doğan sıcaklık ve basınç farkları sonunda meydana gelir. Bir rüzgâr türbininin rüzgârdan çıkartacağı enerji miktarı, üç ana değişkenin fonksiyonudur. Bunlar; rüzgâr hızı, pervane çapı ve güç eğrisidir. Rüzgâr enerjisi, rüzgâr şiddetinin üçüncü kuvveti yani küpü ile orantılı olduğundan, rüzgâr hızındaki çok küçük fark, sonucu büyük ölçüde etkilemektedir (URL-2, 2005).

Dünyada özellikle 1990-2000 yılları arasında en hızlı gelişen alternatif enerji kaynağı rüzgâr enerjisi olmuştur. Bazı ülkelerde rüzgâr enerjisi şimdiden fosil ve nükleer enerji kaynaklarını geride bırakmıştır. Avrupa'da en büyük kurulu güç (rüzgâr enerjisi) Almanya'dadır. Almanya'yı; Danimarka, Hollanda, İngiltere, İspanya, İsveç, İtalya ve Yunanistan izlemektedir. Dünyadaki tüm rüzgâr enerjisi santrallerinin toplam gücü şu anda 14.000 MW'tır. Halen Almanya'da 5000, Amerika'da 2500, Danimarka'da 1750 MW kurulu güç vardır. Ülkemizde rüzgâr enerjisi zengin olduğu yerler sırası ile Marmara, Ege, Akdeniz ve Karadeniz kıyı alanlarında bulunmaktadır. Rüzgâr enerjisinin en üstün yanı rüzgârın bedava ve temiz olmasıdır. Bu nedenle de çevreye herhangi bir olumsuz etkisi olmamaktadır. Rüzgâr santrallerinin işletme maliyeti çok düşük, dışa bağımlılık azdır. En olumsuz yanları ise halen yapım maliyetlerinin çok yüksek olması ve birim kapasitenin düşük olmasıdır. Rüzgâr enerjisinin diğer bir sakıncalı yönü ise mutlaka şebekeye bağlı çalışma ve her bir türbine yükseltici trafo kurma zorunluluğudur. Kapasite kullanım verimi de ancak % 30 kadardır. Rüzgâr esmediği zaman üretim duracağından rüzgâr enerjisi ancak termik ve hidrolik santrallere ek olarak ya da kombine şekilde güvenilir elektrik enerjisi kaynağı olarak görülmelidir (Doğan, 2000b). Rüzgâr enerjisinden, mekanik olarak su pompasında, elektrik eldesinde jeneratörler ve santrallerde yararlanılmaktadır. Rüzgâr

enerjisi santralleri şebekeye bağlı olmayan ve şebekeye bağlı olarak iki şekilde uygulanmaktadır. Bireysel türbinlerde elde edilen elektrik akülerde depolanabilir veya diğer kaynaklarla kombine olarak kullanılabilir. Bu tip üretim deniz fenerleri, gözlem noktaları ve iletişim istasyonları gibi yerler için çok uygundur (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002c).

Güneş enerjisi yoğunluğunun, yaz-kış, gece-gündüz ve hatta günün değişik saatlerinde belirli bir bölgede farklı olması nedeniyle güneş enerjisinden başlıca dört farklı şekilde yararlanmak mümkün görünmektedir. Bunlar sırasıyla; güneşin ısı etkisinden (yeryüzünü ısıtma etkisi), güneşin fotoelektrik etkisinden, orbital enerjisi şeklinde ve biyolojik-kimyasal etkisinden yararlanmadır. Güneş enerjisinden kimyasal ve biyolojik etkiyle yararlanma, fotosentez ve güneşte oluşan kimyasal reaksiyonlarla güneş enerjisini tutma ve depolamaya dayanır. Kimyasal enerji biyokütleyle aktarılabilirdiği gibi, bu enerjiden örnek olarak suyu özel katalizörle güneşte hidrojen ve oksijene ayırıştırarak hidrojenin yakıt olarak kullanılması şeklinde de yararlanılabilir. Güneş enerjisinden elektrik üretimi daha çok yüksek yoğunlukta güneş ışığı alan, sahra gibi çöl veya az yağmur alan ekvatorial bölgelerde ekonomik olmaktadır. Fakat enerjinin tüketim alanlarından uzaklığı ve depolama güçlüğü nedeniyle ancak suyu elektroliz ederek oluşan hidrojeni doğal gaz gibi taşımak şeklinde yararlanma yolları araştırılmaktadır. Toplayıcı özel kollektörlerle Fransa'da 2400°C kadar ulaşılmıştır. Özellikle Fransa, İspanya, ABD ve İsrail başta olmak üzere birçok ülkede güneş enerjisinden elektrik üretimi amaçlı yararlanma yollarını araştırmak için yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Günümüzde 60-100 MW'lık deneme güneş elektrik santralleri bulunmaktadır. 2050 yılında dünya enerji tüketiminin %15'inin güneşten karşılanacağı tahmin edilmektedir. Güneş enerjisinden en iyi yararlanacak şekilde ve çatılarında güneş ısıtması yapmak, seraları ısıtmak, güneş kurutması gibi diğer enerjilerin tüketimini azaltacak imkânları değerlendirmek bile önemlidir. Açık havada 100 m² ev çatısına bir günde 80 -100 litre benzin eşdeğeri enerji düştüğü unutulmamalıdır (Doğan, 2000c).

Biyogaz; bitki ve hayvan atıkları gibi organik maddelerin havasız ortamlarda fermantasyonu sonucu oluşan ve bileşiminde % 60-70 metan, %30-40 karbondioksit ve az miktarda hidrojen sülfür, hidrojen, karbonmonoksit ve azot bulunan renksiz ve yanıcı bir gaz karışımıdır. Biyogazın ısı değeri bileşimindeki metan oranına bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle 4700-6000 kcal/m³ kadardır. Bu nedenle, ısınma, aydınlatma ve su ısıtılması gibi amaçlarla kolaylıkla kullanılabilen temel enerji kaynaklarına alternatif

olabilecek bir enerji kaynağıdır. Öte yandan biyogaz üretimi sonunda elde edilen fermente gübrenin, bir başka deyişle biyogübrenin tarım uygulamalarında kullanılması durumunda verimin yaklaşık olarak %25 oranında arttığı belirlenmiştir. Biyogaz, bütün bu yararlarının yanı sıra biyogaz üretiminde kullanılan hayvan gübrelere kokusu proses esnasında kaybolduğundan ve insan sağlığını tehdit eden birçok unsurunda ortadan kalkmasıyla, biyogaz üretiminin gerçekleştirildiği alanlarda yaşayan insanlara temiz ve sağlıklı bir çevre kazandıracaktır. Biyogazın dünyadaki yeri ve önemine bakıldığında tarım ve hayvancılığın çok yaygın olduğu, başta Çin olmak üzere özellikle Uzakdoğu ülkelerinde yüz binlerce biyogaz üreticisinin çalışır durumda olduğu görülmektedir. Biyogaz, endüstriyel gelişmenin itici gücü elektrik enerjisi üretimine katkı olarak düşünülmemelidir. Ancak küçük yerleşim birimleri ve çiftliklerin elektrik ihtiyacını karşılayabilir. Böylece bir yandan küçük yerleşim birimlerine elektrik ileten iletim hatları ve trafo maliyetlerinden kurtulma şeklinde katkı ile bu yerleşim yerlerinin yükünü çekerek ana şebeke elektriğinde önemli tasarruf sağlayıcı bir kaynak olarak düşünülmalıdır (Doğan, 2000d).

Jeotermal enerji, yer kabuğunun derinliklerindeki sıcak kaya ve akışkanların ısısının zayıf katmanları geçerek yeryüzüne ulaşmasıdır. Jeotermal enerjiyi, eski Romalılar doğal sıcak su olarak termal banyolarında ısıtma ve sağlıkta kullanmışlardır. ABD’de konut ısıtılmasında ilk olarak 1891 yılında kullanmışlardır. 1904 yılında İtalya’da ilk defa jeotermal kuru buhardan elektrik üretilmiştir. Ülkemiz brüt jeotermal elektrik potansiyeli, dünyada yedinci sırada, 4500 MW değerindedir. Bu enerji; konutlarda ısıtma, sera ısıtmacılığı, kaplıçalarda ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Türkiye’de jeotermal elektrik miktarı çok düşüktür; santral sayısı artması gerekmektedir. Ülkemizde 170 jeotermal alan bulunmasına karşılık 105 kuyu açılmıştır. MTA Genel Müdürlüğüne sıcaklığı 35°C üzerinde olan 170 adet saha saptanmıştır. 161’i merkezi ısıtma, endüstriyel proses ısısı ve kaplıca kullanımına uygun bu sahaların çoğu, Batı, Kuzey-Batı, Orta Anadolu ve Doğu Anadolu’da toplanmıştır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002d). Jeotermal enerjinin sürekli güç üretebilmesi, hava değişimlerinden ve kullanış şekillerinden etkilenmemesi, çevre dostu olması avantajlarıdır. Jeotermal enerji hava kirliliğini azaltır. ABD’de jeotermal enerjiden elde edilen elektrik her yıl 22 milyon ton CO₂, 200 bin ton sülfür dioksit oluşumunu engeller. Ancak yeraltından çıkarılarak tüketilen kısmın, aynı oranda kısa süreçte tekrar oluşmaması jeotermal enerjinin dezavantajıdır. Ayrıca bu kaynaklardan elde edilen su genellikle aşındırıcı ve kirlilik yaratıcı mineraller de içermektedir. Jeotermal enerjinin bugün aktif bir şekilde kullanımı

mümkün değildir (URL-3, 2005). Yeni kuyuların açılması, jeotermal potansiyelin ortaya konması, yap-işlet-devret modeli ile elektrik üretiminin teşvik edilmesi, yatırımların kolaylaştırılması, yerel yönetimlerce ısıtma uygulamalarının arttırılması, konuya ilişkin izinlerin verilmesi ve yasal düzenlemelerin yapılması ile jeotermal enerjinin Türkiye toplam elektrik gücüne katkısı mümkün olabilir.

Hidroelektrik enerji, akarsu kaynaklarından elde edilen enerjidir. Enerji amacı dâhil su kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanımı olarak tanımlanabilir. Diğer bir ifade ile suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesi ile sağlanan bir enerjidir. Ülkemizdeki mevcut yağış miktarları ve akarsularımızın durumu göz önüne alındığında bu enerji kaynağından güvenilir olarak tam kapasite ile yararlanma oranımız ancak % 65 olabilecektir (URL-3, 2005). Ülkemizde 129 hidroelektrik santral işletmede bulunmaktadır. Termik santraller ve doğal gaz santralleri ile hidroelektrik santraller karşılaştırıldığında, dünyadaki eğilimler ve çevresel faktörler de dikkate alındığında, hidroelektrik santraller avantajları ile ortaya çıkmaktadır. Çevre dostu olması ve kirlilik yaratmaması, doğal kaynakların kullanılıp dışa bağımlı olmaması, enerji ihtiyacında çok hızlı devreye girmesi ve acil durumlarda hızla devreden çıkarılabilmesi ve yapılan yatırımın sadece enerji için değil sulama-taşkın amaçlı kullanılması hidroelektrik enerjinin başlıca avantajlarından. Ancak yağışlara bağlı olumsuz etkilenmesi söz konusudur ve başlıca dezavantajı olarak gösterilebilir. Yatırım maliyetlerinin fazlalığı ve inşaatının uzun sürmesi de hidroelektrik enerjinin kullanımında pratikliği önlemektedir. Deniz ısı, deniz akıntısı, med-cezir, dalga enerjisi, buzul enerjisi ve füzyon enerjisi diğer alternatif enerji kaynakları olarak kabul edilmektedir. Ancak ülkemizde araştırma alanı çok sınırlıdır ve bu kaynaklardan yakın bir gelecekte yararlanmak söz konusu değildir. Yukarıda açıklanmaya çalışılan bilgiler ışığında şunu söylemek mümkündür: Yenilenebilir enerji kaynakları da dâhil olmak üzere hemen hemen tüm enerji kaynaklarında teknolojik gelişmeler mevcuttur. Enerji bu güne kadar olduğu gibi gelecekte de insanlık için temel bir sorun olma özelliğini sürdürecektir. Bununla birlikte gelecek yıllarda bugün olduğundan daha fazla enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynaklarına sahip olunması da insanlık için uzak bir ihtimal değildir. Ancak teknolojik gelişmeler sağlanırken dikkat edilmesi gereken önemli hususlar vardır. Çünkü enerji ile ilgili çalışmalar zaman alıcı ve maliyetlidir ve küçük bir ayrıntı bile titizlikle düşünülmelidir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002e).

İdeal bir enerji yakıtı aşağıdaki koşulları sağlamalıdır;

Ø Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli

- Ø Taşınırken enerji kaybı hiç veya çok az olmalı
- Ø Her yerde, örneğin sanayide, evlerde, taşıtlarda kullanılabilmeli
- Ø Depolanabilmeli
- Ø Tükenmez olmalı
- Ø Temiz olmalı
- Ø Birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı
- Ø Değişik şekillerde, örneğin doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılabilmeli
- Ø Güvenli olmalı
- Ø Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli
- Ø Çevreye hiç zarar vermemeli
- Ø Çok hafif olmalı
- Ø Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli
- Ø Karbon içermemeli
- Ø Ekonomik olmalıdır.

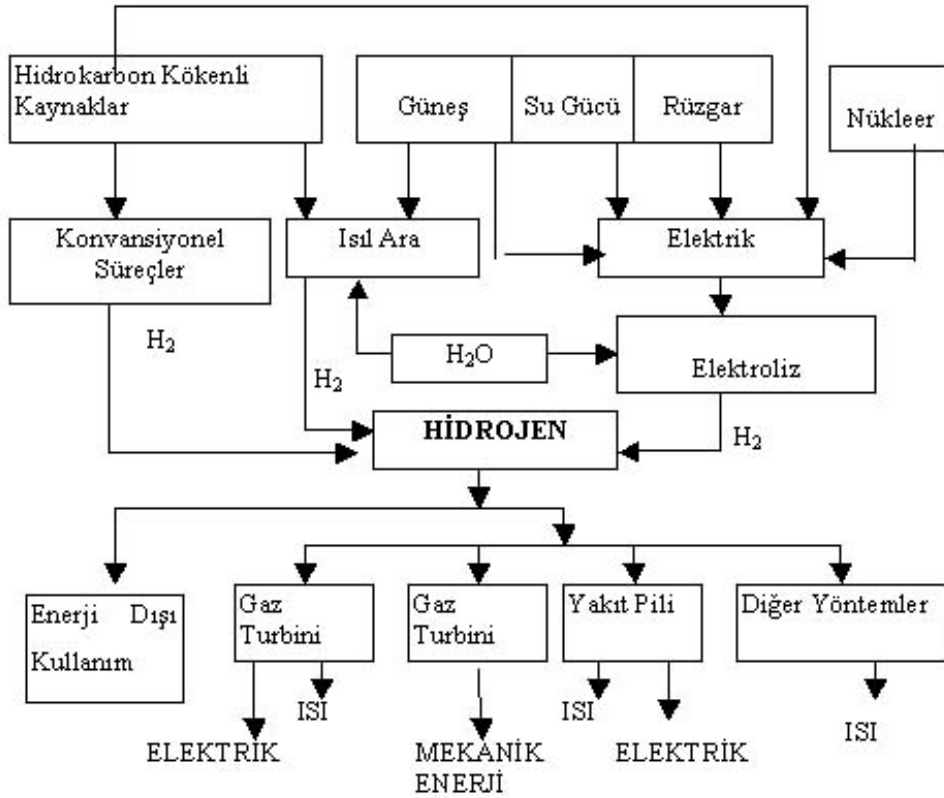
Yenilenebilir enerji kaynaklarının yukarıda sayılan bazı özellikleri taşıdığı görülmüştür. Ancak ideal bir yakıt yukarıdaki koşulların tamamını gerçekleştirilmelidir. Bütün bu özellikleri taşıyan bir yakıt olmadığı düşünülebilir. Ancak öyle bir yakıt vardır. Hidrojen, yakıt olarak bütün bu özellikleri içeren, yalnız önümüzdeki yüzyılın değil, güneş ömrü olarak tahmin edilen 5 milyar yılın da yakıtı olarak kabul edilmektedir (URL-4, 2004).

1.3.1. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen enerjisi sistemlerinin en belirgin özelliği “sürdürülebilir enerji sistemi” içermesidir. Hidrojen ve elektrik enerjileri birbirleriyle uyumlu ve tamamlayıcı biçimde, sınırlı doğal kaynakları tüketmeyen ve doğayı kirletmeyen bir döngü oluşturarak çeşitli enerji biçimlerine dönüştürülebilirler. Hidrojen ve doğada bulunan oksijen kullanılarak yakıt hücreleri vasıtasıyla elektrik enerjisi üretilirken; elektrik enerjisi kullanılarak, yani elektroliz yöntemiyle sudan hidrojen elde etmek mümkündür. Bu sırada açığa çıkan oksijen ise doğaya geri verilir (URL-5, 2010).

Son tüketiciye enerji "yakıt" ve/veya "elektrik" biçiminde sunulmaktadır. İkincil enerji olan elektriğin çeşitli kullanım avantajlarının bulunmasına karşın, teknoloji yalnızca

elektriğe bağılı olarak değil, yakıtı da gerektiren biçimde gelişmiştir. Bunun nedeni, genel enerji tüketiminin % 60'ının ısı biçiminde gerçekleşmesidir. Birincil enerji kaynaklarının, fiziksel durum değişimi içeren biçimde dönüştürülmesi ile elde olunan ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcısı" denir. Elektrik 20. yüzyıla damgasını vuran bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen 21. yüzyıla damgasını vuracak bir diğer enerji taşıyıcısıdır (URL-6, 2010).



Şekil 1.2. Hidrojenin birincil kaynaklarla ilişkisi (Baykara, 2002)

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirlilemeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanısıra sudan ve biyokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok, bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektrik 20. Yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden, mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji

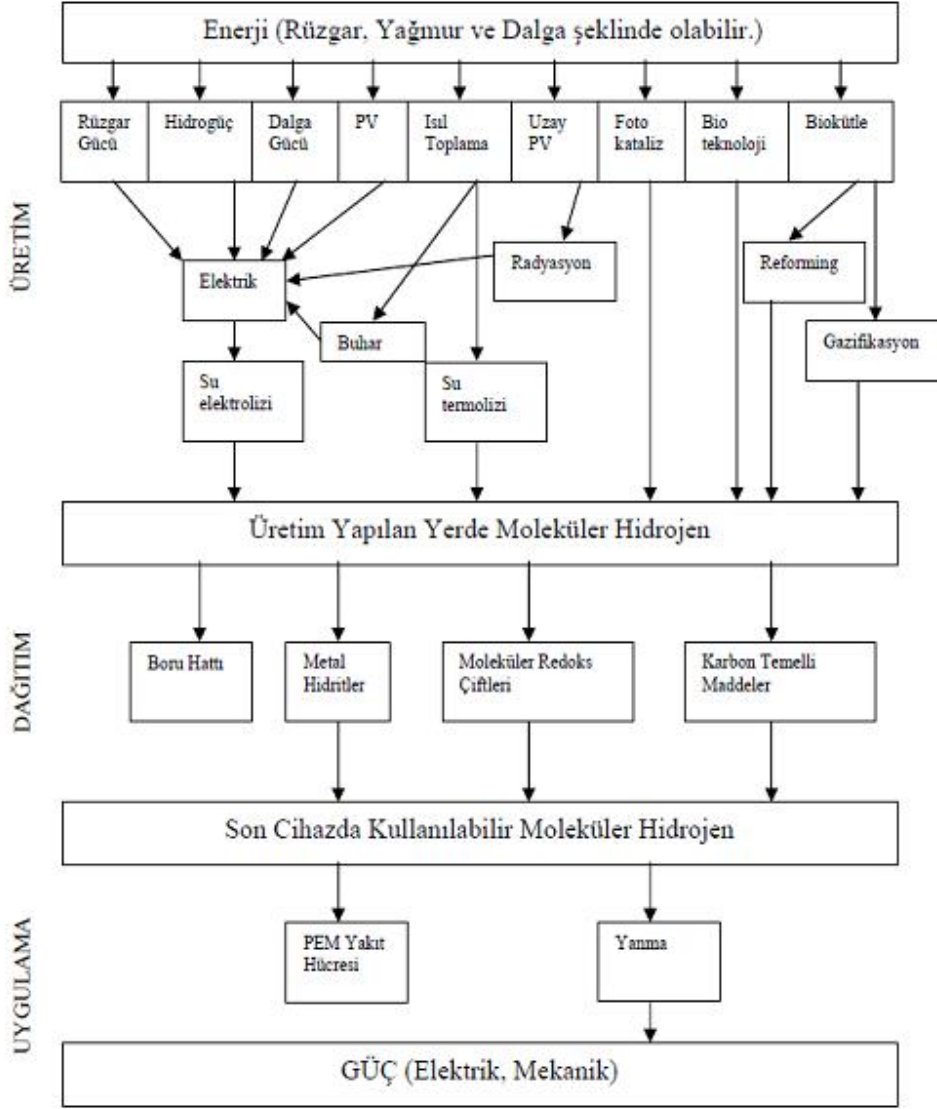
sistemidir. Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanısıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim hidrojeninin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır. 1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt pilleri, son yıllarda özellikle ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde başarı ile kullanıma sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabilirdiği gibi elektrik santralleri için de uygun güç sağlayıcılarıdır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuşlardır.

Tüm birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden (fosil yakıtlar ve biyokütle gibi) üretilebilen ve sentetik bir yakıt olan hidrojenin; üretilmesi aşamasında buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, fotosüreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur (Şekil 1.3). 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. Yıldızlardan yayılan ışıkların 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 kütesinin ısı değeri 141,9 MJ/kg olup, petrolden 3,2 kat daha fazladır. Sıvı hidrojenin birim hacminin ısı değeri ise 10,2 MJ/m³ tür ve petrolün %28'i kadardır. Gaz hidrojenin birim kütesinin ısı değeri sıvı hidrojenle aynı olup, doğal gazın 2,8 katı kadarken, birim hacminin ısı değeri 0,013 MJ/m³ ile doğal gazın %32,5'i olmaktadır. Metal hidrürlerin kütleli 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 kullanılmakta olan enerji kaynaklarının hızla tükenmekte olması alternatif enerji kaynaklarına olan gereksinimi zorunlu kılmaktadır.



Şekil 1.3. Hidrojenin üretim zinciri (Baykara, 2002)

Petrol krizinin ve çevre sorunlarının etkisi altında yakın gelecekte içten yanmalı motorlarda kullanılan benzin, mazot gibi petrol kökenli konvansiyonel yakıtların yerini alacak alternatif yakıtların bulunması gerekmektedir. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında yarar sağlayacak en önemli özelliklerinden biri farklı hava hidrokarbon karışım oranları için hava fazlalık katsayısının 0,3-1,7 değerleri arasında tutuşma sağlanabilmekte iken hidrojen için bu sınır 0,15-4,35 değerlerine ulaşmaktadır. Hidrojen-hava karışımlarını ateşlemek için gerekli enerji miktarı da diğer yakıtlara oranla çok düşüktür. Bu durum tutuşma garantisi sağlanması açısından Otto ilkesi (içten yanmalı) ile çalışan motorlarda avantaj sağlamakla birlikte erken tutuşma ve geri yanma gibi sorunları

da beraberinde getirmektedir. Hidrojenin kendi kendine tutuşma sıcaklığının oldukça yüksek olması (1 atm basınçta 847-867 K) ve oktan sayısının yüksek olması, hidrojenin dizel motorlardan çok Otto ilkesi (içten yanmalı) ile çalışan motorlar için daha uygun bir yakıt olacağını göstermektedir. Dizel motorlarda hidrojen tek başına veya mazotla birlikte kullanımının gerçekleştirildiği örneklerde bulunmaktadır. Hidrojenin yanması sonucu elde edilen alev hızı da oldukça yüksektir. Bu değer stokiyometrik karışımlar için benzin-hava karışımlarındaki alev hızının yaklaşık dört katı düzeyindedir. Hidrojen diğer mevcut içten yanmalı motor yakıtlarından çok yüksek ısıl değerlere sahiptir (alt ısıl değer 119,9 MJ/kg, üst ısıl değer 141,86 MJ/kg).

Tablo 1.1. Hidrojenin özellikleri (Muhtesipoğlu, 2002)

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

Tablo 1.2. Hidrojen ve diğ er motor yakıtlarının karşılaştırmalı temel özellikleri (URL-7)

Yakıt	Kimyasal Formül	Isıl değ er (MJ/kg)	Isıl değ er (MJ/m ³)	Devindirme fakörü. (%)
<i>Sıvı Yakıtlar</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 yakıtı	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 Yakıtlar</i>				
Doğ al gaz	~ CH ₄	~ 50,0	0,040	75
GH ₂	H ₂	141,9	0,013	100

Hidrojenin difüzyon katsayısı da öteki yakıtlardan daha fazladır. Ayrıca gaz halindeki hidrojen; kağıt, kumaş, kauçuk vb. malzemelerden ve platin, demir, çelik gibi bazı metallere difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Hidrojenin bu özelliğ i depolanmasında bazı sorunlar oluşturmaktadır. Hidrojenle birlikte çeşitli motor yakıtlarının özellikleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

Günümüzde yakıt seçiminde ölçüt olarak alınan ulaştırma yakıtı olma özelliğ i, çok yönlü kullanıma uygunluk, kullanım verimi, çevresel uygunluk, emniyet ve maliyet açısından yapılan değerlendirmeler hidrojen lehine sonuç vermektedir (Ültanır, 1997). Hidrojen çok amaçlı bir yakıt olup, hava ya da oksijen ile birlikte yakılarak ısıtma amaçlı olarak kullanılabilir. Motor ya da gaz türbiniyle bir jeneratörü tahrik ederek veya yakıt pili olarak kullanılmasıyla yüksek bir verim ile elektrik üretilebilir. Taşıtlarda; basınç altında, sıvı halde ve metal hidrid şeklinde depo edilerek motor yakıtı olarak yararlanılır (Anonymous, 1992).

Hidrojen sahip olduğ u birim enerji başına üretilmesi en ucuz sentetik yakıttır. Sentetik yakıt sisteminde 1 GJ'lük enerji 18,65 \$'a mal olurken, solar enerji ile üretilen hidrojen 13,02 \$'a mal olmaktadır (Acaroğ lu, 1998). Ayrıca çevreyi hemen hemen hiç kirletmez ve sentetik yakıtlar (metanol, amonyak vb.) içerisinde en temiz olanıdır (Veziroğ lu, 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 ısıl değerine bağlı değildir. Ayrıca devindirme-tahrik etme (motivity) faktörü önemli olup, bu faktör yakıtın kütlesi ve buna karşılık olan hacmine bağlı biçimde, en yüksek ısıl değerli yakıtla analitik karşılaştırması sonucu hesaplanır. Hidrojenin diğer yakıtlarla emniyet faktörü açısından kıyaslanması Tablo 3'de yer almaktadır.

Tablo 1.3. Emniyet faktörüne göre yakıtların sıralanması (URL-7)

Karakteristikler	Benzin	Metan	Hidrojen
Yakıtın zehirliliği	3	2	1
Yanma, ürünlerinin zehirliliği(CO,SO _x ,NO _x ,HC,PM)	3	2	1
Yoğunluk	3	2	1
Difüzyon katsayısı	3	2	1
Özgül ısı	3	2	1
Ateşleme sınırı	1	2	3
Ateşleme enerjisi	2	1	3
Ateşleme 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. Kısacası benzin ve doğal gaz hidrojene göre tehlikeli yakıtlardır. Hidrojenin benzin ve metana göre yanma tehlikesi daha azdır.

Yakıtlar için önemli olan bir özellik de çevresel uygunluktur. Fosil yakıt kullanımının hava kalitesi, insanlar, hayvanlar, plantasyonlar ve ormanlar, akuatik

ekosistemler, insan yapısı yapılar, açık madencilik, iklim değişikliği, deniz seviyesi yükselmesi üzerindeki olumsuz etkilerinden kaynaklanan çevre zararları dünya genelinde, 1990 verileriyle; kömür için 9,8 ABD \$/GJ, petrol için 8,5 ABD \$/GJ ve doğal gaz için 5,6 ABD \$/GJ olarak saptanmıştır.

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

Tablo 1.4. Enerji sistemleri için efektif maliyetler ve ekonomiklik faktörleri (URL-7)

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 açıklandığı gibi, temelde efektif maliyet önemli olmakla birlikte, günümüzde maliyet karşılaştırmaları, daha çok iç ya da çıplak maliyetle yapılmaktadır. Dış 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 karşılaştırmalar göreceli kalmaktadır.

1.3.1.2. Kullanım Alanları

- i. Katalitik hidrojenleme;
 - Ø Amonyak sentezi
 - Ø Metil alkol sentezi
 - Ø Bitkisel yağ katılaştırma
 - Ø Yağ asitlerinden alkol eldesi
 - Ø Yapay iplik eldesi
 - Ø İlaç üretimi
- ii. Yakıt olarak;
 - Ø Kaynak alevi
 - Ø Metal ısı birleşiminde
 - Ø Elektrik üretiminde
 - Ø Roketlerde
- iii. Metalürjide;
 - Ø İndirgeme maddesi
 - Ø Tungsten ve molibden eldesi
 - Ø Metal hidrürleri 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) üretilebilen sentetik bir yakıttır. Günümüzde suni gübreden, nebati yağlara, nebati yağlardan roket yakıtlarına kadar çeşitli alanlarda kullanılmakta ve bunun için dünyada her yıl 600 milyar metreküp hidrojen üretilmektedir (URL-4, 2010). Birçok kaynaktan üretilebilen hidrojen en temiz ve en sürdürülebilir olarak suyun elektroliziyle üretilmesi en doğru seçim olarak görülmektedir.

1.3.1.4. (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 tâbî tutularak hidrojen, karbonmonoksit ve karbondioksit elde edilir. İkinci adımda ise karbonmonoksit buhara tâbî tutularak ilâve hidrojen ve karbondioksit elde edilir. Hidrojen üretmek için en verimli yöntem olup, hidrojen ürün miktarı %70-%90 arasındadır. Doğal gazın katalitik buhar ıslahı, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömür gazlaştırılması en çok kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemler dışında, temel amacı hidrojen üretimi olmakla birlikte başka sanayi maddelerinin üretimi sırasında, yan ürün olarak hidrojen elde edilen yöntemler arasında, klor-alkaliden karşıt klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayinde kimyasal hidrojenasyon işlemleri sayılabilir.

1.3.1.4. (b). Suyun Elektrolizi

Doğru akım kaynağı kullanılarak suyun hidrojen ve oksijen'e ayrılması işlemi olup hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak bilinmektedir. Su elektroliz edildiğinde elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışır. 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 Volt'ta hidrojen ve oksijene ayrışır. Ancak aşırı gerilimden dolayı daha büyük bir potansiyel uygulanmalıdır.

1.3.1.4. (c). Termokimyasal Yöntem

Bu yöntem, iyot ya da brom gibi bazı kimyasallar kullanılarak suyun ısı 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 ısı kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950°C ye kadar indirilmiş, toplam verim ise %50 olarak bulunmuştur. Termo-kimyasal yöntemle ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

1.3.1.4. (d). Güneş-Hidrojen Sistemi

Hidrojenin güneş enerjisi kullanımı ile üretilmesi, sınırlı doğal kaynakları tüketmeyen ve doğayı kirletmeyen bir döngü oluşturacağından, hem çevre yönünden hem de ekonomik yönden büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Sınırlı rezervler olan fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükeneceği gerçeği de göz önüne alındığında, son yıllarda çalışmalar güneş-hidrojen sistemi üzerinde yoğunlaşmıştır. Güneş-Hidrojen sistemi son derece temiz ve güvenli bir enerji üretim yoludur.

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

1.3.1.4. (e). Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntemde ışık soğurucu yarı-iletkenler kullanılır. Bu yarı iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içine yerleştirilebilir. Burada, su hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırılırken, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesi kullanılmaktadır. Güneşten gelen UV ışınları suyun doğrudan ayrıştırılması için yeterli enerjiye sahiptirler, ancak bunların çoğu atmosferdeki ozon tabakası tarafından tutulduklarından çok az bir kısmı dünyaya ulaşabilmektedir. Normalde tüm canlılar için oldukça zararlı olan UV ışınlarının, incelen ozon tabakasından daha çok miktarda geçmesi, fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir etki olmasına karşılık dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Fakat fotokimyasal yöntem için UV ışınlarının güçlendirilmesi veya su tarafından soğrulmasının arttırılması

gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile su içerisine bazı mineral ve metaller ilave edilerek UV etkisi arttırılmaktadır.

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

Güneş pilleri (fotovoltaik piller), yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken maddelerdir. Güneş pilleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşur. Güç çıkışını artırmak 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 gelip bazen tek başlarına, bazen de diğer alışıla gelmiş kaynaklarla benzer kullanılabilirler. Bu sistemlerde hidrojen üretimi iki basamaklı olarak gerçekleştirilir. Burada ilk basamakta, genelde silisyum, galyum arsenit ve kadmiyum tellür gibi maddelerden yapılan güneş pili aracılığı ile DC elektrik akımı elde edilir. Daha sonra bu akım, bir elektroliz hücresinin elektrotlarına verilerek suyun oksijen ve hidrojenlerine ayrıştırılmaları gerçekleştirilir.

1.3.1.4. (g). Foto Biyolojik Sistemler

Fotosentetik organizmalar, güneş enerjisini çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturmaktadır. Normal olarak, fotosentetik sistemler karbondioksiti karbohidratlara indirger fakat doğrudan hidrojen vermezler. Foto sentetik bakteriler, foto fermentasyonlarından sonra ortama uygun organik bileşikler verildiğinde ve oksijensiz ortamda büyütüldüklerinde hidrojen üretebilmektedirler. Bugüne kadar H_2/O_2 üretebilen en verimli foto biyolojik sistemlerin, yeşil alg ve ciano-bakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır (Koyunoğlu, vd., 2004).

1.3.1.5. Sanayinin ve Enerjinin Geleceğinde Hidrojenin Yeri

Teknoloji geliştikçe enerjiye olan ihtiyaç artmakta ve enerji kaynakları ile ihtiyaç olan enerji arasındaki açık gün geçtikçe büyümektedir. Mevcut enerji sistemi sürdürülebilir değildir. Kanada Milli Enerji Kurulu'nun rakamlarına göre; 2020 yılından itibaren fosil

yakıtlara olan talep şimdiki hızıyla artmaya devam ederken, üretim dünya rezervlerinin azalmasıyla birden düşmeye başlayacağı tahmin edilmektedir. Bu açığı kapatacak alternatif çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojen enerjisi bu çözümler içerisinde hem çevre dostluğu, hem verimliliği, hem sürdürülebilirliği, hem de gelecekte öngörüldüğüne göre ekonomik oluşu açısından ideal bir seçim olarak ortaya çıkmaktadır.

Enerji birdenbire bitmeyecek olsa da, dünyada enerjinin tükenmesi tehlikesi şöyle açıklanabilir: Ucuz petrol, çevre, adaletsizliğe karşı tolerans, daha iyi seçenekler için para, kolay geçiş için zaman, gerekeni yapmak için liderlik becerileri hızla tükenmektedir. Doğal gazın hâkim olduğu Rusya ve Asya Pasifik ülkeleri hariç dünya genelinde petrol en büyük enerji kaynağı olmaya devam ediyor.

Hidrojen enerjisi; fosil yakıtların aksine verimli ve sürdürülebilir bir kaynak olacak, dolayısıyla sürdürülebilir bir ekonomi kurulabilecek, çevreyle uyumlu olacak, sağlık sigortası primleri dâhil sağlık harcamaları azalacak, çevre koruma giderleri azalacak, küresel ısınmanın sebep olduğu doğal afetler azalacak, yaşam kalitesi yükselecektir. Endüstride enerji üretiminde ve kullanımında verimin dikkate alınması yeni sektörlerin, ürünlerin ve proseslerin doğmasına neden olacak yeni iş alanları açacak, işsizliğe çözüm olacaktır. Sürdürülebilir enerji temininde ve dağıtımında yeni kaynaklar ve üretim yöntemlerinin artması ülkelerin ve endüstrinin politik stabilitesini pekiştirecektir (URL-5, 2010).

1.4. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

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

Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot/elektrolit faz sınırında yük aktarımının engellenmesinden kaynaklanır. Bir elektrot/elektrolit faz sınırındaki elektriksel çift katman içinde elektrot reaksiyonunun aktivasyon enerjisini değiştirerek elektrot reaksiyonunun hızına etkileyen aşırı gerilime “aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi”, η_A denir. Çözeltinin neden olduğu aşırı gerilime “direnç aşırı gerilimi”, η_Ω denir. Çözeltinin direncinin büyük ya da devreden geçen akımın

büyük olduğu ya da elektrot yüzeyinde akım geçişini güçleştiren bir katman oluştuğu zaman direnç polarizasyonu önemli büyüklükte olabilir. Yük transferi olayına katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması yeterli kadar değilse, bunu sağlamak için uygulanan aşırı gerilime “difüzyon aşırı gerilimi”, η_D denir. Genellikle yalnız indirgenme olayları için önemlidir ve karıştırma ile azaltılabilir. Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin bilirlri bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklulukların neden olduğu aşırı gerilime “kristal aşırı gerilimi”, η_k denir. Elektrokimyasal reaksiyon dışındaki kimyasal reaksiyonlarının neden olduğu aşırı gerilime ise “reaksiyon aşırı gerilimi”, η_r denir.

Toplam aşırı gerilim bunların toplamıdır (Üneri, 1998);

$$\eta = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega \quad (1.1)$$

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

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

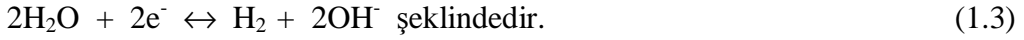
1.4.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları

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

Hidrojen oluşturma reaksiyonları asit çözeltisi içerisinde,



ve alkali çözeltilerde,

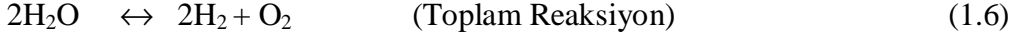
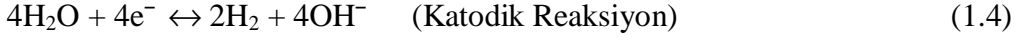


Hidrojen oluşum reaksiyonları elektrotların cinsine büyük oranda bağlı olarak değişmektedir. Nikel veya krom gibi elektrotlar kullanıldığında hidrojen oluşum reaksiyonunu önemli ölçüde hızlandırır (elektrodun türü daha sonra ayrıntılı olarak incelenecektir). Hidrojen oluşturma reaksiyonunun önemi teknolojik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

1.5. Elektroliz İle Bazık Ortamda Hidrojen Eldesi

Hidrojen elde etme yöntemlerinden birisi olan suyun elektrolizinde yüksek saflıkta ve temiz hidrojen gazı üretilmektedir. Suyun elektrolizi sırasında çok fazla elektrik enerjisi harcanması, katalitik etkinliği yüksek materyaller üzerinde araştırma yapılmasını gündeme getirmiştir. Volkan eğrisinden de görüldüğü gibi (Şekil 4.11) Pt, Ni, Rh gibi elementler çok yüksek katalitik etkinliğe sahip olmasının yanında fiyatlarının yüksek olması nedeniyle elektrolizde pek kullanılmamaktadır. Bunun yerine bu elementlerin eser miktarları ile diğer metallerin alaşımları oluşturularak elektrolizde kullanılmaktadır. Katalizör olarak kullanılan metal/alaşımlar, asidik veya bazık ortamlarda hidrojen gazı eldesinde kullanılırlar. Suyun elektroliziyle hidrojen eldesi, hidrojen çıkış reaksiyonu (HER) olarak adlandırılıp birden fazla ara basamaklardan oluşmaktadır. Hidrojen çıkış reaksiyonu (HER) en çok araştırılan elektrokimyasal reaksiyonlardan bir tanesi olup, 18. yüzyıldan beri bilinmektedir. HER, asidik ortamda ve bazık ortamda, ortamda bulunan türlerin farklılaşması nedeniyle farklılık göstermektedir. Suyun elektroliziyle katotta $\text{H}_{2(g)}$, anotta $\text{O}_{2(g)}$ çıkmaktadır (Krstajit vd., 2001a).

1.5.1. Bazik Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER)



Bazik çözeltilerde 1.3. ve 1.4. reaksiyonlarının standart potansiyelleri 25°C'de normal hidrojen elektrotuna karşı sırasıyla $E^0_{\text{H}_2\text{O}} = -0,828 \text{ V}$, $E^0_{\text{O}_2} = 0,402 \text{ V}$ tur.

Bu durumda toplam reaksiyonun tersinir potansiyeli

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

$$\Delta G^\circ = -2F(-E_{\text{tr}}) = 237,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ değerine sahiptir.} \quad (1.7)$$

$$\Delta G^\circ = 237,178 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1.8)$$

$$\Delta H^\circ = 285,83 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1.9)$$

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

Böyle bir sistemde elektroliz için tersinir elektrot potansiyel termal enerjisi $\Delta H^\circ - \Delta G^\circ = 48,652 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olur ve suyun elektrolizinin gerçekleşmesi için bu kadar enerji sağlanmalıdır. Sadece elektrik enerjisi uygulandığında $\Delta H^\circ = 285,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ iken $E^{0, \text{en}}_{\text{H}_2\text{O}} = 1,481 \text{ V}$ ($E^{0, \text{en}}_{\text{H}_2\text{O}}$: 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 durum aşağıdaki denklemlerle açıklanır.

$$E = E^m_{\text{H}_2\text{O}} + \eta_a + \eta_k + iR \quad (1.11)$$

η_a ve η_k sırasıyla anodik ve katodik aşırı gerilimleridir. i devreden geçen akım, R ise çözeltilerin ve elektrotların elektriksel direncini göstermektedir ($E^m_{\text{H}_2\text{O}}$: Suyun termonötral elektroliz potansiyeli). Yani sistemde bulunan aşırı gerilimler ve çözeltilerin ve elektrotların direnci, uygulanması gereken potansiyeli arttırmaktadır. Elektrolizde amaç aşırı gerilimleri

düşürmektir. Bunun için yüksek performanstaki elektrotların kullanımı ile bu sorunu ortadan kaldırmak gerekir. Elektrot potansiyelini arttırmak için 2 yol vardır:

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

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

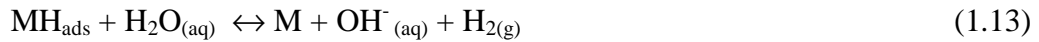
1.5.1.1. Bazık Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER)'nün Mekanizması

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

1. Volmer Reaksiyonu ile hidrojenin elektrokimyasal olarak adsorplanması



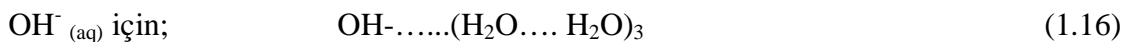
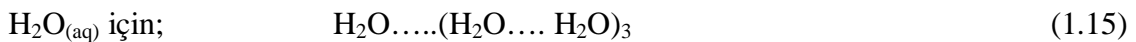
2. Heyrovsky Reaksiyonu ile elektrokimyasal desorpsiyon



3. veya Tafel Reaksiyonu ile kimyasal desorpsiyon (Krstajit vd., 2001c).



1. ve 2. Basamaklardaki $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ ile $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$



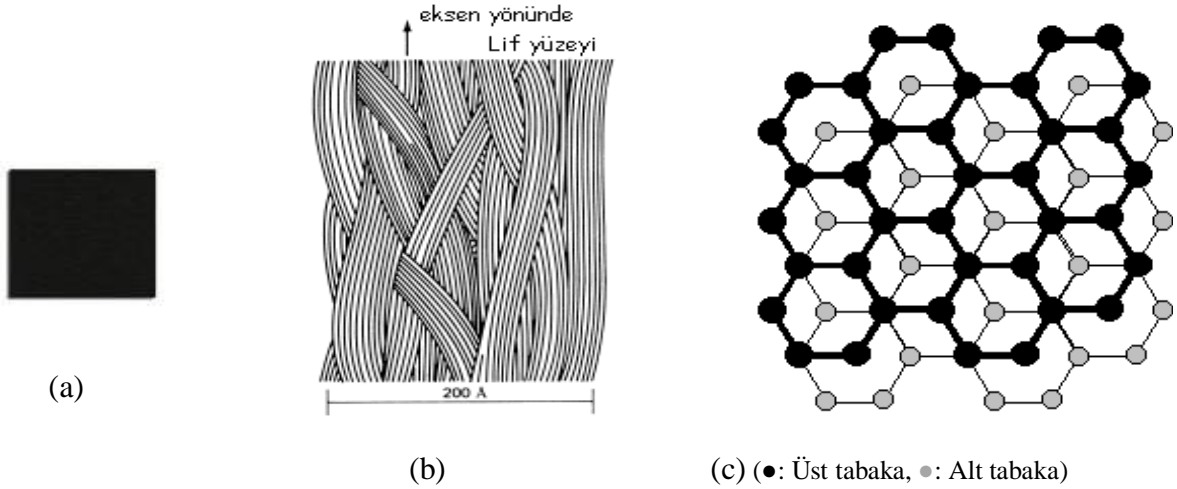
Şeklinde iki hidratasyon kabuğu içermektedir.

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

1.6. Karbon Keçe

Performans ve fiyat oranının değişimi ile karbon lifleri hızla kompozit materyallerde kullanılan metallerin yerini almaya başlamıştır. Daha hafif, dayanıklı ve daha etkili ticari ürün olan karbon liflerin kompozisyonları artık sadece uzay araçlarında değil otomotiv, inşaat ve kağıt endüstrisi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Karbon liflerinin üretiminde, organik kökenli hammaddelerin ısıtılması sonucu karbon dışındaki diğer atomlar uzaklaşmakta böylece karbon atomlarından oluşmuş filamentler elde edilmektedir. Bu filamentlerin kristalizasyonundan sonra yüksek mukavemetli lifler elde edilmektedir. Karbon liflerinin yoğunluğu kullanılan hammadde ve işlem sıcaklığına bağlı olarak 1,6-2,2 g/cm^3 arasında değişiklik göstermektedir. Karbon lif üretiminde kullanılan hammadde

yoğunluğu 1,14-1,19 g/cm³ arasında değişmektedir. Elde edilen lif modülündeki artış grafitizasyon sıcaklığının artışı ile artmaktadır. Karbon liflerinden yapılmış kompozitler 1020 çelik konstrüksiyonlarda 5 kat daha dayanıklı ve 1/5 ağırlığındadır. Aynı şekilde 6061 alüminyum konstrüksiyonlarda 7 kat daha dayanıklı iken, 2 kat daha sert ve 1,5 kat daha hafiftir. Karbon liflerinin yorulma davranışı bilinen tüm metallere göre daha iyidir. Uygun reçine ile kaplandığı zaman elde edilen kompozitin korozyona karşı dayanımı iyi olmaktadır. Katran esaslı karbon liflerinin elektriksel iletkenliği bakırdan 3 kat daha fazladır. Karbon lifleri kolaylıkla erimedikleri için yüksek sıcaklıkların olduğu uçak frenlerinde ve roketlerde kullanılmaktadır. Her bir kristalit, çoklu tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka, grafen tabaka olarak isimlendirilen hegzagonal yapı şeklinde düzenlenmiş karbon atomlarından meydana gelmektedir. Tabaka içindeki güçlü C-C bağları lile, yüksek dayanım ve sertlik verirken, tabakalar arasındaki zayıf van der Waals bağları kayma direncinin artmasına sebep olurken, ısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Kristalitlerin kalınlığı ve uzunluğu karbon liflerinin elektriksel, ısıl özelliklerini ve modülünü etkilemektedir. Daha büyük ve daha oryante olmuş grafen düzlemi daha yüksek termal ve elektriksel iletkenlik sağlamaktadır. Mikro yapının oryantasyonu plastik deformasyon veya ısıl işlemleri ile değiştirilebilmektedir.



Şekil 1.4. Karbon keçenin dış görünüşü (a) , aksin yönündeki model (b), grafen düzlem (c), (Kojira ve Kiryu-shi, 1999)

Yoğunluğu 0,05-0,2 g/cm³, ısı iletkenliği 20°C’de 6,10-5-3,10-4 W/m.K olan karbon keçeleri ısı izolasyon maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Karbon kumaşlar elektrik fırınlarında 3000°C ’a kadar elektrik izolasyonunda kullanılmaktadır (Karcı, 2010)

1.7. Çalışmanın Amacı

Enerji, toplumların gelişmesi, sanayileşme ve üretim için vazgeçilmezdir. Günümüzde dünya enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu petrol, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Gelişmekte olan ve endüstrileşmiş ülkelerde artan enerji ihtiyacı ve enerji kaynaklarının artarak kullanılması sonucu fosil yakıtlar tükenmekte, fiyatları sürekli artmaktadır. Bununla birlikte, bu yakıtların kullanımı sonucu oluşan yanma ürünlerinin çevre kirliliğine ve iklim değişikliklerine neden olmaları, insan sağlığına olumsuz etki etmeleri nedeni ile alternatif enerji kaynaklarının kullanılması kaçınılmaz olmuştur. Aksi takdirde geri dönüşümü olmayan bir yola girilmiş olunacaktır. Bütün dünyada ve özellikle de gelişmekte olan ülkelerde alternatif enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu koşullar altında, dünyanın giderek artan enerji ihtiyacına yanıt verebilecek çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek enerji kaynağı güneş-hidrojen sistemi olacağı bilim adamları tarafından belirtilmektedir (Veziroğlu ve Barbir, 1992; Barbir vd., 1990). Hidrojen gazı birçok yöntemle elde edilebilmekte ancak en uygun yöntem suyun elektrolizidir. Fakat bu yöntemde anot, katot ve çözeltide oluşan aşırı gerilimler elektroliz sisteminde verimi azaltmakta ve daha fazla elektrik enerjisi harcanmasına neden olmaktadır. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve elektrolit belirleme çalışmaları yapılmaktadır. Pt grubu metallerin hidrojen gazı çıkışını en iyi katalizlediği bilinmektedir (Yazici vd., 1995). Pt'in pahalı olması nedeni ile katalizör olarak kullanılması yöntemin maliyetini artıracaktır. Elektrotların yüzey alanı elektrotun etkinliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Karbon keçe oldukça büyük yüzey alanına sahip ancak hidrojen gazı oluşumu için yeterli etkinliğe sahip değildir. Karbon keçe üzerine hidrojen gazı çıkışı için yüksek katalitik etkinliğe sahip metaller çok az miktarlarda çöktürülerek elektrotun etkinliği artırılabilir.

Bu çalışmada, yüksek yüzey alanına sahip karbon keçe (C) üzerine farklı miktarlarda Ni, Pt elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür (C/Ni-Ni_xPt_y). Hazırlanan elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi 1 M KOH çözeltisinde incelenmiştir. Bu amaçla, çalışma elektrotları katot ve platin anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler belirlenmiştir. Ayrıca, elektroliz sistemine sabit 3,0 V potansiyel 60 dakika süre uygulanarak elektroliz yapılmış ve katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacmi ölçülmüştür.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

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

Krolkowski A., Wiecko A., (2002), elektrokimyasal olarak çöktürülmüş % 7, 20 ve 28 oranında P içeren Ni-P alaşımlarında potansiyodinamik, potansiyostatik ve impedans yöntemleri ile 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde hidrojen çıkış reaksiyonunu, (HER) incelemiştir. Hidrojen çıkış reaksiyonunun kinetik parametreleri polarizasyon ve impedans verilerinden elde etmişlerdir. Kristal Ni-7P alaşımları için HER, amorf Ni-20P ve Ni-28P alaşımlarından daha hızlıdır. Fakat bu fark fazla değildir. Deney öncesinde bazı kristal Ni-7P alaşımları anodik olarak polarize edilmiş ve bu alaşımlar için HER’de belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Bu şartlarda HER’in türü değiştirilmiş, çok yüksek ara yüzey kapasitans değerleri ve çok daha düşük Tafel eğimleri bulunmuştur. Bu etki, alaşım yüzeyinin HER için aktif bir tür olarak belirlenen fosfat filmi ile kaplanmasına bağlanmıştır.

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

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

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

Solmaz R., (2004), bu çalışmada, çıplak ve nikel kaplı gümüş, pirinç ve değişik metal bileşimlerine sahip çelik elektrotlarda asidik ve bazik ortamlarda hidrojen gazı

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

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

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

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

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

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

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

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

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

daha düşük aşırı gerilime, HER için daha iyi elektrokatalitik aktiviteye ve korozyona karşı daha iyi korumaya sahip olduğu bulunmuştur.

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

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

Danaee I., Jafarian M., Forouzandeh F., Gobal F., Mahjani M.G., (2008), camı 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 olduğunu 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 kaplanmıştır ve hidrojen oluşum reaksiyonunda (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 yapısı ile alakalı olduğu ortaya konmuştur.

Solmaz R., Kardaş G., Yazıcı B., Erbil M., (2008), bu çalışmada, karbon keçe üzerine farklı miktarlarda nikel elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Hazırlanan

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

El-Meligi Ismail A.A., (2009), hidrojen üretim kaynağı olarak hidroklorik asit içine daldırılmış zayıf karbon çelik elektrotunun hidrojen oluşum reaksiyonu çalışılmıştır. Hidroklorik asit konsantrasyonundaki artış ile birlikte korozyon ve üretim hızı ile akım yoğunluğu artışı gözlemlenmiştir. Teorik ve pratik olarak her 1 gram demire karşılık 0,036 gram hidrojen elde edilmiştir. Bundan dolayı deney süresince hidrojen üretim verimliliği %100 olarak gerçekleşmiştir. Verimliliğin bu düzeyde yüksek çıkması, demirdeki azalma ile hidrojen oluşum miktarı arasında güçlü bir bağ olduğunu göstermiştir. Buradaki demir miktarı ile hidrojen oluşum miktarı ile bağımlı değişkenler, HCl konsantrasyonu ile deney zamanı bağımlı değişkenler olduğu saptanmıştır. Zayıf karbon çelik elektrot tarafından üretilen hidrojen depolama malzemesi üzerine uygulanmıştır. Test edilen malzeme oda sıcaklığı ve normal atmosfer basıncında hidrojenin % 6'sını topladığı gözlemlenmiştir.

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

Xue F.-Q., Zhang H.-T., Wu C.-X., Ning T., Xu X., (2009), karbon keçe elektrokimyasal aktivitesinin geniş yüzey alanına sahip ve iyi mekanik dayanımı olan yaygın kullanılan geçirgen elektrottur. Buna rağmen kötü yanları vardır. Kinetik zayıf tersinirdir. Tersinirliği arttırmak için karbon keçe üzerinde kimyasal ve elektrokimyasal değişikliğe gitmişlerdir. Prusya mavisi ile karbon keçe film kaplamışlar. Bu da elektrotu daha verimli hale getirmiştir. Şarj edilebilir pillerin elektrokatalizlerinde ve ikincil pillerde kullanılmıştır. Prusya mavisi ile kaplanmış karbon keçenin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ve EIS 'ta sabit akımda deneyleri gözlemlenmiştir. Prusya mavisi ile kaplanmış karbon keçe elektrot şarj transfer direncini düşürdüğü ve % 12 oranında

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

Solmaz R., Kardaş G., (2009), bakır elektrot üzerine elektrokimyasal olarak Fe, Ni ve değişik oranlarda NiFe kaplamışlardır. Hazırlanan kaplamalar dönüşümlü voltametri, atomik absorpsiyon spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Elektrotların alkali ortamda hidrojen gazı çıkışına katalitik etkilerini akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelemiştirlerdir. Elde edilen verilere göre Ni ve Fe bir arada kaplandıklarında tekli kaplamalar ile kıyaslandığında hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri artmaktadır. İkili kaplamaların etkisi kaplamanın bileşimine bağlı olarak değişmektedir. En uygun metal bileşimli elektrotun elektroliz sisteminde zamanla elektrokimyasal kararlılığı ve korozyon davranışları ayrıca incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NiFe (4:6) kaplamasının hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi zamanla oldukça kararlı olmakta ve ayrıca korozyon dayanımı oldukça yüksek olmaktadır.

Solmaz R., Döner A., Şahin İ., Yüce A.O., Kardaş G., Yazıcı B., Erbil M., (2009), bakır yüzeyine elektrokimyasal olarak NiCoZn üçlü kaplamasını oluşturmuşlardır. Elde edilen elektrot 24 saat boyunca hidrojen gazı çıkışı duruncaya kadar %30'luk NaOH çözeltisi ile muamele edilerek yüzeydeki Zn çözülerek uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde elektrotun yüzey alanı arttırılmıştır. Elektrotlar atomik absorpsiyon spektroskopisi, enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Elektrotların elektroliz sisteminde zamanla kararlılığı akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elektrotların kesikli elektroliz ve sürekli elektroliz ile korozyon davranışlarındaki değişim ayrıca belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NiCoZn elektrotu zamanla oldukça kararlı olmaktadır. Korozyon dayanımı ise elektroliz süresine göre değişmektedir.

Solmaz R., Döner A., Kardaş G., (2010), bakır yüzeyine elektrokimyasal olarak NiCuZn üçlü kaplamasını oluşturmuşlardır. Elde edilen elektrot 24 saat boyunca hidrojen gazı çıkışı duruncaya kadar %30'luk NaOH çözeltisi ile muamele edilerek yüzeydeki Zn çözülerek uzaklaştırılmış ve elektrotun yüzey alanı arttırılmıştır. Elektrotlar enerji dağılımlı X-ray spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir.

Elektrotların elektroliz sisteminde zamanla kararlılığı akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NiCoZn elektrotu ikili NiCu ile kıyaslandığında oldukça gözenekli bir yapıya hidrojen gazı çıkışın katalitik etkisi önemli ölçüde artmıştır. 120 saat boyunca yapılan elektroliz süresince elektrotun katalitik etkisi oldukça kararlı olmaktadır.

Song L.J., Meng H.M., (2010), deniz suyunda hidrojen üretiminde kullanılan Ni-Fe-C elektrotu üzerinde C içeriğinin etkisi incelemiştir. pH =12, % 3,5 NaCl, 90°C'de 100 ile 300 A/m² akım yoğunluğu aralığında Ni-Fe-C elektrotu üzerinde gerçekleştirilen hidrojen oluşum reaksiyonları EIS tekniği ve polarizasyon ölçümleri yapılarak çalışılmıştır. Ölçümler neticesinde akım yoğunluğunun Ni-Fe-C kaplamasının C içeriği ve parçacık büyüklüğü ile belirlendiği görülmüştür. Bunun yanında Ni-Fe-C hidrojen oluşumunda oluşan aşırı gerilimin C içeriği ve parçacık büyüklüğü ile ilişkili olduğu görülmüştür. Hidrojen oluşum reaksiyonunun optimum katalitik aktiviteli Ni-Fe-C elektrotunun % 1,59 C içerdiği ve minimum parçacık büyüklüğü 3,4 nm olması gerektiği bulunmuştur.

Raof J.-B., Ojani R., Kiani A., Rashid-Nadimi S., (2010), bakır yüzeyine nanoporöz bakır oluşturduktan sonra bunun üzerine kimyasal olarak Pt çöktürmüşlerdir. Hazırladıkları elektrotları SEM ve EDX ile karakterize etmişlerdir. Elektrotların hidrojen gazı çıkışın katalitik etkilerini 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde incelemiştir. Elde ettikleri bulgulara göre Pt çöktürülmüş nanoporöz bakır elektrot hidrojen gazı çıkışı için oldukça yüksek katalitik etkiye sahiptir.

Döner A., Solmaz R., Kardaş G., (2011), grafit elektrot üzerine farklı oranlarda Co ve Zn metallerini farklı akım yoğunluklarında ve kalınlıklarda bir arada çöktürdükten sonra hazırladıkları CoZn ikili kaplamasını %30'luk NaOH çözeltisi ile muamele ederek yüzeydeki Zn çözülerek uzaklaştırmış ve elektrotun yüzey alanını arttırmışlardır. Yüzey alanı arttırılmış CoZn yüzeyine daha sonra 1 mg/cm² Pt çöktürmüşlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre CoZn kompozit kaplamanın hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi metal oranları, kaplama akım yoğunluğu ve kaplama kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. En uygun metal oranı, kaplama akım yoğunluğu ve kalınlıkta elde edilen CoZn yüzeyine çok az miktarda Pt çöktürüldüğünde ise elektrotun etkinliği 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 kaplamış ve oluşturdukları kaplamayı daha sonra derişik alkali çözeltisi ile muamele ederek Zn metalini uzaklaştırarak elektrotun gözenekliliğini arttırmışlardır. Hazırladıkları

elektrotu SEM, EDX, polarizasyon ve EIS teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Elde ettikleri bulgulara göre Ni elektrot ile kıyaslandığında gözenekliliği artırılmış NiCoZn elektrotun hidrojen gazı çıkışın katalitik etkisi artmıştır. Artan etkinliği NiCoZn katalizörünün yüksek yüzey alanı ile açıklamışlardır.

Solmaz R., Kardaş G., (2011), bakır elektrot üzerine NiCoZn üçlü kaplamasını oluşturduktan sonra elde ettikleri elektrotu hidrojen gazı çıkışı duruncaya kadar %30'luk NaOH ile muamele ederek yüzeydeki Zn metalini çözerek uzaklaştırmış ve elektrotun gözenekliliğini artırarak yüzey alanını artırmışlardır. Yüzey alanı artırılmış NiCoZn yüzeyine daha sonra 1mg/cm^2 Ag, Pd ve Pt metallerini elektrokimyasal olarak çöktürmüşlerdir. Hazırladıkları elektrotları EDX ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkilerini oda sıcaklığında 1 M KOH çözeltisinde katodik akım-potansiyel eğrileri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile belirlemişlerdir. Elde ettikleri bulgulara göre hazırlanan elektrotlar oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir. NiCoZn yüzeyine Ag, Pd ve Pt çöktürülmesi elektrotun katalitik etkisini daha da arttırmaktadır. Elektrotların katalitik etkileri $\text{Ni} < \text{NiCoZn} < \text{NiCoZn-Pd} < \text{NiCoZn-Ag} < \text{NiCoZn-Pt}$ sırasına göre değişmektedir. Diğer elektrotlar ile kıyaslandığında elektroliz sisteminde NiCoZn-Pt elektrotunun zamanla daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Elektrolit: Deneysel çalışmalar 1 M KOH çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Nikel ve Platin Çöktürme Banyoları: Elektrotların yüzeyinin nikel ve/veya platin ile kaplanması amacıyla kullanılmış olup bileşimleri bölüm 3.2.3'te verilmiştir.

Çalışma Elektrotları:

1) Karbon Keçe (C) (1:1:0,5 cm boyutlarında ve ortalama 0,05 g ağırlığında. Fiziksel özellikleri: Ortalama kütlesi: 220 g m⁻², elektriksel direnci 0,35 Ω cm⁻¹, ortalama lif çapı: 9 µm, boşluk hacmi: 95%)

2) 20 mg Pt/1g C çöktürülmüş Karbon Keçe (C/Pt*)

3) 20 mg Ni/1g C çöktürülmüş Karbon Keçe (C/Ni*)

4) 1g Ni/1g C çöktürülmüş Karbon Keçe (C/Ni)

5) 1g Ni-a mg Ni_xPt_y/1g C (a= 10, 20, 50, 100, x:y(%)=100:0, 75:25, 50:50, 25:75 ve 0:100)/ 1g C çöktürülmüş Karbon Keçe (C/Ni-Ni_xPt_y)

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

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

Nikel Anot: Nikel kaplamalarda anot olarak kullanılmıştır.

Doğru Akım Kaynağı (MATRIX Model MPS-3003L-3): C yüzeyine katalizörlerin çöktürülmesi, iki elektrot tekniği ile akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi ve belirli sabit potansiyelde hidrojen hacimlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır.

Avometre: : Elektroliz sistemden geçen akımı belirlemek için kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Termostat (Memmert): Çözeltilerin sıcaklığını kontrol etmek için kullanılmıştır.

Zımpara Kağıdı: Elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Kronometre: Süreyi ölçmek için kullanılmıştır.

Potansiyostat-Galvanostat: Dönüşümlü voltamogramların elde edilmesinde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (Carl Ziess Evo 40 SEM Instrument): Elektrotların SEM görüntülerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

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

Fotoğraf Makinesi: Deney düzeneklerinin fotoğraf çekiminde kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Hazırlanan elektrotların elektroliz ile hidrojen gazı elde edilmesine katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Çözeltiler analitik saflıkta kimyasalların (Merck) destile su ile seyreltilerek hazırlanmıştır.

3.2.2. Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

Çalışma elektrotu olarak 0,5 cm kalınlığında karbon keçeden 1cmx1cm boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır (ortalama ağırlıkları 0,05 g). Kesilen karbon keçe örnekler saf su ile iyice yıkanıp 24 saat saf suda bekletildikten sonra 120⁰C sıcaklıktaki etüvde 2 saat kurutularak vakumlu desikatörde bekletilmiştir. Kurutulan C elektrotlar Ni kaplanmış paslanmaz çelik tele geçirilerek çalışma elektrotları hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal ölçümlerde karşı elektrot olarak Pt levha kullanılmıştır. Pt elektrotlar 0,2cmx1cmx1cm boyutlarındaki Pt levhalara Pt teller tutturulduktan sonra sadece Pt levha dışarıda kalacak şekilde poliester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Platin elektrotun yüzeyi bütün ölçümlerden önce 1:1 HNO₃:H₂O çözeltisinde bir süre bekletilmiş ve saf sudan geçirilerek yıkanmıştır. Daha sonra 1 M KOH çözeltisinde 100 mA'lık katodik akım uygulayarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir.

3.2.3. Karbon Keçe Elektrot Yüzeyinin Katalizör ile Kaplanması

Nikel ve nikel içeren elektrotlar, yüksek aktiviteleri ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle bazik ortamda suyun elektrolizi için en uygun elektrot malzemeleri

arasındadırlar. Bu tür alaşımlar elektrokimyasal kaplama ile kolaylıkla oluşturulabilmektedir. Bu teknik diğer tekniklere göre genellikle daha ucuz ve daha kolaydır. Bu nedenle elektrot malzemelerinin hazırlanmasında elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak Ni ve Pt'nin tekli veya ikili katalizörleri karbon keçe yüzeyine oluşturulmuştur. Nikel ile ikili ve üçlü kompozit materyaller nikel kaplama banyosuna diğer metallerin tuzları eklenerek oluşturulmaktadır. Bu şekilde ucuz ve pürüzlü elektrotlar oluşturulabilmektedir. Platin ve nikel alaşımları hidrojen çıkış 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).

Karbon keçe elektrotların (C) yüzeyine öncelikle 20 mg Pt/1g C (C/Pt*) ve 20 mg Ni/1g C (C/Ni*) olacak şekilde Pt ve Ni doğrudan çöktürülmüş ve elde edilen elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri incelenmiştir. Ni'in hidrojen çıkışına katalitik etkisinin C'dan daha iyi olduğu bilinmektedir. C yüzeyine 1g Ni/1g C çöktürüldükten sonra elde edilen C/Ni elektrotunun yüzeyine Pt çöktürüldüğünde (C/Ni-Pt) elde edilen elektrotun etkinliğinin doğrudan Pt çöktürülmüş C/Pt* elektrota göre önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmada öncelikli olarak 1g Ni/1g C olacak şekilde Ni çöktürülmüş (C/Ni) daha sonra Ni çöktürülmüş C üzerine çok az miktarlarda Ni, Pt, farklı oranlarda ve miktarlarda çöktürülmüştür (C/Ni-a Ni_xPt_y (a= 10, 20, 50, 100 mg, x:y(%)=100:0, 75:25, 50:50, 25:75 ve 0:100). Kaplama banyoları aşağıda verilmiştir.

a) *Nikel çöktürme banyosu:* 30 % NiSO₄.7H₂O, 1,0 % NiCl₂.6H₂O, 1,25 % H₃BO₃.

b) *Stok A çözeltisi:* 7,46 g KCl + 6,1832 g H₃BO₃ + 2,7810 g Na₃C₆H₅O₇.2H₂O.

c) *Ni stok çözeltisi:* 0,0405 g NiCl₂.6H₂O stok A ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti 10 mg Ni içermektedir.

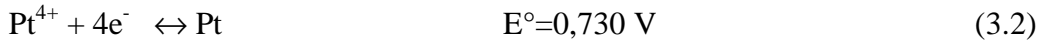
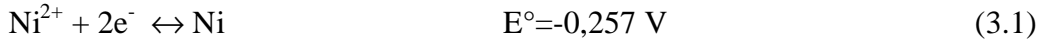
d) *Pt stok çözeltisi:* 0,0249 g K₂PtCl₆ stok A ile 100 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan çözelti 10 mg Pt içermektedir.

e) *Nikel-Platin çöktürme banyosu:* Farklı oranlarda nikel ve platin stok çözeltileri karıştırılarak elde edilmiştir. Örneğin Ni₇₅Pt₂₅ ikili kaplaması için Ni stok çözeltisinden 7,5 mL (0,75 mg Ni içeriyor) ve Pt stok çözeltisinden 2,5 mL (0,25 mg Pt içeriyor) olmak üzere toplam 10 mL (1 mg) alınmıştır. C elektrotun ortalama ağırlığı 0,050 g'dır. Dolayısıyla 1mg/0,050g=20 mg Ni+Pt/1 g C çöktürülmüştür.

Kaplama banyolarında Ni ve Pt derişimleri küçük olduğundan çözelti ve difüzyon dirençlerinin düşürülmesi amacı ile kaplama banyolarındaki derişimi 0,1 M olacak şekilde yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu bilinen KCl ilave edilmiştir. Pt iyonları hava

oksijeni ile indirgenerek derişimi zamanla azalabilmektedir. Bu dezavantajın giderilmesi amacı ile banyo içerisine kompleksleştirici olarak 0,1 M sodyum sitrat ilave edilmiştir. Ortama kompleksleştiricilerin ilave edilmesi metallerin daha kararlı olmasını ve daha kontrollü indirgenmesini sağlayarak daha kararlı çöktürme elde edilmektedir (Kardaş ve Solmaz, 2009). Bu şekilde ayrıca Ni²⁺ ve Pt⁴⁺ iyonlarının arasındaki yüksek indirgenme potansiyeli farkı azaltılmış olacak ve daha kaliteli ve homojen ikili kaplamaların elde edilmesi sağlanmıştır (Solmaz vd., 2008; Solmaz vd., 2009; Solmaz vd., 2010).

Kaplamalarda hazırlanan banyolarda bulunan iyonların indirgenme yarı tepkimeleri ve indirgenme potansiyelleri aşağıda verilmektedir.



Ni ve Pt çöktürme işlemlerinde anodik ve katodik tepkimeler aşağıda verilmiştir.

Ni Çöktürme;



Pt Çöktürme;



Kaplamalar, elektroliz sistemine sabit 5 mA akım uygulayarak yapılmıştır. Bu amaçla çalışma elektrotları katot, nikel anot (Platin içeren kaplamada Pt anot) olarak kullanılmıştır. Elde edilen deneysel bulgulara göre yüzeydeki metal oranları ve toplam metal miktarları değiştirilerek en uygun kaplamalar oluşturulmuştur. Çöktürme miktarları, çöktürülecek metallerin ortalama mol kütleleri ve ortalama yoğunlukları dikkate alınarak Faraday yasalarından yararlanılarak teorik olarak belirlenmiştir (Stavanovic vd., 1998). Nikel kaplama ve Pt çöktürme düzenekleri Şekil 3.1 ve 3.2’de, Ni kaplanmış çelik ve Ni çöktürülmüş C elektrotların resimleri Şekil 3.3 ve 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.1: C yüzeyine Ni kaplama düzeneği



Şekil 3.2: C yüzeyine Pt çöktürme düzeneği



Şekil 3.3: Nikel çöktürülmüş paslanmaz çelik elektrot



Şekil 3.4: Ni kaplı C elektrot

Hazırlanan elektrotlar saf suda iyice yıkandıktan sonra 1 M KOH çözeltisine daldırılarak ve kaplı elektrotun yüzeyi iki elektrot tekniği ile doğru akım kaynağından 100 mA sabit katodik akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Bu şekilde yüzeyde oluşmuş oksitler indirgenmiş ve elektrokimyasal ölçümler için kararlı ve tekrarlanabilirliği

yüksek kaplama yüzeyleri oluşturulmuştur. Bu yolla ayrıca katalizör gözeneklerinde birikmiş korozyon ürünleri uzaklaştırılmıştır. Elektrotun yüzeyi temizlendikten sonra iyice kurutulmuş 1 M KOH çözeltisi içeren hücreye daldırılarak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

3.2.4. Elektrotların Karakterizasyonu

Hazırlanan elektrotların yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. SEM resimleri Carl Zeiss Evo 40 SEM cihazı ile alınmıştır. Katalizörün metal oranları ise EDX ile belirlenmiştir.

Dönüşümlü voltamogramlar 1 M KOH çözeltisinde oda sıcaklığında hidrojen ve oksijen çıkış potansiyelleri aralığında 100 mV s⁻¹ tarama hızında elde edilmiştir. Bu amaçla Pt karşı elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır

3.2.5. Elektrokimyasal Ölçümler

3.2.5.1. Ayrışma Gerilimlerinin Belirlenmesi

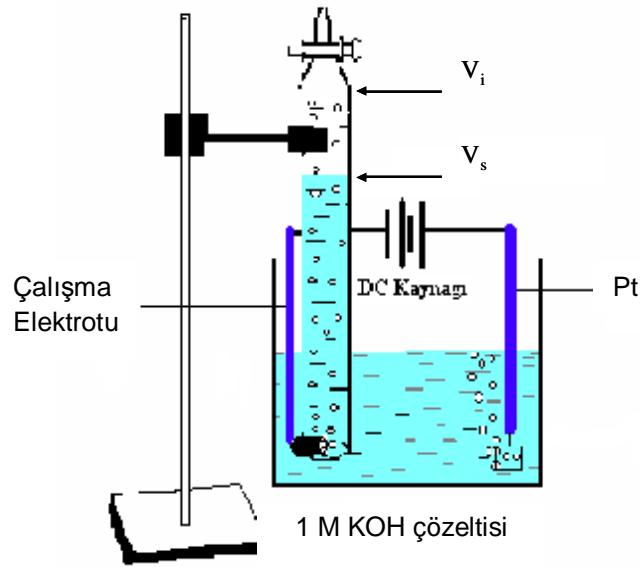
Çalışma elektrotlarının katot ve platinin anot olduğu koşullarda iki elektrot tekniği kullanılarak 1 M KOH çözeltisinde ayrışma gerilimleri belirlenmiştir. Bu amaçla sisteme doğru akım kaynağından 0,0 V'tan itibaren 0,1 V aralıklarla 3,0 V'a potansiyel uygulanmış ve sistemden geçen akım değerleri belirlenmiştir. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden elektrotların ayrışma gerilimleri belirlenmiştir.

3.2.5.2. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi

Çalışılan ortamda çalışma elektrotları katot ve platin anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak elektroliz sistemine 3,0 V sabit potansiyel 60 dakika boyunca uygulanmış ve elektrot üzerine ters çevrilerek yerleştirilen büretten oluşan gazın hacmi ölçülmüştür. Büret içerisinde hidrojen gazı ile birlikte su buharı da olduğundan Dalton'un kısmi basınçlar yasası yardımıyla saf hidrojen hacimleri belirlenmiştir.



Şekil 3.5 : Ayrışma gerilimi belirleme düzeneği



$$V_{\text{ölçülen}} = V_i - V_s$$

V_i : Büretteki sıvının başlangıç seviyesi

V_s : Büretteki sıvının son seviyesi

Şekil 3.6. Hidrojen gazı hacimlerinin belirlenmesinde kullanılan deney düzeneği

3.2.6. Elektrotların Zamanla Kararlılığı

Hidrojen gazı çıkışına katalitik etkinliğinin en iyi olduğu belirlenen elektrotun 1 M KOH çözeltisindeki zamanla kararlılığı oda sıcaklığında (yaklaşık 25°) 120 saat boyunca test edilmiştir. Bu amaçla çalışma elektrotları katot ve Pt anot olacak şekilde iki elektrot

tekniki kullanılarak elektroliz sistemine sabit 3,0 V potansiyel 120 saat boyunca uygulanmış ve değişik zaman aralıklarında elektroliz sisteminden geçen akım yoğunlukları belirlenmiştir. Karşılaştırma amacı ile aynı deneyler katalizör çöktürülmemiş C elektrotta tekrarlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

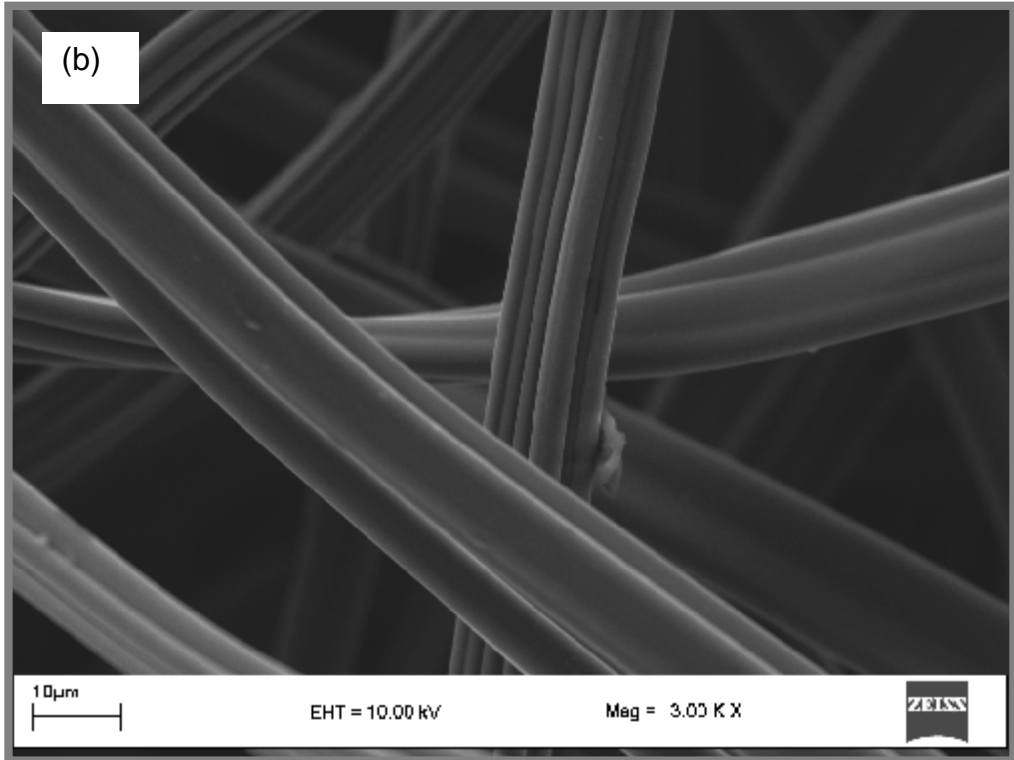
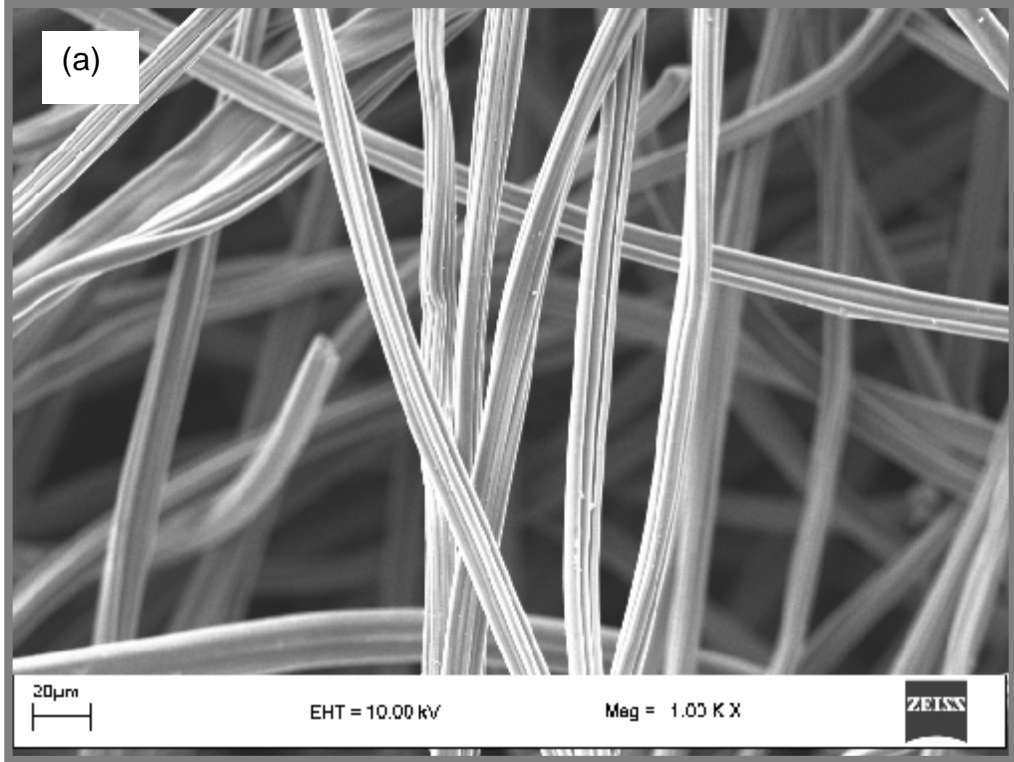
4.1. Elektrotların Karakterizasyonu

4.1.1. SEM Görüntüleri

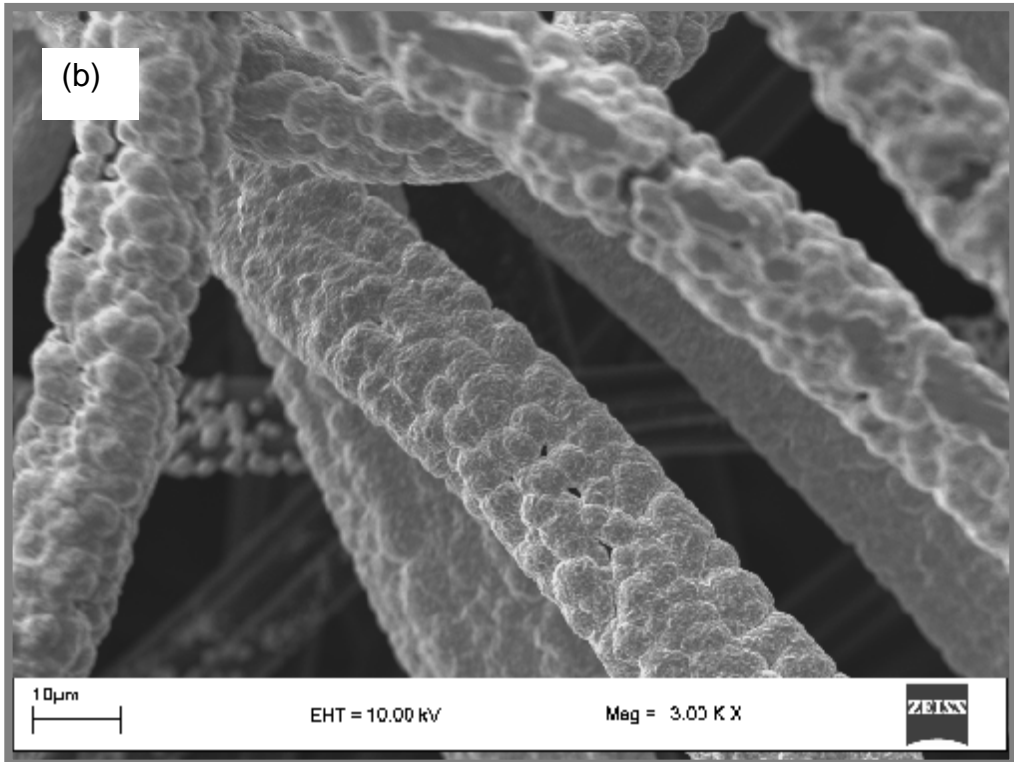
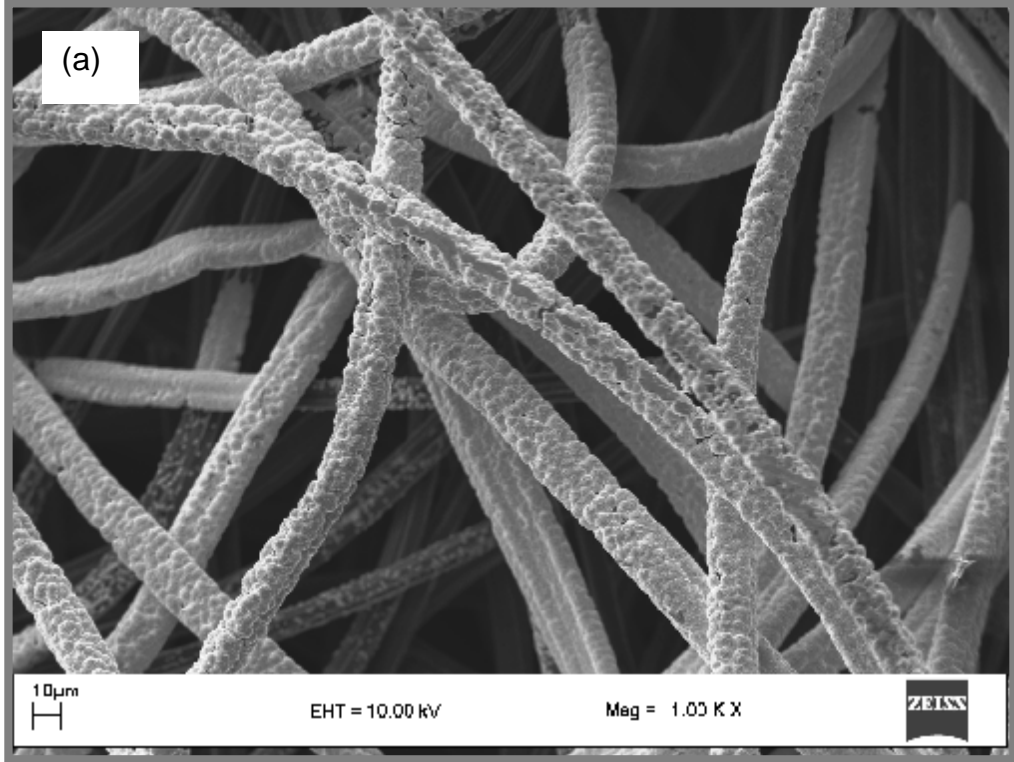
1 g Ni/1g C (C/Ni) yüzeyine değişik oranlarda Ni-Pt (100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100) çöktürülmüş elektrotların yüzeyleri SEM görüntüleri alınarak incelenmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış elektrotun yüzey görüntüsü de alınmıştır. Katalizör çöktürülmemiş C elektrotun SEM görüntüsü Şekil 4.1 verilmektedir. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi C lifli, yaklaşık 9 nm çapında uzun çubuklar şeklinde bir yapıya sahip olup oldukça geniş bir boşluğa (%95) sahiptir. Elektrotun geniş boşluklara sahip olması iyonların katalitik bölgelere göçünü ve aynı zamanda yüzeyde oluşacak hidrojen gazı moleküllerinin uzaklaşması için bir avantaj sağlamaktadır. Bu şekilde difüzyon direnci azaltılmış olacaktır.

100:0 oranında Ni:Pt (1 g Ni/1g C yüzeyine toplam 20 mg Ni) çöktürülmüş C/Ni-NiPt(Ni:Pt=100:0) elektrotunun yüzey görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Görüntülerden açıkça görüldüğü gibi C liflerinin üzeri çok ince gözenekli yapıda Ni filmi ile kaplanmıştır. Buna karşın elektrot hacminde önemli bir değişim olmamıştır.

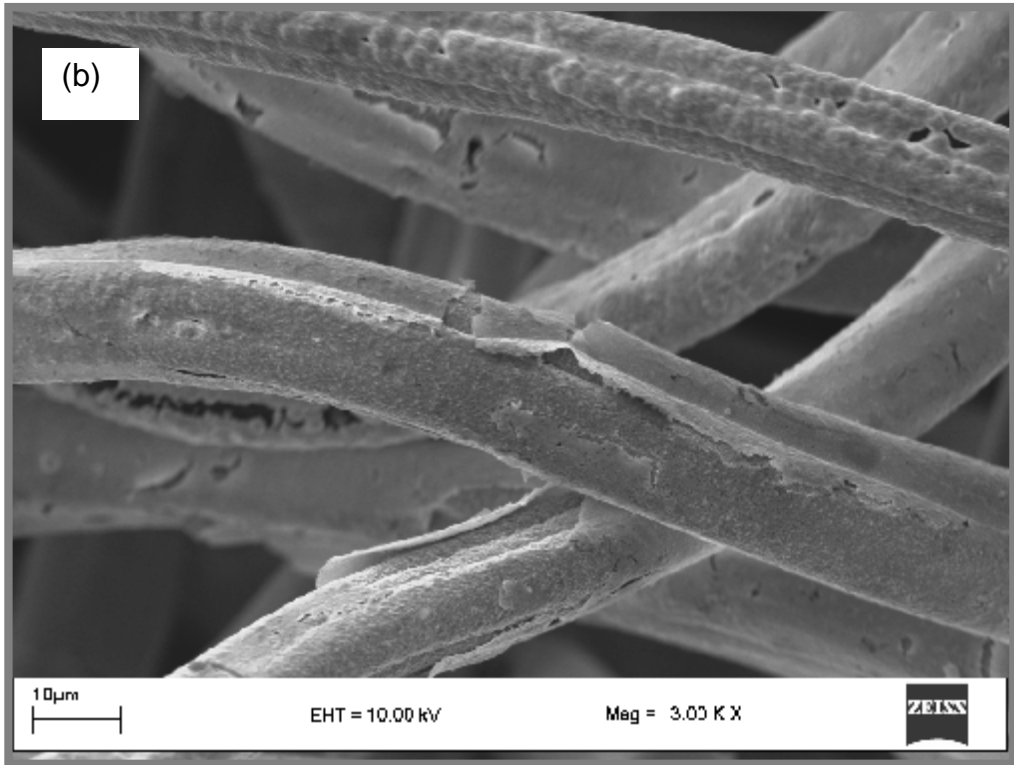
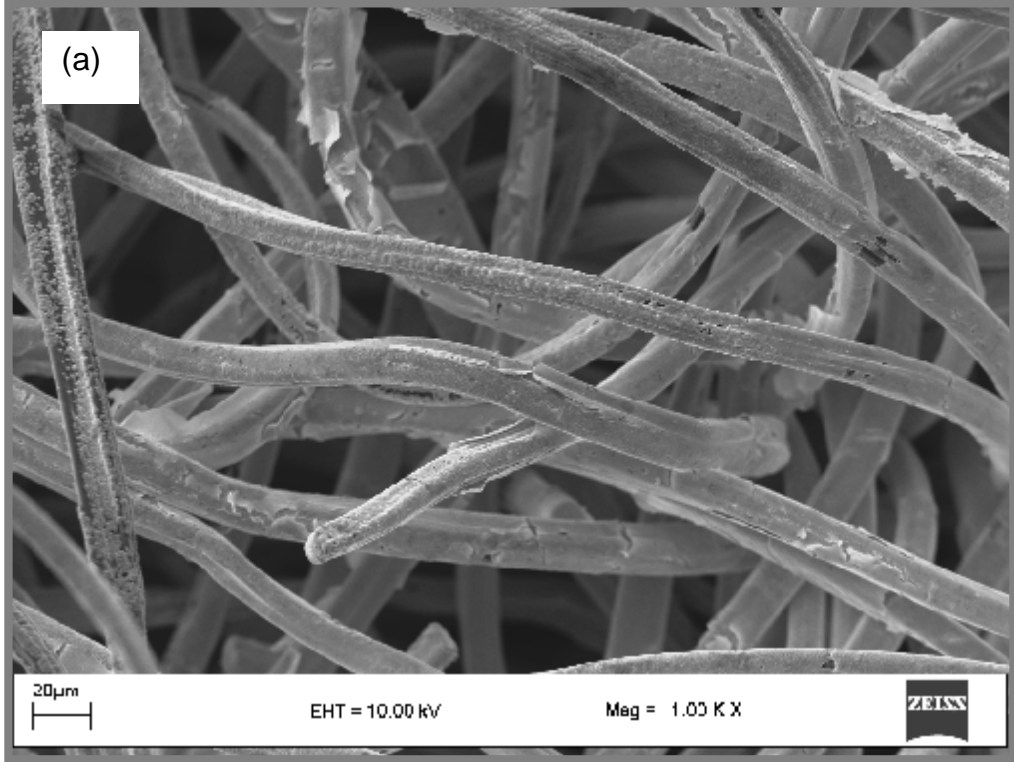
Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5'te değişik oranlarda Ni-Pt (75:25, 50:50 ve 25:75) çöktürülmüş C/Ni-NiPt elektrotların SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen yüzey yapıları incelendiğinde 75:25 oranında Ni:Pt çöktürülmüş C/Ni elektrotun yüzeyindeki film yüzeyde sıkı bir şekilde tutunamayıp bazı bölgelerden ince tabakalar halinde yüzeyden ayrıldığı görülmektedir. Elektroliz sırasında çıkan gaz dolayısı ile bu kaplamanın yüzeyde kalıcı olamayacağı açıktır. Bu nedenle bu oranda hazırlanan elektrotun elektroliz sisteminde elektrot olarak kullanılması uygun değildir. Ni:Pt oranı 50:50 (Şekil 4.4) ve 25:75 (Şekil 4.5) olduğu durumda ise yüzeyde oldukça sıkı katalizör filmlerinin oluşturulduğu görülmektedir. Şekil 4.2 ile kıyaslandığında Pt metalinin Ni'in gözeneklerine çökerek yüzeyi daha sıkı bir film haline getirmektedir. C/Ni yüzeyine toplam 20 mg Pt/1g C (Ni:Pt=0:100) çöktürülerek hazırlanan elektrotun yüzey yapısı C/Ni-NiPt(Ni:Pt=50:50) ve C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75) elektrotlarına benzemektedir.



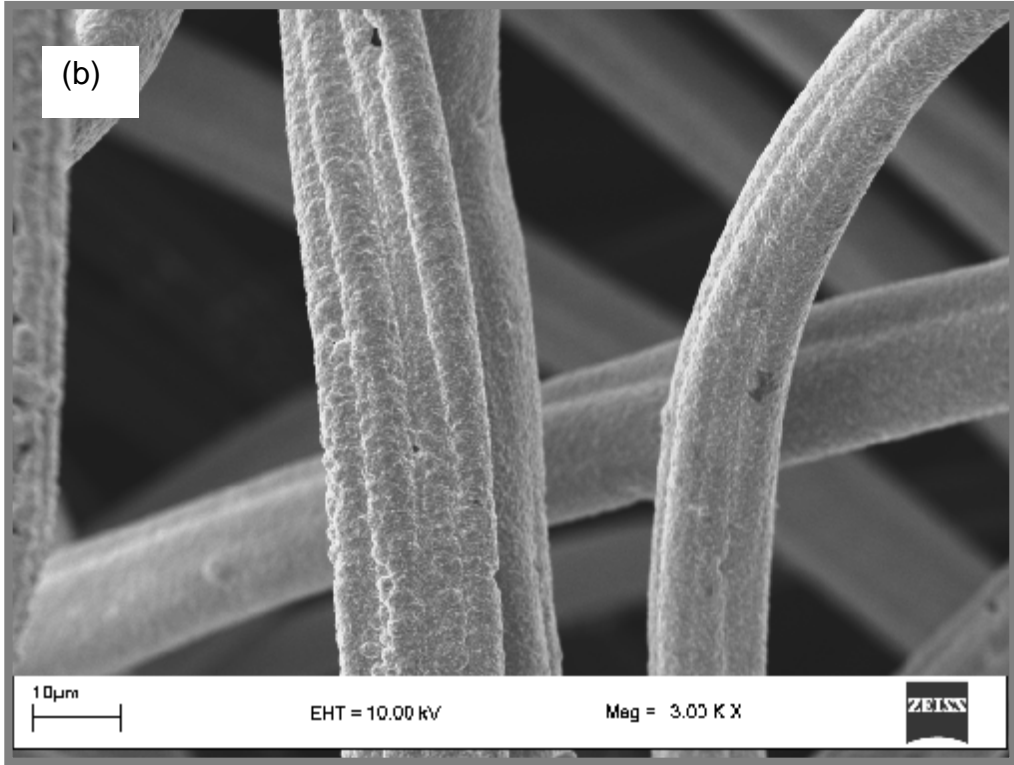
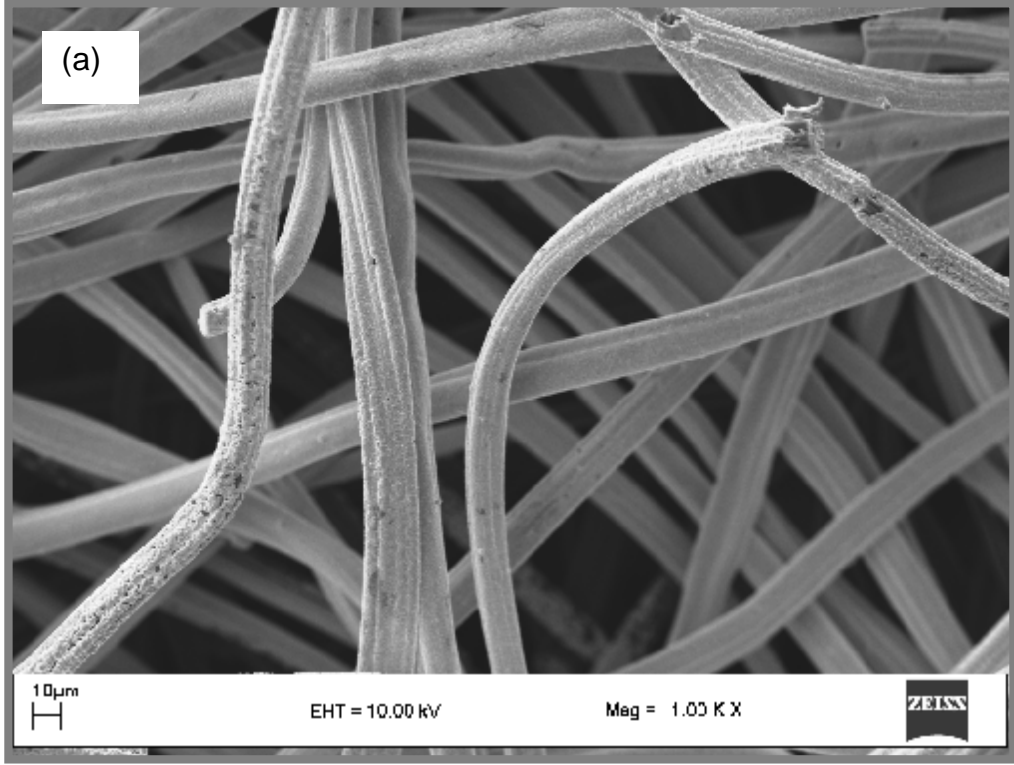
Şekil 4.1. Kaplanmamış C elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



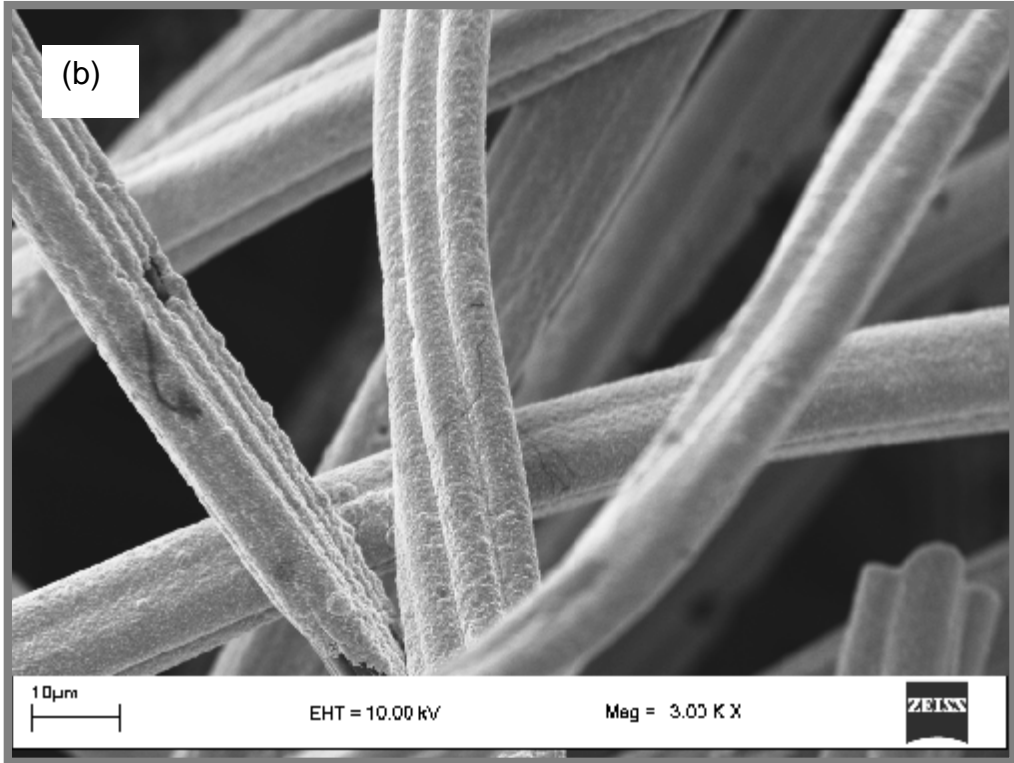
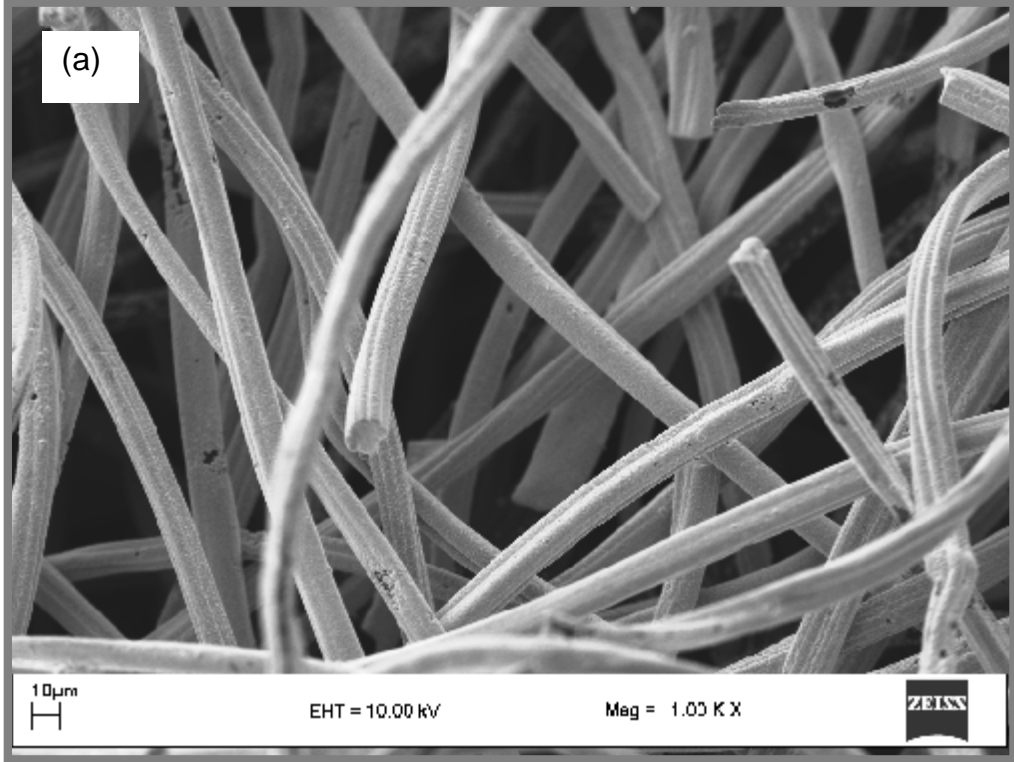
Şekil 4.2. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=100:0) elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



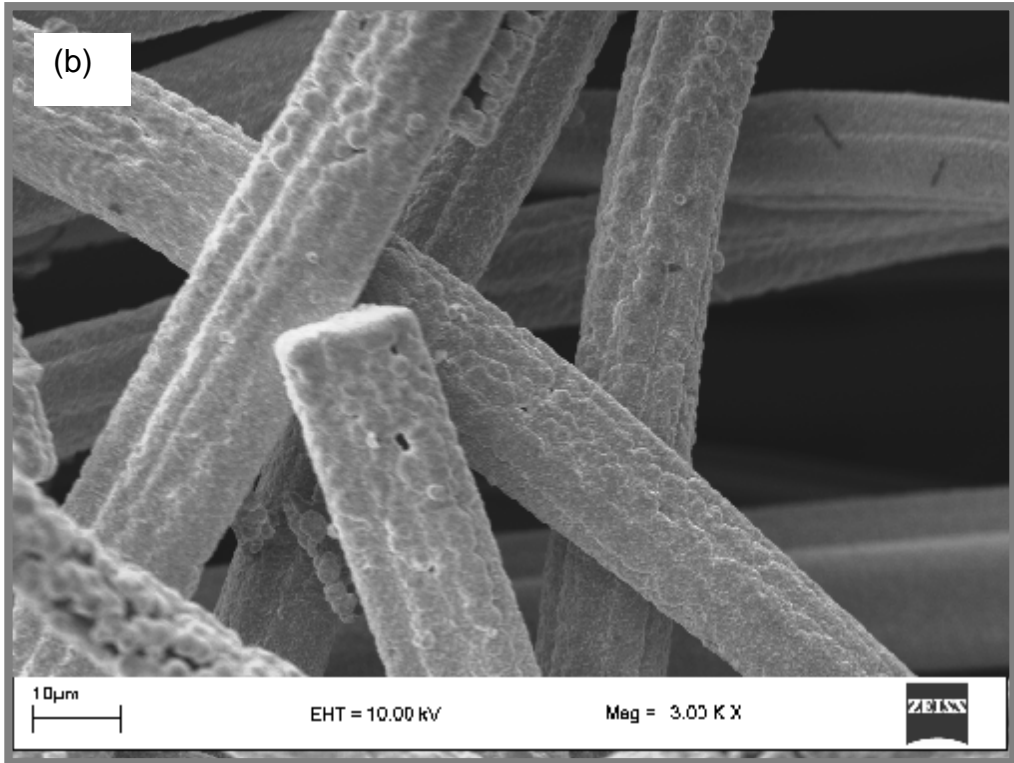
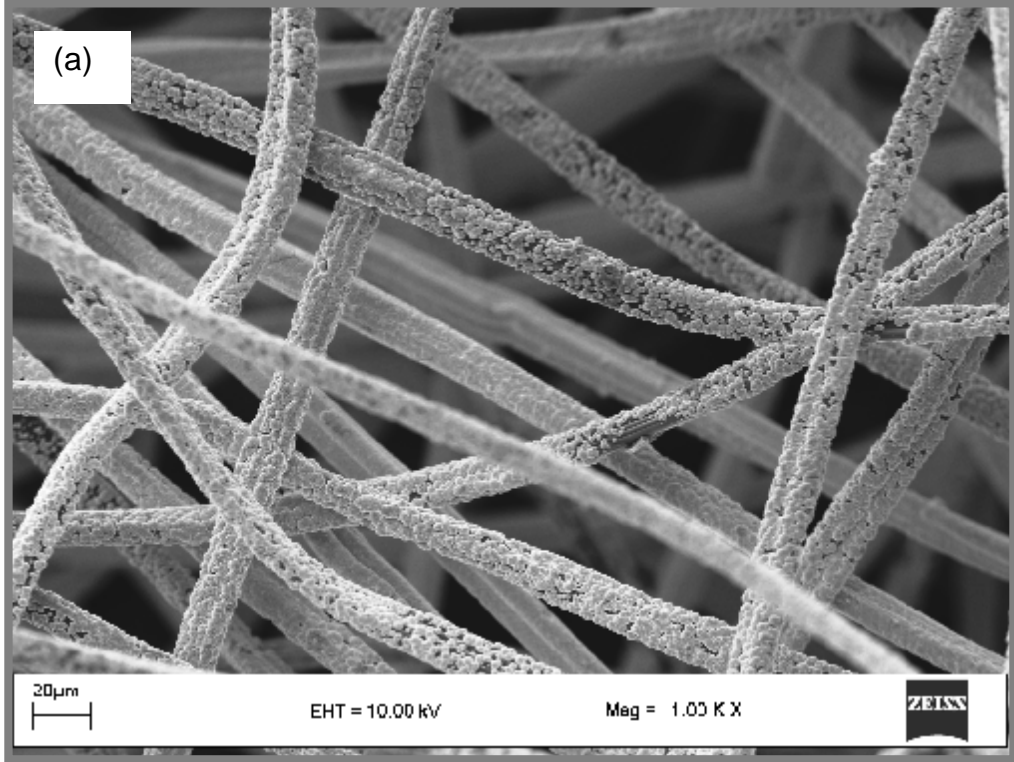
Şekil 4.3. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=75:25) elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4.4. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=50:50) elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



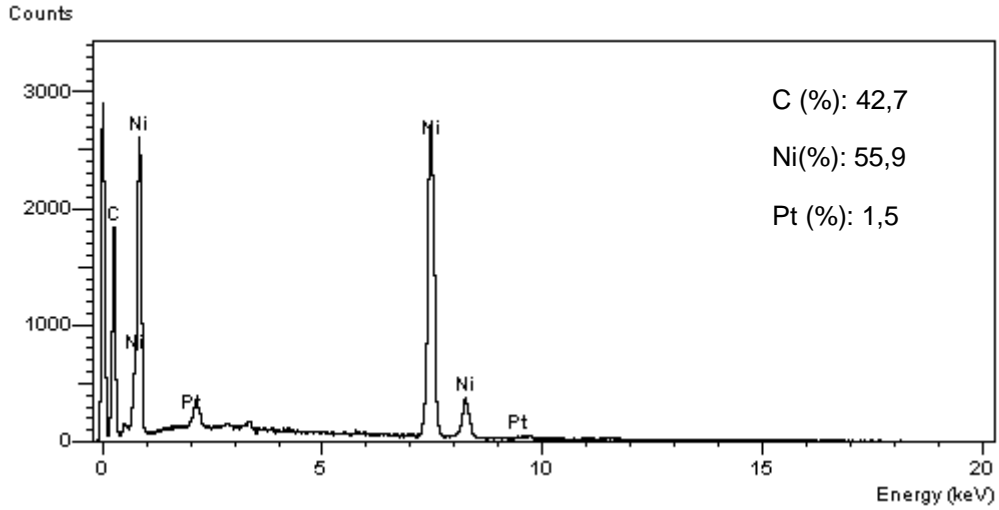
Şekil 4.5. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75) elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4.6. C/Ni-NiPt(Ni:Pt=0:100) elektrotun 1000 kat (a) ve 3000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

4.1.2. EDX Analizleri

Kataliz bir yüzey işlemi olduğuna göre katalizör yüzeyinin kimyasal bileşimi oldukça önemlidir. Deneysel ölçümlere göre hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisinin en iyi olduğu belirlenen 25:75 oranında Ni:Pt çöktürülmüş C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75) elektrotunun kimyasal bileşimi EDX ile belirlenmiştir. Elde edilen EDX spektrumu Şekil 4.7’de verilmiştir. Spektrumdan belirlenen % metal oranları aynı şekil üzerinde verilmektedir. Elde edilen verilerden açık bir şekilde görüldüğü gibi çöktürülen Pt miktarı Ni ve C oranlarına göre oldukça düşük olmaktadır. Elektrot yapımında kullanılan Pt miktarının azaltılarak katalitik etkinliğin artırılması elektrotun efektif maliyetini düşürmektedir.



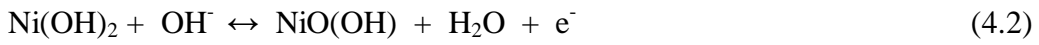
Şekil 4.7. C/Ni-NiPt (Ni:Pt=25:75) elektrotun EDX spektrumu

4.1.3. Dönüşümlü Voltamogramlar

Hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisinin en iyi olduğu belirlenen C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75) elektrotunu 1 M KOH çözeltisi içerisindeki elektrokimyasal davranışları 100 mV.s^{-1} tarama hızı oksijen ve hidrojen gazları çıkış potansiyelleri aralığında pozitif yönde tarama yapılarak dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Elde edilen voltamogram Şekil 4.8’de verilmiştir. C elektrot ile kıyaslandığında katalizör kaplı elektrotun elektrokimyasal davranışının önemli ölçüde değiştiği görülmektedir. SEM görüntülerinden her iki elektrotun da oldukça gözenekli yapıya sahip olduğu bölüm 4.1.1’de açıklanmıştı. Ancak Şekil 4.8’den açık bir şekilde görüldüğü gibi C yüzeyinin

katalizör ile kaplanması ile elde edilen elektrotun akım yoğunluğunun önemli ölçüde arttığı görülmektedir.

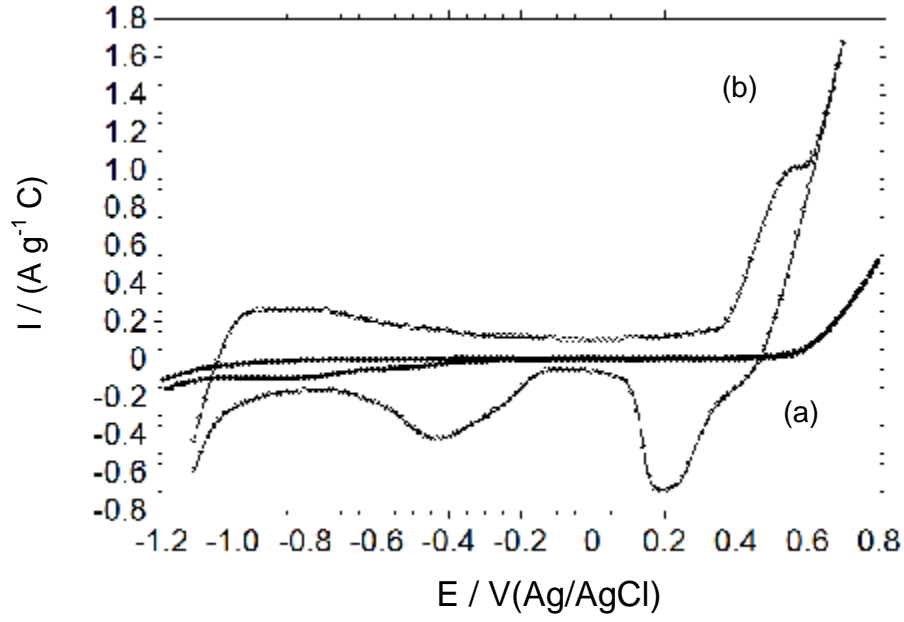
Pozitif yöndeki tarama sırasında yaklaşık -0,7 V potansiyelde gözlenen zayıf anodik pik Ni/Ni^{II}, 0.55 V'ta gözlenen pik ise Ni^{II}/Ni^{III} (Ni(OH)₂'nin NiOOH) dönüşümüne karşılık gelmektedir (AbdelRahim vd., 2004). Nikel yüzeyinde oluşan elektrokimyasal tepkimeler aşağıda verilmektedir.



Ni^{II}/Ni^{III} dönüşümünden sonra ~0,60 V'tan itibaren görülen akım artışı ise oksijen çıkışından kaynaklanmaktadır. Geri tarama sırasında 0,20 V potansiyelde oluşan pik Ni^{III}/Ni^{II} indirgenmesine karşılık gelmektedir. Geri yöndeki taramada ~1,0 V'tan itibaren hidrojen çıkışından dolayı akım artışı olmaktadır.

Platinin 1 M KOH çözeltisi içerisinde 298 K de elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.8'de verilmektedir. Şekil de görüldüğü gibi, -0,90 ile -0,80 V potansiyel aralığında Pt (ve Ni) yüzeyinde hidrojen adsorpsiyonu/desorpsiyonu gerçekleşmektedir. Ters yöndeki taramada 0,45 V dolayında gözlenen pik ileri yöndeki taramada oluşan platin oksitlerin indirgenmesine karşılık gelmekte olup platinin indirgendiğini göstermektedir. Platinin sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışı Pourbaix tarafından oluşturulan 25°C de platin-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren potansiyel-pH diyagramlarında verilmektedir (Pourbaix, 1974). Bazik ortamda Pt oksidin oluşum basamakları aşağıda görülmektedir (Tripkovic vd., 2002)





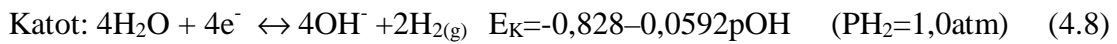
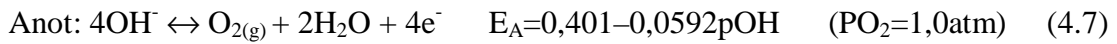
Şekil 4.8. C (●) ve C/Ni-NiPt (Ni:Pt=25:75) (○) elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ($v:100\text{mVs}^{-1}$)

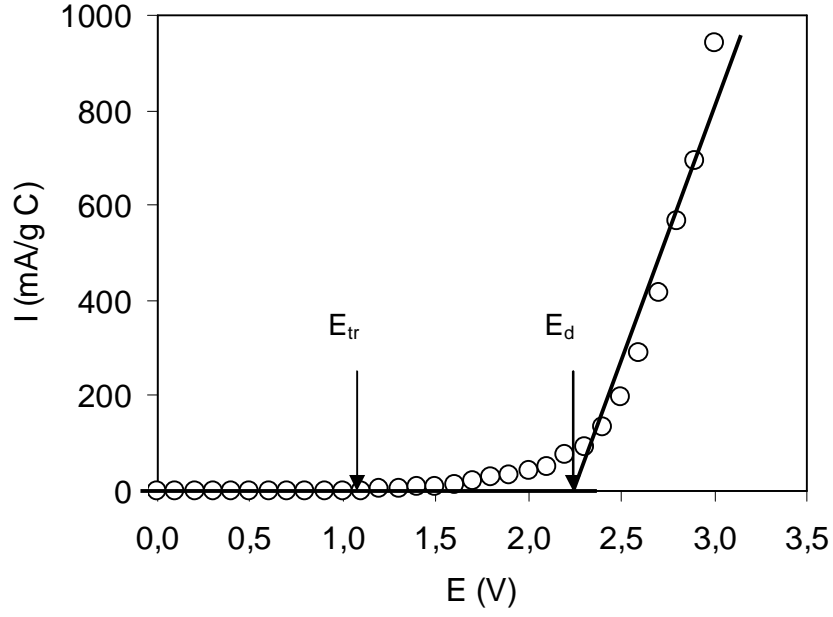
4.2. Elektrotların Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkileri

4.2.1. Hidrojen Ayrışma Gerilimleri ve Aşırı Gerilimler

Platin anot ve çalışma elektrotları da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak C elektrotu için elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.9’dan da görüldüğü gibi yaklaşık 2,4 V’a kadar sistemlerden hemen hemen hiç akım geçmemektedir. Bu potansiyelden itibaren ($\sim 2,4$ V) katotta hidrojen ve anotta da oksijen gazı çıkışı nedeni ile akım yoğunluklarında hızlı bir artış olmaktadır. Elde edilen eğrilerin doğrusal kısımları uzatılarak kesim noktalarından çalışma elektrotu-Pt çifti için deneysel ayrışma gerilimi (E_d) belirlenmiştir.

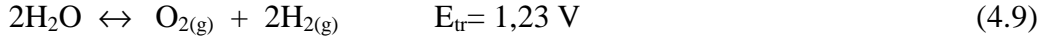
Alkali suyun elektrolizi sırasında anotta oksijen ve katotta hidrojen gazı oluşur;





Şekil 4.9. İki elektrot tekniği kullanılarak C elektrot için elde edilen akım potansiyel eğrileri

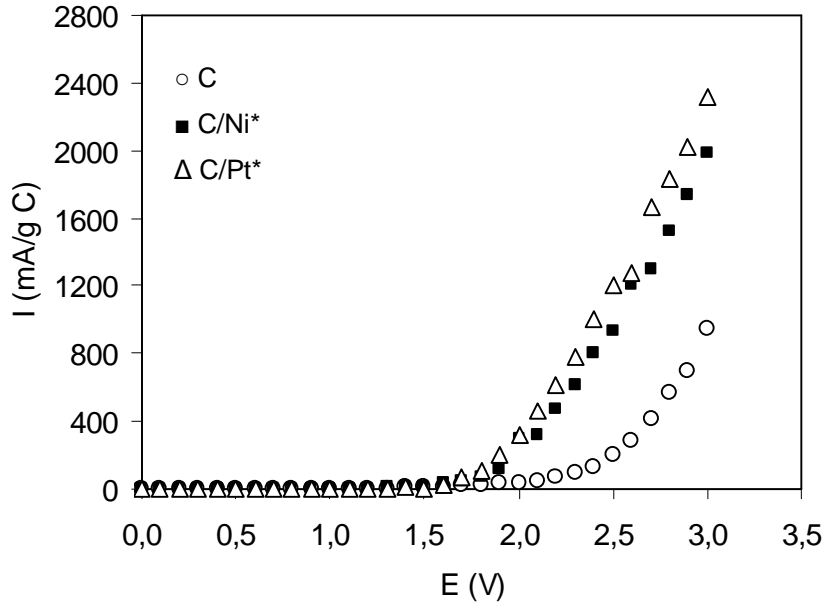
Toplam tepkime;



Suyun 25°C’de tersinir ayrışma gerilimi (E_{tr}) 1,23 V’tur. Teorik olarak katotta hidrojen ve anotta oksijen çıkışının gerçekleşebilmesi için sisteme 1,23 V potansiyel uygulanmalıdır. Fakat sistemdeki aşırı gerilimler nedeni ile 1,23 V’ tan daha yüksek potansiyel uygulanması gerekmektedir (Yazıcı ve Tatlı, 1995). Sistemdeki aşırı gerilim (η) değerleri aşağıda verilen formül ile hesaplanmış ve deneysel ayrışma gerilimi (E_d) ile birlikte Tablo 4.1 ’de verilmiştir.

$$h = E_d - E_{\text{tr}} = E_d - 1,23 \quad (4.10)$$

C elektrotun katot olarak kullanıldığı durumda elektroliz sisteminde gözlen yüksek aşırı gerilim C’nin hidrojen gazı çıkışı için düşük elektrokimyasal etkinliği, sistem de oluşan aktivasyon, difüzyon, çözelti vb. gibi aşırı gerilimlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.10. İki elektrot tekniği kullanılarak C/Ni* ve C/Pt* elektrotları için elde edilen akım potansiyel eğrileri

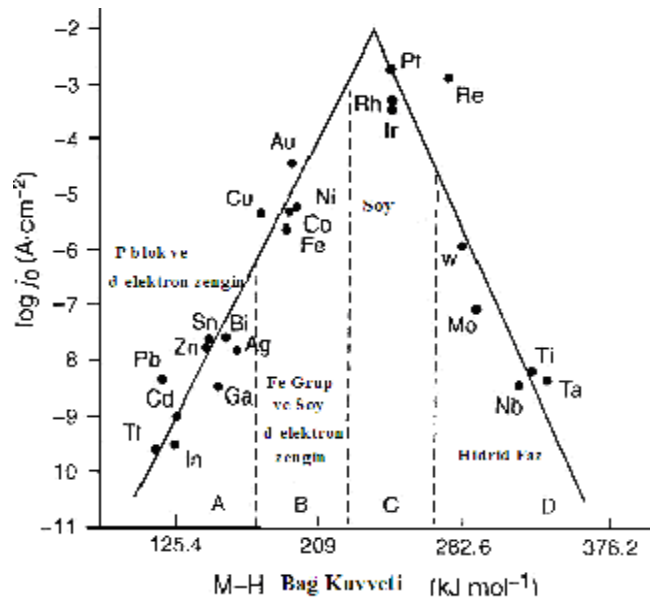
Şekil 4.10'dan da açıkça görüldüğü gibi 1 g C yüzeyine 20'şer mg Pt ve Ni çöktürüldüğünde (C/Ni* ve C/Pt* elektrotlar) hidrojen gazı çıkış potansiyeli daha düşük potansiyellere kaymakta ve sabit potansiyelde akım değerleri önemli ölçüde artmaktadır. C/Ni* ve C/Pt* elektrotların katot olduğu durumda ölçülen ayrışma gerilimleri 2,39 V'tan sırası ile 2,10 ve 2,04 V'a düşmektedir.

Alkali ortamda hidrojen gazı oluşum reaksiyonu aşağıda verilen 3 basamakta oluştuğu kabul edilmektedir.



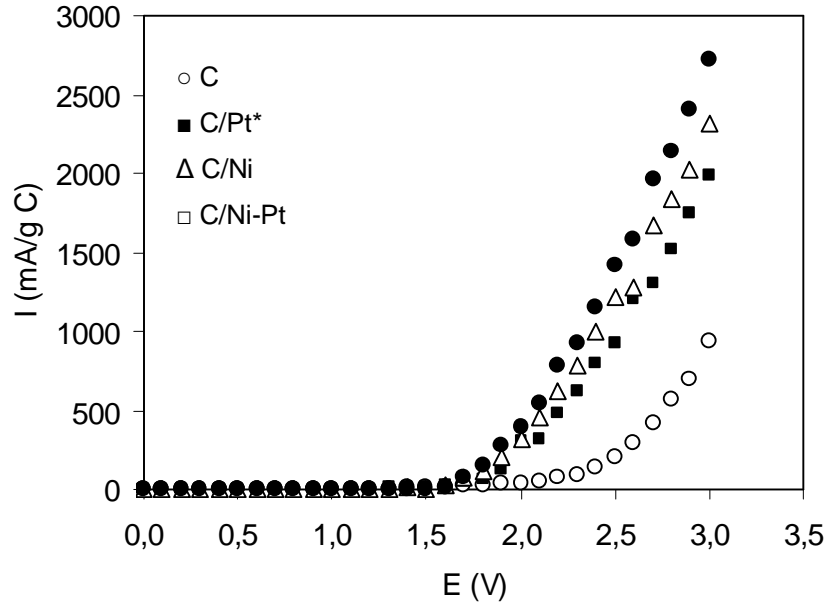
Yukarıdaki reaksiyonlara göre hidrojen indirgenmesi M-H oluşumu ile başlamaktadır. Buna göre eğer hidrojenin adsorpsiyon serbest enerjisi yüksek ise (4.11) hidrojen gazı oluşumunun hızlı olması beklenir. Ancak hidrojen adsorpsiyon serbest enerjisinin yüksek olması hidrojenin desorpsiyonunu zorlaştırır. Bu nedenle hidrojen oluşum reaksiyonunun hızlı olması için katot materyali (4.11) ve (4.12) reaksiyonları arasında bir denge kurmalıdır (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 ayrılabilmesi için de M-H etkileşiminin zayıf olması gerekmektedir. Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ \leftrightarrow H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.11'de verilmektedir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafikten de, görüldüğü gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu (i_0) önce artmakta sonra azalmaktadır. Ni'in ve özellikle Pt metalinin yük değişim akım yoğunluğu oldukça yüksektir. Dolayısı ile Pt çöktürülmüş elektrotun yüksek etkinliği Pt'nin yüksek katalitik etkinliği ile açıklanmıştır.



Şekil 4.11. Volkan eğrisi

Literatürde (Solmaz vd., 2008 13) elde edilen verilere göre C yüzeyine çöktürülen Ni miktarı arttıkça elektrotun hidrojen çıkışına katalitik etkisi artmaktadır. Ayrıca, Ni'in katalitik etkinliğinin C'den daha yüksek olduğu bilinmektedir (Petri ve Tsirlina, 1994; Hitz ve Lasia, 2001; Solmaz vd., 2007). Bu nedenle C yüzeyine katalizörün doğrudan çöktürülmesi yerine (C/Ni*, C/Pt*) öncelikle 1 g C yüzeyine 1 g Ni çöktürülmüş (C/Ni) ve lifimsi C'nin yüzeyi ince bir Ni filmi ile kaplanmıştır. Daha sonra C/Ni elektrotunun yüzeyine katalizörler çöktürülmüştür. C/Ni ve bunun yüzeyine 20 mg Pt çöktürülmüş C/Ni-Pt elektrotları için iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.12'de verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile katalizör çöktürülmemiş C ve C yüzeyine doğrudan 20 mg Pt çöktürülmüş elektrotlar için elde edilen eğriler de verilmiştir. Elde



Şekil 4.12. İki elektrot tekniği kullanılarak C, C/Pt*, C/Ni ve C/Ni-Pt elektrotları için elde edilen akım potansiyel eğrileri

edilen eğrilerden belirlenen deneysel ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Elde edilen veriler incelendiğinde, doğrudan Pt çöktürülmüş C/Pt* elektrotu ile kıyaslandığında elektrot yüzeyine ince bir Ni filmi çöktürüldükten sonra bunun yüzeyine Pt çöktürüldüğünde aşırı gerilim daha da azalmaktadır. Etkinliğin bu şekilde artmış olması yukarıda da açıklandığı gibi substrat olarak kullanılan Ni’in katalitik etkisinin C’den daha yüksek olması ile açıklanabilir.

Literatürde elde edilen verilere göre geçiş metallerinin alaşımları hazırlandığında metallerin elektronik yapılarının değişmesi sonucu sinerjistik etki ile yüksek katalitik özelliğe sahip elektrotlar elde edilebilmektedir (Rosalbino vd., 2005). Bu şekilde aynı zamanda genellikle daha gözenekli yüzeyler elde edilebilmektedir. Hidrojen gazı çıkışını en iyi katalizleyen metal Pt olmasına karşın (Lasia, 2003) Pt’in yüksek fiyatı bu metalin saf elektrot halinde pratikte kullanımını güçleştirmektedir (Yadav vd., 2010; Habibi vd., 2008; Paunovic vd., 2009). Literatürde Pt metali yerine daha ucuz elektrot belirlemek veya Pt miktarının mümkün olduğunca düşürülerek elektrot hazırlanması çalışmalarını yoğun 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 alanının

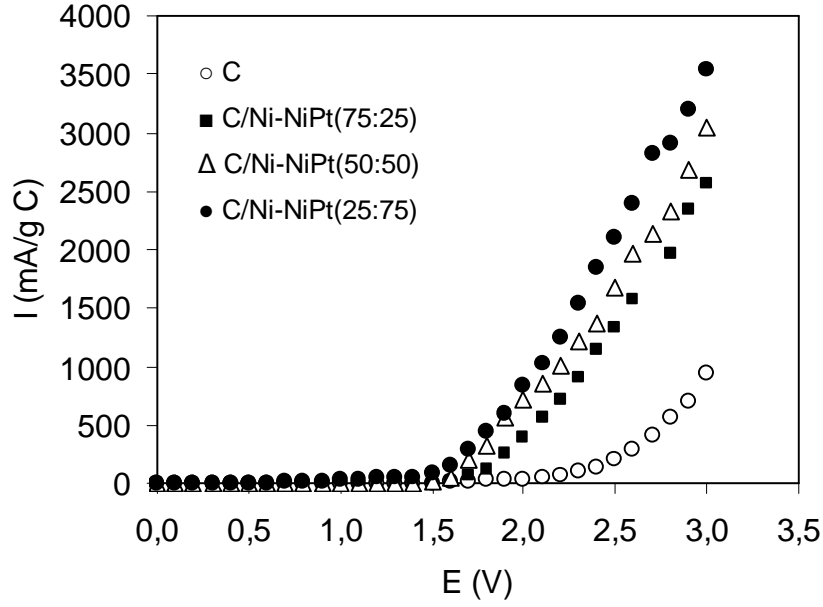
arttırılması için ekstra çalışma gerektirmediğinden ekonomik olacağı açıktır. Bu çalışmada ayrıca oldukça pahalı Pt metalinin çok fazla miktarlarda kullanımı yerine yüksek yüzey alanına sahip elektrot yüzeyine çok az miktarlarda çöktürerek etkinliği yüksek daha ucuz katot malzemesi hazırlanması amaçlanmıştır. Ayrıca Pt metali hidrojen için etkin ancak çok daha ucuz Ni ile değişik oranlarda bir arada çöktürülerek hem kullanılan Pt miktarı düşürülmüş hemde sinerjistik etki ile elektrotun etkinliği daha da arttırılmıştır.

Elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak oluşturulan alaşım kaplamalar ile elektrotların elektrokatalitik aktivitesi artırılabilir. Özellikle geçiş metalleri ile oluşturulan kompozit metal kaplamalar 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 oluşan bağlar saf metaldekine göre daha kararlı ve güçlü oluşmaktadır (Vielstich vd., 2005). Jaksic alaşımlardaki ve kompozit kaplamalardaki HER aktifliğini bu teoriye dayanarak açıklamaktadır (Jaksic, 2001). Brewer-Engel teorisi katının iç yapısı ile ilişkilendirilen bir özellik olup birçok çalışmada elektrokatalitik etkinliğin yüzey özellikleri ile ilişkili olduğu belirtilmektedir (Belanger ve Vijn, 1987; Gonzalez vd., 1993). Yüzey pürüzlülüğü ve gözenekliliğinin elektrokatalitik etkinliği arttırmada etkili olduğu belirtilmektedir.

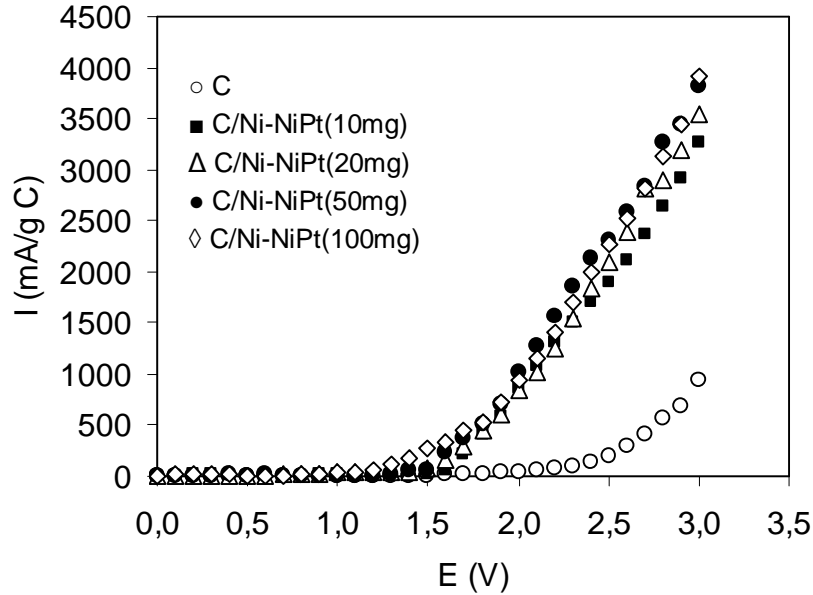
C/Ni yüzeyine toplam miktarları aynı kalacak şekilde (20 mg Ni+Pt/1g C) değişik oranlarda Ni ve Pt çöktürülmüş ve bu şekilde hazırlanan elektrotların akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.13'de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden belirlenen deneysel ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler Tablo 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.13 ve Tablo 4.1'den de görüldüğü gibi Ni ve Pt bir arada çöktürüldüğünde hidrojen aşırı gerilim oldukça azalmaktadır. Elektrotların hidrojen gazı çıkış etkinliği çöktürülen Ni ve Pt oranlarına önemli ölçüde bağlı olup bu iki metalin oranının 25:75 olduğu durumda etkinlik en yüksek olmaktadır. İkili çöktürmelerde elde edilen yüksek etkinlik Ni ve Pt'nin yüksek etkinlikleri, yüksek yüzey alanı ve bu iki metal arasında oluşan sinerjistik etki ile açıklanabilir.

Kıyaslama yapmak amacı ile saf platinin de aynı koşullarda ayrışma gerilimi belirlenmiş ve Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'den açıkça görüldüğü gibi farklı oranlarda NiPt çöktürülmüş elektrotların aşırı gerilimi saf platin elektrota göre azalmıştır. Bu sonuca göre Pt'in doğrudan kullanılması yerine Ni ile birlikte çok az miktarlarda C/Ni

yüzeyine çöktürülmesi elektrotun maliyetini azaltması yanında etkinliğini de önemli ölçüde arttırmaktadır.



Şekil 4.13. İki elektrot tekniği kullanılarak C ve değişik oranlarda Ni:Pt çöktürülmüş C/Ni- NiPt elektrotlar için elde edilen akım potansiyel eğrileri



Şekil 4.13. İki elektrot tekniği kullanılarak C ve değişik oranlarda Ni+Pt (Ni:Pt=25:75) çöktürülmüş C/Ni elektrotlar için elde edilen akım potansiyel eğrileri

Tablo 4.1. Çalışma elektrotu-Pt elektrot çiftleri için iki elektrot tekniği kullanılarak elde edilen deneysel ayrışma gerilimleri ve hidrojen aşırı gerilimleri

Elektrotlar	Kaplama Koşulları	E_d /V	η /V
Pt		1,90	0,67
C		2,39	1,16
C/Pt*	20 mg Pt/1g C	2,04	0,81
C/Ni*	20 mg Ni/1g C	2,10	0,87
C/Ni	1g Ni/1g C	2,03	0,80
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=100:0)		2,01	0,78
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=75:25)		1,86	0,63
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=50:50)	1g Ni+(20mg Ni+Pt)/1g C	1,76	0,53
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75)		1,71	0,48
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=0:100)		1,91	0,68
	1g Ni+(10mg Ni+Pt)/1g C	1,72	0,49
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75)	1g Ni+(20mg Ni+Pt)/1g C	1,71	0,48
	1g Ni+(50mg Ni+Pt)/1g C	1,65	0,42
	1g Ni+(100mg Ni+Pt)/1g C	1,59	0,36

Çöktürülen metal miktarının hidrojen çıkışına katalitik etkisini incelemek amacı ile en etkin oranda Ni:Pt (25:75) Ni ve Pt'nin oranları aynı kalacak şekilde toplam miktarları (10-100 mg) değiştirilmiş ve bu elektrotlarda elde edilen veriler Şekil 4.14'te grafiksel olarak verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen ayrışma gerilimi ve aşırı gerilimler Tablo 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.14 ve Tablo 4.1'den açıkça görüldüğü gibi çöktürülen metallerin toplam miktarları arttırıldığında elektrotun etkinliği artmakta elektroliz sistemindeki aşırı gerilim azalmaktadır. Aşırı gerilimin azalması hidrojen gazı üretiminde daha az elektrik enerjisinin kullanılacağını ve üretim yönteminin daha ekonomik olacağını göstermektedir.

Çöktürülen metal miktarları arttırıldığında maliyet artacağı için 100 mg'dan fazla katalizör çöktürülmemiştir.

4.2.2. Hidrojen Gazı Hacimleri

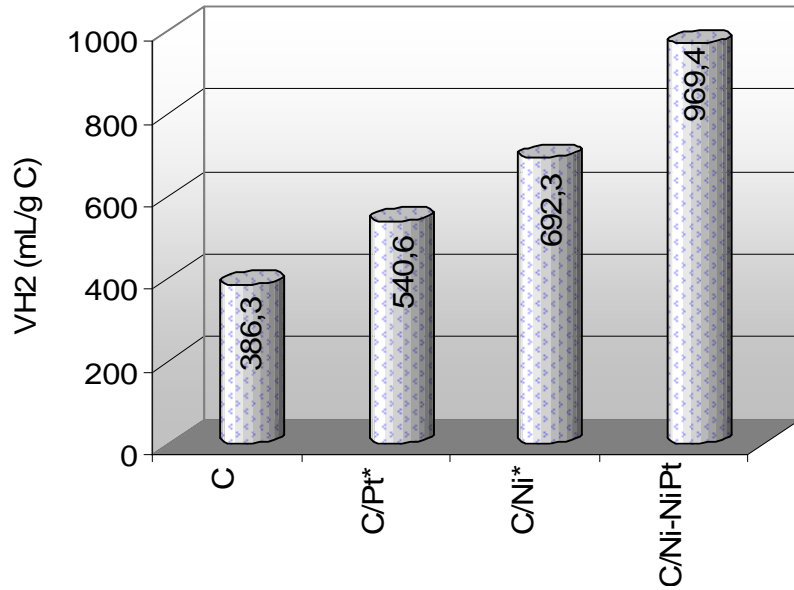
Çalışma elektrotlarının katot, Pt elektrotun anot olduğu koşullarda elektroliz sisteme sabit 3,0 V potansiyel 1 saat boyunca uygulanmış ve katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Büret içerisinde hidrojen gazı ile birlikte su buharı da olduğundan aşağıdaki eşitlikler kullanılarak basınç düzeltilmesi yapılmış saf hidrojen gazı hacmi belirlenmiştir (Kardaş vd., 2003).

$$P_T = P_{H_2} + P_{H_2O} + P_h \quad (4.14)$$

Burada P_T çalışılan ortamın toplam basıncı, P_{H_2} hidrojen kısmi basıncı, P_{H_2O} çalışılan ortamdaki suyun buhar basıncı, P_h hidrostatik basınçtır.

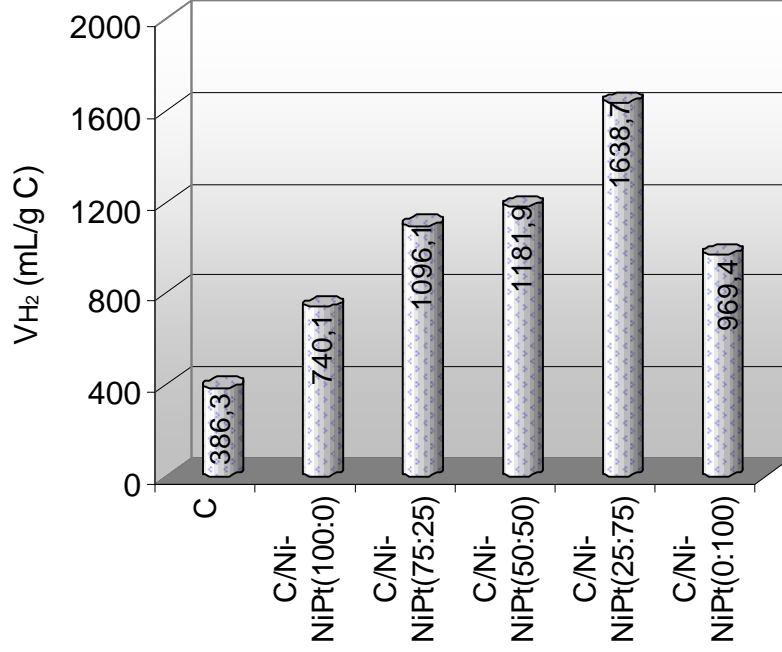
$$P_{H_2} = P_T - (P_{H_2O} + P_h) \quad (4.15)$$

$$V_{H_2} = \left(\frac{P_{H_2}}{P_T} \right) \times V_{\text{Ölçülen}} \quad (4.16)$$

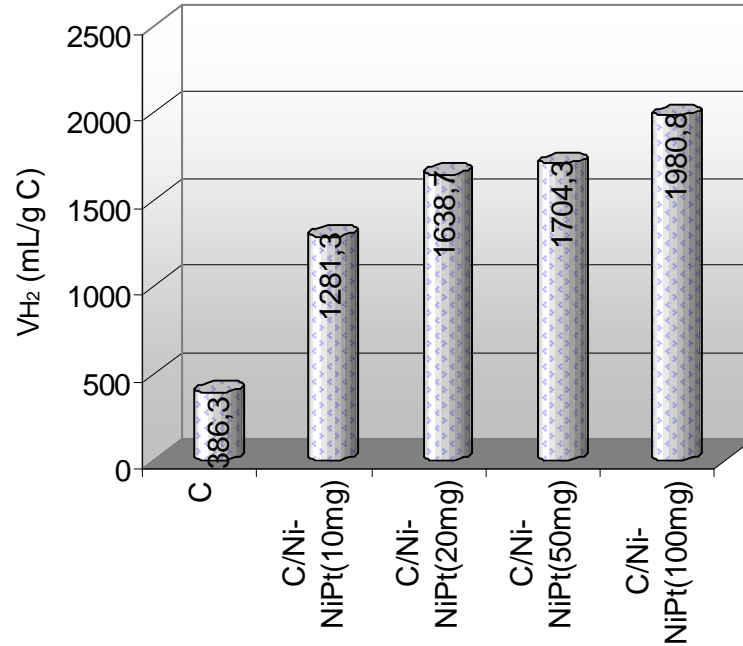


Şekil 4.15. İki elektrot tekniği kullanılarak C, C/Pt*, C/Ni* ve C/Ni-NiPt elektrotlarda 1 saat boyunca elde edilen hidrojen gazı hacimleri

Burada $V_{ölçülen}$ deneysel olarak büret içerisinde toplanan toplam gaz hacmidir. Suyun bu koşullardaki buhar basıncı 23,756 mmHg ve toplam atmosfer basıncı 760 mmHg yerine konduğunda hidrojen gazının basıncı 736,244 mmHg olarak belirlenir.



Şekil 4.16. İki elektrot tekniği kullanılarak C ve değişik oranlarda Ni:Pt çöktürülmüş C/Ni elektrotlarda 1 saat boyunca elde edilen hidrojen gazı hacimleri



Şekil 4.17. İki elektrot tekniği kullanılarak C ve farklı miktarlarda Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni elektrotlarda 1 saat boyunca elde edilen hidrojen gazı hacimleri

Şekil 4.15'te C, C/Pt*, C/Ni ve C/Ni-Pt elektrotlarda 1 saat sonunda elde edilen hidrojen gazı hacimleri verilmiştir. Elde edilen verilerin ayrışma gerilimi ve aşırı gerilim sonuçları ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi C yüzeyine çok az miktarda Pt çöktürüldüğünde daha çok hidrojen gazı elde edilmektedir. Bununla birlikte C yüzeyine önce 1mgNi/1mg C çöktürüldükten sonra elde edilen C/Ni yüzeyine Pt çöktürüldüğünde oluşan hidrojen gazı hacmi daha da artmaktadır. Bu artış Ni'in katalitik etkisinin C'den daha iyi olması ve Pt'nin sahip olduğu yüksek katalitik etki ile açıklanabilir.

Ni çöktürülmüş C yüzeyine değişik oranlarda Ni:Pt çöktürülmüş C/Ni-NiPt elektrotlarda 1 saat boyunca elde edilen hidrojen gazı hacimleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar elektrotun katalitik etkisinin çöktürülen Ni ve Pt oranlarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. En fazla hidrojen gazı Ni:Pt oranının 25:75 olduğu elektrotta elde edilmiştir.

En fazla hidrojen gazının elde edildiği C/Ni-NiPt(25:75) elektrotta Ni:Pt oranı sabit tutulmuş ve Ni+Pt toplam miktarı değiştirilerek çöktürülen metal miktarının hidrojen oluşumuna etkisi çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de grafiksel olarak verilmiştir. Çöktürülen katalizör miktarı arttıkça oluşan hidrojen gazı miktarının arttığı açık bir şekilde görülmektedir. En fazla hidrojen gazı Ni+Pt (Ni:Pt=25:75) miktarının 100 mg/1gC olduğu elektrotta elde edilmektedir. Deneysel ölçümlerde kullanılan C elektrotun gözenekli yapısı ihmal edildiğinde toplam yüzey alanı 4 cm²'dir (1cmx1cmx0,5cm). Buna göre 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-NiPt(25:75) elektrotun 1 cm²'sinde elde edilen hidrojen hacmi 495 mL cm²'dir. Aynı koşullarda saf Pt elektrotta elde edilen hidrojen gazı hacmi ise 188 mL cm²'dir. Elde edilen sonuçlara göre saf Pt yerine çok az miktarlarda Pt Ni ile birlikte çöktürüldüğü zaman elde edilen elektrotun hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisinin önemli ölçüde artmaktadır. Katalitik etkinliğin artması yanında elektrotun maliyetinin de çok önemli ölçüde azaltılacağı da açıktır.

Çalışma elektrotu-Pt çiftleri için elektroliz boyunca harcanan enerji (W) miktarları (4.17) eşitliği ile hesaplanmış ve elde edilen değerler Tablo 4.2'de verilmiştir.

$$W=V.I.t \quad (4.17)$$

Eşitlikte V potansiyel (V) I sistemden geçen akım (A) ve t zaman (s) olarak alınmıştır.

Tablo 4.2. Çalışma elektrotu-Pt elektrot çiftleri için elektroliz sisteminden geçen ortalama akım yoğunlukları, 1 saat boyunca elektroliz sisteminde harcanan enerji ve 1 ml H₂ gazı elde edilmesi için harcanan enerji değerleri

Elektrotlar	Kaplama Koşulları	I _{ort} (mA/gC)	W (J)	W (J/mL H ₂)
C		1010,6	5462,6	14,1
C/Pt*	20 mg Pt/1g C	1368,6	7390,4	13,7
C/Ni	1g Ni/1g C	1539,4	8312,8	12,0
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=100:0)		1517,4	8194,0	11,1
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=75:25)		2159,6	11661,8	10,6
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=50:50)	1g Ni+(20mg Ni+Pt)/1g C	2321,4	12535,6	10,6
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75)		3273,6	17677,4	10,8
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=0:100)		1978	10681,2	11,0
	1g Ni+(10mg Ni+Pt)/1g C	2488	13435,2	10,5
C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75)	1g Ni+(20mg Ni+Pt)/1g C	3273,6	17677,4	10,8
	1g Ni+(50mg Ni+Pt)/1g C	3302	17830,8	10,5
	1g Ni+(100mg Ni+Pt)/1g C	3564,6	19248,8	9,7

Elde edilen enerji miktarı, ölçülen hidrojen hacmine bölünerek 1 mL hidrojen üretildiğinde harcanan enerji hesaplanmıştır.

Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi akım yoğunlukları ve harcanan enerji miktarları C yüzeyinin katalizör ile kaplanması ile arttığı görülmektedir. Ancak 1 mL hidrojen gazı elde etmek için harcanan enerji miktarları kıyaslandığında C yüzeyine çok az miktarda Pt çöktürülmesi ile hazırlanan elektrotun elektroliz sisteminde katot olarak kullanıldığında daha az enerji harcanmaktadır. Pt metalini C yüzeyine doğrudan çöktürmek yerine 1g C yüzeyine 1g Ni çöktürdükten sonra elde edilen C/Ni yüzeyine aynı miktarda Pt çöktürüldüğünde harcanan enerji daha da azalmaktadır. Enerji miktarı çöktürülen Ni ve Pt oranları ve toplam miktarları ile değişmekte ve en az enerji en yüksek katalitik etkinliğe sahip 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-NiPt (Ni:Pt=25:75) elektrotta harcanmaktadır. Bu

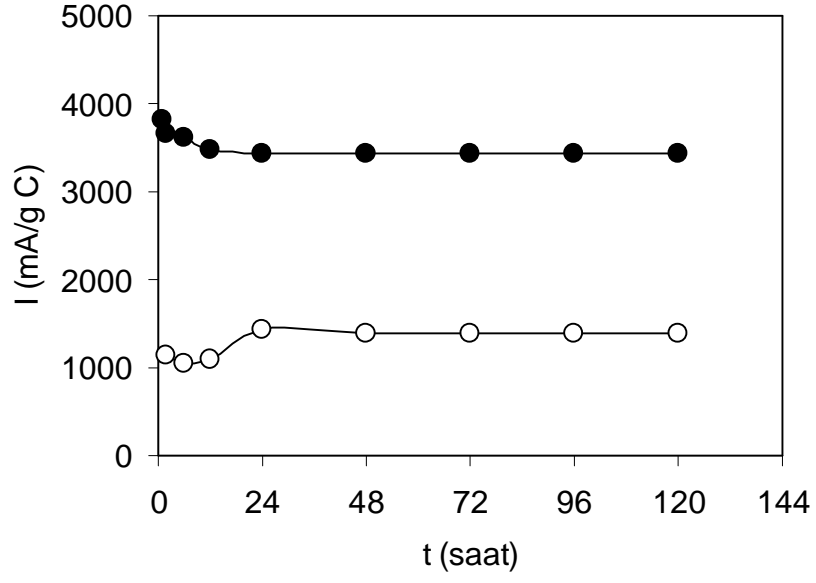
durumda bu elektrotun elektroliz sisteminde kullanılması ile daha az elektrik enerjisi harcanacak ve üretim yönteminin maliyeti de azaltılmış olacaktır.

Katalizörsüz C elektrotta sistemdeki aşırı gerilimlerin fazla olması nedeni ile kayıp enerji miktarı da artmakta ve enerjinin bir kısmı ısıya dönüşmektedir. Elektrotların hidrojen aşırı gerilimlerinin azalması ile ısı enerjisi olarak kaybolan enerji miktarı da azalmaktadır.

4.2.3. Elektrot Etkinliklerinin Zamanla Kararlılıkları

Elektroliz sisteminde kullanılan elektrotların yüksek katalitik etkinliğe sahip olması gerekmektedir. Bununla birlikte elektrotların katalitik etkinliğinin zamanla kararlı olması ve azalmaması gerekmektedir. Deneysel sonuçlara göre hidrojen gazı çıkışı için en yüksek katalitik etkinliğe sahip 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-NiPt (Ni:Pt=25:75) elektrotunun 1 M KOH çözeltisindeki zamanla kararlılığı oda sıcaklığında (yaklaşık 25°) 120 saat boyunca test edilmiştir. Bu amaçla çalışma elektrotu katot ve Pt anot olacak şekilde iki elektrot tekniği kullanılarak elektroliz sistemine sabit 3,0 V potansiyel 120 saat boyunca uygulanmıştır. Değişik zaman aralıklarında elektroliz sisteminden geçen akım yoğunlukları belirlenmiştir. Kıyaslamak amacı ile deneyler katalizörsüz C elektrotu için de tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.18'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde C elektrotta akım yoğunluğu ilk 6 saatte bir miktar düşmüş ve daha sonra 24. saate kadar arttıktan sonra bu akım değerinde hemen hemen sabit kalmıştır. C elektrotla kıyaslandığında NiPt çöktürülmüş elektrotta akım yoğunlukları çok daha yüksek olmaktadır. C/Ni-NiPt (25:75) elektrotun katot olduğu durumda akım yoğunluğu elektrolizin ilk 12 saatinde bir miktar azaldıktan sonra elektroliz süresince 3430 mA/gC akım yoğunluğu dolayında sabit kalmaktadır. Bu sonuçlar C/Ni-NiPt (25:75) elektrotunun 1 M KOH çözeltisinde hidrojen gazı çıkışını önemli ölçüde katalizlediğini ve elektrokatalitik etkisinin zamanla korunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18. C (○) ve 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-NiPt(Ni:Pt=25:75) (●) elektrotlarının sabit 3,0 V potansiyel altında 1 M KOH çözeltisinde akım yoğunluklarının zamanla değişimi

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 harcandığından 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 çıkış reaksiyonunu 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 metallere alternatif olarak Ni, Fe, Co, Cu gibi geçiş metallerin elektroliz sistemlerinde kullanılabilirliği ile ilgili yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bunların içerisinde Ni'in hidrojen gazı çıkışını en iyi katalizlediği belirlenmekle birlikte bu metalin katalitik etkisi ve zamanla kararlılığı arzulanan düzeyin çok altında olup Pt metaline göre düşük olup arzulanan düzeyin çok altında kalmaktadır. Kataliz bir yüzey işlemi 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 kullanımı uygun değildir.

Bu çalışmada elektroliz sistemindeki aşırı gerilimleri düşürmek ve hidrojen gazı çıkışını artırmak için geniş yüzey alanına sahip C'nin yüzeyi katalitik etkinliği yüksek platin ve nikel ile kaplanmıştır. Bu amaçla C yüzeyine 20 mg Pt/1g C (C/Pt*) ve 20 mg Ni/1g C (C/Ni*) olacak şekilde Pt ve Ni doğrudan çöktürülmüş ve elde edilen elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri incelenmiştir. Ni'in hidrojen çıkışına katalitik etkisinin C'dan daha iyi olduğu bilinmektedir. C yüzeyine 1g Ni/1g C çöktürüldükten sonra elde edilen C/Ni elektrotunun yüzeyine Pt çöktürüldüğünde (C/Ni-Pt) elde edilen elektrotun etkinliğinin doğrudan Pt çöktürülmüş C/Pt* elektrota göre önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmada öncelikli olarak 1g Ni/1g C olacak şekilde Ni çöktürülmüş (C/Ni) daha sonra Ni çöktürülmüş C üzerine çok az miktarlarda Ni ve Pt, farklı oranlarda ve miktarlarda çöktürülmüştür (C/Ni-a Ni_xPt_y (a= 10, 20, 50, 100 mg,

x:y(%)=100:0, 75:25, 50:50, 25:75 ve 0:100). Hazırlanan elektrotlar CV, SEM ve EDX teknikleri ile karakterize edilmiştir. Elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkileri 1 M KOH çözeltisinde elektroliz yöntemi ile incelenmiştir. En etkin olduğu belirlenen 25:75 oranında toplam 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-NiPt (25:75) elektrotunun zamanla kararlılığı elektroliz sistemine sabit potansiyel uygulanarak 120 saat boyunca belirlenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular aşağıda özetlenmiştir.

1) C yüzeyine çok az miktarda Ni ve Pt (20 mg/1gC) çöktürüldüğünde C elektrotun hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisini arttırmaktadır.

2) C yüzeyine 1 mg Ni/1mg C çöktürüldükten sonra elde edilen C/Ni yüzeyine 20 mg Pt/1g C çöktürüldüğünde elektrotun katalitik etkisi C yüzeyine aynı miktar Pt doğrudan çöktürülmüş elektrotun katalitik etkisinden önemli ölçüde yüksek olmaktadır. Ni metali Pt ile kıyaslandığında fiyatı çok düşüktür. Bu nedenle Pt metalini C yüzeyine doğrudan çöktürerek kullanılması yerine Ni kaplanmış C yüzeyine çöktürülmesi daha verimli elektrotların elde edilmesini sağlamaktadır.

3) C/Ni yüzeyinde farklı oranlarda (100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100) Ni:Pt içeren banyolarda ikili metaller çöktürülmüş ve hazırlanan elektrotlar elektroliz sisteminde katot olarak kullanıldığında saf Ni ve saf Pt çöktürülmüş elektrotlara göre hidrojen aşırı gerilimleri düşmekte ve daha çok hidrojen gazı elde edilmektedir.

4) Ni:Pt ikili katalizörlerin katalitik etkisi çöktürülen metal oranlarına bağlı olup çalışılan koşullarda en etkin elektrotun çöktürme banyosunda Ni:Pt oranının 25:75 olduğu koşullarda elde edilmiştir.

5) Saf Pt metali ile kıyaslandığında Ni:Pt ikili katalizörlerinin ayrışma gerilimlerinin ve hidrojen aşırı gerilimlerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir.

6) Ni:Pt oranının 25:75 çöktürme banyosunda C/Ni elektrotun yüzeyine farklı sürelerde akım uygulanarak Ni+Pt toplam miktarları (oranları aynı kalacak şekilde) 10, 20, 50, 100 mg/1g C olacak şekilde farklı miktarlarda ikili metaller çöktürülmüştür. Elde edilen deneysel bulgular çöktürülen Ni+Pt toplam miktarı arttıkça elektrotun ayrışma gerilimi ve hidrojen aşırı geriliminin düştüğü ve daha çok hidrojen gazının oluştuğu belirlenmiştir.

7) En düşük ayrışma gerilimi ve hidrojen aşırı gerilimi Ni:Pt= 25:75 oranında ve 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-Ni₂₅Pt₇₅ elektrotta elde edilmiştir. Elektroliz sistemine sabit 3,0 V potansiyel 1 saat uygulandığında bu elektrotta en fazla hidrojen gazı elde edilmektedir.

8) Elektroliz sisteminde harcanan elektrik enerjisi çöktürülen metalin türüne, metal oranlarına ve miktarlarına bağlı olarak değişmektedir. Ni:Pt= 25:75 oranında ve 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-Ni₂₅Pt₇₅ elektrotu elektroliz sisteminde katot olarak kullanıldığında daha az elektrik enerjisi harcanmaktadır.

9) 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni- Ni₂₅Pt₇₅ elektrotunun katot Pt'nin anot olduğu koşullarda elektroliz sistemine 3,0 V sabit potansiyel 120 saat boyunca uygulandığında bu elektrotun zamanla oldukça kararlı olduğu belirlenmiştir.

Elektrotun etkinliğinin yanında maliyeti de oldukça önemlidir. Çalışmada en etkin olduğu belirlenen 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-Ni₂₅Pt₇₅ maliyet analizi aşağıda verilmiştir.

Çalışmada kullanılan C, Ni (NiSO₄.7H₂O) ve Pt (K₂PtCl₆) metallerinin 1 g'ları yaklaşık 2,36 TL, 0,93 TL ve 181,73 TL'ye satın alınmıştır. 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-Ni₂₅Pt₇₅ elektrotta 1 g C, 1,025 g Ni ve 0,075 g Pt kullanılmıştır. 1 Elektrot yapımında bu metallerin maliyetleri 2,36 TL(1 g C) + 0,95 TL (1,025 g Ni) + 13,63 TL (0,075 gPt)= 16,94 TL'dir. Aynı elektrotun yapımında saf Pt kullanılmış olsaydı toplam 1+1,025+0,075=2,1 g Pt gerekli olacaktı. 2,1 g Pt metalinin maliyeti ise 381,63 TL'dir. Aynı miktarlarda saf Pt ve C/Ni-Ni₂₅Pt₇₅ elektrotlarının maliyetleri kıyaslandığında Pt metalinin doğrudan kullanılması yerine C/Ni yüzeyine 25:75 oranında Ni ile bir arada çöktürüldüğünde elektrotun maliyeti yaklaşık %95,6 azaltılmıştır.

Deneysel bulgulara göre 100 mg Ni+Pt çöktürülmüş C/Ni-NiPt(25:75) elektrotun 1 cm²'sinde elde edilen hidrojen gazı hacmi 495 mL cm⁻²'dir. Aynı koşullarda saf Pt ve saf C elektrotta elde edilen hidrojen gazı hacimleri ise sırasıyla 188 mL cm⁻², ve 96,6 cm⁻²'dir. Elde edilen sonuçlara göre saf Pt yerine çok az miktarda Pt, Ni ile birlikte çöktürüldüğü zaman elde edilen elektrotun hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisinin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Bu artış saf Pt'ne göre yaklaşık %62 saf C elektrotta göre ise %80,5'dir.

Elde edilen deneysel bulgular ve maliyet analizi sonucu C/Ni-NiPt(25:75) elektrotunun elektroliz sisteminde katot olarak kullanılması önerilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- 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.
- Acaroğlu, M.**, 1998. Biyokütle Enerji üretimi ve uygulamaları, Yüksek lisans ders notları, Konya
- 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.
- Barbir, F., Veziroğlu, T.N and Plass, H.J.**, 1990. Environmental Damage Due to Fossil Fuels Use. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15, 10, 739–749.
- Baykara, Z.S.**, 2002. Enerji Sektöründe Hidrojen, Tübitak MAM “Kritek 2001” Kritik Teknolojiler Sempozyumu Kitabı, İstanbul.
- Belanger, A. and Vijh, A.K.**, 1987. Electrocatalysis of The Hydrogen Evolution Reaction with Nickel Tin Alloys and Intermetallics, *Int.J.Hydrogen Energy*, 12, 227-233.
- Birry, L and Laisia, A.**, 2004. Studies of The Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel-Molybdenum Electrodes, *J Appl Electrochem*, 34, 735-746.
- Bockris, J.O’M. and Veziroğlu, 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 Laisia, A.**, 1993. Ni-Al Powder Electrocatalyst for Hydrogen Evolution - Effect of Heat-Treatment on Morphology, Composition, and Kinetics, *J Electrochem Soc*, 140, 2464-2473.

- 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, 1775-1179.
- 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.
- Doğan, M.**, 2000. *Standard Dergisi*, 39/468.sayı.
- Döner, A., Solmaz, R ve Kardaş, G.**, 2011. Enhancement of hydrogen evolution at cobalt–zinc deposited graphite electrode in alkaline solution, *Int J Hydrogen Energy*, 36, 7391-7397.
- Elumalai, P., Vasan, HN., Munichandraiah, N. and Shivashankar, S.A.**, 2002. Kinetics of hydrogen evolution on submicron size Co, Ni, Pd and Co–Ni alloy powder electrodes by d.c. polarization and a.c. impedance studies. *J Appl Electrochem*, 32, 1005–10.
- 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.
- 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, 2668–2678.
- 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.
- Hitz, C. and Lasia, A.**, 2001. Experimental Study and Modeling Of Impedans Of The HER On Porous Ni Electrodes. *J. Electroanalytical Chemistry*, 500: 213–212.
- Karacı, İ.**, 2010. Karbon Keçe Üzerine Ni ve NiCo Çöktürerek Hidrojen Gazı Çıkışına Etkilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Jaksic, M.M.**, 2001. Hypo–Hyper-D-Electronic Interactive Nature of Interionic 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 Intermetallic Hypo-Hyper-D-Electronic Phase Diagrams And Electrocatalysis for Hydrogen Electrode Reactions, *J. New Mater.Electrochem Syst.* 3, 169-182.
- Karaosmanoğlu, F. ve Çetinkaya, M.**, 2002. TürkiyeEnerji Profili ve Hidrojen.

- Kardaş, G. ve Solmaz, R.**, 2008. Hidrojen Gazı Eldesi İçin Katalitik Yüzeyle Elektrot Geliştirilmesi, 106T542 No'lu TÜBİTAK Projesi.
- Kardaş, G., Yazıcı, 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.
- Kardaş, G., Yazıcı, B. and Erbil, M.**, 2003. Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution, Int. J. Hydrogen Energy, 28, 1213-1218.
- Kojira, K. and Kiryu-shi.**, 1999. Agriculture and Horticulture Plant Growth Promoted By Carbon Fibers ,High Performance Textiles, 3-4.
- Koyunoğlu, S., Dindar, B. ve İçli, S.**, 2004. Fotokimyasal ve fotobiyolojik hidrojen üretimi.V. Ulusal Temiz Enerji üretimi Sempozyumu Bildiri Kitabı. cilt:2, 705-709 İstanbul: Su Vakfı Yayınları
- Krastajit, N., Popovic, M., Grgur, B., Vojnovic, M. and Sepa, D.**, 2001. On The Kinetics Of The Hydrogen Evolution Reaction On Nickel In Alkaline Solution Part I. The Mechanism. J. Electroanalytical Chemistry, 512: 16–26.
- 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 İmpedance, Electrochim Acta, 42, 323-330.
- Lasia A.**, 2003. **Hydrogen evolution reaction.** Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA., editors. Handbook of fuel cells: Fundamentals Technology and applications. England: John Wiley & Sons Ltd, 416-40.
- Miao, H.J. and Piron, D.L.**, 1993. Composite-Coating Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction, Electrochim Acta, 38, 1079-1085.
- 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 Veziroğlu, T.N.**, 2005. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. Int J Hydrogen Energy,
- Muhtesipoğlu, F.**, 2002. Elektrik Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, 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, 2866–2873.

Petri, O., 1994. Electrocatalytic Activity Prediction For Hydrogen Electrode Reaction. *Electrochimica Acta*, 39, 1739-1747.

Petri, O. and Tsirlina, G.A., 1994. Electrocatalytic Activity Prediction for Hydrogen Electrode-Reaction - Intuition, Art, Science, *Electrochimica Acta*, 39, 1739-1747.

Pourbaix, M., 1974. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE Pub., Houston

Raouf, 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, 452–458.

Rosalbino, F., Maccio, D., Angelini, E., Saccone, A. and Delfino, S., 2005. *J. Alloys Compd.* 403, 275-282.

Selvam, P., 1991. **Energy and Environment.**, An All Time search. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16, 1, 35–45.

Sherif, S.A., Barbir, F and Veziroğlu, 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.

Solmaz, R., Döner, A. ve Kardaş, 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 Kardaş, G., 2008 Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction, *Electrochemistry Communications*, 10, 2008, 1909–1911.

Solmaz, R., Döner, A. and Kardaş, G., 2008. Electrochemical deposition and characterization of NiCu coatings as cathode materials for hydrogen evolution reaction, *Electrochem Commun*, 10,1909-1911.

Solmaz, R., Döner, A. and Kardaş, 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., Şahin, İ., Yüce, A.O., Kardaş, G., Yazıcı, 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 Kardaş G., 2009. Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis, Electrochim Acta, 54, 3726-3734.

Solmaz, R. and Kardaş, G., 2007; Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings. Energy Convers Manage, 48:583-591.

Solmaz, R. and Kardaş, G., 2011. Fabrication and characterization of NiCoZn-M (M Ag, Pd and Pt) electrocatalysts as cathode materials for electrochemical hydrogen production, Int J Hydrogen Energy, 36:12079-12087.

Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B. ve Erbil, M., 2005. NiZn Kaplı Yumuşak Çelik Elektrotlarda Alkali Ortamda Hidrojen Gazı Eldesi. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları / Enerji Yönetimi Sempozyumu, Kayseri.

Solmaz, R., Kardaş, G., Zaimoğlu, Z., Yazıcı, B. ve Erbil, M., 2008. Nikel çöktürülmüş karbon keçe elektrotun alkali ortamda hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisinin incelenmesi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 535-541.

Tripkovic, A.V., Popovic, K.D., Grgur, B.N., Blizanac, B., Ross, P.N., Markovic, N.M., 2002. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions. Electrochimica Acta, 47: 3707-3714.

URL-1, www.teknolojide.com Kasım 2011.

URL-2, www.evkulturu.com 2005.

URL-3, www.angelfire.com, 2005.

URL-4, www.youthforhab.org.tr/yayinlar/enerji, 2010.

URL-5, www.menhec.com, 2010.

URL-6, www.fiziknet, 2010.

URL-7, www.tusiad.org.tr, 1998.

Ültanır, M.Ö., 1997. Temiz enerji olarak hidrojen yakıtı ve teknolojisi, Türkiye 7. Enerji kongresi, teknik oturum tebliğleri, cilt 3, ANKARA.

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

Veziroğlu, T. N. and Barbir, F., 1992 Hydrogen: the wonder fuel, Int. J. Hydrogen Energy, 17:391-404.

- Veziroğlu, T.N. and şahin, S.**, 2008. 21st Century's energy hydrogen energy system. Energy Convers Manage, 49, 7, 1820-1831.
- Vielestich, W., Lamma, A. and GASTEIGER, H.A.**, 2005. Handbook Of Fuel Cells Fundamentals Technology And Application vol.2 Electrocatalysis, Wiley, 783.
- 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.
- Yazıcı, B. ve Tatlı, G.**, 1995. Bazı Metallerin 2N NaCl İçindeki Katodik Davranışları. Türk Kimya Dergisi, 19: 12-19.
- Yazıcı, 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, 957-965.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Bingöl merkeze bağılı Uzunsavat Köyünde doğmuştur. İlköğrenimini Uzunsavat Köyü İlköğretim Okulunda, orta öğrenimini Bingöl Lisesinde tamamlamıştır. 1996 yılında başladığı Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2000 yılında mezun olmuştur. 2000- 2002 yılları arasında özel bir dershanede Kimya Öğretmeni olarak çalışmış. 2002 yılında Milli Eğitim Bakanlığı Teşkilatına Sınıf Öğretmeni olarak atanmış, 2010 yılında Bakanlık onayı ile Kiğı Fuat Dağıstan Lisesine tayin edilmiştir. 2011 yılında Bingöl Mehmet Akif Ersoy Anadolu Lisesine atanmış olup hala bu okulda Kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır.