



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

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE 20 m³/h KAPASİTELİ HİDROJEN
ÜRETECİNİN TASARIMI ve GÖZENEKLİ ELEKTROT
MALZEMELERİNİN PARAMETRELERE ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS

GÜLDEN BİLEN

OCAK 2015

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Gülden BİLEN tarafından hazırlanan elektroliz yöntemi ile 20 m³/h kapasiteli hidrojen üreticinin tasarımı ve gözenekli elektrot malzemelerinin parametrelere etkisinin araştırılması isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye
Doç. Dr. Ethem TOKLU
Düzce Üniversitesi

Üye
Doç.Dr.Suat SARIDEMİR
Düzce Üniversitesi

Üye
Yrd.Doç.Dr.Yüksel KORKMAZ
Sakarya Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : 15.01.2015

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Gülden BİLEN'in Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Prof. Dr. Haldun MÜDERRİSOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

15 Ocak 2015

Gülden BÖLEN

Canım Aileme...

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve bu tezin hazırlanmasında süresince gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Ethem TOKLU'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen canım babam Şenol BİLEN'e ve canım annem Ülviye BİLEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili ablam Beyhan BİLEN'e ve kardeşim Ömer Faruk BİLEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

15 Ocak 2015

Gülden BİLEN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR SAYFASI	II
İÇİNDEKİLER	III
ŞEKİL LİSTESİ	VI
ÇİZELGE LİSTESİ	VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	IX
ÖZET	1
ABSTRACT	2
EXTENDED ABSTRACT	3
1.GİRİŞ	6
1.1. HİDROJENİN TARİHÇESİ	7
1.2. HİDROJENİN GENEL ÖZELLİKLERİ	8
1.3. HİDROJENİN KULLANIM ALANLARI	9
1.4. ENERJİ	10
1.4.1. Enerji Kaynakları	11
1.4.2. Fosil Yakıtlar	13
1.4.3. Alternatif Enerji Kaynakları	14
1.4.4. Hidrojen Enerjisi	15
1.4.5. Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması	17
1.5. HİDROJEN ÜRETİMİ	17
1.5.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi	18
1.5.1.1. Gazlaştırma	18
1.5.1.2. Buhar-Metan Reformasyonu	18
1.5.1.3. Kvaerner Yöntemi (Termal Parçalama)	19
1.5.1.4. Kısmi Oksidasyon	19
1.5.2. Suyun Elektrolizi	20
1.5.3. Isıl Kimyasal Yöntem	20
1.5.4. Güneş-Hidrojen Sistemi	21

1.5.4.1.Fotokimyasal Yöntem	22
1.5.4.2.Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler	22
1.5.4.3.Foto Biyolojik Sistemler	22
1.5.5.Biyokütleden Hidrojen Üretimi	23
1.6. HİDROJENİN DEPOLANMASI	23
1.6.1.Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma	24
1.6.2.Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama	25
1.6.3.Metal Hidrit Sistemi İle Depolama	25
1.6.4.Karbon Adsorpsiyon Tekniği	26
1.6.4.1.Aktif Karbon	27
1.6.4.2.MOF'lar	27
1.6.4.3.COF'lar	28
1.6.4.4.Karbon Nano-Tüpler	28
1.6.4.5.Karbon Nanofiberler	30
1.6.5.Cam Mikrokürelerde Depolama	30
1.6.6.Yerinde Kısmi Oksidasyon	31
1.6.7.Diğer Teknikler	31
1.7. HİDROJENİN TAŞINMASI	31
1.7.1.Boru Harlarıyla Taşıma	31
1.7.2.Sıvılaştırılmış veya Gaz Halde Taşıma	32
1.8. HİDROJEN KULLANIMINDA GÜVENLİK	32
1.9. HİDROJEN ENERJİSİNİN ÇEVRESEL YÖNÜ	33
1.10. HİDROJENİN DÜNYADAKİ DURUMU	36
1.10.1.Almanya	36
1.10.2.Japonya	36
1.10.3.İtalya	37
1.10.4.Kanada	37
1.10.5.ABD	38
1.10.6.Türkiye'de Yapılan Çalışmalar	38
1.11. HİDROJENİN ENERJİ VERİMLİLİĞİ	40
1.12. HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİNİN AVANTAJLARI	41
1.13. ELEKTROKİMYASAL TEPKİMELELER	41
1.13.1.Elektrot Yüzeyine Adsorpsiyon Koşulları	42
1.13.2.Elektrokataliz	42
1.13.3.Fermi Dinamiği	45
1.13.4.Elektrot Potansiyeli	46

1.13.5.Ortamın Ph'sı	46
1.13.6.Elektriksel Alanın Etkisi	47
1.13.7.Sıcaklık	47
1.13.8.Elektrokatalizörün Etkinliği	48
1.13.9.Gözenekli Elektrot Kullanımı	48
1.13.10.Aşırı Gerilim Ve Ayrışma Gerilimi	49
1.14. HİDROJEN OLUŞUM REAKSİYONLARI	51
1.15. ELEKTROLİZ	52
1.15.1.Bazık Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER)	56
1.15.2.Bazık Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER) Mekanizması	57
1.15.3.Arayüzeyde Elektrot Potansiyelinin Oluşumu	59
2. MATERYAL VE YÖNTEM	61
2.1. MATEMATİKSEL MODELLEME	62
2.1.1.Elektrolitik Çözelti	62
2.1.2.Elektrolizör Boyutlarının Belirlenmesi	64
2.2. ELEKTROLİZÖR	65
2.2.1.Tasarım Kriterleri	65
2.2.2.Tasarım Süreci	66
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	71
3.1. MATEMATİKSEL BULGULAR	71
3.2. DENEYSEL BULGULAR	77
3.2.1.0,2 M KOH Çözeltisi İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri	80
3.2.2.Çözelti Derişimine Bağlı Olarak Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri	82
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	84
5. KAYNAKLAR	86
ÖZGEÇMİŞ	94

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1.	Hidrojen döngüsü	6
Şekil 1.2.	Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerjinin kullanımına hidrojen çevrimi	7
Şekil 1.3.	Hidrojenin keşfinden sonraki dönem	8
Şekil 1.4.	Dünya enerji kaynakları	12
Şekil 1.5.	2011 yılında türkiye’de sektörlerin enerji tüketim payları	14
Şekil 1.6.	Metal hidrit depolama	26
Şekil 1.7.	MOF’un şematik gösterimi	28
Şekil 1.8.	COF’un şematik gösterimi	28
Şekil 1.9.	Karbon nano-tüpte hidrojen depolanması	29
Şekil 1.10.	(a) Tek cidarlı (b) Çok cidarlı karbon nano-tüp	29
Şekil 1.11.	Hidrojen depolanmasında kullanılan mikro-cam küreler	31
Şekil 1.12.	Günümüzde ve 2030 yılında elektrik motorlu ve hidrojen motorlu araçların spesifik CO ₂ emisyonları	35
Şekil 1.13.	Atmosferik CO ₂ derişiminin hidrojene geçiş ile değişimi	35
Şekil 1.14.	Volkan eğrisi	46
Şekil 1.15.	Alkaline su elektrolizi	52
Şekil 1.16.	Yüksek sıcaklık elektrolizinde minimum enerji girdisinin sıcaklıkla değişimi, taralı bölge (hot elly) optimum çalışma aralığını göstermektedir	53
Şekil 1.17.	Hücre potansiyelinin sıcaklık ile değişimi	54
Şekil 1.18.	Suyun elektrokimyasal denge çizelgesi	55
Şekil 1.19.	Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi	60
Şekil 2.1.	Elektroliz ünitesi şematik gösterimi	62
Şekil 2.2.	Tasarlanmış elektrot	67
Şekil 2.3.	Tasarlanmış elektrolizör	68
Şekil 2.4.	Prototip elektroliz ünitesi	69

Şekil 2.5.	Elektroliz haznesi	70
Şekil 3.1.	Zamana bağlı akım değişimini gösterir şekil	74
Şekil 3.2.	Yüzey alanına bağlı olarak üretilen hidrojen miktarı	75
Şekil 3.3.	Elektrotlar arası mesafeye bağlı olarak üretilen hidrojen miktarı	75
Şekil 3.4.	Elektrot yüzey alanı ve elektrotlar arası mesafenin hidrojen üretimine etkisi	76
Şekil 3.5.	Elektrolitik çözeltinin sisteme dahil edilmesi	77
Şekil 3.6.	Su dolu deney düzeneği ön görünüşü	78
Şekil 3.7.	Su dolu deney düzeneği sağ ve sol görünüşü	78
Şekil 3.8.	Ünite içerisinde oluşan gaz kabarcıkları	79
Şekil 3.9.	Elektrotlar arası mesafeye bağlı akım-potansiyel eğrisi	80
Şekil 3.10.	Maksimum değer gösteren akım- gerilim eğrisi	81
Şekil 3.11.	Minimum değer gösteren akım- gerilim eğrisi	81
Şekil 3.12.	Minimum ve maksimum değer gösteren akım- gerilim eğrileri	82
Şekil 3.13.	Derişime bağlı akım-potansiyel eğrisi	83

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri	9
Çizelge 1.2. Farklı enerji sistemlerinden üretilen kirleticilerin miktarları	34
Çizelge 1.3. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması	43
Çizelge 3.1. Bazı elektrotlara ait standart elektrot gerilimleri ve devre yarı reaksiyonları	71
Çizelge 3.2. Bazı elektrot çiftlerinin ayrışma gerilimleri	74

SİMGELER VE KISALTMALAR

ΔG	Aktivasyon enerjisi
A	Amper
η_a	Anot aşırı gerilimi
Θ_H	Ara yüzeyde, metal tarafından adsorplanmış olan hidrojenin yüzey konsantrasyonu
ΔG_η	Aşırı gerilim altındaki aktivasyon enerjisi
MWNT	Çok cidarlı nanotüp
R	Çözeltinin ve elektrotların elektriksel direnci
i_o	Denge akımı
C	Derişim
η_C	Derişim aşırı gerilimi
I	Devreden geçen akım
δ	Difüz tabaka kalınlığı
η_D	Difüzyon aşırı gerilim
D	Difüzyon katsayısı
η_Ω	Direnç aşırı gerilimi
DC	Doğru akım
$\Delta \phi^*$	Elektrodun iç potansiyeli olarak tanımlanan birim yükün aktivasyon engelini aşabilmesi için gereken enerji
eV	Elektron-volt
d	Elektrot çapı
Θ	Elektrot yüzeyinde serbest adsorpsiyon bölgelerine uyan yüzey konsantrasyon kesirleri
ΔH	Entalpi değişimi
F	Faraday sabiti
E _f	Fermi enerjisi
ΔG_o	Gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisi
Gj	Giga joule
i	Görünür akım yoğunluğu
V	Hacim
HER	Hidrojen çıkış reaksiyonları

E_i	İlk durumdaki enerji
η_k	Katot aşırı gerilimi
K	Kelvin
kN	Kilo Newton
COF	Kovalent Organik Çerçevesel
η_K	Kristal aşırı gerilimi
i_d	Limit akım yoğunluğu
MOF	Metal Organik Çerçevesel
M	Metal, element veya metal alaşımı
n	Mol sayısı
Ω	Ohm
IR	Ohmik potansiyel düşmesi
OM	Organik molekül
η_R	Reaksiyon aşırı gerilimi
h	Saat
η	Sabit bir aşırı gerilim
E_{tr}	Suyun termo nötral elektroliz potansiyeli
t	Süre
b	Tafel değerleri
SWNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
E_{tr}	Tersinir enerji
η_A	Transfer aşırı gerilimi
α	Transfer katsayısı
V_0	Uygulanan ilk gerilim
Q	Yüzey kaplanma kesri

ÖZET

ELEKTROLİZ YÖNTEMİ İLE 20 m³/h KAPASİTELİ HİDROJEN ÜRETECİNİN TASARIMI ve GÖZENEKLİ ELEKTROT MALZEMELERİNİN PARAMETRELERE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Gülden BİLEN
Düzce Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Ethem TOKLU
2012-2015, 94 sayfa

Yaşadığımız çağda toplumların küresel dünya kavramı içerisinde aldıkları yeri belirleyen temel unsurlardan biri enerjidir. Bu bağlamda toplumlar rezervleri tükenmek üzere olan fosil kaynaklı enerjileri kullanmak yerine yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir. Bu yönelişteki temel amaç rezerv olarak zengin enerji kaynaklarını dışa bağımlı olmaksızın kullanarak gelişmişlik düzeyini arttırmaktır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına geçişi hızlandıran bir diğer zorunluluk ise küresel ısınmaya bağlı çevre sorunlarının kabul edilemez düzeye ulaşmasıdır.

Hidrojen gazı insan ve çevreye olumsuz herhangi bir etkisinin olmaması, sınırsız bir şekilde üretilmesi ve taşınması, enerji içeriğinin yüksek olması, çok yönlü kullanılabilirliği, efektif maliyeti gibi nedenlerden dolayı en önemli potansiyel enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Gelişen teknoloji ve bilime paralel olarak hidrojen elde etmek için harcanan enerji gittikçe azalırken, hidrojenden elde edilen enerjinin hem miktarı hem de verimi artmaktadır.

Bu çalışmada; elektroliz yöntemi ile hidrojen üreten 20m³/h kapasiteli bir ünite tasarlanmıştır. Tasarım parametreleri belirlenerek, detay mühendislik hesapları için bir optimizasyon metodu geliştirilmiştir. Buradan elde edilen verilere göre ünite gerçek ölçülerinde tasarlanmıştır. Ayrıca gözenekli elektrot malzemelerinin parametrelere etkileri üzerinde araştırmalar yapılmıştır.

Anahtar sözcükler: Elektroliz, Elektrot, Enerji, Hidrojen.

ABSTRACT

DESIGN OF A HYDROGEN GENERATOR WHICH HAS 20 m³/h CAPACITY BY ELECTROLYSIS AND INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF THE POROUS ELECTRODE MATERIALS ON PARAMETERS

Gülden BİLEN

Duzce University

Institute of Science, Mechanical Engineering Department

Master Thesis

Supervisor: Assoc. Dr. Ethem TOKLU

2012-2015, 94 pages

Energy is one of the main factors which is determines their place in society the concept of a global world, in era we live in. In this context, communities are turning to renewable energy sources. Because, rezervs of fossil energy sources will be depleted in near future. The main purpose of this orientation, increase level of development using rich energy resources in terms of reserves without externally dependent. Reach unacceptable levels of environmental problems due to global warming is another requirement to accelerate the transition to renewable energy sources.

Hydrogen gas is most important potential energy carrier due to some properties which are human and adverse environmental any lack of effect, without limit, to produce and transport, energy content is high, multi-functional, effective cost of the properties. In parallel with developing technology and science, quantity and yields of energy which is produce from hydrogen are increased when the energy expended to obtain hydrogen gradually decreased.

In this study; a unit produces hydrogen by electrolysis, which has 20 m³/h capacity, was designed. First, the design parameters was determined. In the next step, an optimization method will be developed for detailed calculations. According to the data, unit will be designed in the real measure. Also, researches, which about the effects on parameters of the porous electrode material, were conducted.

Keywords: Electrode, Electrolysis, Energy, Hydrogen.

EXTENDED ABSTRACT

DESIGN OF A HYDROGEN GENERATOR WHICH HAS 20 m³/h CAPACITY BY ELECTROLYSIS AND INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF THE POROUS ELECTRODE MATERIALS ON PARAMETERS

Gülden BİLEN
Duzce University
Institute of Science, Mechanical Engineering Department
Master Thesis
Supervisor: Assoc. Dr. Ethem TOKLU
2012-2015, 94 pages

1. INTRODUCTION:

In world, almost all energies are used fossil sources. Reserves of fossil fuels are expected to run out in the near future. This situation, the necessity of the use of renewable resources as an alternative to fossil resources has revived and research have been initiated in many areas. To the secondary energies which are obtained by conversion of the primary energy source, also called an energy carrier.

Hydrogen is an energy carrier, It will mark the 21st century. Hydrogen is not pure in nature. However, hydrogen can be generated from many sources of energy. The primary energy sources which of fossil originated are among them. However, they have limited reserve and and lead to the vast environmental damage. Therefore, hydrogen to produce water with clean energy source will be the best choice for for our country which is covered with water at 3/4 percent and and in the production of hydrogen by electrolysis occurs any hazardous waste to the environment and human health. This situation is an important reason for electrolysis when considering the damage caused to national life by global warming.

Hydrogen production by electrolysis has many parameters which affect the process efficiency. These parameters can be listed as electrode potential, pH of the medium, the electric field, temperature, activity of the electrocatalyst, the use of porous electrodes, overvoltage and decomposition voltage.

After the production of hydrogen can be transported to the desired point or may be stored. Important storage techniques; as compressed gas storage, cryogenic (frozen) liquid storage, with the metal hydride storage system, the storage is carbon adsorption technique. Transport through pipelines, liquefied form transportation, road transportation, by sea transportation, air transportation can be considered in Methods of transport of hydrogen.

In this study, an electrolysis unit which has 20m³/h capacity will be designed. Mathematical calculations will be made on the parameters for designed generator to work with a maximum data. Acquisition of industrial-scale production technology of hydrogen gas with research will be acquisition of industrial-scale production of hydrogen gas technology with research will be great innovation about in gain of this energy.

2. MATERIAL AND METHOD:

The parameter's which is affecting system efficiency, is required mathematical evaluation before starting design of hydrogen generator which has 20 m³/h capacity. This purpose the detailed calculations are made using MathCad 3.0 program. The resulting of data were analyzed with each other and earlier studies in this area.

Following evaluation, different parameters like the electrode material to be used, the distance between electrodes, electrode diameter, electrode number and volume of solution, has been identified. Electrolyser were design in accordance with these values. Solidworks drawing program was used in the design.

3. RESULTS AND DISCUSSION:

Firstly, electrode materials were determined in making mathematical calculations of the electrolyser. Platinum anode was used at this study, according to results of other studies which is about electrolyses. At this system, different models are used in the determination of cathode electrode. The mappings like platinum-mercury, platinum-steel, platinum-nickel, platinum-copper, platinum-brass and steel- steel, are at these model. After the evaluations, the steel and steel was decided to use as electrode.

Theoretical calculations performed on selected electrodes, interelectrode distance 0.22356 cm, thickness 0.5 cm electrode plates, the electrode diameter of 57.03 cm and a

pore diameter 0.49 cm, applied of potential 100 volts, was set at. In the calculations on the system voltage was applied for 1 hour. As a result of the hydrogen gas which has 20m³ capacity, in the system, have been produced. In earlier studies about the electrolysis was needed 3.9-4.6 kW/h energy to produce 1m³ hydrogen. However, this study can be carried out with less energy production in the same capacity.

4. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS:

According to the assessments made continuously applying of tension is more useful than intermittently applying. Also increased in proportion to the amount of hydrogen produced was determined with use increasing the spacing between the electrodes and the porous electrode. Use of the porous electrode in the electrolysis process the energy consumption was measured to provide a 32 percent reduction. A neutral plate was used after each electrode for prevent the occurrence of overvoltages during operation of the electrolyser.

3,9-4,6 kW/h energy is needed to producing to 1 m³ hydrogen gas. According to theoretical calculations and experimental studies, this value will be up to 2,85 kW/h with new electrolyser design. Consequently, designed electrolyser will be operate higher efficient than the other electrolyser.

1. GİRİŞ

Hidrojen, kimyasal sembolü “H” ve atom numarası 1 olan en küçük atomdur [1]. Ayrıca, en hafif ve evrende tek atomik formda en çok bulunan elementtir. Standart basınç ve sıcaklık altında çift atomlu molekül olarak bulunur ve yüksek oranda yanıcıdır. Yeryüzündeki hidrojen su molekülünde, canlılarda ve fosil maddelerde bulunur. Saf hidrojen (H_2) ise yapay bir maddedir ve yeryüzü atmosferinde sadece 1 ppm gibi eser miktarlarda bulunur. Ancak Jüpiter’in %75’i, evrendeki atomların % 90’ı hidrojendir [2].

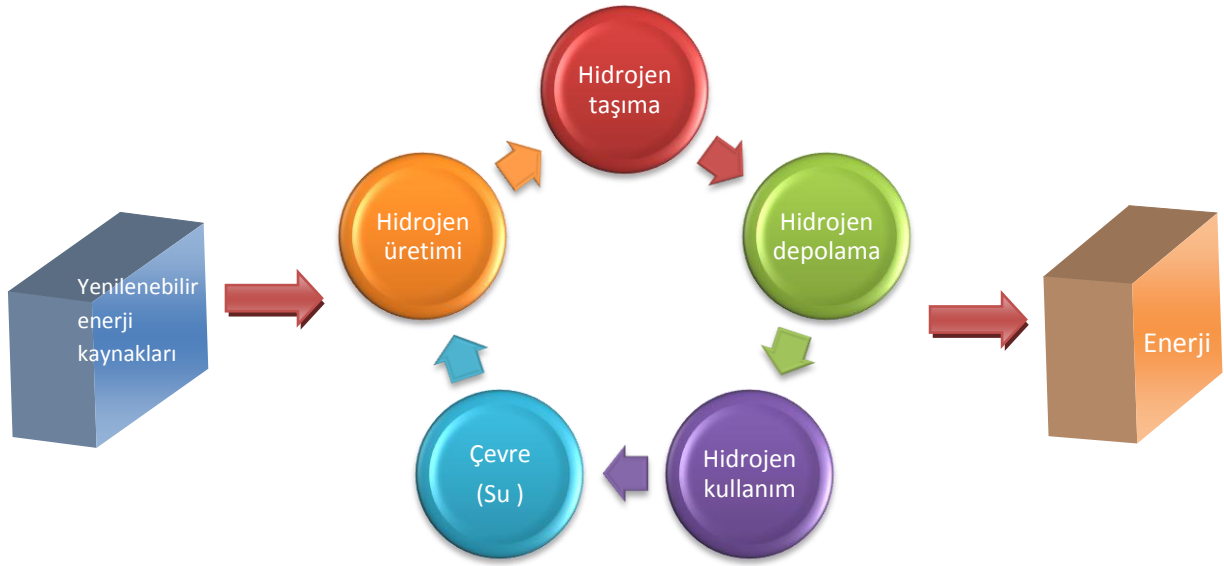


Şekil 1.1. Hidrojen döngüsü [3].

Hidrojen günümüzde geleceğin enerji kaynağı olarak görülmektedir. Şekil 1.1.’ de bir hidrojen enerji sisteminde hidrojenin üretimi, depolanması ve çeşitli yollar ile enerjiye çevrilerek kullanımını anlatmaktadır.

Hidrojen ekonomisinin amacı fosil yakıtların hidrojen ile yer değiştirmesi ve karbondioksit salınımının zararlı etkilerinden sakınmaktır. Bu ekonominin kalbini hidrojen oluşturmaktadır. Hidrojen, günümüzde kısıtlı miktarda da olsa bulunabilir olan fosil yakıtlardan farklı olarak, başka yakıtlardan veya başka enerji kaynaklarından da (güneş, rüzgar...) elde edilebilir [4]. Hem hidrojen ekonomisi hem de hidrojen enerjisi; hidrojen üretimi, taşınması, depolanması ve dönüşümü problemlerine yönelik teknoloji ve sistemlerin geniş bir birleşimine dayanmaktadır. Şekil 1.2’ de hidrojen çevrimi

görülmektedir. Su hidrojenin ve oksijenin birleşiminin sonucu olduğu için bu sistemde önemli bir rol oynamaktadır ve su elektroliz ile yeniden hidrojen kaynağı olabilir.



Şekil 1.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerjinin kullanımına hidrojen çevrimi.

1.1. HİDROJENİN TARİHÇESİ

Yapay hidrojen gazı ilk defa 1493 – 1521 yılları arasında T. Von Hohenheim tarafından güçlü asitlerle metalleri karıştırarak ve 1671 yılında Robert Boyle tarafından demir çubuk ve seyreltik asit çözeltilerinin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Ancak bu kimyasal reaksiyonlar sonucu elde edilen yanıcı gazın yeni bir element olduğu anlaşılamamıştır [5].

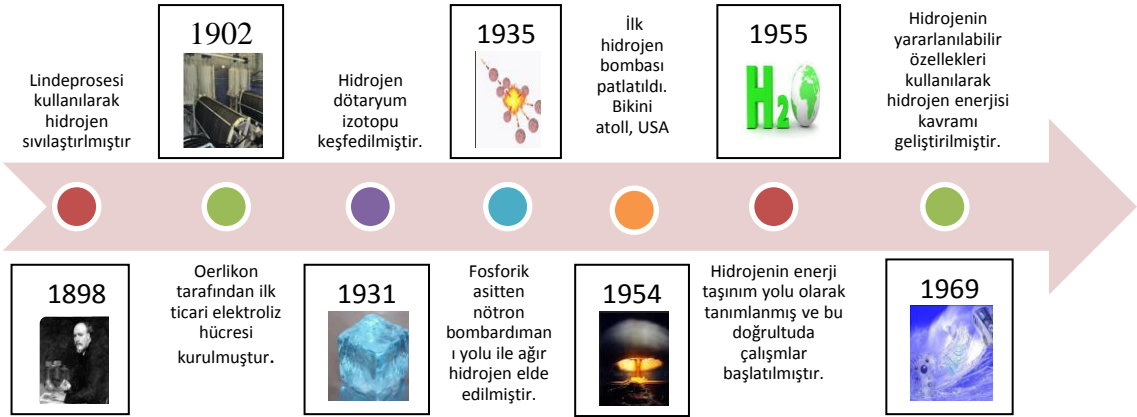
1766 yılında hidrojen ilk olarak keşfi Henry Cavendish'in bir metal (Çinko) ve bir asit (hidroklorik asit) arasındaki tepkime sonucu gerçekleşmiştir. Antoine Lavoisier bu elemente 1781 yılında yunanca su anlamına gelen 'hidro' ile oluşum anlamındaki 'genes' terimlerinin birleştirilmesiyle 'hidrojen' adını vermiştir.



Cavendish aynı zamanda hidrojenin oksijen ile yanması sonucu suyun açığa çıktığını da tespit etmiştir. Bu buluş hidrojen enerjisinin yakıt olarak kullanılabilceği fikrinin müjdecisi olarak düşünülmüştür [6].



William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle 1800 yılında; elektroliz adı verilen, suyun elektrik akımı kullanılarak hidrojen ve oksijene ayrıştırılması sistemini keşfetmiştir. Suyun elektrolizine yönelik yapılan ilk çalışmalar genellikle asitli su, hücre elektrolit ve gerekli DC akımı sağlayan bataryalar ile gerçekleştirilmiştir. Hidrojenin keşfinden sonraki dönem Şekil 1.3' te anlatılmaktadır.



Şekil 1.3. Hidrojenin keşfinden sonraki dönem [5].

1.2. HİDROJENİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Normal sıcaklık ve basınç altında hidrojen, renksiz, kokusuz, havadan 14.4 kez daha hafif ve zehirsiz bir gazdır [7]. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Yıldızlardan yayılan ışıkların analizi sonucunda yıldızların yapısında ve güneş sisteminin %90'ında hidrojen olduğu düşünülmektedir.

Sıvı hidrojenin birim kütle için ısı değeri 141.9 MJ/kg olup, petrolden 3.2 kat daha fazladır; birim hacminin ısı değeri ise 10.2 MJ/m³ tür ve petrolün %28'i kadardır. Gaz hidrojenin birim kütle için ısı değeri sıvı hidrojenle aynı olup, doğal gazın 2.8 katı kadarken; birim hacminin ısı değeri 0.013 MJ/m³ olup doğal gazın ısı değerinin %32.5'i olmaktadır. Hidrojen birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [8]. Metal hidridlerin kütle başına enerji içeriği 2-0 MJ/kg ile sıvı hidrojenle karşılaştırıldığında çok düşüktür, hidridlerin hacimsel enerji içeriği 12.6-14.3 MJ/m³ ile gaz ve sıvı hidrojenle karşılaştırıldığında büyüktür. Hidrojen, petrol yakıtlarına göre ortalama 1.33 kat daha verimli bir yakıttır [9,10]. Yanarken neredeyse hiç zararlı emisyon oluşturmamaktadır ve yan ürünü yalnızca sudur [11]. Ayrıca hidrojen (H₂) gazı tipik olarak yaklaşık -253°C'de

sıvılaştırılarak depolanmaktadır. Çizelge 1.1’de hidrojen elementine ait diğer temel özellikler yer almaktadır.

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri [12].

Atom numarası	1	Ergime ısısı	0.117 kJ/mol
Atom ağırlığı	1.00794(7 gr/mol)	Buharlaştırma ısısı	0.904 kJ/mol
Element serisi	Ametaller	Isı kapasitesi	28.836 J/(ml•K)
Grup, periyot, blok	1, 1, s	Kristal yapısı	Kübik
Maddenin hali	Gaz	Yükseltgenme seviyeleri	1, -1
Yoğunluk(0°C,101.35kpa)	0.0000899 gr/cm ³	Elektronegatifliği	2.20 Pauling ölçeği
Sıvı haldeki yoğunluğu	2.267 gr/cm ³	Atom yarıçapı	25 pm
Ergime noktası	14.01 °K (-59.14°C)	Atom yarıçapı (hes.)	53 pm
Kovalent yarıçapı	37.3 pm	Van der waals yarıçapı	120 pm
Elektrik direnci	(300K)180,5 m nΩ•m	Kaynama noktası	20.28 °K (-252,87°C)

1.3. HİDROJENİN KULLANIM ALANLARI

a) Katalitik hidrojenleme;

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

b) Yakıt olarak;

- ❖ Kaynak alevi
- ❖ Metal ısı birleşimi
- ❖ Elektrik üretimi
- ❖ Roketler

c) Metalürjide;

- ❖ İndirgeme maddesi
- ❖ Tungsten ve molibden eldesi
- ❖ Metal hidritleri hazırlama

1.4. ENERJİ

Enerji değişikliklere yol açan bir etken, başka bir ifade ile iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanabilir [13]. Enerji, yaşamın başlangıcından itibaren toplumların gelişmesi, sanayileşme ve üretim için vazgeçilmez olmuştur. Yüzyıllardır, insanlık kendini sürekli olarak geliştirmiş, gereksinimlerini yenilemiş ve enerjiye olan ihtiyaç giderek artmıştır. Dünya genelinde nüfusun hızla artması, teknolojinin sürekli gelişmesi ve ülkeler arası ilişkilerin enerji stratejilerine bağlılığı, enerji üretimini daha da önemli hale getirmiştir. Tüm bunlar değerlendirildiğinde enerjide planlama ve ar-ge zorunluluk olmuştur. Bu zorunluluğun sonucu olarak özellikle gelişmiş ülkeler, yaşam standartlarını arttırmak için enerji üretimlerini arttırmaya ve bunu mümkün olduğunca doğal kaynaklar kullanarak yapmaya çalışmaktadır.

Günümüzde tüm dünya da ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bir bölümü fosil kaynaklar kullanılarak karşılanmaktadır. Ancak dünya petrol rezervlerine 40 yıldan, doğalgaz rezervlerine 67 yıldan, kömür rezervlerine ise 164 yıldan fazla ömür biçilememektedir [14]. Fosil kaynakların sınırlı rezervleri, fiyatlarının sürekli artması, insan ve çevreye olumsuz etkileri (sera etkisi, küresel ısınma, iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, asit yağmurları, sağlık problemleri...); nüfus artışı, endüstrileşme, ulusal kaynakların kullanılması gerekliliği, bulunduğumuz yüzyılın sosyo-ekonomik yapılanması gibi nedenlerden dolayı bütün dünyada (özellikle de gelişmekte olan ülkelerde) alternatif enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde küresel enerji ekonomisinin bir itici gücü olarak görülen hidrojen gazı; çok yönlü kullanılabilirliği, yakıtın taşınabilirliği, enerji yoğunluğu, çevreye etkileri, efektif maliyet gibi alternatif enerji kaynaklarının genel özelliklerine tümü ile uyan tek enerji kaynağıdır [15]. Bu özellikleri sebebi ile hidrojen geleceğin enerji arenasında, gelecek için son derece olumlu sinyaller vermekte ve geleceğin yakıtı olarak kabul edilmektedir.

Geleceğin enerji kaynağı olarak gösterilen hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, su, hava, kömür ve doğal gaz gibi değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen gazı eldesinde en uygun yöntem olarak suyun elektrolizidir. Elektroliz sistemlerinde çalışma ortamı olarak genellikle KOH veya NaOH çözeltileri kullanılmaktadır. Elektrolizde kullanılacak elektrotların düşük aşırı gerilim göstermesi gerekmektedir. Çünkü elektroliz sisteminde oluşan aşırı gerilimler bu yöntemin maliyetini arttırmaktadır. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır [16]. Son yıllarda elektrokimyasal olarak daha aktif elektrotların kullanımı ile elektroliz sistemlerinin daha verimli hale getirilmesine çalışılmaktadır.

1.4.1 Enerji Kaynakları

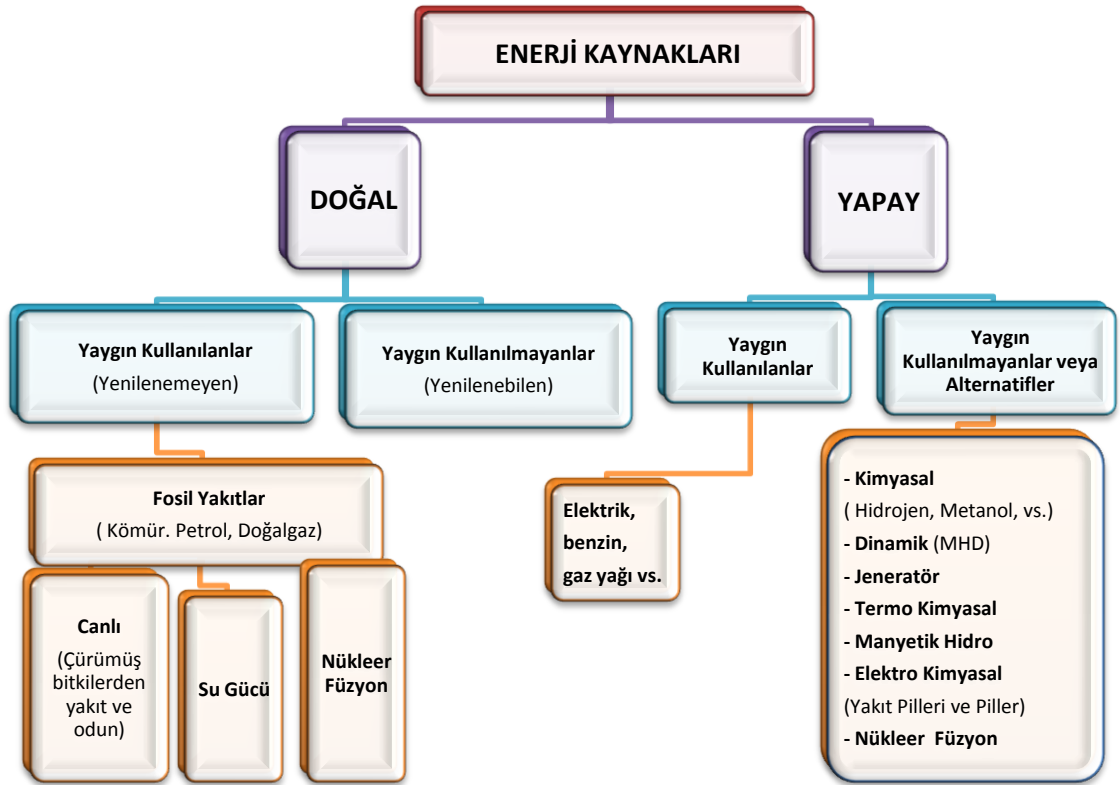
Enerji ekonomik kalkınmanın en önemli parametresidir. Üretim faktörleriyle birleştirilerek çıktının sağlanmasında önemli bir paya sahiptir. Gelecekte tüm enerji ihtiyacının yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması beklenmektedir [17]. Bu da tüm dünya ülkelerini doğal kaynaklarını kullanmaya yöneltmiştir. Şekil 2.1’ de dünya enerji kaynakları görülmektedir. Doğal enerji kaynakları genel olarak 2 ana başlıkta sınıflandırılabilir.

- 1- Yenilenebilir enerji kaynakları
- 2- Yenilenemez enerji kaynakları

Yenilenemeyen enerji kaynakları; doğal oluşumlar veya dışarıdan müdahaleler ile uzun sürede depolanmış kaynaklardır. Bu kaynakların içine milyonlarca yılda oluşan fosil yakıtlar ile dünyanın oluşumuyla yaşıt uranyum ve toryum elementleri girmektedir. Bu enerji kaynaklarının rezerv miktarlarının yakın bir zamanda enerji talebini karşılayamayacak kadar azalacağı hatta tükeneceği ön görülmektedir. Dünyadaki enerji tüketim hızı ise, fosil yakıtların oluşum hızınının 300 bin katı kadardır [18].

Yenilenebilir enerji kaynakları; güneşten gelen enerjinin doğrudan ya da dolaylı olarak kullanımı sonucu elde edilmektedirler [19]. Yenilebilir enerji kaynakları, miktarlarının sınırlı olmaması, çevreye daha az zarar vermeleri ve güvenli olmaları nedeniyle fosil yakıtlardan daha avantajlıdır [20]. Yenilenebilir enerji kaynaklarının başında güneş gelmektedir. Güneşin yapılan hesaplara göre 5 milyar yıl daha bu günkü durumunu koruyacağı düşünülmektedir. Yani insanlar için bu enerji kaynağı tükenmez bir enerji kaynağıdır denebilir. Bunun yanında kaynak olarak oldukça zengin olduğumuz su da ülkemiz için uzun süre kullanılabilir bir enerji hammaddesi olarak görülmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları da dahil 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 daha fazla enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynaklarına sahip olunması uzak bir ihtimal değildir.



Şekil 1.4. Dünya enerji kaynakları [17].

1.4.2. Fosil Yakıtlar

Yenilenemez enerji kaynakları da denilen bu kaynaklar; katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. En yaygın kullanılanları petrol türevleri, doğal gaz ve maden kömürü sayılabilir.

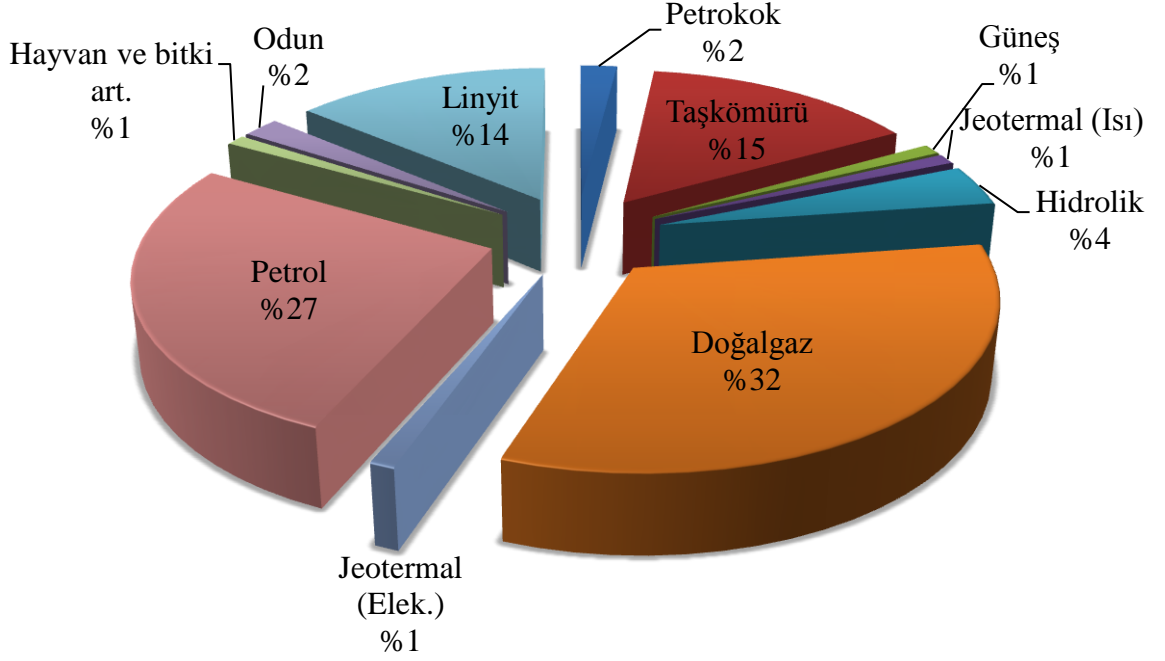
Maden kömürü, yerin büyük kıvrımları boyunca çukurlara birikmiş organik maddelerin, ağaç köklerinin zamanla değişik yollar ile form değiştirmesi sonucu oluşmaktadır. Maden kömüründe en çok bulunan maddeler; karbon ve bir kısmı karbona bağlı hidrojen, oksijen, azot ve az miktarda kükürt ve külü oluşturan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

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

Fosil yakıtlar dünya enerji kaynaklarından en yaygın kullanılanıdır. Türkiye 2012 yılında, enerji kaynaklarının yaklaşık yüzde 73.4'ü, petrol ihtiyacının yüzde 92'si, doğalgaz ihtiyacının yüzde 99'u, yüksek kaliteli kömür ihtiyacının yüzde 95'ini ithalat yoluyla karşılamaktadır. İthal olarak temin edilen enerji kaynaklarında dışa bağımlılık ülke ekonomisine büyük yük getirmektedir. Enerji konusundaki bu değişiklikler ve kaçınılmaz olan fosil yakıt tükenmesi ülkelerin enerji politikalarını geliştirmesini zorunlu kılmakta ve ülkelerin refah düzeylerini büyük ölçüde etkilemektedir.

Fosil yakıtlara alternatif arayışında etkili olan diğer büyük etkenin ise çevre üzerinde yaratılan ve geri dönüşü olmayan etkiler olduğu herkes tarafından bilinmektedir. Kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar kullanıldığında, çevreye kirletici etkisi yüksek olan çeşitli gaz karışımları atılmaktadır. Atılan bu gaz karışımları arasında birincil kirleticiler (karbon oksitler, kükürt oksitler, hidrokarbonlar), ise ikincil kirleticiler (polinükleer aromatik hidrokarbonlar, olefinler, aldehitler, bazı aerosoller) yer almaktadır [22]. Hava kirliliğinin çevre üzerindeki etkileri küresel, bölgesel ve yerel ölçekte ortaya çıkmaktadır. Küresel ölçekte, başta karbondioksit olmak üzere, sera gazlarının yol açtığı küresel ısınma ve ozon tabakasının delinmesi sayılabilir. Bölgesel ölçekte asit yağmurları, ormanların tahribi göllerin asitlik değerinin artması sonucunda ekolojik dengenin bozulması en önemli belirtilerdir.

Türkiye’de 2014 yılı Şubat ayı toplam enerji tüketimi 2013 yılının aynı ayına göre %5,5 artmıştır ve bu değer içerisinde en yüksek pay doğalgazdadır [23]. Şekil 1.5’ te 2011 yılı için Türkiye’de sektörlerin enerji tüketim payları verilmektedir.



Şekil 1.5. 2011 yılında Türkiye’de sektörlerin enerji tüketim payları [24].

1.4.3. Alternatif Enerji Kaynakları

İnsanlık tarihinde ateşin bulunmasından sonra ve odunun enerji kaynağı olarak kullanımından bugüne kadar geçen ve gelecek milyonlarca yıl içinde, fosil yakıt olarak tanıdığımız kömür, petrol, doğal gaz kullanımı gerçekten son derece küçük bir zaman dilimini kapsamaktadır. İnsanlık on binlerce yıl öncesinden başlayarak 19. yüzyıl başlarına kadar yalnız, odun, su, güneş ve rüzgâr gibi yer üstü kaynakları kullanmış ve 21. yüzyıl ortalarından itibaren gelecek on binlerce senede yine bu kaynakları, bu sefer farklı bir teknolojiyle kullanacaktır. Aradaki 200 sene fosil yakıtların kullanıldığı bir dönem olarak tarihte kalacaktır.

Yenilenebilir enerji kaynağı “doğanın kendi evrimi içinde bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı” olarak tanımlanır. Yani klasik enerji kaynakları dışında kalan kaynaklar alternatif enerji kaynakları olarak adlandırılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en büyük özellikleri, karbondioksit emisyonlarını azaltarak çevrenin korunmasına yardımcı olmaları, yerli kaynaklar oldukları için enerjide dışa bağımlılığın

azalmasına, istihdamın artmasına katkıda bulunmaları ve kamuoyundan yaygın ve güçlü destek almalarıdır.

İdeal bir enerji yakıtı aşağıdaki koşulları sağlamalıdır [25].

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

Yukarıda sayılan bütün bu koşulları yerine getirebilecek olan enerji kaynağı hidrojenidir. Hidrojen enerjisi bütün bu özellikleri ile yalnız önümüzdeki yüzyılın değil, gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olarak kabul edilmektedir [21].

1.4.4. Hidrojen Enerjisi

Dünya bilim insanları, teknolojik gelişme ile beraber giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek yenilenebilir enerji kaynaklarının arayışına yönelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarını gündeme getiren çevre sorunlarının başında sera etkisi gelmektedir. Bu etkiye sebebiyet veren gazların en önemli kısmını CO₂, N₂O, PFC, SF₆'nın oluşturduğu söylenebilir [26]. Dünyada karbondioksit emisyonunun artması, sera etkisi ve artık açık olarak fark edilebilen iklim değişiklikleri düşünüldüğünde geleceğin en önemli enerji kaynağının hidrojen enerjisi olduğu tüm bilim adamları tarafından kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve

çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Bu sebeplerden dolayı gelecekte hidrojen en önemli enerji taşıyıcısı olarak karşımıza çıkacaktır [27]. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır.

Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız ve ikincil enerji eldesi için kaynak olarak kullanılabilen bir enerji sistemidir. Özellikle ülkemizin coğrafik konumu düşünüldüğünde kaynak olarak oldukça zengin olduğumuz suyun kullanımı ile hidrojen üretimi, enerjisinin büyük kısmını ithal eden Türkiye için önemli bir dönüm noktası olacaktır.

Alternatif enerji kaynaklarına olan yatırımlar gelecekteki dünya dengeleri, barışı ve kalkınma için son derece önemli olacaktır. Hidrojen enerjisi, kömür, doğalgaz gibi fosil kaynaklardan üretilebildiği gibi güneş enerjisi, nükleer enerji, biokütle ve su gibi pek çok yenilenebilir kaynaktan üretilebilmektedir. Şu anda hidrojen üretiminde kullanılan en yaygın yöntem doğalgazın buhar-metan reformasyonudur ve aynı zamanda mevcut olan en ucuz yöntemdir. Bu yöntem dünya hidrojen üretiminin %50'sini karşılamaktadır [28]. Şu anda kullanımda olan diğer yöntemler kömürün gazlaştırılması ve elektrolizdir. Bunlar, sırasıyla, dünya hidrojen üretiminin %18 ve %4'ünü oluşturmaktadır [28-30]. Elektroliz yöntemi ile üretilen hidrojen pek çok alanda kullanılabilir. Bunun yanında elektroliz reaksiyonları sonucunda atık olarak yalnızca saf su ve saf oksijenin oluştuğu düşünüldüğünde insanlık için büyük tehlike oluşturan sera gazlarının oluşumunun neredeyse % 100 azaltılabileceği düşünülmektedir.

Avrupa Birliği'nin hidrojen enerjisine bakışını inceleyecek olursak; Avrupa'nın Amerika ve Japonya'dan daha önce hidrojen enerjisine geçmesinin Avrupa'ya büyük teknolojik ve ekonomik avantajlar sağlayacağı düşünülerek hidrojen enerjisinin üretimi ve kullanımına geçişin hazırlıkları için gerekli ar-ge çalışmalarında kullanılmak üzere ilk beş yıl için 5 milyar euro ayıracağı ön görülmektedir. Japonya ve İzlanda başta olmak üzere, tüm dünyada hidrojene verilen değer ve üzerinde yapılan çalışmalardaki artış gözle görülmektedir.

1.4.5. Hidrojenin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması

Ulaşımında kullanılan enerji türlerinde hızlı bir değişim yaşanmaktadır. Hidrojen yakıt pili ile çalışan yeni taşıtlar geleceğin farklı yolcu taşımacılığı hakkında köklü bakış açısı sunmaktadır. Batarya ile çalışan elektrikli otomobiller gibi diğer yakıt ve otomobil teknolojileri yanında hidrojenle çalışan taşıtlar ulaşım yakıtı olarak kullanılan petrolün alternatifidir. Hidrojen teknolojisinin yakın bir gelecekte kullanılabilir duruma geleceği düşünülmektedir. Hidrojen; doğalgaz, petrol ve diğer enerji taşıyıcılarına oranla daha kullanışlıdır. Doğalgaz ve benzine oranla karbon monoksit ve toksit hava kirleticilerinde %95, hidrokarbon emisyonunda %80, azot oksit emisyonunda %30' luk bir azalma sağlar. Böylece küresel iklim değişimlerini azaltıcı özelliktedir.

Hidrojen ve doğalgaz ortak özelliklere sahiptir;

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

Hidrojen üretim, dağıtım, kullanım ve güvenlik bakımından benzinle karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. Ancak günümüz dünya şartlarında hidrojenin araçlarda kullanılması halinde karakteristiğinin net olarak belirlenmesine ihtiyaç vardır. Böylece teknolojik çözümler geliştirilebilir. Hidrojenin kullanımının amacı olan çevre sorunları ve enerji problemlerinin çözümünde önemli olan konu hidrojenin üretim, dağıtım, kullanımında seçilecek olan yöntem ve teknolojilerdir.

1.5. HİDROJEN ÜRETİMİ

Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Bunlar arasında hava, kömür ve doğal gaz sayılabilir. Ancak, sayılan bu kaynaklardan kömür ve doğal gaz fosil yakıt olup, sınırlı rezerve sahiptir. Ayrıca, bunların gerek birincil enerji kaynağı, gerekse hidrojen üretim kaynağı olarak kullanması çok büyük çevre zararlarına yol açmaktadır. Bu nedenle, hidrojenin temiz enerji kaynakları ile sudan üretilmesi en doğru seçim olacaktır. Ayrıca elektrik enerjisi kullanılarak elektroliz yolu ile hidrojen üretimi mümkündür [30,32].

1.5.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Günümüzde sanayide kullanılan hidrojen büyük miktarlarda, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. En çok kullanılan yöntemler, doğalgazın buhar-metan reformu, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömür gazlaştırılması şeklindedir [33]. Bunların içerisinde en önemlisi buhar-metan reformu ve kömür gazlaştırılmasıdır. Bunlardan başka, temel amacı hidrojen üretimi olmamakla birlikte başka sanayi maddelerinin üretimi sırasında yan ürün olarak hidrojen elde edilen yöntemler de vardır. Bunların 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 [34].

1.5.1.1. Gazlaştırma

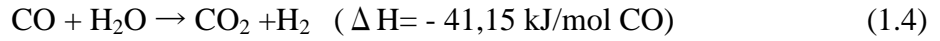
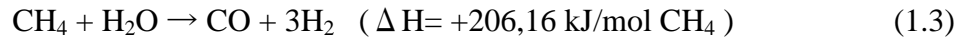
Katı enerji kaynaklarının gazlaştırılması genelde 800 ile 2.000°C aralığında, 40 bara kadar basınç altında gerçekleştirilmektedir. Bu dönüşüm süreci sonunda hidrojen ve karbonmonoksit açığa çıkmaktadır. Yöntemin verimi yaklaşık %55'tir. Kullanılan gazlaştırma yöntemlerinin arasında, karbonun gazlaştırılması, kömür tozunun gazlaştırılması, basınç altında katı yakıt gazlaştırılması, linyitin yüksek sıcaklık altında gazlaştırılması ve biokütle gazlaştırılması sayılabilir.

Kömür gazlaştırma veya kömürün kısmi oksidasyonu hidrojen üretimi için yaygın olarak kullanılan bir teknolojidir. Günümüzde dünya hidrojen üretiminin %18'i kömürden sağlanmaktadır [35]. Bu yöntem doğalgazdan elde edilen hidrojene göre daha fazla maliyetli olmasına rağmen kömürü çıkartma ve taşıma maliyetleri daha düşüktür. Kömür gazlaştırmada, kömür ilk olarak öğütülerek toz haline getirilir ve su ile karıştırılarak çamur oluşturulur [36]. Çamur daha sonra saf oksijenle gazlaştırmaya gönderilir.

1.5.1.2. Buhar-Metan Reformasyonu

Buhar-metan reformasyon sisteminin verimliliği genellikle %65-75 arasında değişmektedir. Ancak verimlilik gerekli olan girdi maddelerinin miktarı ve ham madde gibi faktörlere bağlıdır.

Buhar-metan reformasyonunda; reformasyon, su-gaz dönüşüm reaksiyonu ve gaz saflaştırma olmak üzere üç ana bölüm bulunmaktadır [37]. Reformasyon işlemi metan (CH₄) gazının 750°-800°C’de buharla reaksiyona girerek birincil derecede hidrojen (H₂) ve karbon monoksit (CO) gazı içerikli sentetik gaz üretilmesini içermektedir. Doğalgazın katalizör ile etkileşimini engellemek için ilk olarak kükürtten arındırılır. Bunun için üründen geri döndürülen küçük bir miktar hidrojen kullanılmaktadır. Su-gaz dönüşüm reaksiyonu karbondioksitin (CO₂) %92’sini hidrojene çevirmekte ve bunu basınç salınımlı adsorbsiyon (PSA) ünitesi kullanılarak saflaştırmaktadır.



Termodinamik ve kinetik şartlara bağlı olarak su-gaz değişim reaksiyonunu yüksek (320–450 °C) ve düşük (200-250 °C) sıcaklık uygulamaları mevcuttur [38]. Yüksek sıcaklık değişim reaksiyonunda genellikle demir esaslı katalizörler kullanılırken, düşük sıcaklık dönüşüm reaksiyonunda genellikle bakır esaslı katalizörler kullanılmaktadır.

1.5.1.3.Kvaerner Yöntemi (Termal Parçalama)

Yöntemde CO₂ oluşturmaksızın doğalgaz ya da petrolden elektrik akımı kullanılarak aktif karbon ve hidrojen elde edilir. Geliştirilen bu yöntemle yaklaşık 1600°C gibi yüksek bir sıcaklıkta hidrokarbonlar saf karbon ve hidrojene ayrıştırılabilmektedir. Yöntemde oksijen gerekmediğinden kirletici gaz emisyonu oluşumu da engellemektedir. Yöntemde verim %100’e yakındır. Çıkan ürünlerin yaklaşık %48’i hidrojen, %10’u sıcak buhar ve %40’ı da aktif karbondur.

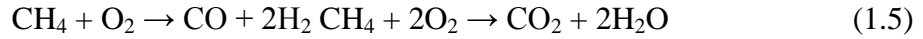
1.5.1.4.Kısmi Oksidasyon

Buhar reformasyonuna yakın ve verimli bir reaksiyon da kısmi oksitlenme reaksiyonudur. Verimi % 60 civarındadır. Toplam üretilen hidrojen miktarı içinde bu metodun payı yaklaşık % 30’dur.

Proses, yanma (~2200 K) ve reforming (1200-1400 K) bölgelerinde gerçekleşir. Doğalgaz ve oksijen, reformasyon koşullarında birbirine karıştırılır. Doğalgaz oksijen ile reaksiyona girdiğinde ısı açığa çıkar ve yaklaşık 1200 ile 1400°C’lik sıcaklık

meydana gelir. Burada oluşan ısı, geride kalan metan gazının yakılmasında kullanılır. Reaksiyon bu döngüde sürer gider.

Yanma bölgesi:



Reforming bölgesi:



1.5.2. Suyun Elektrolizi

Elektroliz, hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak bilinmektedir. Elektroliz hücresine doğru akım voltajı uygulandığı için, hidrojen gazı katotta (negatif yüklü elektrot) ve oksijen gazı anotta (pozitif yüklü elektrot) birikir. Çözeltideki elektrolit asit (pozitif hidrojen iyonlarına sahip) veya alkalın (negatif hidroksil iyonlarına sahip) olabilir [39].

Su moleküllerinin elektrolizi için gerekli olan elektriksel enerjiyi sağlamada güneş enerjisinin kullanımı yenilenebilir elektroliz metotlarından bir tanesidir. Elektroliz için gerekli olan elektrik üretiminin ikinci yenilenebilir elektroliz teknolojisi rüzgâr gücüdür. Rüzgâr yeryüzünün güneş ile ısıtılmasından dolayı ortaya çıkan doğal konveksiyonla oluşan havanın akımıdır [40]. Rüzgâr yenilenebilir enerjinin maliyeti en düşük formudur ve tüm dünyada rüzgâr kapasitesi yıllık hidrojen üretiminin %28'sini karşılayabilecek durumdadır [41]. Avrupa Rüzgâr Kurumunun (The European Wind Energy Association) verilerine göre 2020'de rüzgâr enerjisi tüm dünya elektrik üretiminin %10'unu karşılayacak kapasiteye ulaşacaktır.

Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0.037 gr H₂ ve 0.298 gr O₂ açığa çıkar ve 1m³ hidrojenin üretilebilmesi için yaklaşık 3.9-4.6 kW-saat enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1.23 volt yeterlidir [42]. Ancak aşırı gerilimden dolayı daha büyük bir potansiyel uygulanmalıdır.

1.5.3. Isıl Kimyasal Yöntem

Fosil veya nükleer yakıtlardan elde edilen birincil enerjilerin elektroliz yolu ile hidrojene dönüştürülmesinin verimi, bu yakıtlardan elde edilecek elektrik enerjisinin

verimine bağlıdır. Elektrik üretim verimi, modern fosil yakıt santralleri için % 38 ve nükleer tesisler için % 32 dolayındadır. Elektroliz hücresinin ticari olarak %80 verim de çalıştığı düşünüldüğünde, fosil yakıtlardan elektroliz yoluyla hidrojen elde etmede toplam verim % 25-30 olmaktadır. Elektrik üretimi sırasında oluşan ısı enerjisi, suyun ayrıştırılması için kullanıldığında, daha yüksek verim elde etmek olanaklıdır.

Suyun ısı enerjisi ile ayrıştırılması için ise en az 2500 °C lik bir sıcaklık gerekmektedir. Burada, tek basamakta termo-kimyasal işlem yerine, birkaç basamaklı işlemler ön görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı ısı kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 950 °C ye kadar indirilmiş, toplam verim ise % 50 olarak bulunmuştur. Isıl-kimyasal yöntem üzerindeki çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir [33].

1.5.4. Güneş-Hidrojen Sistemi

Hidrojenin güneş enerjisi kullanımı ile üretilmesi, hem çevre yönünden hem de ekonomik yönden büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükeneyeceği 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. Hidrojenin, güneş ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olacağı söylenebilir [21].

Güneş enerjisinin faydalı enerji şekline dönüşümü, ısı (termal) ve foton salma olarak iki kısma ayrılabilir. Isıl işlemde, güneş enerjisi önce ısıya çevrilerek bu ısı enerjisinden yararlanılabilir, enerji değişim çevrimleri ile mekanik ya da elektrik enerjisine dönüştürülebilir ya da çeşitli şekilde depolanabilir. Foton salma işleminde ise, fotonlar bir yutucu madde tarafından doğrudan soğurur. Bu soğurucu maddeler foton enerjisinin bir kısmını ya doğrudan elektrik enerjisine çevirir ya da suyu hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırır. Güneş enerjisi fotonlarının başka bir çevrimi de, fotosentez ile biokütle 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. Işık fotonlarını kullanarak hidrojen elde etmek için aşağıdaki yöntemler kullanılmaktadır.

1.5.4.1.Fotokimyasal Yöntem

Bu tür yapılarda ışık soğurucu yarı-iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içinde yer alabilirler. Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijenlerine ayırtırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen UV ışınları suyun doğrudan ayırtılması için yeterli enerjiye sahip olmakla birlikte, atmosferdeki ozon tabakası tarafından büyük miktarlarda tutulduklarından çok az bir kısmı dünyaya gelebilmektedir. Gerçekte tüm canlılar için oldukça zararlı olan UV ışınlarının, incelen ozon tabakasından daha fazla miktarda geçmesi, fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir öge olarak görülse de, dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Ancak fotokimyasal yöntem için bu ışınların güçlendirilmesi veya su tarafından soğrulmasının artırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi arttırılmaktadır. Bu ışınların güçlendirilmesi için bir takım düzenekler kullanılsa da yeterince verimli olamamaktadır [43].

1.5.4.2.Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler

Güneş pilleri, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken sistemlerdir [44]. Paneller birçok fotovoltaiik hücreden meydana gelir ve sistemler bazen tek başlarına, bazen de diğer alışıla gelmiş kaynaklarla benzer kullanılabilirler. Bu sistemlerde güneş enerjisi ile hidrojen üretimi iki basamaklı olarak gerçekleştirilir. Burada ilk basamakta, genelde silisyumdan yapılan güneş pili aracılığı ile DC elektrik akımı elde edilir. Daha sonra bu akım, bir elektroliz hücresinin elektrotlarına verilerek suyun oksijen ve hidrojenlerine ayırtılmaları gerçekleştirilir.

1.5.4.3.Foto Biyolojik Sistemler

Fotosentetik organizmalar, güneş enerjisini bütün dünyada çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturulmaktadır. Normal olarak, fotosentetik sistemler karbondioksiti karbonhidratlara indirger fakat doğrudan hidrojen vermez. Bugüne kadar H_2/O_2 üretebilen en verimli foto biyolojik sistemlerin, yeşil alg ve ciyano-bakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır. Burada en önemli problem alg sistemlerinin doyuma ulaşma düzeylerini yükselterek sürekli hidrojen üretmelerini sağlamaktadır [45].

1.5.5. Biyokütleden Hidrojen Üretimi

Biyokütleden hidrojen eldesi, kömür gazlaştırmasında olduğu gibi piroliz/gazlaştırma yöntemleriyle gerçekleştirilir. Biyokütle, bir reaktör içinde yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında işleme alınır. İşlem sonunda hidrojen, metan, karbondioksit, karbonmonoksit ve nitrojen (N₂) gibi gazlar elde edilir. Elde edilen gazların oranı kullanılan hammaddeye göre değişkendir. Gaz akımlarının yüksek sıcaklıkta bulunmalarından dolayı hidrojen içeriği artar ve bu işlem sonunda oldukça yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilir. Tüm sistem, biyokütle hazırlama birimi ve reaktör tasarımı dışında kömür gazlaştırma santraline çok benzer. Ayrıca, biyokütlenin daha düşük kalorifik değerinden dolayı kömür gazlaştırma santralinden daha büyük bir alana kurulmuşlardır.

1.6. HİDROJENİN DEPOLANMASI

Hidrojenin üretilmesinden sonra ihtiyaç olan yerlere ulaştırılması, kullanılması ve kullanımının azaldığı durumlarda ise hidrojenin depolanmasına gerekmektedir. Hidrojenin depolanması makro düzeyde depolama ve mikro düzeyde depolama olmak üzere ikiye ayrılır.

Makro düzeyde depolama; merkezi bir jeneratör, güneş hidrojen enerji sistemi, rüzgâr hidrojen enerji sistemi gibi yöntemler ile merkezi olarak üretilen hidrojenin depolanmasıdır. Mikro düzeyde depolama ise; kullanım yeri (pişirme, ısınma vb.) veya hidrojen yakıtlı taşıtlarda hidrojenin depolanmasıdır.

Depolama sistemlerinin maliyet verimliliği geleceğin enerji seçeneklerinden biri olan hidrojen gazının kullanımı için en kritik faktördür [46]. Bugünün depolama yöntemleri çok pahalıdır ve çeşitli uygulamaların gereksinim gösterdiği performansları karşılayamamaktadır. Yüksek enerji yoğunluğuna ve düşük ağırlığa sahip taşınabilir (araç üstü) depolara ihtiyaç duyulmaktadır. Ekonomik ve pratik hidrojen depolama sistemi; kapasiteye, depo malzemelerinin yapısal bileşenine toplam maliyet ve hidrojen emniyetli kullanım için gerekli olan basınç ve sıcaklık şartlarına bağlıdır. Hidrojen dağıtım sisteminde depolanması işlemi gaz veya sıvı şekilde olabilir.

Gaz hidrojen depolanması genellikle doğal gazın tükendiği yeraltı mağaralarında yapılmaktadır. Hidrojenin diğer gazlara göre sızma özelliği yüksektir ancak bu teknik

ile depolamada sızıntı problem oluşturmamaktadır. Bu teknik ile depolamaya örnek olarak şehir gazının (hidrojen içeren karışım) mağarada başarı ile depolandığı Fransa verilebilir. Ayrıca, hidrojenden daha fazla sızma eğilimli olan helyum gazı Teksas, Amarillo yakınında tükenmiş doğal gaz mağarasında depolanmaktadır. Bu teknikte gazın mağara içerisine ve sonra da mağaradan dışarıya pompalanması için kullanılan enerji önem taşımaktadır. Bu tip depolama alternatif yüksek basınçlı tanklarda depolamadır.

Hidrojenin sıvı olarak depolanmasında sıvı hidrojen taşıyım tanklarına benzer tanklar kullanılır. Örneğin Kennedy Uzay Merkezinde fırlatma alanının yanında 3217 m³ hacminde küre kullanılır ve bu tanktan uzay mekiğine 38 m³/dk hıza kadar aktarım olabilmektedir. Sıvılaştırma tesislerinde ise depolama genellikle 1514 m³ hacminde vakum-izole küresel tankta yapılmaktadır [47].

Hidrojen depolanmasında problem yaşanan önemli noktalardan biri de araçlarda hidrojen kullanımında yaşanmaktadır. Hidrojen gaz formunda oda sıcaklığı ve basıncında aynı eşdeğer enerji miktarına sahip bir gazdan 3000 kat daha fazla yer kaplar. Bu nedenle de hidrojenin araçta kullanımı için; sıkıştırılmış gaz, karyojenik sıvı, metal hidrit ve karbon adsorpsiyonu olmak üzere dört ana teknik mevcuttur [48]. Kısa dönemde en uygulanabilir olanları ilk ikisidir. Metal hidrit yöntemi gelişmiş bir yöntem olsa da rekabet edebilir olması için daha fazla araştırma gerekmektedir. Karbon adsorpsiyonu ise henüz olgunlaşmış bir teknik değildir ancak araştırma-geliştirme çalışmalarının sonunda hedefler gerçekleştirilirse uygulanabilir yöntem olacağı düşünülmektedir. Hidrojenin son kullanımda depolama teknikleri her bir uygulama için farklıdır.

1.6.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma

Bu depolama oda sıcaklığında yüksek basınca dayanıklı tanklarda yapılmaktadır. Sıkıştırılmış gaz depolamada tankın ağırlığına dolayısıyla tankın tipine bağlı olarak ağırlıkça % 1-7 hidrojen depolanmaktadır. Daha hafif, dayanıklı ve ağırlıkça daha fazla hidrojen depolayabilen tanklar daha pahalıdır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin % 20' si kadarı harcanmaktadır [50].

1.6.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama

Sıvı hidrojen uzay teknolojisi ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [51]. Bu teknikte hidrojen atmosfer basıncında ve 20 K' de oldukça iyi izole edilmiş tanklarda depolanmaktadır. Ayrıca hidrojenin bu sıcaklığa kadar soğutulması için çok uzun zaman ve enerji gerektirmektedir [53]. Hidrojen sıvı şekilde olduğu için, eşdeğer ağırlıktaki gazolinden 3 kat fazla enerji içerir ve eşdeğer enerji içerdiği durumda da 2.7 kat fazla hacim gerektirir. Bu teknik ile tank ve izolasyon dahil ağırlıkça % 16 hidrojen depolanabilir. Ayrıca, sıvılaştırma yakıtın enerji içeriğinin % 40' ı kadarını gerektirir [49].

Karyojenik depolamanın dezavantajlarından biri izolasyona rağmen tanka ısının sızmasıdır. Bu sızma sonucunda hidrojen kaynar, basınçlı tank kullanılarak bu problem çözülebilir ancak bu da tank ağırlığını ve boyutunu arttırmaktadır [52]. Yüksek basınçlı kapta saklanan sıvı hidrojenin, kap içerisinde kalma süresinin önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Depolama tankı ile beraber sıvı hidrojenin ağırlıkça hidrojen oranı yaklaşık % 26 civarındadır. Sıvı hidrojenin büyük tanklarda günlük olarak yaklaşık % 0,006 ve küçük tanklarda %3 kadar bir kısmı buharlaşarak kaybolmaktadır. Bu durum iyi bir izolasyonla azaltılabilir.

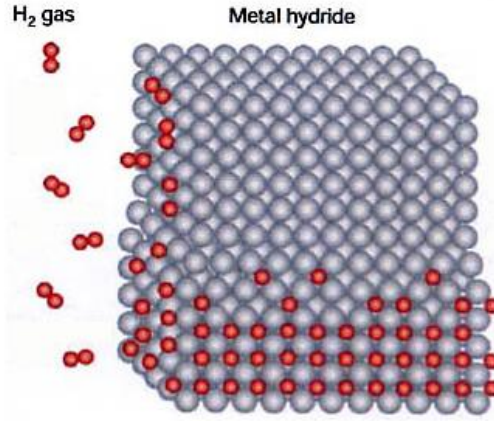
1.6.3. Metal Hidrit Sistemi İle Depolama

Metal hidrür sistemi ile depolama tekniğinde, hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Metal hidrit depolama Şekil 1.6' da gösterilmektedir. Bu amaçla çeşitli metaller kullanılmaktadır. Hidrojenin metal hidrür reaktörlerde kimyasal olarak depolanması göz önüne alındığında Ti, Mg, La ve Na gibi metaller dikkat çekmektedir [53,54]. Metal-Hidrür yataklarda hidrojen depolanması ile ilgili olarak son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır [55,56].

Kullanım sırasında da ısıtma ile hidrojen salınır. Metal hidrür sistemleri güvenilir ve az yer kaplar ancak ağırdır ve pahalıdır.

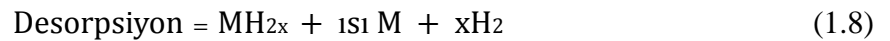
Metal hidrürler önemli ölçüde hidrojen absorbe etmektedirler. Bir metal hidrür depo aynı hacimli bir sıkıştırılmış hidrojen deposuna göre 100 kat daha fazla hidrojen depolayabilmektedir. Metal hidrür depolar genellikle 30–35 bar basıncında hidrojen ile doldurulmaktadır. Doldurma zamanı; istenen dolum miktarına, kullanılan hidrür yatak

cinsine bağlıdır. Normal şartlar altında hidrür yatakların dolun zamanının çok hızlı olmasına rağmen kimyasal reaksiyon hızı düşüklüğünden dolayı uzun sürmektedir. Metal hidrürlerde hidrojen depolanma işlemi birçok aşamadan oluşan ve pek çok parametrenin etkin olduğu karmaşık bir prosestir. İyi bir hidrojen parçalama işleminin yapılabilmesi için uygun metal yüzeyi, cinsi ve saflık derecesi sağlanmalıdır.



Şekil 1.6. Metal hidrit depolama [55].

Araştırma aşamasında olan uygulamalarda ağırlıkça %7 hidrojen depolanabilmektedir. Sıkıştırılmış gaz veya karyojenik sıvı depolamanın aksine metal hidrit yeniden doldurulmada çok az enerji gerektirir. Ancak yakıtın dışarıya salınımı için enerji harcanır. Düşük sıcaklıkta metal hidrit depolanmasında bu enerji yakıt hücresinin veya motorun atık ısısından sağlanabilir. Yüksek sıcaklık metal hidrit depolaması daha ucuz olmasına rağmen, enerji tüketiminin yarısı metalden hidrojeni açığa çıkarmak için harcanır. Tepkimeler;



şeklindedir. Burada M, metal, element veya metal alaşımını temsil etmektedir [59]. Bu alaşımlar genellikle kendi başına hidrojen absorbe eden bir metal ile hidrojen absorbe etmeyen bir metalden oluşmaktadır.

1.6.4. Karbon Adsorpsiyon Tekniği

Bu teknik hidrojeni basınç altında oldukça gözenekli süper aktif grafit yüzeyine depolar. Bazı uygulamalarda soğuk ortam bazılarında oda sıcaklığı gereklidir. Mevcut sistem

ağırlıkça %4 hidrojen depolar. Bu verimin %8' e çıkması beklenmektedir. Bu teknik sıkıştırılmış gaz depolamaya benzer, ancak burada basınçlandırılmış tank, grafit ile doldurulur. Grafitler ek ağırlık getirmesine rağmen aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolanabilmektedir.

Karbonun en çok bilinen iki formu elmas yapıda ve grafitir. Elmas karbon atomları her üç boyutta da simetrik olarak dizilmişlerdir. Grafit yapıda ise karbon atomları iki boyutlu hegzagonal yapıda yerleşmişlerdir. Karbon ayrıca başka yapılarda da oluşur. Bu yapılar aşağıdaki gibi sıralanabilir.

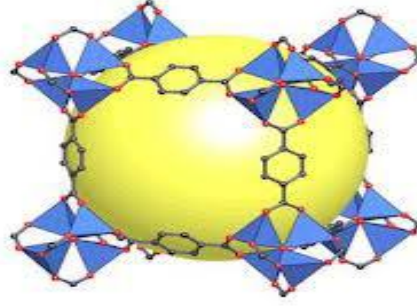
- ❖ Nano-tüpler
- ❖ Nano- fiberler
- ❖ Aktif karbon

1.6.4.1.Aktif Karbon

Hidrojen, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun makroskopik gözenekleri arasında depolanmaktadır. Fakat bu gözeneklerin sadece belli bir kısmında hidrojen atomu absorbe etme kapasitesinin düşüklüğü depolamada dış basınç gereklidir. Çok düşük sıcaklıklarda ve 45–60 bar basınçta grafit yapıya % 5,2 kadar hidrojen depolanmaktadır [58].

1.6.4.2.MOF'lar

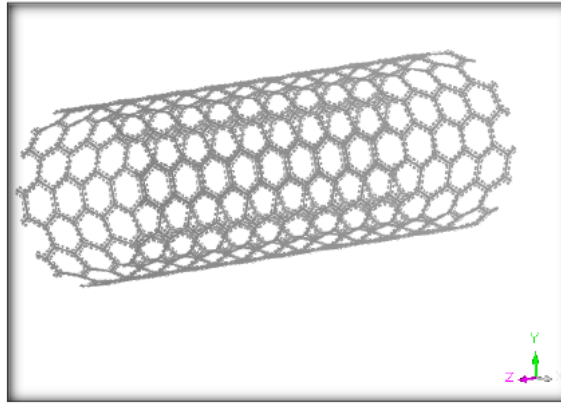
Metal Organik Çerçeveler (MOF'lar) metal iyonu veya organik bağlayıcı demetleri içeren bileşiklerdir. MOF'lar fizisorpsiyon ile gaz depolaması, ayırma, kataliz ve ilaç verme gibi potansiyel uygulamaları sebebiyle son yıllarda büyük gelişim kaydetmiştir. Şekil 1.7.'de görüldüğü gibi MOF'lar yapıtaşları olarak birçok farklı organik bağlayıcı ve metal demeti veya metal iyonu ile inşa edilebilirler. (Mavi bölgeler: metal demeti, sarı kabarcık kafes yapının boşluğunu ifade etmektedir.)



Şekil 1.7. MOF-5'in şematik gösterimi [61,62].

1.6.4.3. COF'lar

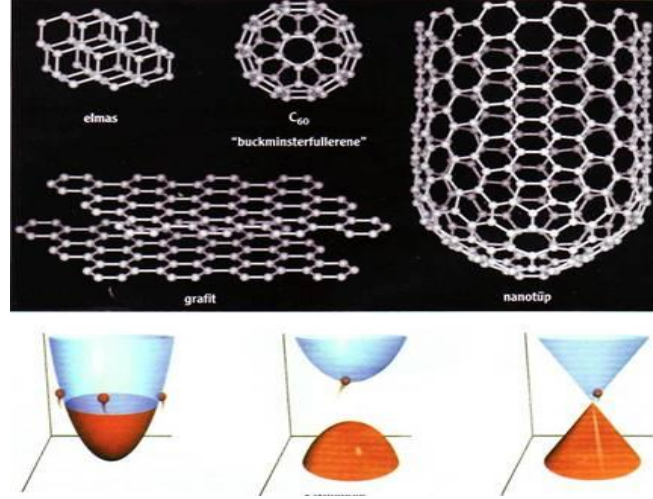
Kovalent Organik Çerçeveler yüksek oranda gözenekli kristal maddelerdir ve birbirine çok kuvvetli kovalent bağlar ile bağlı yapı taşları ile oluşturulmuştur. Şekil 1.8.'de görüldüğü gibi MOF'lardan farklı olarak COF'lar metal iyonları veya demerleri içermezler ve benzer şekilde düşük sıcaklıklarda çok yüksek miktarlarda hidrojen saklayabilirler.



Şekil 1.8. COF'un şematik gösterimi [61].

1.6.4.4. Karbon Nano-Tüpler

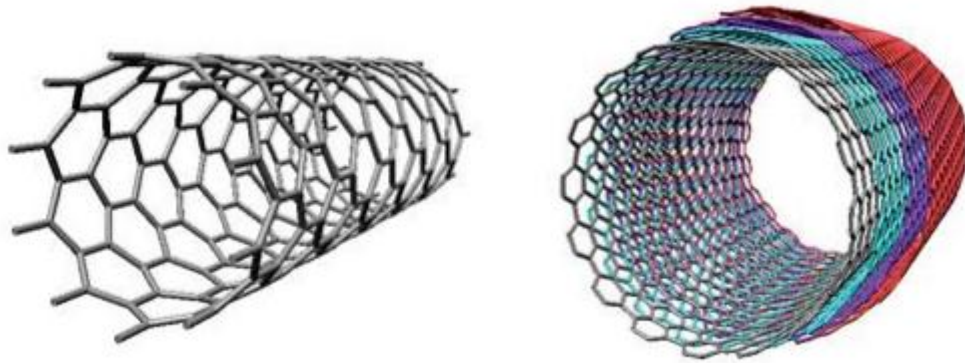
Nano- Tüpler çok sayıda üstün özelliğe sahiptirler. Elastiklik modülleri çelikten beş kat daha fazladır. Bunun yanında tüpün yapısına bağlı olarak bazıları yarı iletken bazıları da iletken olarak davranırlar. Şekil 1.9.'da karbon nano-tüpte hidrojen depolanması görülmektedir.



Şekil 1.9 Karbon nano-tüpte hidrojen depolanması [60].

Karbon nano-tüpleri 1991’de Lijima tarafından keşfedilmiştir. Hidrojen nano-tüplerin içersine kimyasal veya fiziksel yollar ile depolanabilmektedir. Nano yapı, basınçlı tanklarda kullanılmakta dolayısı ile absorbe edilen hidrojen gaz halinde depolanan hidrojene katkı sağlamaktadır. Şekil 1.10.’da görüldüğü gibi karbon nano-tüpler cidarlarının yapısına göre tek cidarlı ve çok cidarlı olmak üzere ikiye ayrılabilirler.

Grafen katmanı bir levhanın çevresine sarıldığı zaman tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) elde edilir. SWNT’ler yaklaşık olarak 0.7-10 nm çapındadırlar [62]. Fakat uzunlukları milyon kat daha büyük olabilir. Bir SWNT yapısı kusursuz bir silindirin içine grafit adlı grafen bir tek atom kalınlığında tabaka sarılarak kavramsallaştırılabilir. Kendi bant aralığı sıfırdan yaklaşık 2 eV değişebilir ve elektriksel iletkenliği metal veya yarı iletken davranışı gösterebilir [63,64]



Şekil 1.10. (a) Tek cidarlı (b) Çok cidarlı karbon nano-tüp [62].

Çok cidarlı nanotüpler (MWNT) üst üste bir kaç grafin konulması ile elde edilir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWNT) her iki katmanı arasındaki mesafe yaklaşık olarak 0,34 nm kadardır. Bal peteği dizilişi ile oluşan hegzagonal yapılı levhaların sarmal formlarında, iç içe geçmiş silindirik tüp yüzeylerinde yer alan atomların yapılandırma durumlarına göre bu tüplerin elektriksel özellikleri yarı iletken veya metalik niteliklerde olabilir.

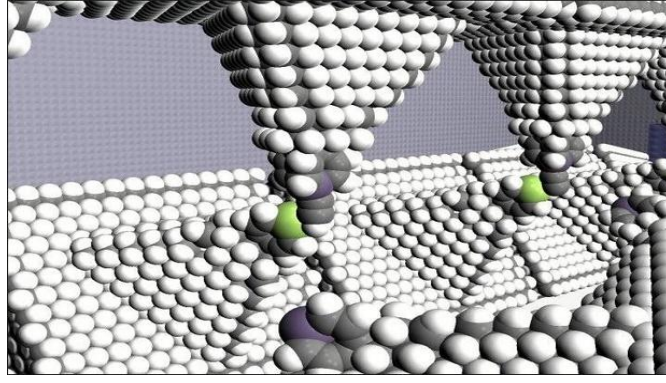
1.6.4.5. Karbon Nanofiberler

Karbon nanofiberler belirli bir yönde yerleştirilmiş grafit parçalardan oluşmaktadır. Boyları 5-100 µm ve çapları 5-500 nm arasında değişmektedir [65]. Nanofiberlerin en önemli özelliği birçok köşelerinin olmasıdır. Bu köşeler özellikle adsorpsiyonda fiziksel ve kimyasal etkileşim için bölgeler oluşturmaktadır. Karbon nanofiberler hidrokarbonlar veya karbon monoksitin metal katalizörler üzerinde ayrıştırılmasıyla elde edilmektedir. Boru, levha ve balık kılçığı şeklinde olmak üzere üç farklı yapıda üretilebilirler.

Son yıllarda karbon nanofiberlerin hidrojen depolanmasındaki kullanımı ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Nanofiberlerde hidrojen adsorpsiyonunu etkileyen en önemli faktör yüksek yüzey alanıdır. [66] Boru şeklindeki karbon nanofiberlerin % 10 hidrojen, levha ve balık kılçığı şeklindeki nanofiberlerin ise % 50 ve % 60 hidrojen depolayabileceklerini tespit etmişlerdir. Günümüzde karbon nanofiberler ile daha yüksek oranlarda hidrojen depolayabilmek için yapılan çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir.

1.6.5. Cam Mikrokürelerde Depolama

Hidrojenin cam mikro kürelerde depolanmasında küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 nm arasında değişen ve duvar kalınlıkları ~1 nm olan cam küreler kullanılır. Camların hidrojen depolama kapasitesi 200-490 barda ağırlıkça % 5-6 civarındadır. Bu mikroküreler 200-400 °C de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerin içine dolar. Şekil 1.11.'de görüldüğü gibi cam oda sıcaklığına soğutulduğunda hidrojen kürelerin içine hapsolür. Kullanılacağı zaman kürelerin ısıtılması ile hidrojen tekrar açığa çıkar [47].



Şekil 1.11. Hidrojen depolanmasında kullanılan mikro-cam küreler [67].

1.6.6. Yerinde Kısmi Oksidasyon

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

1.6.7. Diğer Teknikler

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

1.7. HİDROJENİN TAŞINMASI

Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ve/veya tankerlerle taşınabilmektedir. Doğal gaz boru hatlarının gelecekte hidrojen taşınması için kullanılabileceği belirtilmektedir. Hidrojen Taşıma yöntemleri aşağıdaki şekilde incelenebilir;

1.7.1. Boru Hatlarıyla Taşıma

Hidrojenin uzun mesafelere boru hattıyla taşınması ekonomik ve güvenli bir taşıma şeklidir. 2004 yılı itibariyle Avrupa'da 1500 km, Amerika'da 720 km hidrojen boru hattı ağı vardır. Hidrojen transferinde kullanılan boru hatları 25-30 cm çaplı çelikten borulardan yapılır, 10-20 bar basınç altında kullanılır. Gaz hidrojenin büyük ölçekteki sevkiyatı için 5000 kN/m² basınçta çalıştırılan mevcut doğal gaz hatlarının kullanılması

da mümkündür [70]. Bura da önemli kıstas boru metalinin içerdiği karbon miktarıdır (hidrojen için düşük karbonlu çelik tercih edilir). Boru hatları gazların transferinde kullanıldığı gibi bir miktar basınçlandırılarak depolama görevi de yapabilirler.

1.7.2. Sıvılaştırılmış veya Gaz Halde Taşıma

Sıvılaştırılmış hidrojen -2530°C 'ye soğutulmuştur. Soğutma prosesinde büyük miktarlarda enerji gerekir fakat uzun mesafelere taşımada diğer yakıtlara göre daha avantajlıdır. Sıvı hidrojen iletimi; içinde sıcaklığın 20 K düzeyinde tutulduğu düşük sıcaklık teknolojisi kurallarına göre yalıtılmış özel tanker vagonlarda, demir yolu ile gerçekleştirilmektedir [69]. Hidrojen, deniz tankerleriyle de taşınır. Bunlar LNG tankerlerine benzer, ancak, uzun mesafelere taşındığında daha iyi izolasyonlar gerekir. Deniz yoluyla büyük ölçekte sıvı hidrojen iletimi üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır [70]. Sıvı hidrojenin hava yolu ile taşınmasının gemiyle taşımaya kıyasla bazı avantajları vardır. Hidrojen hafiftir, hava yoluyla teslim yerine çok çabuk ulaştırılacağından buharlaşma kaybı sorunu olmaz.

Hidrojen gazı, 1600 kN/m^2 basınç altında, hacmi 7.5 m^3 'e varan çelik gaz silindirler içinde veya $700\text{-}5100\text{ m}^3$ hacmindeki yüksek basınçlı gaz tankerleriyle ticari olarak taşınabilmektedir [71].

İletim için standartlar mevcuttur [72]. Karmaşık teknoloji gereksinimine rağmen hidrojenin sıvı fazda iletiminin en ekonomik taşıma yöntemi olduğuna inanılmaktadır.

1.8. HİDROJEN KULLANIMINDA GÜVENLİK

Hidrojen diğer yakıtlardan farklı güvenlik donanımı ve prosedürü gerektirse de petrol endüstrisinde, kimya endüstrisinde ve çeşitli alanlarda güvenle kullanılmaktadır. Güvenlik sıralamasında ise propan ve metanın (doğal gaz) arasındadır.

Hidrojenin fiziksel özelliklerinden dolayı güvenlik karakteri diğer yakıtlardan oldukça farklıdır. Hidrojen düşük yoğunluklu olduğundan bir kaçak anında yer seviyesinde birikinti halinde kalmayarak atmosferde yükselir ve dağılır. Bu durumda iyi havalandırma uygulanarak güvenlik artırılabilir. Düşük yoğunluklu olması demek aynı zamanda belirli bir hacimde patlayan diğer yakıtlardan daha az enerji verecek demektir.

Ayrıca hidrojen diğer yakıtlardan daha hızlı yayılır, böylece tehlike seviyesi de azalmış olur. Hidrojen gazolin, propan veya doğal gazdan daha hafiftir [8].

Gazolin veya doğal gaz ile karşılaştırıldığında hidrojenin patlama yapması için havada daha yüksek derişimde bulunması gerekir. Patlama için yakıt/hava oranı hidrojen için % 13-18'dir ve bu oran doğal gazın sahip olduğu orandan 2 kat, gazolinin sahip olduğundan 12 kat daha büyüktür. Yakıtlar içerisinde hidrojen depolanan birim enerji başına en düşük patlama enerjisine sahiptir. Belirli bir hacimdeki hidrojen aynı hacimdeki gazolin buharından 22 kat daha az patlama enerjisine sahiptir.

Hidrojenin yanması için havada hacimce % 4-% 75 arasında olması gerekir. Bu aralık diğer yakıtlarda düşüktür. Örneğin doğal gaz için % 5.3-15, propan için % 2.1-10 ve gazolin için % 1-7.8'dir. Herhangi bir kaçak anında hidrojenin en düşük tutuşma sınırı gazolininkinden 4 kat, propaninkinden 1.9 kat ve doğal gazinkinden de çok az büyüktür [73]. Böylece hidrojenin geniş bir derişim aralığında düşük tutuşma sıcaklığı ve tutuşturuculuğu özellikle garaj gibi kapalı mekânlarda yangın tehlikesini azaltır. Hidrojen temiz ve kokusuz olduğu için sızıntısı gazolin veya diğer yakıtlara göre daha az fark edilecektir. Hatta yanan hidrojenin alevi görülmez. Ancak sızıntı belirleme teknikleri vardır ve öncelikle de araştırılmaktadır. Ayrıca doğal gaza uygulandığı gibi kokulu bir maddenin veya renklendiricinin veya her ikisinin hidrojene eklenmesi yapılabilir. Ancak yapılacak herhangi bir ekleme saf hidrojenin çevresel açıdan temizliğini bozar.

1.9. HİDROJEN ENERJİSİNİN ÇEVRESEL YÖNÜ

Hidrojen çok temiz bir yakıttır; yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su üretilir. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden NO_x oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir. Diğer yakıtların aksine hidrojen elementlerden üretilen kirletici içermez. Bu nedenle de SO₂, CO, CO₂, uçucu organik kimyasallar oluşmaz. Hidrojen fosil yakıt kullanarak buhar iyileştirme ile üretilirse oluşacak karbondioksit miktarı fosil yakıt direkt yakıldığında oluşacak emisyon miktarından yüksektir. Ayrıca buhar iyileştirmede kükürt gibi fosil yakıtın içerdiği safsızlıklarda kirletici emisyonu neden olmaktadır.

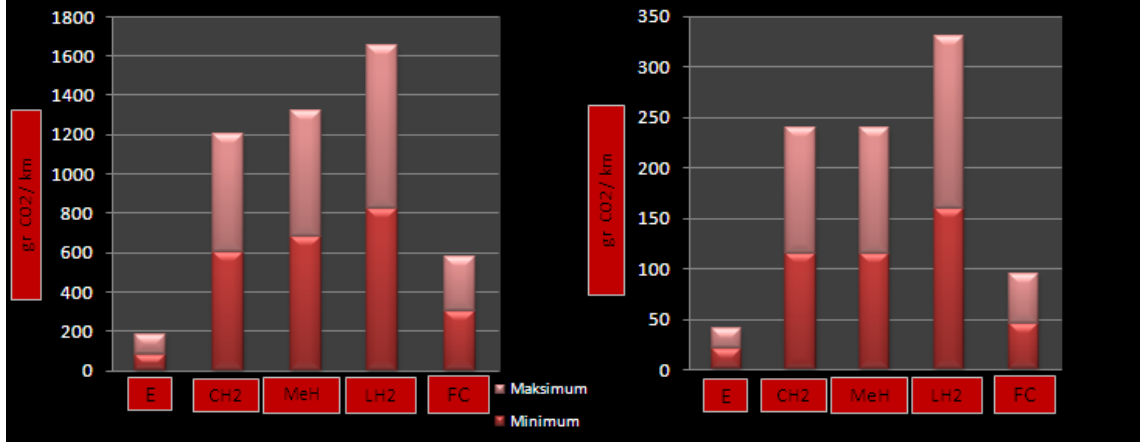
Çizelge 1.2. Farklı enerji sistemlerinden üretilen kirleticilerin miktarları.

Kirletici	Fosil yakıt sistemi (kg/GJ)	Kömür/sentetik fosil sistem (kg/ GJ)	Solar-hidrojen sistemi (kg/ GJ)
CO ₂	72.40	100.00	0
CO	0.80	0.65	0
SO ₂	0.38	0.50	0
NO _x	0.34	0.32	0.10
HC	0.20	0.12	0
Partikül Madde	0.09	0.14	0

Elektroliz yöntemi kullanıldığında ise elektroliz işleminin sürebilmesi için gerekli elektriğin ne şekilde temin edildiği önem taşımaktadır. Hidrojenin biyokütleden, solar enerjiden veya diğer yenilenebilir kaynaklardan üretimi emisyon miktarını azaltır. Çizelge 1.2'de farklı enerji sistemlerinden üretilen kirleticilerin miktarları görülmektedir.

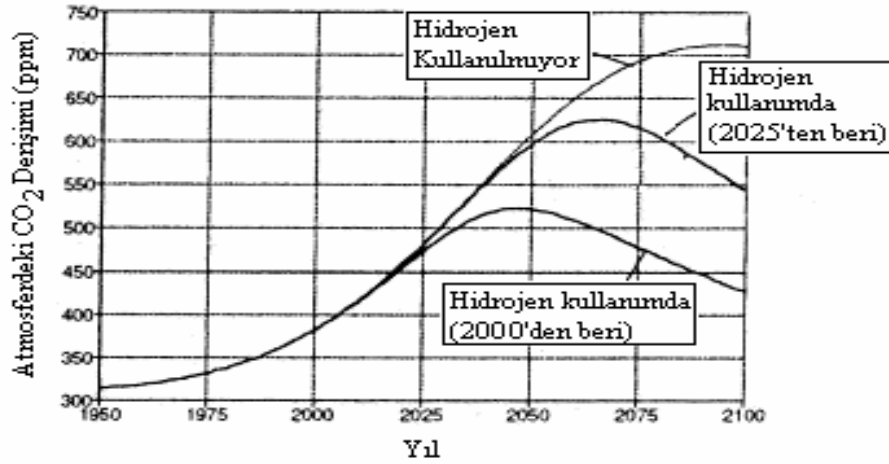
NO_x oluşumu ise alev sıcaklığına ve zamana bağlıdır. Hidrojen geniş bir aralıkta alev alma sıcaklığına sahip olduğundan NO_x emisyonu motor tasarımları değiştirilerek azaltılabilir.

Dünyada deniz ve nehirlerden su buharlaşması yılda yaklaşık 5×10^{14} m³'tür. Eğer günümüzde insanlığın toplam enerji tüketimi olan 11W hidrojen ile sağlanırsa yıllık su buharlaşması yaklaşık $2,5 \times 10^{10}$ m³ olur. Bu değer doğal buharlaşmanın 1/20 000'idir [74].



EV: Elektrik itici güçlü araba CH₂: Sıkıştırılmış gaz depolama MeH: Metal hidrit depolama
LH₂: Sıvı hidrojen FC: Yakıt hücresi

Şekil 1.12. Günümüzde ve 2030 yılında elektrik motorlu ve hidrojen motorlu araçların spesifik CO₂ emisyonları [74].



Şekil 1.13. Atmosferik CO₂ Derişiminin Hidrojene Geçiş ile Değişimi [74].

Hava kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri düşünüldüğünde, fosil yakıt yerine hidrojen kullanılması ile fiziksel sağlık şartlarında da iyileşmeler olacaktır. Enerji üretimi sırasında CO₂ emisyonunun azalması veya atmosferdeki CO₂ derişiminin düşürülmesi sağlanabilir. Atmosferdeki CO₂ derişiminin düşürülmesi teknik ve ekonomik olarak solar fotosentez ile sağlanabilir. Şekil 1.12.'de günümüzde ve 2030 yılında elektrik motorlu ve hidrojen motorlu araçların spesifik CO₂ emisyonları gösterilmektedir. Atmosferde CO₂ derişimi 2050 yılında 520 ppm'e ulaşacaktır. Ancak hidrojen kullanılırsa bu senaryo değişebilecektir. Ancak Şekil 1.13.'te de görüldüğü gibi solar hidrojene geçiş 25 yıl gecikirse karbon dioksit 2070 yılında yaklaşık 620 ppm'e

kadar yükselebilir. Eğer hidrojene geçiş 2050 yılında olursa bu geçişin fayda sağlayıcı bir yararının olmayacağı düşünülmektedir.

1.10. HİDROJENİN DÜNYADAKİ DURUMU

1.10.1. Almanya

Yakıt pilleri ve hidrojen teknolojileri, daha önceki programlarda yenilenebilir enerji kaynakları araştırmaları altında yer almış olmalarına rağmen, 1997 yılından itibaren ayrı bir araştırma alanı haline getirilmiş ve 1997 yılı için bu konuya 10 milyon dolar bütçe ayrılmıştır. Alman hükümeti tarafından desteklenen yakıt pili araştırmaları, sanayi ve bilim çevreleri ile işbirliği yapılarak iki ana proje üzerinden ilerlemektedir. Bunlardan birincisi, enerji üretim ve dağıtım şirketlerinin ihtiyaç duyduğu, özellikle dağıtımda kullanılması planlanan 0,2 - 5 MW aralığında yakıt pillerinin geliştirilmesine yönelik Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) geliştirme projesi ve diğeri de özellikle taşıtlarda kullanılmak üzere Proton Değişim Zarı Yakıt Pili (PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell) geliştirme projesidir. Devlet destekli hidrojen AR-GE alışmaları, hidrojen üretimini, depolanmasını ve kullanımını geliştirmeye yönelik sistem ve bileşenlerin geliştirilmesini amaçlamaktadır. Hidrojen araştırmaları uzun dönem enerji stratejileri ile uyumludur.

1.10.2. Japonya

Japonya, 1997 yılı için hidrojen araştırmalarına 14,2 milyon dolar ayırmıştır. MITI World Energy NETwork (WE-NET) programı ile, yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilen elektrik kullanılarak elektroliz yoluyla hidrojen üretilmesi ve bu sayede salınım yapmayan bir enerji sisteminin kurulması planlanmaktadır. WE-NET programında mit verici bir yöntem olarak görülen katı polimer elektrolit elektroliz yöntemi üzerinde çalışılmaktadır.

Bunun haricinde, hidrojenin depolanması ve taşınmasına yönelik araştırmalar da devam etmektedir. Japonya, mikrop kullanarak hidrojen rimi ve hidrojenin sıvılaştırılmasına yönelik araştırmalara da destek vermektedir. Program kapsamında hidrojen-oksijen yakmatrbinleri, hidrojen türbin kanatlarının soğutulması, kömürden hidrojen ve yüksek hidrojenli yakıt rimi ve yakıt pilleri araştırmaları da yapılmaktadır. Yakıt

hücrelerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalara 1997 yılı için 33,69 milyon dolar ayrılmıştır.

1.10.3. İtalya

İtalya, ENEA tarafından yürütölen yakıt pili araştırmalarına 1998 yılı için 6,1 milyon dolar ayırmıştır. Bu program kapsamında Milano yakınlarında 1,3 MW'lık yakıt pilleri ile çalışan bir santral kurulmuştur. Tesis doğal gazla çalışmakta, doğal gazdan ürettiği hidrojen bakımından zengin gazla yakıt pillerini beslemektedir. Projede ENEA, Milano Belediyesi Enerji şirketi ve Cenova'daki Ansaldo Ricerche firması ortak çalışmaktadır.

1994'den beri İtalyan yakıt pili araştırmaları iki tip yakıt pili üzerinde yoğunlaşmıştır: Erimif karbonat (MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell) ve proton değişim zarı (PEMFC). 1990-1994 yılları arasında İtalyan hükümeti özellikle Milano'daki tesiste kullanılmak üzere fosforik asit yakıt pillerinin (PAFC - Phosphoric Acid Fuel Cell) geliştirilmesi için yakıt pili AR-GE çalışmalarına yaklaşık 22 milyon dolar harcamıştır. 1990'dan beri devam eden PEMFC programı, devlet ve sanayi işbirliği ile yürümektedir. Program, 2004 yılına kadar yakıt pili ile çalışan bir taşıt üretilmesi hedefine yöneliktir. 2000-2004 yılları arasında projenin ihtiyaç duyduğu yatırım miktarı 108,5 milyon dolar'dır. MCFC programı da sanayi ile işbirliği altında yürütölmektedir. Bu program çerçevesinde 100 kW kapasiteye sahip yakıt pilleri üretilmiştir. Programın hedefi 500 kW'lık yakıt pilleri üretmektir. Teknolojinin 2008 yılına kadar ticarî hale gelmesi amaçlanmaktadır. Bu projenin bütçesi gelecek beş yıl için her yıl başına 5,4-24,4 milyon dolar'lık yatırım gerektirmektedir.

1.10.4. Kanada

Kanada, hidrojen enerjisi konusundaki araştırmalarına 1998-1999 döneminde 5 milyon dolar bütçe ayırdığı yenilenebilir enerji kaynakları araştırmaları, 8 milyon dolar ayırdığı ulaştırma araştırmaları altında devam etmektedir. Bu araştırmalar daha çok yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimine ve benzine alternatif yakıt üretimine yöneliktir. Ayrıca enterkonnekte sistem dışında elektrik üretimine yönelik araştırmalar da yapılmaktadır.

1.10.5. ABD

ABD, 1998 yılı bütçesinde hidrojen enerjisi araştırmalarına 19.1 milyon dolar ayırmıştır. Hidrojen programının ana hedefi, hidrojen üretiminin daha ekonomik hale gelmesini sağlamak ve çevresel etkilerini en aza indirmektir. Program, sanayi ile işbirliği içersinde, metandan daha temiz ve daha ucuz hidrojen üretmeye yönelmiştir. Karbon içermeyen kaynaklardan hidrojen üretimine yönelik çalışmalar da yapılmaktadır. Ayrıca hidrojenin güvenli ve ekonomik taşınması, depolanması ve taşıtlarda kullanılmasına yönelik araştırmalar da mevcuttur.

1.10.6. Türkiye’de Yapılan Çalışmalar

10. Beş Yıllık Kalkınma Planı Genel Enerji Özel İhtisas Komisyonu’nun yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları raporunda hidrojen enerjisi geleceğin enerjisi olarak tanınmakla birlikte, Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu tarafından saptanan 1993- 2003 yılı ulusal bilim ve teknoloji politikasında, hidrojen enerjisi öncelikli alanlar arasına girememiştir. Bu konu üzerinde araştırma kuruluşları ve çeşitli üniversiteler tarafından sınırlı şekilde çalışma yapılmaktadır. Türkiye de hidrojenin taşınması, saklanması, üretimi ve diğer konuları ile ilgili olarak değişik üniversitelerde yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları aşağıda belirtilmiştir.

- ✓ Değişik gaz karışımları ve hidrojenin boru ile taşınması
- ✓ Hidrojen-metanbirleşiminin yakılması
- ✓ Sıvı hidrojen tanklarında basınç yükselmesinin incelenmesi
- ✓ Doğal gaz motorlarında yakıtta hidrojenin katılmasının etkileri
- ✓ Hidrojen eldesi için güneş pillerinin kullanımı
- ✓ Hidrojenin fotokimyasal yolla üretimi
- ✓ Hidrojenin elektrolizle eldesinde uygun elektrot seçimi

Hidrojenin elektrolizle eldesinde uygun elektrot seçimi konusunda Türkiye deki birçok üniversitelerde çalışmalar yapmaktadır [16,75, 77].

Uzun yıllardan beri Miami Üniversitesi, Temiz Enerji Enstitüsü Müdürlüğü görevini yürüten Prof. Dr. Nejat Veziroğlu’nun İstanbul da bir uluslararası Hidrojen Enerji Teknolojileri Merkezi (ICHET) kurulması için yaptığı girişim, Birleşmiş Milletler UNIDO Endüstriyel Kalkınma Kurulunun 20-22 Kasım 1996 tarihinde Viyana’da

yapılan toplantısında kabul edilmiştir. Alınan bu karar çerçevesinde UNIDO gözetiminde özerk bir kurum olarak çalışacak ICHET in amacı, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasında, hidrojen enerjisi alanında bir köprü oluşturmak ve bu konuda işbirliği içinde uygulamalı araştırma-geliştirme çalışmaları yapmaktır. ICHET in çalışmaları arasında, hidrojen enerjisi konusunda konferanslar ve eğitim programları düzenlemek, danışmanlık yapmak da bulunmaktadır. ICHET projesi, geleceğin enerjisi olarak kabul edilen hidrojen enerjisi konusunda Türkiye'nin önde olmasını ve zaten var olan güneş enerjisi potansiyelini en iyi şekilde kullanmasını sağlayacak önemli bir girişimdir. Türkiye gibi fosil yakıt kaynakları sınırlı bir ülke için ileride güneş-hidrojen sistemine geçmek son derece uygun bir seçenektir. Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren güneş panelleri yardımıyla suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde 1m² sudan yaklaşık 108 kg hidrojen elde edilmekte olup, bu da enerji olarak 420 lt benzine eş değerdir. Ancak, bu projenin gerçekleşmesi için Türkiye tarafından yapılması gereken parasal destek henüz sağlanmış değildir.

Yukarıda sayılanlara ek olarak, Türk sanayinde hidrojen oldukça büyük miktarlarda üretilip, kullanılmakta veya havaya atılmaktadır. Hidrojenin yer aldığı bu sanayi sektörleri ve yaklaşık üretilen hidrojen tutarları aşağıda verilmiştir;

- ❖ Suni Gübre Sanayi (25.000 m³)
- ❖ Bitkisel yağ (margarin) üretimi (16.000 m³)
- ❖ Petrol arıtım evleri (rafineri) (1.200 m³)
- ❖ Petrokimya endüstrisi (30.000 m³)
- ❖ Hidrojene hayvansal yağ üretimi (200–300 m³)
- ❖ Çeşitli yerlerde kullanılmak üzere basınçlı silindirlerde gaz veya sıvı hidrojen üretimi (6.000 m³)

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) Hidrojen Grubu Yönetim Kuruluna, 1995-1996 arasında kısa bir süre katılan Türkiye, bu grup içinde güneşle hidrojen elde edilmesi teknik çalışmalarına katılmış, ancak daha sonra bu katılımdan vazgeçmiştir. Türkiye'nin geleceğin enerjisi olarak kabul edilen hidrojen enerjisi konusunda IEA şemsiyesi altında oluşan bu gruptaki çalışmalara devam etmesi ülkenin alt yapı olanakları göz önüne alındığında, zaman açısından erken görünmekle beraber, UNIDO tarafından İstanbul'da kurulması öngörülen Uluslar arası Hidrojen Enerji Merkezi Projesi, bu görüşü değiştirecek boyuttadır. Bu şartlar altında, Hidrojen enerjisi konusunda, ülke çapında

yapılan bireysel çalışmalarını organize etmek ve ulusal bir hidrojen enerjisi programını oluşturmak çok yararlı olacaktır.

1.11. HİDROJENİN ENERJİ VERİMLİLİĞİ

Birim enerji için hidrojen diğer fosil yakıtlara(benzin, doğalgaz vb.) göre üçte bir ağırlık teşkil etmektedir. Ancak aynı miktarda enerji için sıvı hidrojen benzinden 3,8 kat, gaz hidrojen ise doğalgazdan 3.6 kat daha fazla hacim kaplar. Ancak hidrojen diğer enerji formlarına fosil yakıtlardan daha verimli olarak dönüştürülebildiğinden bu hacim fazlalığı % 20–50 daha azdır. Yüksek alev alma sıcaklığı ve düşük alev parlaklığı hidrojeni diğer yakıtlardan daha güvenilir yapar. Buradan da anlaşılacağı gibi hidrojen şuanda fosil yakıtlardan daha pahalıdır ancak daha verimli bir yakıttır. Hidrojen benzinden % 26 daha verimlidir. Yani aynı işi yapmak için fosil yakıtlardan daha az hidrojene ihtiyaç duyulur.

Fosil yakıtların fiyat değerlendirmesi yapılırken gözden kaçırılmaması gereken bir diğer hususta doğaya verdiği zararın fiyatıdır. Toplumun ödediği bütün bedeller düşünüldüğünde, hem sıvı hem de gaz hidrojen fosil yakıtlardan bugün bile daha ucuzdur.

Hidrojen oldukça verimli bir enerji taşıyıcısıdır. Öyle ki altı yüz kilometreden daha uzak mesafeler için, enerjiyi boru hatları ile hidrojen şekliyle iletmek elektrik şeklinde nakil hatları ile iletmekten daha ucuza mal olmaktadır. Ayrıca Hidrojen nakil hatları elektrik nakil hatları gibi çirkin ve kaba görüntüler oluşturmaz ve çok büyük araziler gerektirmez.

Hidrojen, ısı gerektiren sınaî prosesler için, ayrıca mekân ısıtma ve mutfaklarda doğrudan kullanılabilir. Hidrojenin yanması ile kâğıt ve kimya gibi birçok endüstride kullanılan su buharı son derece temiz bir yol ile üretilir. Sanayinin, iş merkezlerinin ve evlerin elektrik ihtiyacı, hidrojenin (oksijenle birleşirken) elektrik ürettiği yakıt hücreleri tarafından karşılanabilir. Bunların bugünkü çevrim verimi % 50–70 civarındadır. Gelecekteki çalışmalarla bu rakamın daha da büyümesi beklenmektedir.

1.12. HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİNİN AVANTAJLARI

Hidrojen enerjisinin mevcut fosil yakıt sistemlerine göre avantajları;

- ❖ Sera etkisi problemine çözüm olabilir,
- ❖ Kirlilik ve asit yağmurlarına çözüm olabilir,
- ❖ Temiz ve sürekli bir enerji sistemi tanınmış olacaktır,
- ❖ Yeni sanayi kolları ile istihdam sağlanacaktır,
- ❖ Yeni bir enerji teknolojisi için ihracat potansiyeli meydana getirecektir,
- ❖ Enerjide dışa bağımlılığı azaltacaktır,
- ❖ Ticaret açığını azaltacaktır,

olarak sıralanabilir.

1.13. ELEKTROKİMYASAL TEPKİMELELER

Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlara elektrokimyasal tepkimeler denir. Elektron alış-verişi metal yüzeyine sıfır mesafede gerçekleşmez. Ancak elektronlar ara yüzey adı verilen bölgede transfer edilir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrooksidasyon; katotta gerçekleşen olaylara ise elektoredüksiyon adı verilmektedir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi için metal-çözelti arayüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal tepkimeye girmesi gerekir. Ara yüzeyde gerçekleşen olaylarda metalin özellikleri ve hemen dolayını etkileyen etkenler önemlidir. Bu etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- ❖ Elektrot yüzeyine adsorpsiyon
- ❖ Elektrokataliz
- ❖ Elektrodun türü (Fermi dinamiği)
- ❖ Elektrot potansiyeli
- ❖ Ortamın pH' ı
- ❖ Elektriksel alanın etkisi,
- ❖ Sıcaklık
- ❖ Elektrokatalizörün aktifliği,
- ❖ Gözenekli elektrot kullanımı,
- ❖ Elektriksel Alanın Etkisi

1.13.1. Elektrot Yüzeyine Adsorbsiyon Koşulları

Elektrot ile elektrolit arasındaki ara yüzeyde elektrostatik etkileşimler sonucunda madde birikmesi olur. Genellikle bu birikimler kimyasal adsorbsiyonla sonuçlanır. Adsorbsiyon; katı veya sıvıların, sınır yüzeyine değmekte oldukları gazları ya da çözünmüş maddeleri tutması olayına denir. Adsorbe olan maddenin miktarı genellikle yüzey kaplanma kesri (q) ile ifade edilir. Organik maddelerin elektrokimyasal oksidasyonlarında, elektrot yüzeyine adsorbsiyonu belirlemek önemli bir basamaktır. Organik molekülün (OM) adsorbsiyonu için şematik bir eşitlik şu şekilde yazılabilir:



Buradaki “n” tane su molekülü organik moleküllerle yer değiştirmektedir. Adsorbsiyonu belirleyen kuvvetler üç çeşit etkileşimden kaynaklanırlar [78].

1.13.2. Elektrokataliz

Tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizör tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan kazanılabilir. Çoğu zaman katalizörün fiziksel hali değişse bile kimyasal yapısında hiç bir değişiklik olmaz. Elektrokimyasal reaksiyonlarda bu rolü elektrot üstlenir.

Elektrot yüzeyi elektrokimyasal tepkimenin yürüdüğü bir heterojen katalizör olarak dikkate alınabilir. Dolayısı ile bu tür elektrotlar elektrokatalizör olarak nitelenebilir. Bir elektrot yük transfer reaksiyonlarında katalizör olarak davranır, buna aynı zamanda yük transfer katalizöründe denebilir. Sabit bir aşırı gerilim (η) değerinde bir reaksiyon bir elektrot üzerinde diğer bir elektroda oranla daha hızlı cereyan ediyorsa bu elektrot diğerine oranla daha elektrokatalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i 'yi sabit tutmak suretiyle katalitik etkinlik aşırı gerilim türünden karşılaştırılabilir. Bazen de denge akım yoğunluğu i^0 ($\eta=0$ iken) reaksiyon hızı için ölçüt alınır. Ancak bu uygulama reaksiyon mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i 'nin η ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir. Bazı elektrotlar, denge akımına (i_0) göre iyi bir elektrokatalizör olmaması beklenirken, Tafel değerleri (b), çok küçükse düşük aşırı gerilimlerde gayet iyi elektrokatalitik etkinlik gösterebilirler. Bir elektrokatalizörü karakterize etmek için en iyi parametre onun zaman ile olan kararlılığıdır.

Bir elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre çalışması düşük aşırı gerilimlerde kısa süre çalışmasına tercih edilmektedir. Elektrokimyasal reaksiyon hızının bağlı olduğu parametrelerden potansiyel, reaksiyon hızında büyük bir etkinlik kullanımına izin vermektedir. Arayüzeyde potansiyel farkının değişimiyle bazı katalizörler reaksiyon hızını 10 kattan daha fazla değiştirebilmektedir. Elektrokimyasal ve kimyasal kataliz karakteristikleri Çizelge 1.3.' te verilmektedir [78].

Çizelge 1.3. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması

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

Elektrokatalizörde son derece büyük önemi olan bir başka parametre ise elektrotun reaksiyona açık gerçek yüzeyidir. Sabit bir i değerinde η 'nın veya bunun tersinin karşılaştırılması gerçek yüzey alanı bilinmiyorsa hiçbir değer taşımaz. Çünkü bu durumda yalnızca görünür parametreler karşılaştırılmış olur. Bir elektrokatalizörün etkinliğini arttırmanın en pratik yolu onun yüzey alanını arttırarak düşük aşırı gerilimlerdeki reaksiyon hızını yükseltmektir. Kısaca görünür i değeri elektrokatalitik etkinliği anlamak açısından büyük önem taşır. Ancak elektrokatalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini tam olarak kavramak için gerçek i değerinin bilinmesi gerekir. Fakat fiziksel alanı ölçmek kolay değildir. Aşırı gerilim oluşan elektrokimyasal reaksiyonların cinsine de bağlıdır.

Birçok reaksiyonda elektrokataliz söz konusu olmakla birlikte katalitik etkinin açıklanması için hidrojen oluşum tepkimesini ele alalım. Bu reaksiyon iki basamakta cereyan eder;

- 1) Metal yüzeyine hidrojen adsorbsiyonu,



- 2) Hidrojenin elektrokimyasal desorbsiyonu,



Elektrokimyasal yük aktarım reaksiyonunda enerji değişimi esas olarak yük aktarımında rol alan partikülün elektrot yüzeyine dik olarak yaptığı hareket ve titreşimlerden kaynaklanır. Elektrokatalizörün elektrokatalitik etkinliğini belirleyen ana faktör adsorbsiyon enerjisidir. Elektrokatalizörün reaktant ile bağlanma kuvveti ne kadar zayıf ise yüzeyin kaplanma kesri de o kadar küçük, dolayısıyla da reaksiyon yavaş olur. Birçok elektrokimyasal reaksiyonda hız belirleyici basamak kimyasal bir basamakta olabilir. Elektrokatalitik etkinliğe sahip olan elektrotların aşırı gerilimleri düşüktür. Elektrooksidasyon sırasında aşırı gerilimleri düşük olan elektrot-elektrolit arayüzeyinde yürüyen tepkimeler başlıca beş kademedede gerçekleşir.

- 1) Difüzyon: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzyonlanır.
- 2) Adsorbsiyon: Yüzeye kadar difüzyonlanmış moleküller yüzeye adsorbe olur.
- 3) Reaksiyon Kademesi: Adsorbe moleküller elektrokimyasal reaksiyona uğrar.
- 4) Desorbsiyon: Yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur.
- 5) Geriye difüzyon: Desorbe olmuş ürün molekülleri yüzeyden çözelti içine doğru difüzyonlanır. Bu sırada elektrot yüzeyi yeni bir tepkimeyi gerçekleştirmek için hazır hale geçer.

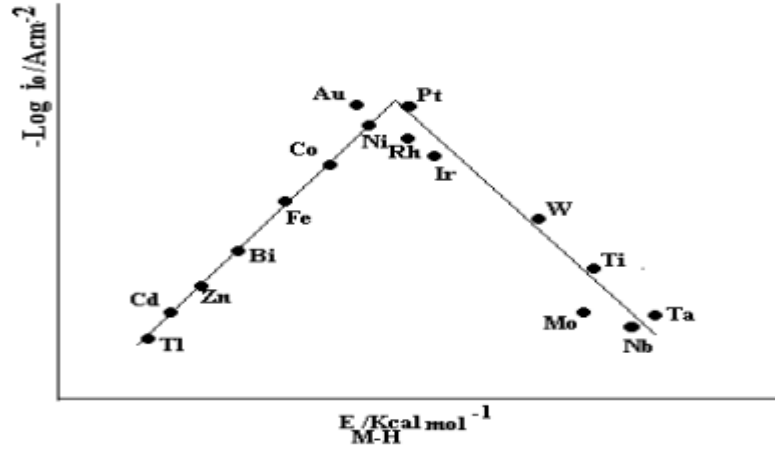
Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı elektrotu oluşturan maddenin türünün elektrot reaksiyonlarında önemi büyüktür.

1.13.3. Fermi Dinamiği

Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği maksimum kinetik enerjileridir. Metallerdeki hareketli elektronların enerjisi Fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden, çözeltilerdeki iyonlara transfer olan elektronların enerjisidir [79].

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

Elektrot metallerinin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir. Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiştir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan Şekil 1.14'e göre, M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu (i_0) önce artmakta sonra azalmaktadır. Buna göre en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh gibi metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.



Şekil 1.14. Volkan Eğrisi [79].

Fermi enerjisi ve diğer parametrelerden elde edilen veriler sonucunda yüksek katalitik etki geçiş metallere oluşmaktadır. Amorf alaşımlar dahil, homojen katı çözeltiler yüksek katalitik etkinliğe sahip maddeleri hazırlanması için oldukça uygundur.

1.13.4. Elektrot Potansiyeli

Aynı bir depolarizanla meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme niteliği; katot ve anot potansiyeline geniş ölçüde bağlıdır. Nitrobenzenin bir alkali ve alkollü sulu çözeltisinin platin elektrotla indirgenmesinde, katotta hidrojenin 0.09 A/cm^2 akım yoğunluğundan sonra başladığı ve indirgenme ürününün indirgenemeyen azobenzen olduğu bulunmuştur. Akım yoğunluğu 0.02 A/cm^2 'ye düşürüldüğünde hidrojen çıkışının önlenmesi ve nitrobenzenin hidrazobenzen indirgenmesi belirtilmiştir [79]. Hidrazobenzen azobenzen göre daha yüksek bir indirgenme derecesine sahip olduğundan, katot akım yoğunluğunu yükseltmek suretiyle çok oksidan bir maddenin indirgenmesini önlemenin mümkün olduğu anlaşılmaktadır.

1.13.5. Ortamın PH'ı

Elektrokimyasal bir reaksiyonda ortamın pH'ı oldukça önemlidir. Aynı organik madde, farklı pH'larda; aynı elektrot potansiyelinde elektroliz edildiğinde farklı oksidasyon ürünlerine dönüşebilir. Nitrobenzenin nötral çözeltide Ni, C, Ag, Pt elektrotla indirgenmesinde ürün fenolhidroksil amin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$)' dir. Asidik çözeltide bu elektrotlarla p-aminofenol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{OH}$), benzidin ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) ve anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) bulunur. Alkali çözeltide son ürün azoksi benzendir ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N-NC}_6\text{H}_5$). Asit

ve alkali çözeltilerde farklı ürünlerin meydana gelmesinin nedeni tam belli değildir. Aromatik aldehitler bazik çözeltilerde elektrokimyasal olarak indirgendiği zaman hidrobenzoin oluşur. Asidik ortamda ise bu ürünün yanında primer alkoller oluşur [81].

1.13.6. Elektriksel Alanın Etkisi

Elektrolizde reaksiyon hızı üzerine ara yüzeydeki elektriksel alanın etkisi oldukça fazladır. Reaksiyon hızı aşırı gerilimin artmasıyla bir kaç kat artabilir. ΔG_{η} ve ΔG_0 sırasıyla aşırı gerilim altındaki ve aşırı gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisini göstermek üzere aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$\Delta G_{\eta} = \Delta G_0 - \alpha \eta F \quad (1.12)$$

Aktivasyon enerjisinin sıfır olduğu koşullardaki aşırı gerilim denklemi şöyledir:

$$\eta = (\Delta G_0) / \alpha \cdot F \quad (1.13)$$

Buradan görüldüğü gibi aşırı gerilimi değiştirmek suretiyle reaksiyonun aktivasyon enerjisini etkin bir şekilde ayarlamak mümkündür. Böyle bir durum kimyasal katalizör için söz konusu değildir.

1.13.7. Sıcaklık

Sıcaklığın artırılması reaksiyona üç esas etkide bulunur:

1. Aşırı gerilim azalır
2. Depolarizanla hidrojen arasındaki reaksiyonun hızı artar
3. Depolarizanın katoda difüzyonu kolaylaşır

Bilindiği gibi atomlar, moleküller ve iyonlar sürekli hareket halindedirler. Kinetik teoriye göre sıcaklık arttıkça, atom, molekül ve iyonların hareketliliği de artar. Yani kinetik enerjisi artar. Bu durum, reaksiyonun oluşması için gerekli aktivasyon (etkinleşme) enerjisine sahip reaktantların (atom, molekül veya iyon) sayısında bir artış sağlar. Enerjisi aktivasyon enerjisine denk (veya daha yüksek) reaktantların sayısındaki artış ise reaksiyon hızının artmasına neden olur [82].

Yüksek aşırı gerilime gerek yoksa sıcaklığın artması yararlıdır. Eğer reaksiyon çok negatif potansiyelde gerçekleşiyorsa sıcaklığın artışı verimi azaltır. Sıcaklığın artması elektrooksidasyonda da aşırı gerilimi azaltır ve anoda hareket artar. Benzil alkolün benzaldehite yükseltgenmesi sırasında sıcaklık artışının benzaldehitin verimini arttırdığı belirtilmiştir [83].

1.13.8. Elektrokatalizörün Etkinliği

Belirli bir elektrot metali, reaksiyon hızını elektrot reaksiyonu sırasında ya da öncesinde aktive edebilir. Reaksiyon hızını sabit bir aşırı gerilimde akım yoğunluğunu yükselterek artırır. Bu tür elektrotlar bir reaktörde kullanıldığı zaman reaksiyon hızını % 100–200 kadar arttırabilir. Aktivasyon bir kaç yoldan yapılabilir. Birincisi temiz elektrot yüzeyine anodik ve katodik pulslar uygulanarak, ikincisi ise ultrasonik irradiation uygulayarak sağlanabilir. Örneğin polonyumdan meydana gelen α emisyonu gümüş elektrot üzerinde oksijen indirgemesine ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$) neden olmaktadır. Bu etkinin detaylı mekanizması, katalizörün yapısı üzerine etkisi ve çözeltideki iyonlar üzerine etkisi henüz bilinmemektedir.

1.13.9. Gözenekli Elektrot Kullanımı

Prosesteki maksimum reaksiyon hızı elektrot yüzeyine difüzyonla kontrol edilir. Bu da limit akım yoğunluğu \dot{I}_L ile ifade edilip aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$\dot{I}_L = DnFC/\delta \quad (1.14)$$

Proseste ekonomik olan, yüksek akım yoğunluğu ve küçük elektrot alanıdır. Birim alandaki akımı artırma yöntemlerinden bir tanesi çözeltiyi karıştırmaktır. Genelde de bu yapılmaktadır.

Çözelti konsantrasyonunun 1 M, difüzyon tabaka kalınlığı 0,05cm, elektrot çapı $10^{-2} \text{cm}^2 \text{sn}^{-2}$ ve mol sayısı 2 alınırsa $i_0 = 4 \times 10^{-2} \text{A.cm}^{-2}$ olarak bulunur. Çözelti karıştırılarak δ 0,05 cm'nin altına düşürülebilir. Bu sırada limit akım yoğunluğu $0,5 \text{Acm}^{-2}$ olur. Çözeltiyi karıştırmak ve çözelti akışını sağlamak için belirli bir iş yapmak gerekir. Çözelti hareketi akım yoğunluğunu fazla yükseltmez. Bu yüzden çözeltiyi karıştırmak yerine gözenekli elektrot kullanılır. 1960 larda gözenekli elektrotlar kullanılarak daha büyük akım yoğunluğu sağlanmıştır. Gözenekli elektrotlarda iç yüzey alanının dış geometrik alana oranı büyüktür. Bu tür elektrotlarda δ oldukça küçük bir değer

almaktadır ($\approx 10\text{-}5\text{cm}$) ve akım yoğunluğu yükselir. Amper seviyesinde akım yoğunlukları oluşur. Bu da elektrolizin verimliliğini arttırmaktadır.

1.13.10. Aşırı Gerilim Ve Ayrışma Gerilimi

Akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ($\eta = E_i - E_{tr}$). Katodun aşırı gerilimi (η_k) her zaman negatif, anodun aşırı gerilimi (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 [84,85].

Aktivasyon aşırı gerilimi ya da transfer aşırı gerilimi, potansiyeli belirleyen yüklü iyonların elektrot-elektrolit faz sınırında yük aktarımının engellenmesinden kaynaklanır. Bir elektrot-elektrolit faz sınırındaki elektriksel çift katman içinde elektrot tepkimesinin aktivasyon enerjisini değiştirerek elektrot tepkimesinin hızını etkileyen aşırı gerilime “aktivasyon ya da transfer aşırı gerilimi (η_A) denir.

Çözeltinin neden olduğu aşırı gerilime “direnç aşırı gerilimi (η_Ω) denir. Elektrolit çözeltiler iletken olmalarına karşın, akım geçişine direnç gösterirler. Bunun sonucunda, çalışma elektrotları arasında bir ohmik potansiyel düşmesi (IR) meydana gelir. Bu etki karşı elektrotu elektrolit ile doldurulmuş ince kapiler (Lugin kapileri) aracılığıyla çalışma elektrotunun yakınına getirilerek giderilebilir. Böylece kapilerin ucu ile elektrot yüzeyi arasında düzgün bir elektriksel alan oluşacağından direnç azalacaktır. Çözeltinin direncinin, 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 gerilim (η_D) denir. Genellikle yalnız indirgenme olayları için önemlidir ve karıştırma ile azaltılabilir.

Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin belirli bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulması sırasındaki tutuklukların neden olduğu aşırı gerilime kristal aşırı gerilimi (η_K) denir.

Derişim aşırı gerilimi (η_C), elektrokimyasal tepkimeler sonucunda elektrot dolayındaki elektrolitin derişiminin değişiminden kaynaklanmaktadır. Elektrot yüzeyi ile difüz

tabakanın dış yüzeyi arasında oluşan bu derişim farklılığı difüzyon aşırı gerilimi ile ilişkilidir. Hidrojen oluşumu reaksiyon hızı elektrot yüzeyine difüzyonla kontrol edilir [86].

Limit akım yoğunluğu (i_d) ;

$$\dot{I}_{d, H^+} = -DH + F CH^+ / \delta H^+ \quad (1.15)$$

$$\dot{I}_{d, H_2} = 2DH_2 + F PH_2 / \delta H_2 \quad (1.16)$$

Hidrojen aşırı gerilimi (η_{H_2});

$$\eta_{H_2} = \frac{-RT \ln \left(\frac{i}{i_{d, H^+}} \right)}{2F} + \frac{RT \ln \left(\frac{i}{i_{d, H^+}} \right)}{F} \quad (1.17)$$

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

Elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden olduğu aşırı gerilime ise "reaksiyon aşırı gerilimi", η_R denir.

Toplam aşırı gerilim bunların toplamıdır [85].

$$\eta = \eta_A + \eta_D + \eta_R + \eta_K + \eta_\Omega \quad (1.17)$$

Buradan anlaşılacağı gibi aşırı gerilim; metale, elektrolite, elektrolitin derişimine, metal ve elektrolit içerisindeki katkı maddelerine, uygulanan akım yoğunluğuna, sıcaklığa vb. gibi etkenlere bağlıdır.

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

$$E_{a.g.} = E_{anot} - E_{katot} \quad (1.18)$$

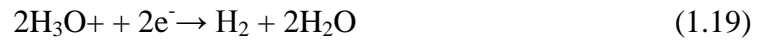
Buradan elde edilen $E_{a.g.}$ teorik ayrışma gerilimi olup, anot ve katotta hiç aşırı gerilim olmadığı kabulüne dayanır. Deneysel ayrışma geriliminin değeri tersinir pil potansiyelinden aşırı gerilim kadar daha fazladır [87]. Ayrışma geriliminin değeri tersinir pil potansiyelinden aşırı gerilim kadar daha fazladır. Aşırı gerilim ne kadar az ise ayrışma gerilimi de o kadar az olur.

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.

1.14. HİDROJEN OLUŞUM REAKSİYONLARI

Hidrojen oluşturma tepkimeleri;

Asit çözeltisi içerisinde,



Alkali çözeltilerde,



şeklindedir.

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

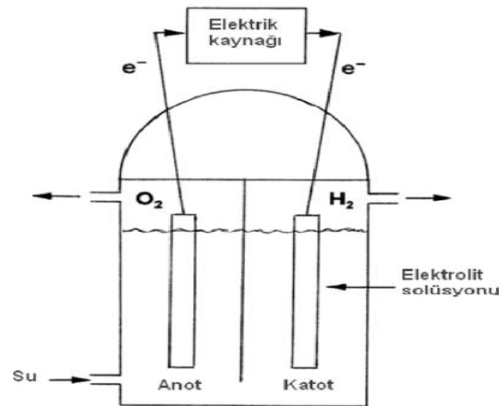
elektroda bağı olarak değişmemekte başka etkenlere de bağlıdır. Örneğin ağır suyun (D_2O) endüstriyel üretimde hidrojen gazı döteryum gazından (D_2) daha hızlı elektron vererek elektrot üzerinden çıkabilmektedir. Çözelti bu nedenle D_2O (ağır su) ile zenginleşir. Elektrot üzerinde metalin cinsine göre çeşitli gazlar çıkabilir. Hidrojen oluşumunu arttıran elektrokatalizör metal çözünebilir veya üzerinde oksit filmi oluşabilir.

1.15. ELEKTROLİZ

Sıvı suyun Gibbs oluşma fonksiyonu termodinamik tablolarda $25^\circ C$ 'de ve 1 atm basınçta -237.180 kJ/kmol olarak verilmektedir. Bu değer aynı zamanda elektroliz için gerekli minimum iş ifadesidir. 1 kg su için bu değer 13.166 kJ olurken, 1 kg hidrojen için bu değer 117.650 kJ yani 32.7 kWh olmaktadır. Eğer su $25^\circ C$ 'de buhar fazındaysa minimum iş 1 kg hidrojen üretimi için 113.387 kJ yani 31.5 kWh olacaktır.

Elektroliz işleminde kullanılan üç yöntem vardır: alkaline su elektrolizi, katı polimer elektrolizi ve yüksek sıcaklık buhar elektrolizi [88].

Alkaline su elektrolizi en yaygın olan yöntemdir. Şekil 1.15.'te alkaline elektroliz şematik olarak görülmektedir. % 25-35 oranında KOH içeren yaklaşık $80^\circ C$ 'de bir solüsyon, elektrolit olarak kullanılır. Su elektrolizinde harcanan elektrik miktarını geliştirmiş bir alkaline elektrolizer kullanarak indirmek için yapılan çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca bir inorganik membran kullanarak elektrik tüketimini daha da azaltmak için araştırmalar yapılmaktadır [89].

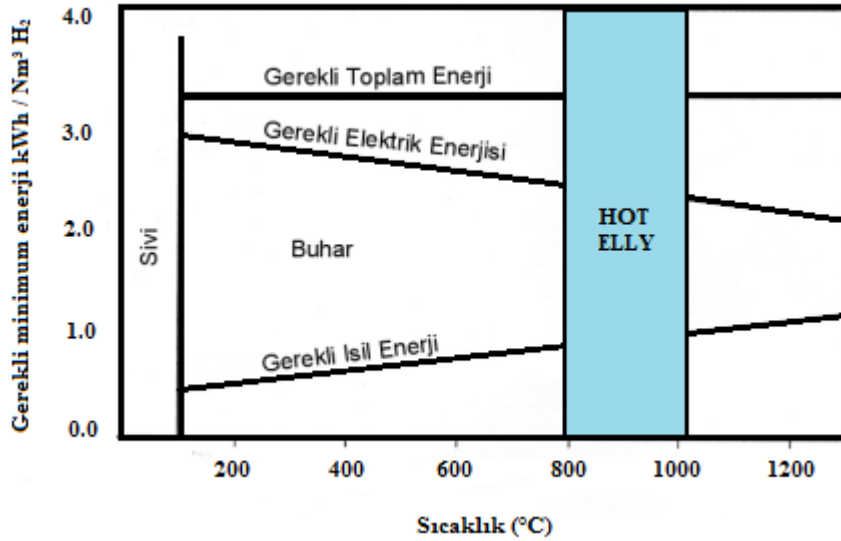


Şekil 1.15 Alkaline Su Elektrolizi [91].

Katı polimer elektrolizinde KOH elektrotu yerine elektrotlar arasında bir katı membran kullanılır. Bu membran, iyonize hidrojen atomlarını geçirirken elektronları geçirmez. Membran maddesi olarak nafyon, karbon fiber kâğıdı, proton değişim membranı kullanılabilir. Yüksek sıcaklık buhar elektrolizinde 1000 ° C sıcaklığında çalışan yitrium (Y₂O₃) ve zirkonyum oksit (ZrO₂) gibi seramik maddelerden yapılan katı elektrolitler kullanılır. Bu işlemde sıvı su yerine buhar kullanılır. Toplam enerji ihtiyacı:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.21)$$

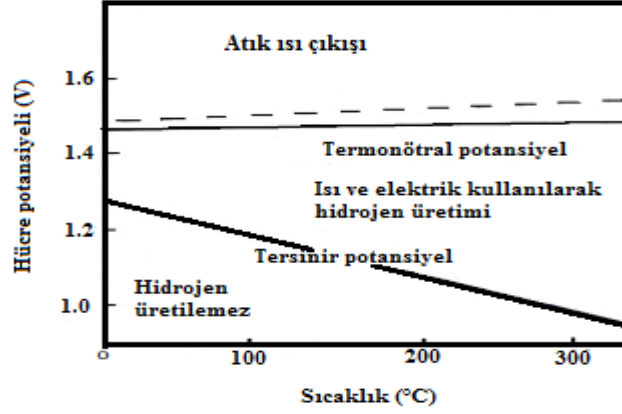
formülüyle ifade edilir. Burada ΔG Gibbs enerjisindeki değişim, T sıcaklık, ΔS is entropi farkıdır. ΔG elektrik olarak sağlanması gereken enerjiyi, ΔS ise ısı enerjiyi ifade eder. Şekil 1.16. 'da görüldüğü gibi ısı enerji girdisi arttıkça elektrik girdisi azalmaktadır.



Şekil 1.16. Yüksek sıcaklık elektrolizinde minimum enerji girdisinin sıcaklıkla değişimi, taralı bölge (hot elly) optimum çalışma aralığını göstermektedir [91].

Elektroliz hücresi, genelde düzlem bir metal veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı elektrolit genellikle KOH(aq) veya NaOH(aq) çözeltiden oluşmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında, akım pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akacaktır. Bunun sonucu olarak da elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır.

Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1.223 V yeterlidir. 1.229 V ve 1.481 V'lara denge potansiyeli veya tersinir potansiyeller denir. Bunların sıcaklıkla değişimi Şekil 1.17.'de gösterilmektedir.

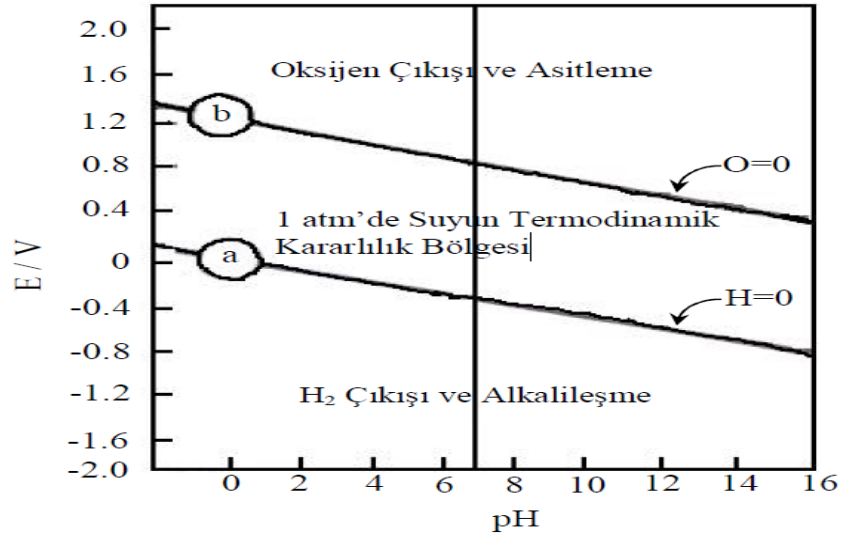


Şekil 1.17. Hücre potansiyelinin sıcaklık ile değişimi [91].

Şekil 13.3.'te görülen üç bölgeden birincisinde hidrojen üretimi imkânsızdır, ikinci bölgede % 100 verimdeki elektrikle yavaş yavaş gerçekleşirken üçüncü bölgede atık ısının üretimiyle hidrojen elde edilmektedir. Bu bölgeler sadece teorik olarak doğrudur, hidrojen tersinir potansiyelde oluşturulamaz çünkü elektroliz oranı gerçekte önemsizdir ve elektrodun bulunduğu suyun aktivitesi tamamen bir bütün değildir. Suyun elektrolizini sağlamak için yüksek potansiyel uygulanmalıdır. Ticari elektrolizörlerde 60–70°C ve 2.0 V potansiyel uygulanmaktadır. Uygulanan potansiyel değeri arttırıldıkça sistemdeki direncin, özellikle difüzyon direncinin artması nedeni ile kayıp enerji miktarı da artmakta ve enerjinin bir kısmı ısıya dönüşmektedir.

Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0.037 gr H₂ ve 0.296 gr O₂ açığa çıkar. Ancak aşırı gerilimden dolayı daha büyük potansiyeller uygulanmalıdır. Bu değerlerin pH ile değişimi Şekil 1.18.'de verilmiştir. Uygulanan potansiyel değeri arttırıldıkça sistemdeki direncin, özellikle difüzyon direncinin, artması nedeni ile kayıp enerji miktarı da artmakta ve enerjinin bir kısmı ısıya dönüşmektedir. Kuramsal olarak, her metreküp hidrojen için 2.8 kW-saat elektrik enerjisi yeterli olmakla birlikte pratikte kullanılan elektrik enerjisi miktarı bir metreküp hidrojen üretimi için 3.9-4.6 kW-saat arasında değişmektedir. Buna göre elektroliz işleminin verimi % 70 dolayında

olmaktadır. Ancak, son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar ve gelişen teknoloji sayesinde % 90 verim elde edilmiştir [92].



Şekil 1.18. Suyun elektrokimyasal denge çizelgesi [92].

Elektroliz sistemlerinde denge potansiyelinin üzerinde uygulanan potansiyel aşağıdaki denklemlerle açıklanabilir:

$$E = E_{tr} + \eta_a + \eta_k IR \quad (1.22)$$

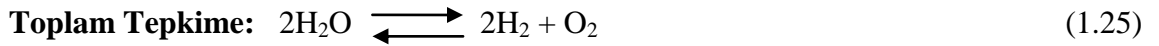
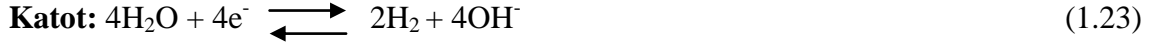
η_a ve η_k sırasıyla anodik ve katodik aşırı gerilimlerdir. I devreden geçen akım, E_{tr} suyun termo nötral elektroliz potansiyeli, R ise çözeltinin ve elektrotların elektriksel direncini göstermektedir. Sistemde bulunan aşırı gerilimler, çözelti ve elektrotların direnci, uygulanması gereken potansiyeli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

Hidrojen elde etme yöntemlerinden birisi olan suyun elektrolizinde yüksek saflıkta ve temiz hidrojen gazı üretilmektedir. Suyun elektrolizi sırasında çok fazla elektrik enerjisi harcanması, katalitik aktifliği yüksek materyaller üzerinde araştırma yapılmasını gündeme getirmiştir. Katalizör olarak kullanılan metal alaşımlar, asidik veya bazik ortamlarda hidrojen gazı eldesinde kullanılırlar. Suyun elektroliziyle hidrojen eldesi, hidrojen çıkış reaksiyonu (HER) olarak adlandırılıp birden fazla ara basamaktan oluşmaktadır. Hidrojen çıkış reaksiyonu (HER) en çok araştırılan elektrokimyasal reaksiyonlardan bir tanesi olup, 18. yy' dan beri bilinmektedir. HER, asidik ortamda ve

bazik ortamda bulunan türlerin farklılaşması nedeniyle farklılık göstermektedir. Suyun elektroliziyle katotta $H_{2(g)}$, anotta $O_{2(g)}$ çıkmaktadır [93].

1.15.1. Bazik Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (HER)

Alkali suyun elektrolizi ile meydana gelen, elektrokimyasal reaksiyonlar;



Bazik çözeltide 1.17. ve 1.18. tepkimelerinin standart potansiyelleri 25 °C'de normal hidrojen elektrotuna karşı sırasıyla; $E_{H_2O}^0 = -0.828 \text{ V}$, $E_{O_2}^0 = 0.401 \text{ V}$ tur.

Bu durumda toplam tepkimenin tersinir potansiyeli $E_{tr} = 1.229 \text{ V}$ olur. 25 °C'de $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ 'den;

$$-\Delta G^\circ = 2F(-E_{tr}) = 237.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 237.178 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 285.83 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 163.18 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (1 mol H için)}$$

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 $H^{O, en}_{H_2O} = 1.481 \text{ V}$ ($H^{O, en}_{H_2O}$: Entalpik elektroliz potansiyeli) olur ve su izotermal olarak elektroliz olur. Suyun elektrolizi için gerekli potansiyel (1.481 V) termodinamik olarak hesaplanan potansiyelden (1.229 V) daha büyüktür [94].

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 (i) ve tafel eğimi (b)' dir. Tüm aktif elektrotlar için i değeri en büyük ve b değeri en küçük olması istenir.

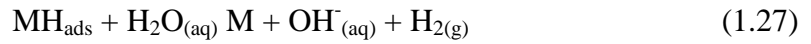
1.15.2. Bazik Ortamda Hidrojen Çıkış Reaksiyonu (Her) Mekanizması

HER; iyonik reaktantı, yük transferi, ardışık basamakları, ara yüzeyde adsorplanmış hidrojenin dönüşümünü ve gaz olarak ürünü içermektedir. Ayrıca elektrokimyasal reaksiyondan sonra yük transferi veya hidrojen iyonlarının difüzyonu ile hız kontrolünü içerir. Bazik ortamda hidrojen eldesi 3 basamakta gerçekleşir [93].

1. Volmer Reaksiyonu ile hidrojenin elektrokimyasal olarak adsorplanması



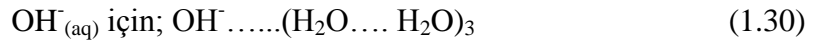
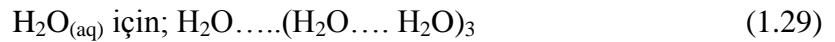
2. Heyrovsky Reaksiyonu ile elektrokimyasal desorpsiyon



3. Tafel Reaksiyonu ile kimyasal desorpsiyon



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



şeklinde iki hidratasyon kabukları içermektedir.

Bütün reaksiyonun kinetik davranışı, hız belirleme basamağı ile karakterize edilir. HER' nun kinetiğini aydınlatmak için öncelikle hız belirleme basamağını belirlemek gerekir. Bunun için elektrot ile çözelti 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 sıklık voltametri ile belirlenebilir. Kullanılan elektrotun türüne bağlı olarak HER mekanizması Volmer-Heyrovsky veya Volmer-Tafel (V_T) yolu üzerinden devam eder. V_T 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. Hidrojen çıkış reaksiyonundaki 3 ana basamak içinde hız kanunları geçerlidir. Dengedeki HER basamakları için hızlar;

$$V_V = V_H = V_T = 0 \quad (1.31)$$

Volmer ve Heyrovsky basamakları Langmiur izotermine uygunluk gösterir ve bu izoterm ile tanımlanır. Denge potansiyellerinde Heyrovsky (H) ve Tafel (T) basamakları için geri yöndeki hız sabitleri ihmal edilirse kararlı hal kaplaması olan Θ aşağıdaki gibidir [90].

$$\Theta_H = \frac{-(k'V+k'-V+k'H) + \sqrt{-(k'V+k'-V+k'H)^2 + 8k'Vk'T}}{4kT} \quad (1.32)$$

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

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

HER'nun Mekanizması;

1. Bütün potansiyel bölgelerinde güvenilir akım yoğunluğu kaydedilir.
2. Bütün potansiyel bölgelerinde $-0.95 > E > -1.4 \text{ V}$ HER'nun kinetiğini yük transferi kontrol eder.
3. HER'nun potansiyele bağlı 3 ana basamağı aşağıdaki gibidir.

- i) $V_T > V_H$ ise $E_D(\text{HER}) > E > -1.1 \text{ V}$,
- ii) $V_H > V_T$ ise $-1.1 > E > -1.2 \text{ V}$,

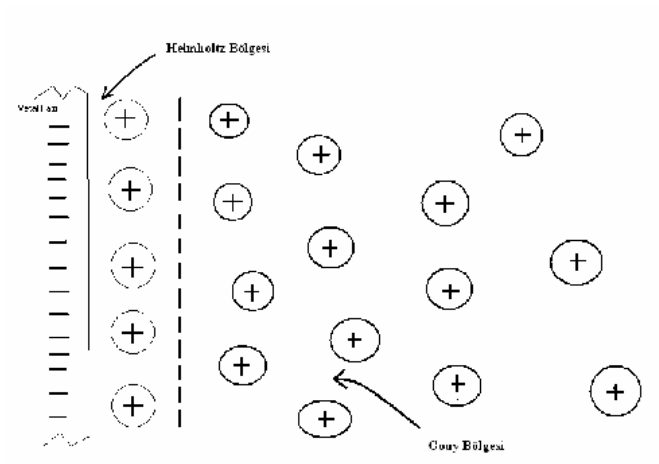
iii) $V_V = V_H > V_T$ ise potansiyel bölgesi $-1.2 V > E$ dir.

4. $\Theta H = f(E)$ olduğu zaman, potansiyel bölgelerinde polarizasyon eğrileri elde edilir.

1.15.3. Arayüzeyde Elektrot Potansiyelinin Oluşumu

Elektronik bir faz ile elektrolitik fazı ayıran ara yüzeyin bir yanında eksi yükler bir yanında artı yükler kendiliğinden birikmekte ve böylece iki ayrı elektrik yükü katmanı ortaya çıkmaktadır. Bu iki ayrı elektrik yükü katmanına elektriksel çift tabaka denilir. Katmanların oluşumu sonunda dinamik bir denge kurulmakta ve ara yüzeydeki yük birikimi iki yandaki iletkenlerin cinsine bağlı olan bir değerde sabit kalmaktadır. Artı veya eksi yüklü birimlerin bir fazdan öbürüne geçerek elektriksel çift tabaka oluşturma eğilimi göstermelerinin nedeni, bu birimlerin iki fazdaki kimyasal potansiyellerinin farklı olmasıdır. Yüklü birimler, kimyasal potansiyelin büyük olduğu fazdan küçük faza doğru geçer. Örneğin bakır sülfat çözeltisinde Cu^{+2} iyonlarının kimyasal potansiyeli metaldeki iyonların kimyasal potansiyelinden büyükse, çözeltideki hidratize bakır iyonlarından bir kısmı kendisini çevreleyen su moleküllerini geride bırakarak metalik faza geçer ve dolayısıyla metalin artı yüklenmesine neden olur. Metaldeki bu artı yük fazlalığı yeni Cu^{+2} iyonlarının çözeltiden metale geçmesini git gide daha zor hale getirir. Bunun yanı sıra, çözeltideki zıt yüklü iyonları (SO_4^{-2} iyonlarını) çekerek, ara yüzeyin çözelti yanında bir eksi yük katmanı oluşmasını da sağlar. Böylece, ara yüzeyin iki yanındaki kimyasal potansiyel farkını gidermek için başlayan iyon göçü sonunda bir elektriksel potansiyel farkının doğmasına yol açmış olur. Ara yüzeyin iki yanındaki elektriksel potansiyellerin farklı olması, bu sefer de, bu farkı yok etmek isteyen bir iyon göçüne sebep olur. Bu iyon hareketi, kimyasal potansiyel farkı nedeniyle oluşan harekete terstir yani Cu^{+2} iyonlarının metalden çözeltiye geçmeleri yönündedir. Elektronik fazla elektrolitik bir faz arasındaki ara yüzeyde oluşan elektriksel çift tabakası birleştirilmiş olarak bir düzlem kondansatörün iki levhası üzerindeki yük katmanlarına benzetilebilir. Bu model 1879' da H. Helmholtz tarafından önerilmiştir. Helmholtz modeli ancak sistemin sıcaklığının mutlak sifıra eşit olduğu (yükli taneciklerin termal hareketlerinin durduğu) bir ideal sınır halinde ve ancak bir dereceye kadar geçerli olabilir. Mutlak sifirdan yüksek sıcaklıklarda, çift tabakanın çözelti yanını oluşturan iyonların bir kısmı termal hareketlerle ara yüzeyden uzaklaşır. Bu hareket Şekil 1.19.'da görülmektedir. Böylece çift tabakanın çözelti ara yüzeyinin hemen yanındaki durağan bir bölge ile ondan sonra gelen yaygın bir bölgeden oluşmuş gibi

düşünülebilir. Elektriksel çift tabakadaki durağan bölgeye Helmholtz bölgesi, yaygın bölgeye ise Gouy bölgesi deniyor.



Şekil 1.19. Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi [93].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Elektroliz, elektrik akımı yardımıyla, çözünmüş kimyasal bileşiklerin redoks tepkimeleri ile ayrıştırılması işlemidir. Bu değişiklik, maddenin yükseltgenme ya da indirgenmesinden kaynaklanır. Elektroliz ile hidrojen üretimi gelişmiş elektrolizörler kullanılarak farklı amaç ve yöntemlerle çok sayıda üretici tarafından gerçekleştirilmekte ve bu alanda pek çok arge çalışması devam etmektedir.

Hidrojenin elektroliz yöntemi ile üretilmesinde saf su tercih edilmesinin sebebi işlem esnasında çözelti içerisinde oluşması istenmeyen süreksizliklerin giderilmesidir. Bu amaçla sisteme verilecek suyun özel arıtma sistemlerinden geçirilerek devreye verilmesi, elektrolizör ömrü ve hidrojen saflığı için oldukça önemlidir.

Üretilen hidrojenin ve oksijenin elektrolizör çıkışında toplama ilave bir filtreden geçirilmesi ile toplama haznelere temiz gaz geçişi sağlanmış olmaktadır.

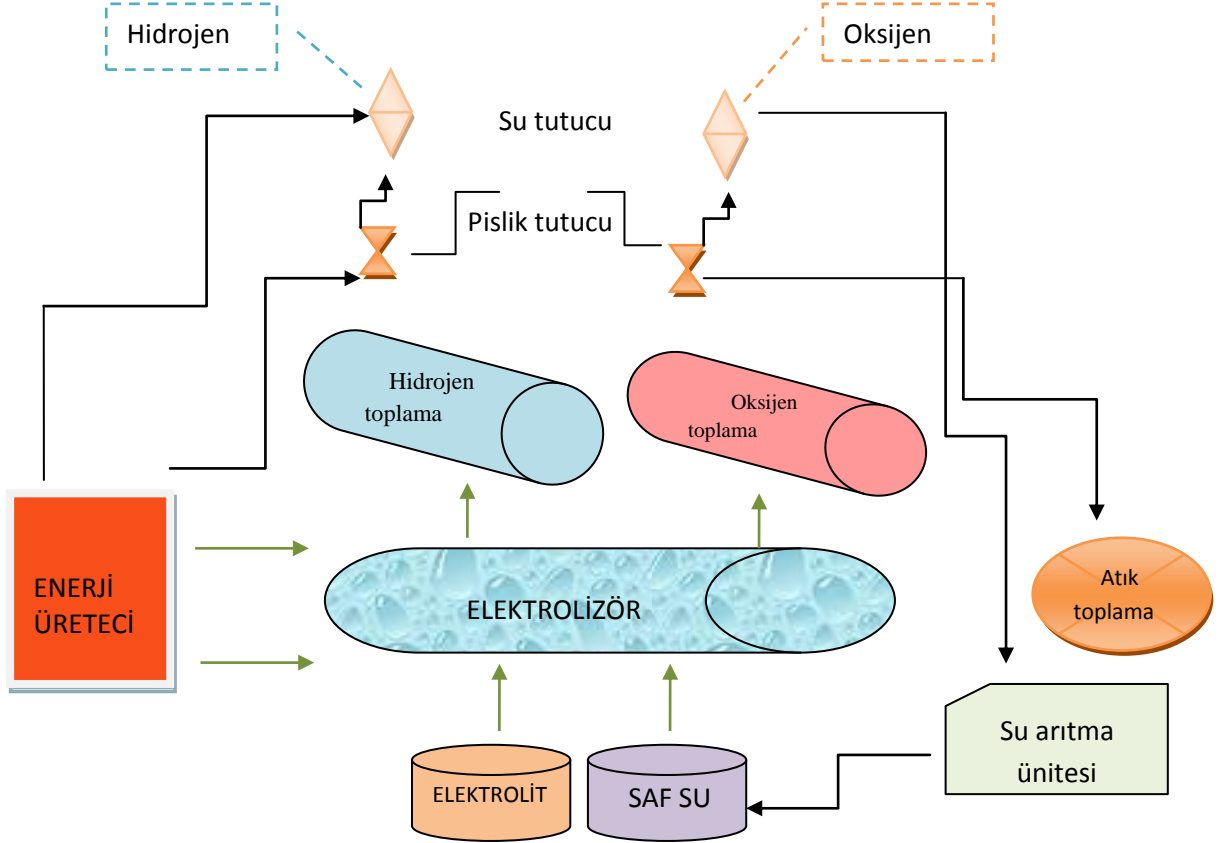
Gerek % 100 kuru hidrojen gazı eldesinin mümkün görülmemesi gerekse gazların depo edildikleri haznelere çeperlerine teması sonucu yoğunlaşmanın olabileceği ihtimallerinin göz ardı edilmemesi sistemin yaygın kullanımı için önemli bir noktadır. Bu noktada üretilen gazların kurutuculardan geçirilecek içlerinde eser miktarda bulunan nemden arındırılması sistem verimi üzerinde olumlu etki oluşturacaktır. Bu amaçla yeni bir kurutucu tasarlanmasındansa ticari olarak üretilen kurutucular tercih edilmesi sistemi daha ekonomik kılacaktır.

Bu amaç ile tasarlanan bir elektroliz tesisinin şematik gösteimi Şekil 2.1.'de görülmektedir.

Elektroliz yolu ile hidrojen üretiminde kullanılmak üzere tasarlanacak elektrolizör ünitesinin matematiksel modellemesinin tamamlanmasında Faraday kanunlarının doğru anlaşılması gerekmektedir. Elektroliz olayını ilk kez inceleyen M. Faraday, elektroliz hücresinden geçen akım miktarı ile ayrılan madde miktarı arasındaki ilişkiyi gösteren iki yasa sunmuştur. Bu yasalara Faraday yasaları denilmiştir. Bu yasaya göre:

- 1- Elektrolitik bozunma ürünlerinin miktarı, elektroliz hücresinden geçen akım ile doğru orantılıdır.

2- Belli bir elektrik miktarının değişik elektrolitlerden ayırdığı maddelerin kütle oranları, bunların kimyasal eşdeğer ağırlıkları oranı gibidir.



Şekil 2.1. Elektroliz ünitesi şematik gösterimi.

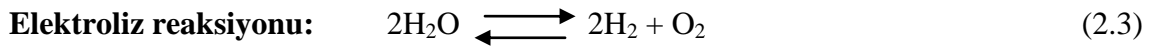
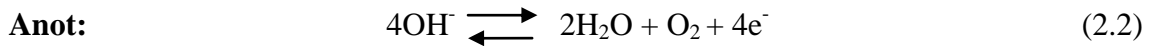
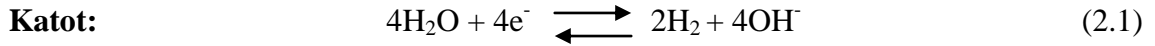
2.1 MATEMATİKSEL MODELLEME

2.1.1. Elektrolitik Çözelti

Suyun elektrolizi ile hidrojen gazı üretimde, saf suyun elektriksel iletkenliğinin düşük olması nedeniyle genellikle KOH veya NaOH'in sulu çözeltileri kullanılır. Denge konsantrasyonlarında KOH çözeltisinin iletkenliği NaOH çözeltisinden daha yüksektir. Çözünmüş olan bir madde ile dışarıdan alınan ya da verilen elektrik yükleri arasında oluşan tepkimelere hücre tepkimeleri denir. Bu elektrolitler yüksek saflıkta olmalıdır ve özellikle klorür içermemelidir. Çünkü klorür, elektrotlarda özellikle anotta korozif etki yapar.

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

Alkali suyun elektrolizi ile meydana gelen elektrokimyasal hücre reaksiyonları aşağıdaki gibi oluşmaktadır.



Meydana gelen reaksiyonlara ait hücre gerilimi anot ve katot gerilimlerinin toplamına eşittir.

$$E^\circ_{\text{hücre}} = E^\circ_{\text{katot}} + E^\circ_{\text{anot}} \quad (2.4)$$

Elektroliz hücreleri üzerinde yapılan çalışmalarda istenen verim değerine her zaman standart sıcaklık ve basınç altında ulaşılması mümkün olmamaktadır. Bu yüzden çalışmalar sırasında ortam şartlarından kaynaklanacak hataların minimize edilebilmesi için 1900'lü yıllarda Alman kimyager Walther Hermann Nernst'ün standart koşulların sağlanmadığı durumlarda da kullanılabilecek bir matematiksel formülü kullanılmıştır.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (2.5)$$

Gibbs kanunlarına göre türetilen bu denklemde gibbs serbest enerjisini reaksiyon elektriksel enerjisi olarak yazılırsa denklem 2.6 elde edilir.

$$n \cdot F \cdot \Delta E = n \cdot F \cdot \Delta E^\circ + RT \ln Q \quad (2.6)$$

Bir mol ürün için 25°C çalışma sıcaklığı düşünüldüğünde hücre potansiyeli denklemi aşağıdaki gibi sadeleştirilebilir.

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 0.0592 \times \ln Q \quad (2.7)$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - 0.0592 \times \log \frac{1}{[\text{H}^+]^+} \quad (2.8)$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ + 0.0592 \log(H^+) \quad (2.9)$$

Yapılacak hesaplamalarda kullanılacak sabit değerlere ait katodik fonksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$$e_{H^+, H_2} = E^0 + 0,059. \log (H^+) \quad (2.10)$$

$$e_{K^+, K_0} = E^0 + 0,059. \log (H^+) \quad (2.11)$$

Değerler hesaplandığında $e_{H^+, H_2} > e_{K^+, K_0}$ ise denklem 2.10, $e_{K^+, K_0} > e_{H^+, H_2}$ ise denklem 2.11 gerçekleşir.

Yapılacak hesaplamalarda kullanılacak sabit değerlere ait anodik fonksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$$e_{OH^-, OH} = E^0 + 0,059. \log (pH) \quad (2.12)$$

$$e_{K^+, K_0} = E^0 + 0,059. \log (pH) \quad (2.13)$$

2.1.2. Elektrolizör Boyutlarının Belirlenmesi

Elektrik ve kimyasal değişme arasındaki nicel ilişkiyi açıklayan Michael Faraday, yaptığı elektroliz deneyleri sonucunda toplanan madde miktarlarının devreden geçen yük miktarı ile doğru orantılı olduğunu ifade edecek aşağıdaki denklemi ortaya koymuştur.

$$m = \frac{Q M}{F z} \quad (2.14)$$

Denklem 2.14'te Q yerine $Q = I.t$ yazıldığında zamana bağlı üretilen madde miktarı denklemi elde edilmektedir.

$$m = \frac{I.t.M}{F.z} \quad (2.15)$$

Elektroliz süresince hücredeki potansiyelin sabit tutulması halinde hücre akımındaki değişiklikler incelenebilir. Elektroliz ilerledikçe çözeltilerdeki iyonlar azalacağından akım da azalır, fakat konsantrasyon polarizasyonu artar. Gerçekte konsantrasyon polarizasyonunun başlamasıyla akımda zamana göre eksponensiyel bir azalma gözlenir.

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kt} \quad (2.16)$$

Denklem 2.16'da yer alan k sabiti yerine $k = 28.5 \cdot \frac{D \cdot A}{V \cdot d}$ yazıldığında detaylı akım değişim denklemi elde edilmiş olur.

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\frac{28.5 \times D \times A \times t}{V \times d}} \quad (2.17)$$

Burada D: difüzyon katsayısı, A: elektrot yüzey alanı, V: hacim, d: yüzey tabakasının kalınlığını göstermektedir.

2.2. ELEKTROLİZÖR

Halen kullanılan pek çok yakıttan daha verimli olan ve çevreye zararlı gaz emisyonu oluşturmayan hidrojen gazı eldesinde kullanılan elektrolizörler üzerinde yapılan araştırmalar sistem verimlerinin istenen düzeylere henüz ulaşmadığını göstermektedir. Bu yüzden çalışmanın bu kısmında istenen verim değerlerinin elde edilebilmesi için iki farklı elektrolizör tasarlanmasına karar verilmiştir.

2.2.1. Tasarım Kriterleri

- Elektroliz sırasında üretilecek olan hidrojenin miktarı akım değerinde olduğu gibi doğrudan elektrot yüzey alanına bağlıdır. İstenen kapasiteyi sağlayacak minimum elektrot çapında elektrot kullanılmalıdır.
- Hidrojen üretiminde kullanılacak elektrotların yüzey alanları kadar elektrotlar arası mesafe de önem taşımaktadır. Bu yüzden elektrotlar arası mesafenin optimum düzeyde olacağı bir tasarım gerçekleştirilmelidir.
- Elektrolizörde kullanılan her bir elektroda enerji vermek sistem aşırı gerilimini artıracığından akım uygulaması atlamalı olacak şekilde kurulum yapılmalıdır.
- Sistemden elde edilecek hidrojen ve oksijen gazlarının ayrı ayrı kullanımı isteneceğinden elektrolizör her iki gaz için toplama kanalı ve kabı yerleştirilmelidir.
- Sistemde her alanda kullanım kolaylığının sağlanması amacı ile DC akım kaynağı kullanılmalıdır.

2.2.2. Tasarım Süreci

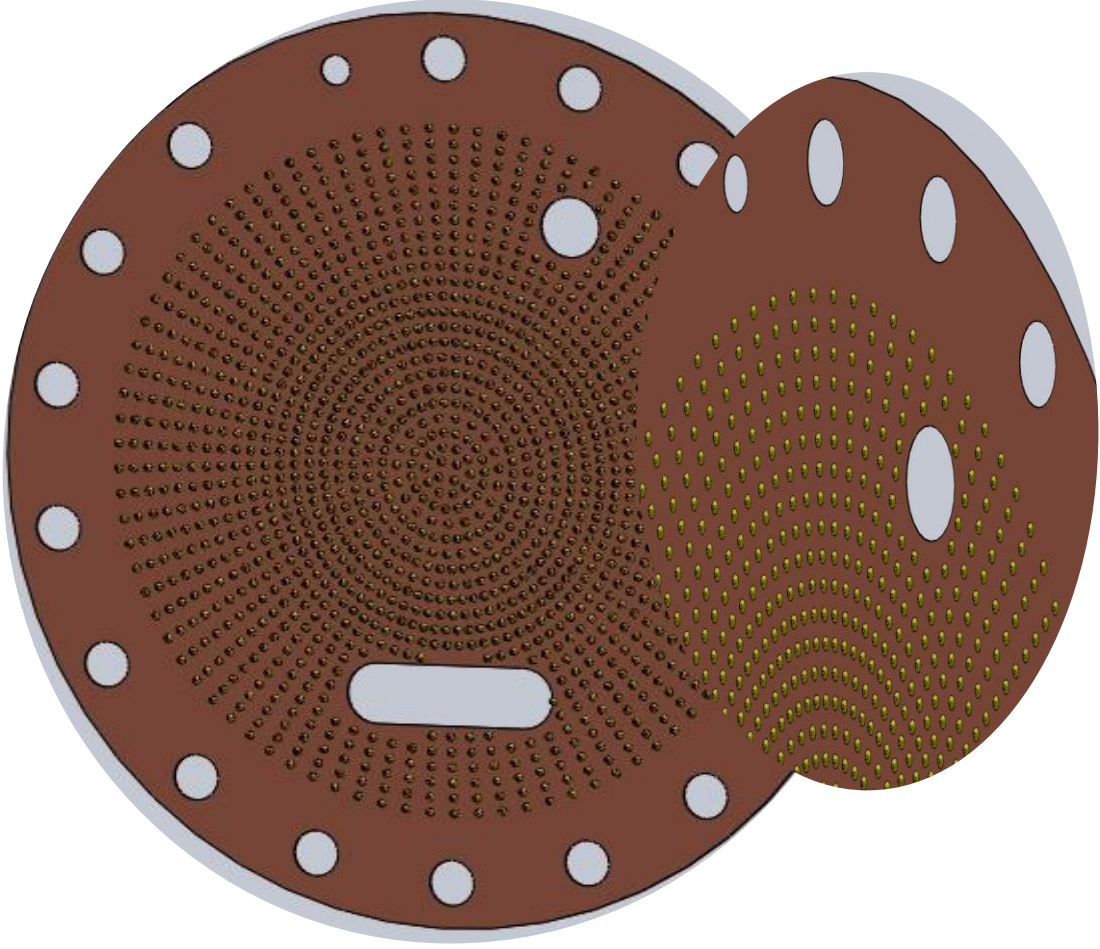
İlk tasarım kriteri istenen kapasiteyi sağlayacak minimum çapa sahip elektrot tasarlanmasını belirtmektedir. Üretilen hidrojen miktarı akıma ve elektrot yüzey alanına paralel olarak artış göstermektedir. Bu durumda istenen kapasitenin sağlanması için elektrot çapının artırılması gerekiyor gibi görünse de bunu sağlamanın bir diğer yolu gözenekli yapıya sahip elektrot kullanmak olabilir. Yüzeyle oluşturulan gözenekler yüzey alanını artırırken sayılarının artırılması elektrot çapının da azalmasını sağlayacaktır. Bu yüzden sistemde gözenekli yapının madde miktarına etkisinin değerlendirilmesi amacı ile iki farklı yapıda elektrot üzerinde çalışılmasına karar verilmiştir.

Oluşturulan gözenekler için farklı geometriler üzerinde çalışmalar yapılmış, korozyona karşı dayanıklılığı ve yüzey sürekliliğinin sağlanması amacı ile küresel yapıya sahip gözeneklerin kullanılmasına karar verilmiştir.

Elektrolizör dış gövdesi uygulanan gerilimden etkilenmemesi için şeffaf polipropilen plastik malzeme kullanılarak oluşturulmuştur. Bu sayede ölçüm cihazları ve toplama hazneleri yüksek gerilimden korunurken sistemin rahat gözlenmesi sağlanmıştır.

Çalışmalarda farklı elektrot malzemeleri kullanılarak elektrot malzemesinin elektrolize etkisi değerlendirilmiştir.

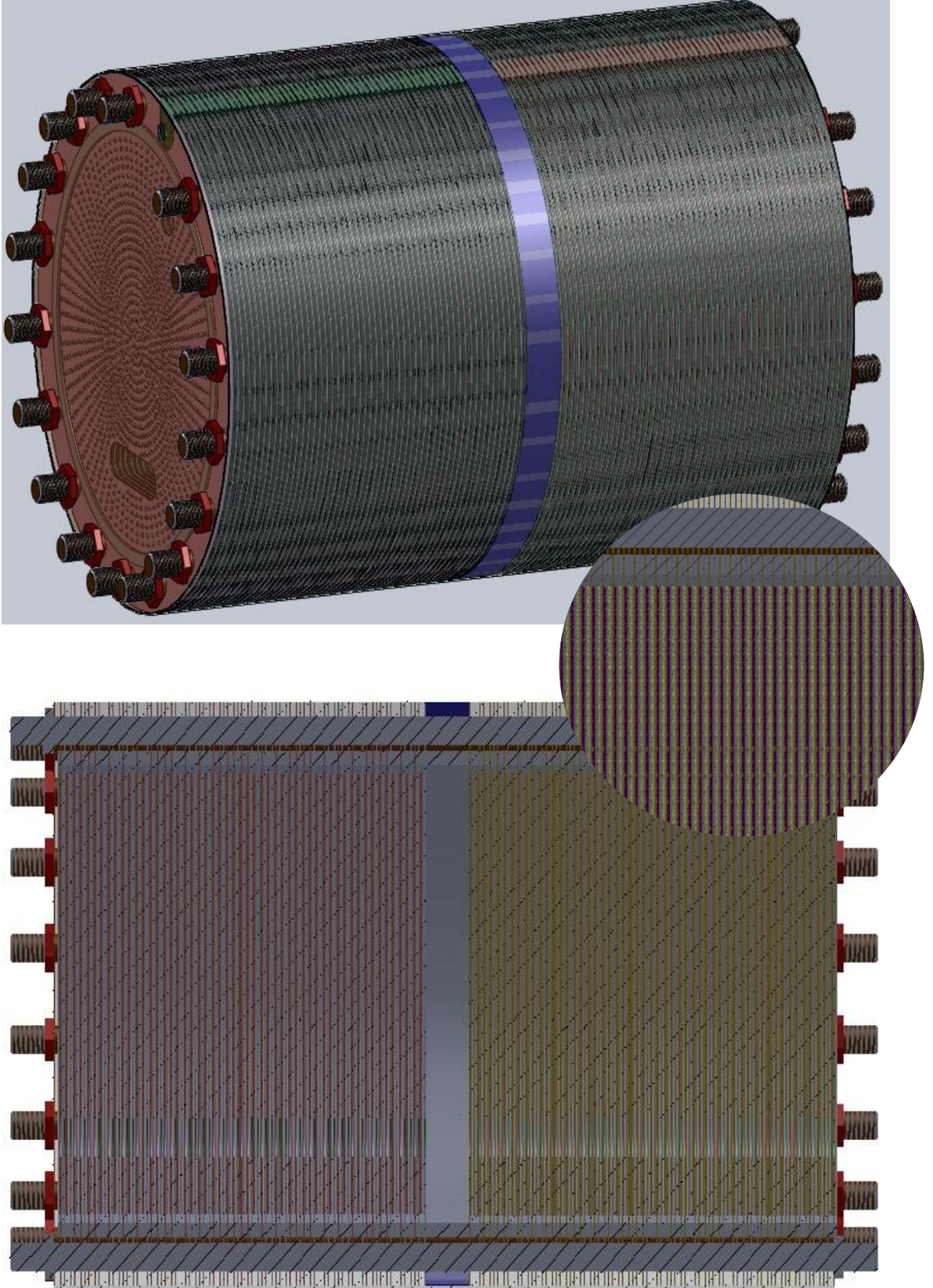
Tasarımda; denklem 2.15 ve 2.17 kullanılarak yapılan hesaplamalar sonrasında elde edilen veriler ışığında; anot ve katotların çapları 57.03 cm, kalınlıkları 0.5 cm olarak belirlenmiştir ve her birinin yüzey alanı 0.49 cm^2 olan 485 adet gözenek elektrotlar üzerine yerleştirilmiştir. Her bir yüklü elektrotun arkasından akım uçlarına bağlı olmayan nötr elektrot yerleştirilerek aşırı gerilimlerin önüne geçilmeye çalışılmıştır. Aynı zamanda her elektrottan sonra kauçuk conta kullanılarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Şekil 2.2.'de tasarlanmış elektrot görülmüştür.



Şekil 2.2. Tasarlanmış elektrot.

Montajı tamamlanan elektroliz üretecinde katod ve anot grubunda 212 adet plaka, 2 adet son kapak, 1 adet orta ring (boşluk), 2 adet gaz toplayıcı ve diğer destek parçalar kullanılmıştır.

Şekil 2.3.'te de görüldüğü gibi tasarımda tek ünite içerisinde hidrojen ve oksijen gazlarının aynı anda toplanması için gövde tam ortadan ikiye ayrılmış ve gaz toplama kanallarının gövde dışına çıkışının sağlanması için bu alan boş bırakılmıştır. Bu sayede ikiye ayrılmış bir çalışma prensibi oluşturulmak istenmektedir. Elektrolizörün bir tarafında hidrojen diğer tarafında oksijen üretimi işlemi gerçekleşmektedir. Bu şekilde tek bir elektrolizör ünitesinde 2 farklı gazın toplanması sağlanacaktır.



Şekil 2.3. Tasarlanmış elektrolizör.

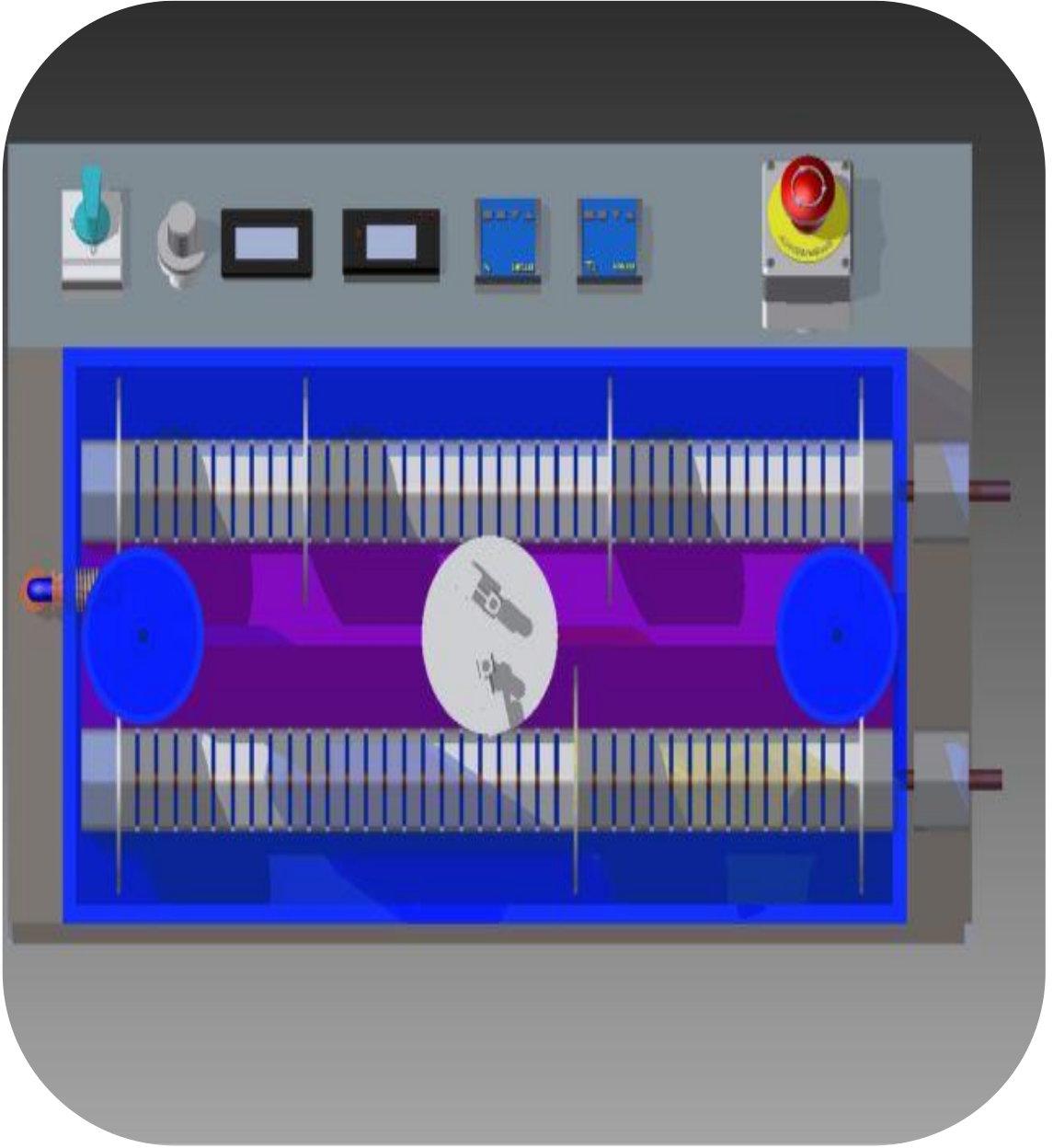
Yapılan tasarımın ön değerlendirmesinin yapılabilmesi için düzenlenen prototip elektroliz ünitesi 30 x 60 x 20 cm ölçülerinde sert plastikten imal edilmiştir. Hazne içi anot ve katot olmak üzere uzun kenar üzerinden iki bölmeye ayrılmış ve her bir bölmeye 40 adet 6cm çapında, AISI 316 kalite paslanmaz çelik levhadan daire şeklinde kesilerek hazırlanmış, elektrot yerleştirilmiştir. Bu tasarımda elektrotlar gözenekli değil düzlemsel seçilmiştir. Çalışmaya başlanmadan önce elektrot yüzeyindeki süreksizliklerin giderilmesi amacı ile mekanik parlataıcı ile zımparadan geçirilmiştir. Şekil 2.4.'te prototip elektroliz ünitesi görülmektedir.



Şekil 2.4. Prototip elektroliz ünitesi.

Hazne üzerinde yer alan toplanma bölmesinin iç alanı hidrojen ve oksijenin ayrı ayrı toplanması için ikiye bölünmüştür. Toplama haznesinin yanında elektrolitik çözeltinin

seviyesini kontrol edebileceğimiz iki adet gösterge haznesi yer almaktadır. Şekil 2.5.'te prototip elektroliz ünitesi elektroliz haznesi görülmektedir.



Şekil 2.5. Prototip elektroliz ünitesi elektroliz haznesi.

Ayrıca sisteme; uygulanan gerilimi, akımı ve sıcaklığı kontrol edebilmeyi sağlayan göstergeler yerleştirilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. MATEMATİKSEL BULGULAR

Matematiksel hesaplamalar detaylandırılmadan önce sistemde kullanılması gereken elektrot türlerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda anot elektrot olarak platin tercih edilmiş, katot grubunda ise farklı elektrot türleri üzerinde çalışmalar yapılacaktır. Yapılacak hesaplamalar 1 M KOH çözeltisi düşünülerek gerçekleştirilmiştir.

Elektroliz ile hidrojen üretiminde kullanılabilecek olan katot elektrotlar civa, çelik, nikel, pirinç ve bakır olarak belirlenmiştir. Bu hesaplamalar sırasında kullanılacak olan standart elektrot potansiyelleri aşağıdaki Çizelge 3.1.'den yararlanılarak belirlenmiştir. Kullanılacak elektrot özelliklerine göre; uygulanan gerilim, elektrot yüzey alanı, uygulama süresi ve çözelti hacmine bağlı olarak üretilebilecek hidrojen gazı miktarları teorik olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1. Bazı elektrotlara ait standart elektrot gerilimleri ve devre yarı reaksiyonları.

Elektrot	Yarı-reaksiyon	E°/V
Li Li ⁺	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3.045
K K ⁺	K ⁺ + e ⁻ → K	-2.925
K K ⁺	K ⁺ + e ⁻ → K	-2.925
Na Na ⁺	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2.714
Mg Mg ²⁺	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2.363
Al Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1.662

Mn Mn²⁺	$\text{Mn}_2^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.185
Mn Mn²⁺	$\text{Mn}_2^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.185
Cr Cr³⁺	$\text{Cr}_3^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
Pt Cr₂⁺, Cr₃⁺	$\text{Cr}_3^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}_2^+$	-0,408
Pb PbSO₄ SO₄²⁻	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.359
Ni Ni²⁺	$\text{Ni}_2^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
Ag AgI I⁻	$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.152
Pb Pb₂⁺	$\text{Pb}_2^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
Pt H₂ H⁺	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.0000
Pt Cu⁺, Cu₂⁺	$\text{Cu}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0.153
Ag AgCl Cl⁻	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.223
Pt Hg Hg₂ Cl₂ Cl⁻	$\text{Hg}_2 \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{Hg}$	+0.268
Cu Cu₂⁺	$\text{Cu}_2^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337
Pt I₂ I⁻	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.536
Pt O₂ H₂ O₂	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0.682

Pt Fe₂⁺, Fe₃⁺	$Fe_3^+ + e^- \rightarrow Fe_2^+$	+0,771
Hg Hg₂₂⁺	$Hg_2^{+2} + 2e^- \rightarrow 2Hg$	+0,788
Pt Br₂ Br⁻	$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+1,065
Pt Cl₂ Cl⁻	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+1,360
Pt Mn₂⁺, MnO₄⁻	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5e^- \rightarrow Mn_2^+ + 4H_2O$	+1,51
Pt H₂O₂ H⁺	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,776
Pt O₃ H⁺	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
Pt F₂ F⁻	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+2,87
Pi H₂ H⁺	Pi	+2,52

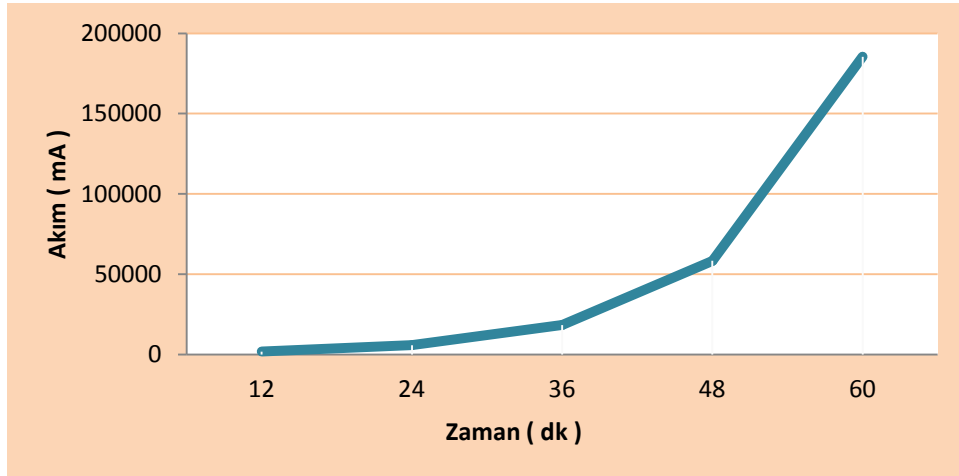
Elektrolizörün pH = 10⁻⁷ olarak çalışacağı düşünülerek denklem 2.10 ve 2.11’de yapılan hesaplamalarda $e_{H^+,H_2} = -0.41$ volt ve $e_{K^+,K_0} = -2.925$ volt olarak hesaplanmıştır. $e_{H^+, H_2} > e_{K^+, K_0}$ olduğundan modellerde kullanılacak standart katot gerilimi $e_{katot} = -0.41 + e_{elektrot}$ olarak belirlenmiştir. Denklem 2.12 ve 2.13 kullanılarak yapılan hesaplamalarda ise $e_{OH^-,OH} = 0.8$ volt, $e_{Pt^+,Pt} = 0.41$ volt olarak belirlenmiştir.

Bu standart değerler kullanılarak farklı elektrot çiftleri için ayrışma gerilimleri aşağıdaki Çizelge 3.2.’de görüldüğü gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2. Farklı elektrot çiftleri için ayrışma gerilimleri.

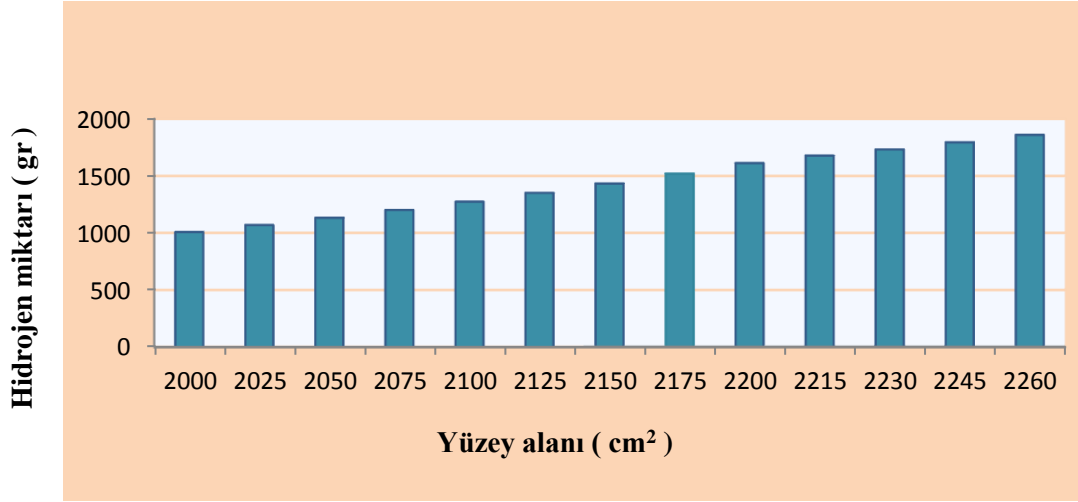
MODEL	ANOT	KATOT	AYRIŞMA GERİLİMİ
Model 1	Platin	Civa	1.64 volt
Model 2	Platin	Çelik	1.07 volt
Model 3	Platin	Nikel	0.62 volt
Model 4	Platin	Pirinç	1.69 volt
Model 5	Platin	Bakır	1.23 volt
Model 6	Çelik	Çelik	0,59 volt

$V_0 = 100$ volt, $I_0 = 569.948$ amper, $t = 10$ dk, $D = 0.22356$ cm, $A = 2215$ cm², $V = 100000$ cm³ başlangıç verileri ile denklem 2.17 kullanılarak yapılan hesaplamalarda zamana bağlı olarak elektrolitik çözelti içerisinde gözlenen akımdaki değişim Şekil 3.1.'deki gibi elde edilmiştir.



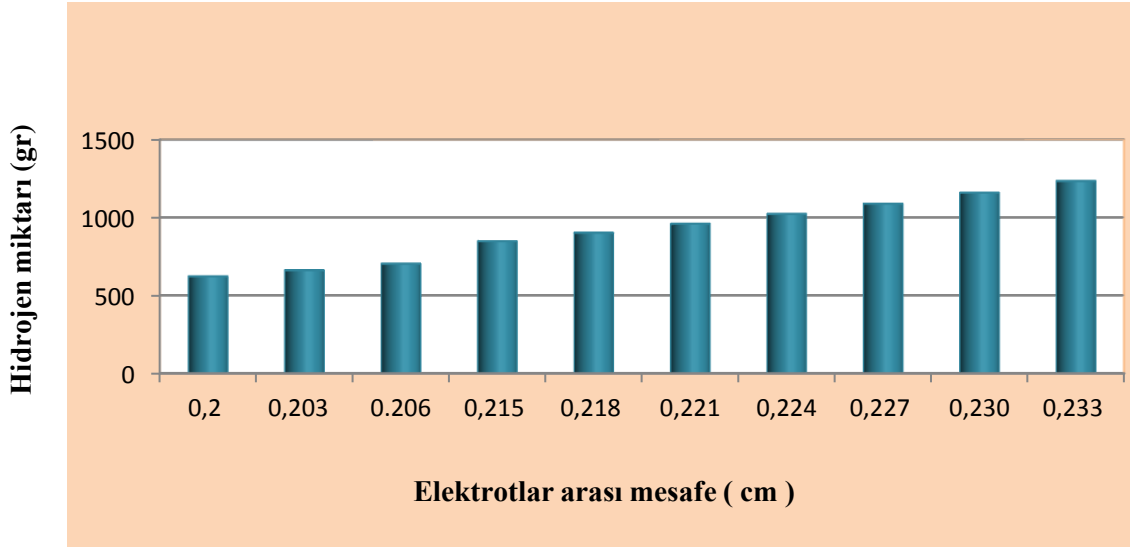
Şekil 3.1. Zamana bağlı akım değişimini gösterir şekil.

Mathcad Prime 3.0 programı kullanılarak $V_0 = 100$ volt, $V = 100000$ cm³, $D = 0.22356$ cm ve $A = 2000$ cm² başlangıç verileri ile 60 dakikalık periyotlarda elektrotlar arası mesafe sabit tutularak yüzey alanına bağlı olarak üretilen hidrojen miktarı denklem 2.15 ve 2.17 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre yüzey alanına bağlı olarak üretilen hidrojen miktarı Şekil 3.2.'de görülmektedir.



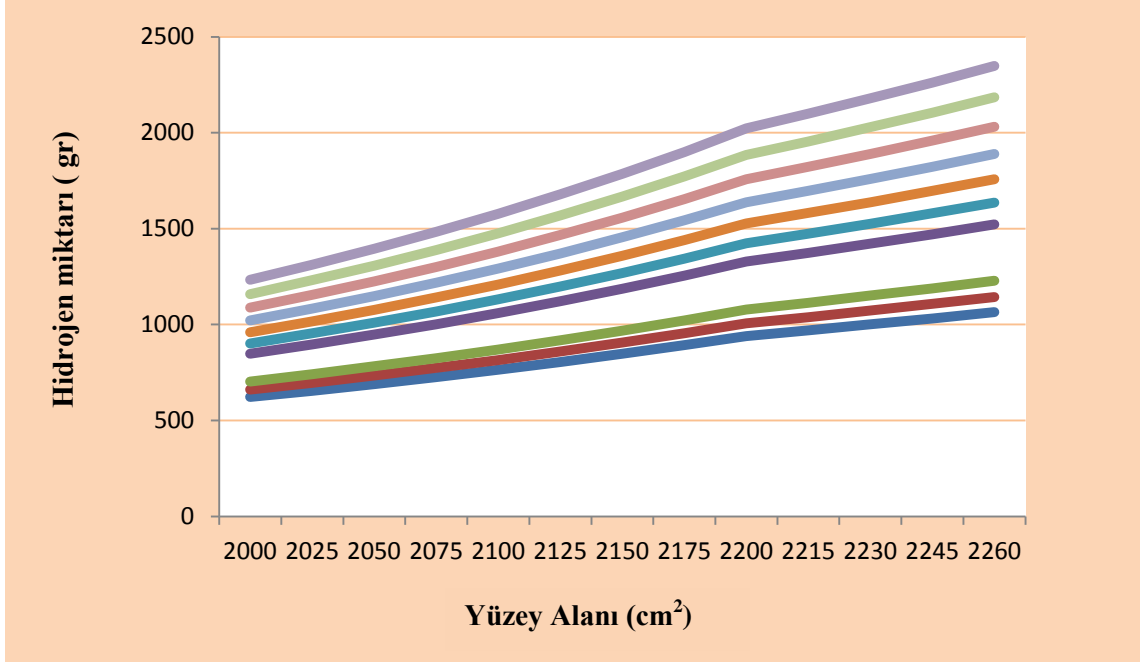
Şekil 3.2. Yüzey alanına bağlı olarak üretilen hidrojen miktarı.

Aynı başlangıç değerlerinde elektrot yüzey alanı ($A = 2000 \text{ cm}^2$) sabit tutularak 60 dakikalık periyotlarda elektrotlar arası mesafeye bağlı olarak hidrojen miktarı Şekil 3.3.'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Elektrotlar arası mesafeye bağlı olarak üretilen hidrojen miktarı.

Elektroliz yöntemi ile hidrojen üretimine elektrot yüzey alanı ve elektrotlar arası mesafenin etkisinin değerlendirilmesi için her iki değişken içinde 15 adet farklı değerlendirme yapılmış ve elde edilen veriler Şekil 3.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Elektrot yüzey alanı ve elektrotlar arası mesafenin hidrojen üretimine etkisi.

Saatte 20 m^3 hidrojen gazının üretilebileceği maksimum elektrot yüzey alanı 2215 cm^2 olarak okunmuştur. Bu değer elektrotlar arası mesafede yaklaşık olarak 0.223 cm ' ye karşılık geldiği görülmektedir. Yani gözenekli elektrot kullanılarak yapılan hesaplamalarda 1680 gr hidrojen üretilebilmektedir.

Düzlemsel elektrot kullanılması halinde aynı başlangıç verilerinde $A = 2050.84 \text{ cm}^2$ olmaktadır. Bu durumda yine denklem 2.15 ve 2.17 kullanılarak yapılan değerler 60 dk sonunda 1135 gr hidrojen üretilebildiği görülmüştür.

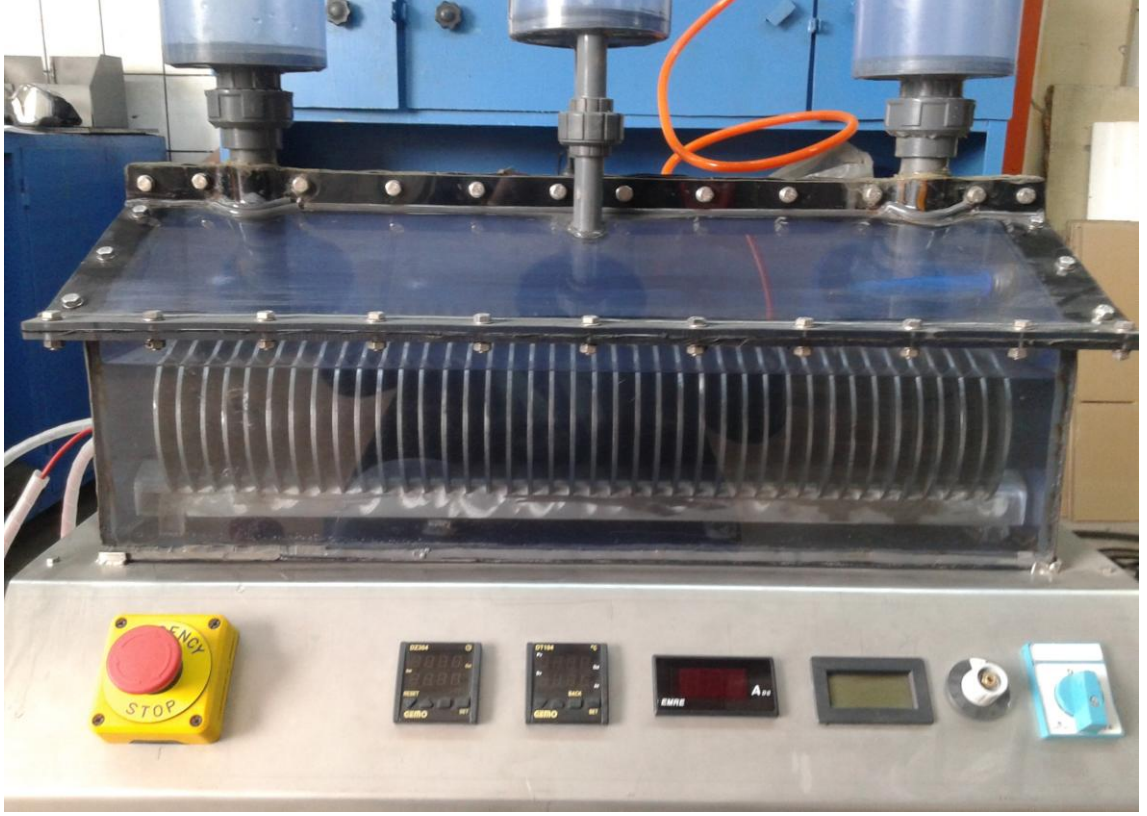
Gözenekli elektrot kullanıldığında sisteme uygulanacak olan toplam güç $56.994,8 \text{ watt}$ 'tır. Üretilen toplam hidrojen göz önüne alındığında 1 m^3 hidrojenin üretilebilmesi için aynı özelliklerde kurulacak bir sistemde harcanacak enerji $2.849,74 \text{ watt}$ olduğu tespit edilmiştir.

3.2. DENEYSEL BULGULAR

Matematiksel hesaplamaların gerçekte uygunluğunun değerlendirilmesi amacıyla kurulan deney düzeneğinde elektrolitik çözelti, dışarıda hazırlanarak gösterge hazneleri yardımı ile Şekil 3.5'te de görüldüğü gibi sistem içerisine dahil edilmiştir. Deney düzeneğinin su ile dolu hali Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de görülmektedir.



Şekil 3.5. Elektrolitik çözeltinin sisteme dahil edilmesi.

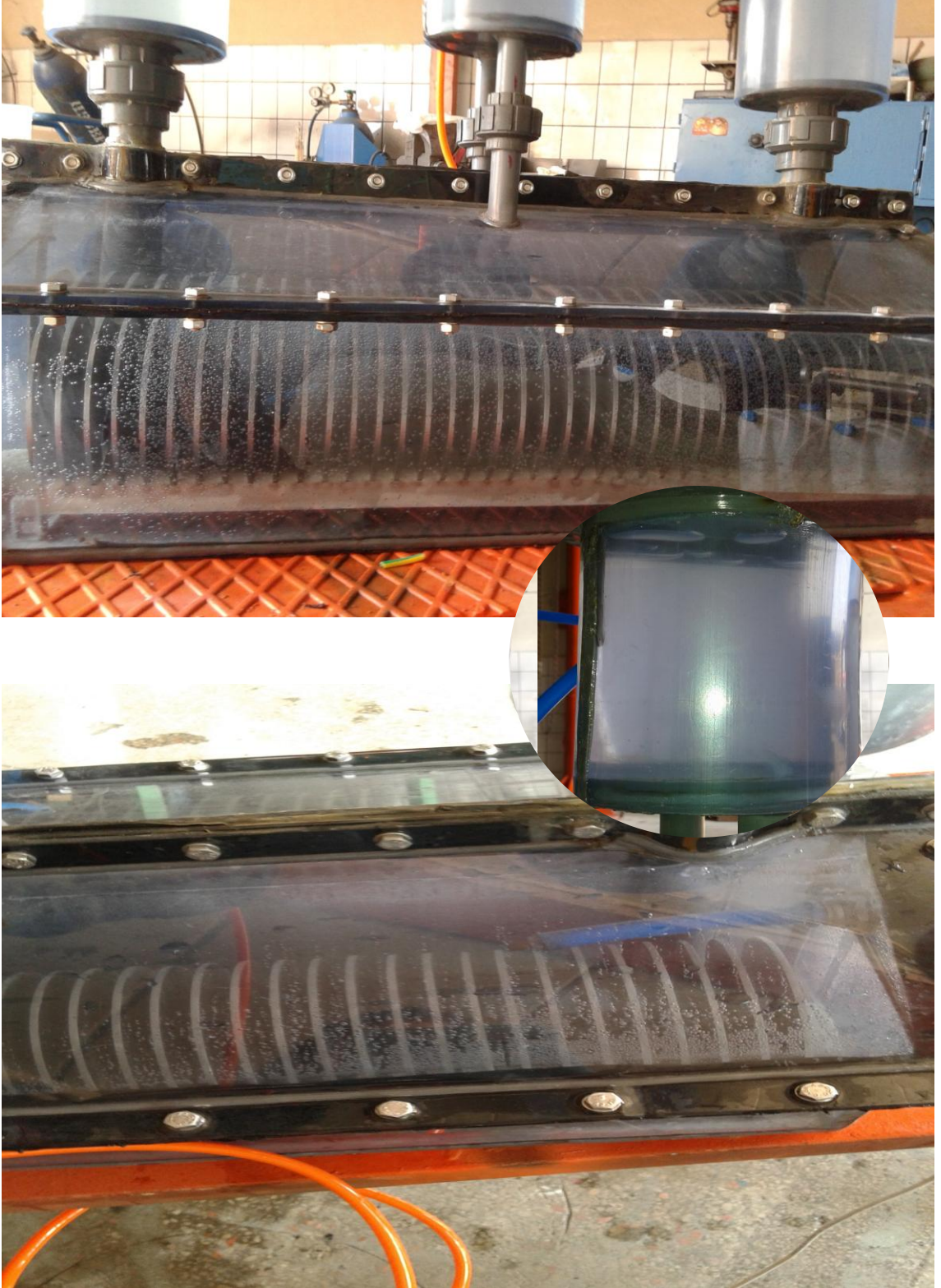


Şekil 3.6. Su dolu deney düzeneği ön görünüşü.



Şekil 3.7. Su dolu deney düzeneği sağ ve sol görünüşü.

Deney düzeneği çalışmaya başladığında elektroliz hücresi cidarlarında ve hidrojen toplama kabında oluşan hidrojen kabarcıkları Şekil 3.8’de görülmektedir.

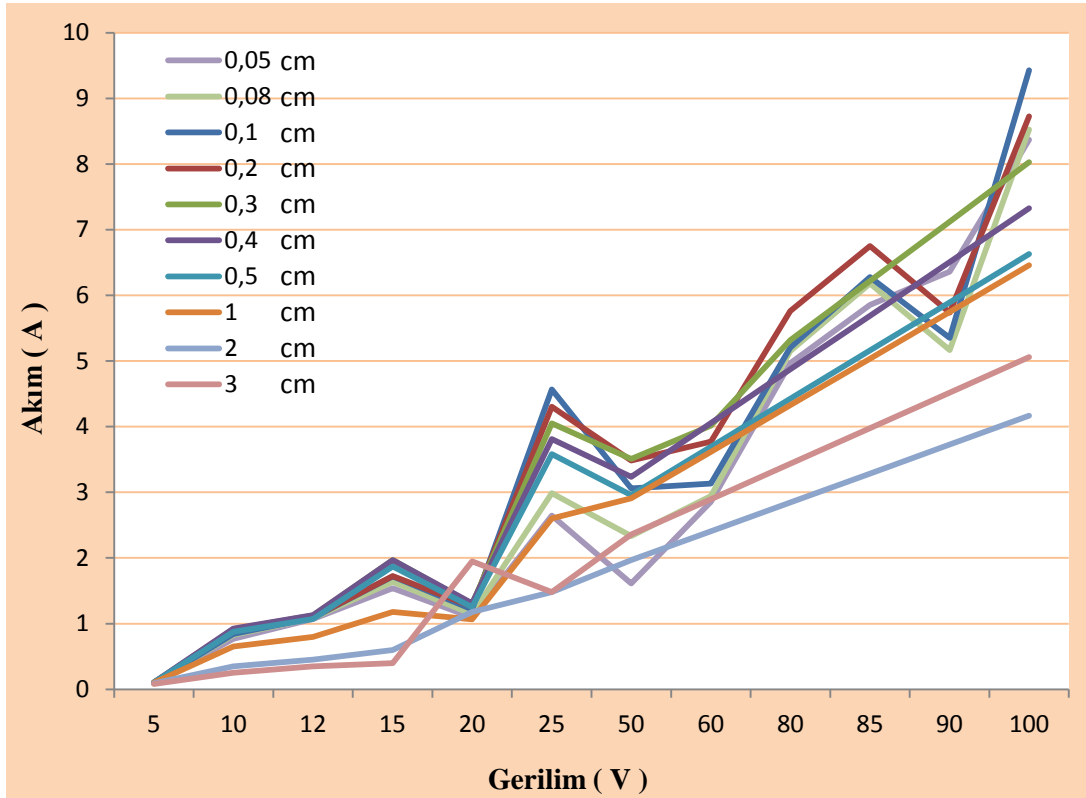


Şekil 3.8. nite içerisinde oluşan gaz kabarcıkları.

3.2.1. 0.2 M KOH Çözeltisi İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri

0.2 molar KOH çözeltisi içerisinde paslanmaz elektrot kullanılarak atmosfere açık koşullarda yapılan çalışmalarda elde edilen akım potansiyel eğrileri Şekil 3.4.'te verilmektedir.

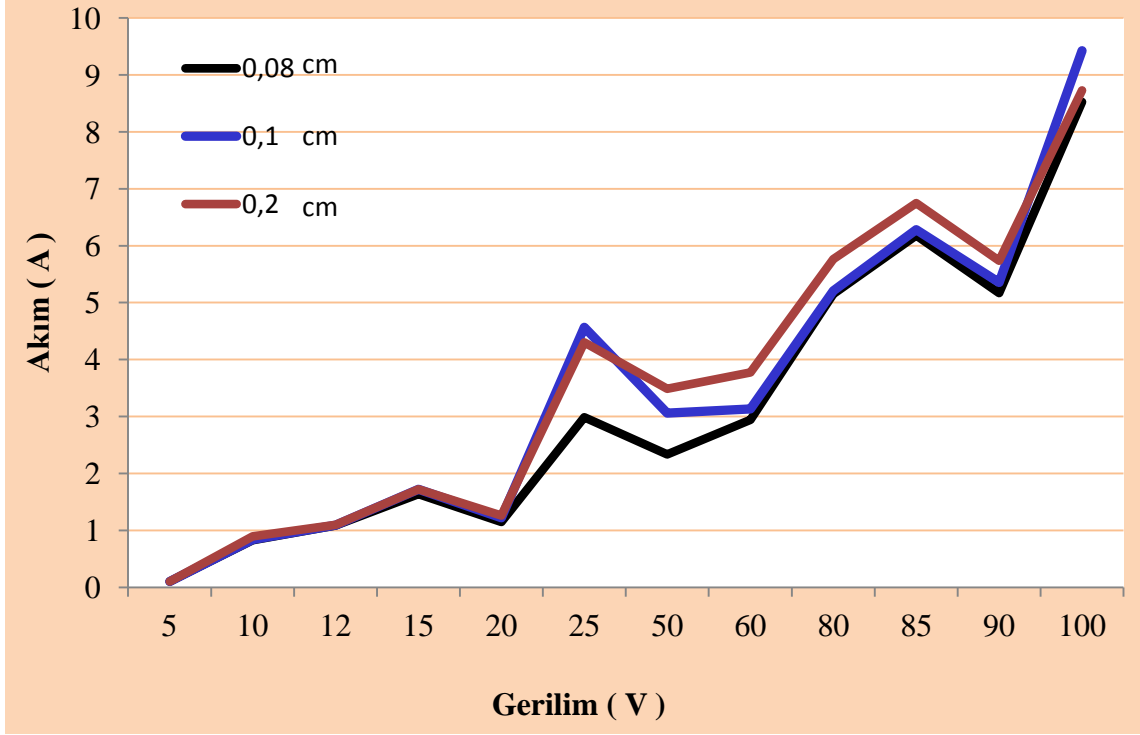
Oluşan eğri incelendiğinde sisteme uygulanan gerilime paralel olarak akım değerlerinin arttığı anlaşılmaktadır. 1 cm elektrot aralığında elde edilen akım değeri 15 volta kadar yükselirken bu değerde düşüş olduğu gözlenmiştir. Aynı düşüş 3cm aralıkta 20 volt değerinde tespit edilirken 2 cm aralıkta daha yüksek gerilim değerinde oluşacağı düşünülmektedir.



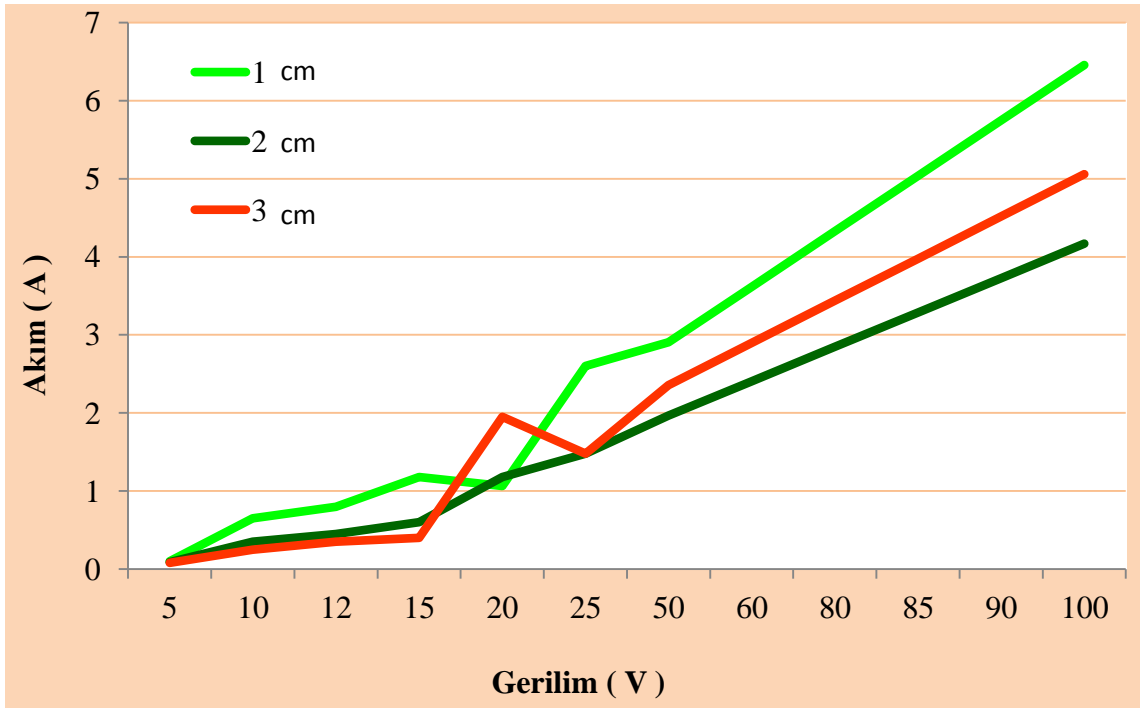
Şekil 3.9. Elektrotlar arası mesafeye bağlı akım-potansiyel eğrisi.

Yapılan deneylerde (elektrotlar arası mesafeye bağlı olmaksızın) sisteme uygulanan gerilime paralel olarak akım değerlerinin arttığı ve eğri boyunca 5 farklı noktada sistemlerin pik yaptığı görülmüştür. Sabit gerilim altında ise elektrotlar arası uzaklık arttıkça optimum mesafeye kadar artan akım bu değerden sonra düşüş göstermiştir.

Yapılan çalışmalarda önemli olan nokta maksimum hidrojen üretimi olduğundan Şekil 3.9.'da max. değer okunan 3 eğri Şekil 3.10.'da ve min. değer okunan 3 eğri de Şekil 3.11.'de ayrıca değerlendirilmiştir.

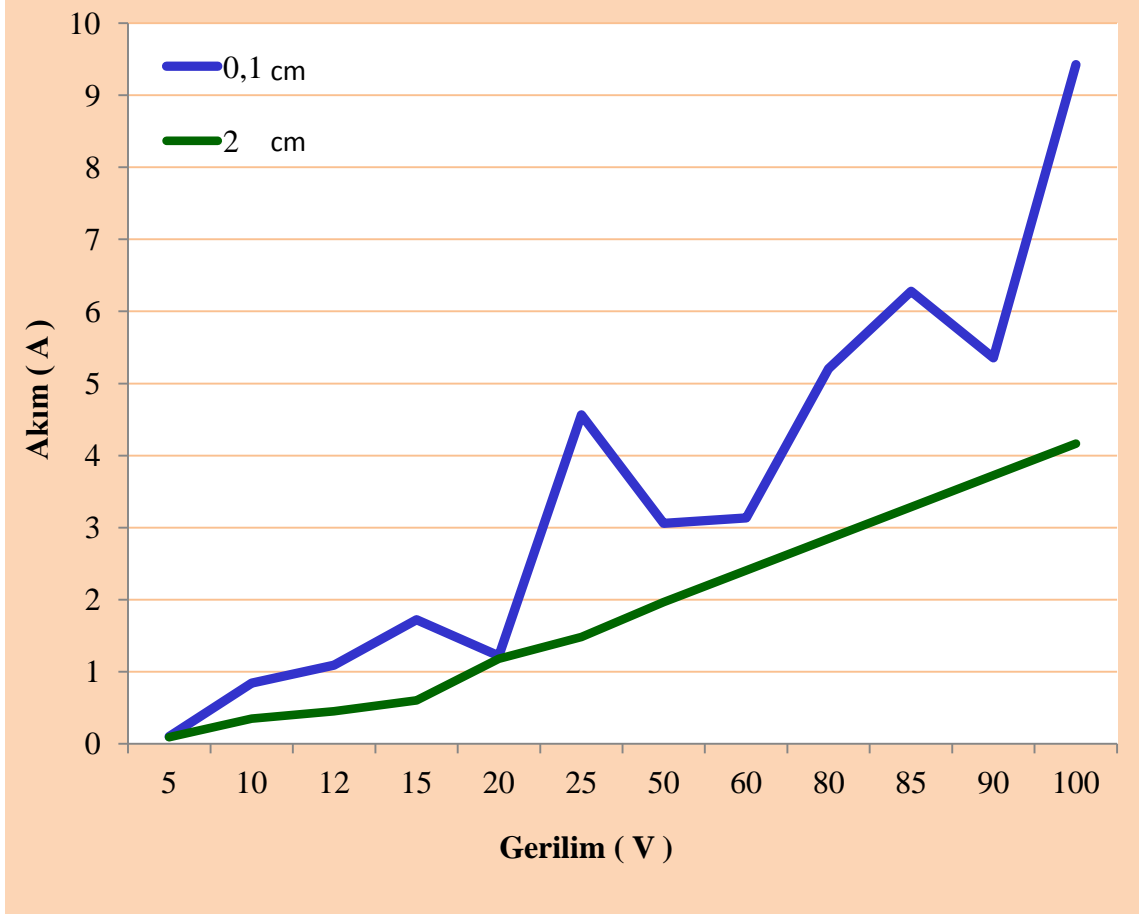


Şekil 3.10. Maksimum değer gösteren akım-gerilim eğrisi.



Şekil 3.11. Minimum değer gösteren akım-gerilim eğrisi.

Şekil 3.10.'a göre 0.08, 0.1 ve 0.2 cm elektrotlar arası mesafede elde edilen eğrilerin 20 volt gerilime kadar neredeyse aynı değerlerde seyrettiği, 20 voltta sonra da uyumlu bir akış gösterdiği gözlenmiştir. Şekil 3.11.'de ise akım değerleri daha düşük seviyelerde değer göstermiş ve 3 cm elektrotlar arası mesafede diğer eğrilerin tersine 20 volt gerilim altında beklenmedik bir pik gözlenmiştir.



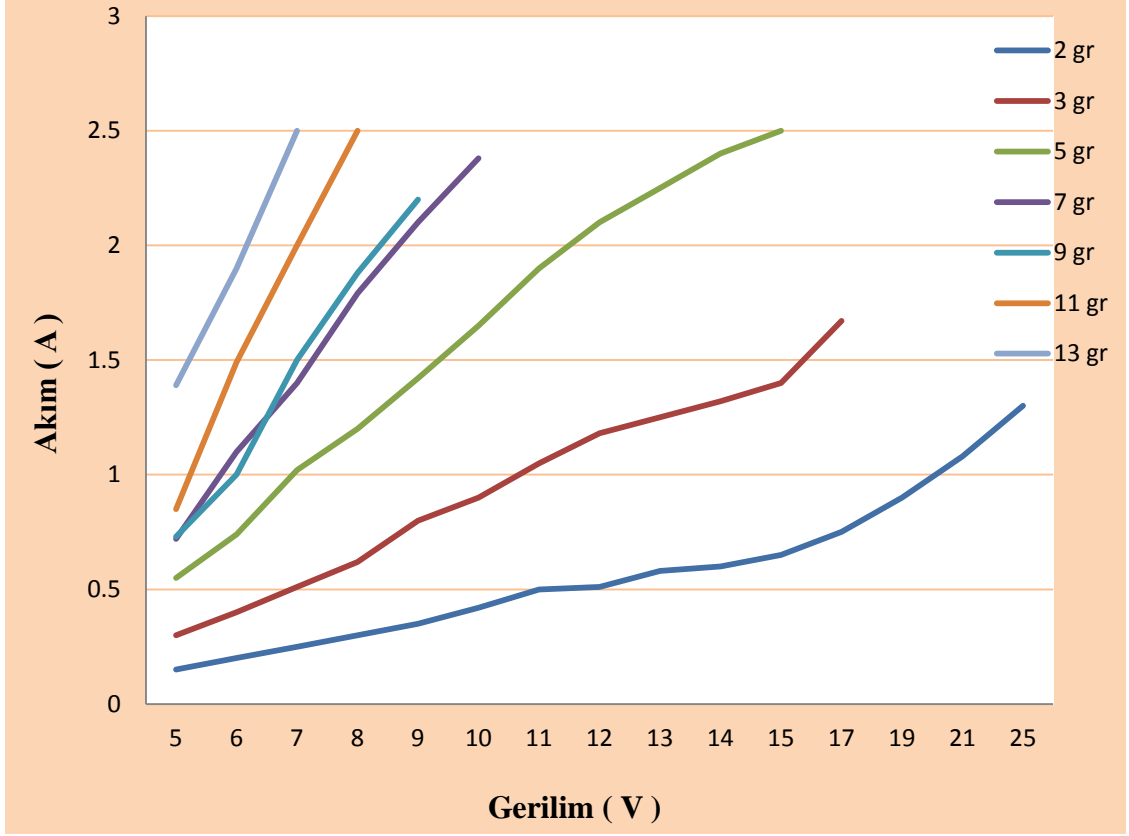
Şekil 3.12. Minimum ve maksimum değer gösteren akım- gerilim eğrileri.

Şekil 3.12.'de de görüldüğü gibi en büyük ve en küçük değer okunan eğriler arasında % 50 oranında bir akım farkı olduğu görülmüştür.

Ortaya çıkan grafikler değerlendirildiğinde matematiksel hesaplamalarda kullanılan 100 volt gerilim altındaki optimum elektrot mesafesi 0.1 cm olarak tespit edilmiştir.

3.2.2. Çözelti Derişimine Bağlı Olarak Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri

Çözeltiye sabit olarak uygulanan farklı gerilim değerlerine karşılık oluşan akım-potansiyel eğrileri Şekil 3.13.'de görülmektedir.



Şekil 3.13. Derişime bağlı akım-potansiyel eğrisi.

Derişimin elektrolizde oluşan akım üzerine etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda derişimin artmasının daha yüksek akım dđerlerinin oluşmasını ve dolayısı ile üretilecek hidrojen miktarının da yükselmesini sağlayacağı dşnlmektedir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Geleceğin temiz enerji kaynakları arasında ilk sıralarda yer alan hidrojen gazının doğal kaynak kullanımını ile üretilmesi üzerinde devam eden çalışmalarda henüz istenilen verim değerlerine ulaşılamaması bu çalışmanın yapılmasında etkili olmuştur. Yapılan bu tezde % 100 doğal kaynak olan saf su kullanılarak daha ekonomik ve yüksek sistem verimi ile hidrojen üretimi sağlayan elektrolizör tasarımı amaçlanmıştır.

Teorik hesaplamalar gibi yapılan deneylerde sisteme uygulanan sabit gerilim altında devreden geçen akımın fonksiyonel olarak arttığını göstermiştir. Bu durumun uygulanan yükün bir kısmının devrede kalmasına bağlı olabileceği düşünülmektedir. Sabit gerilim altında sistem üzerinden geçen akımın doğrusal olarak artması, sisteme kesintili uygulanan gerilimin çözeltide sürekli aynı akım değerinin oluşmasına sebebiyet vereceğini göstermiştir. Öyleyse; elektroliz düzeneklerinde kesintisiz (sürekli) bir gerilimin uygulanması sistem verimi açısından daha faydalı olacaktır.

Sistem üzerinden geçen akımın çözelti derişimi ile doğrudan ilişkisi olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda çözelti derişiminin doyma sınırının altında maksimum değerinde sabit tutulması ile sistem verimi daha yüksek değerlere çıkarılabilecektir.

Elektroliz sistemlerinde hidrojen ayırma işleminin daha hızlı gerçekleşmesi ve uygulanan ilk gerilimin minimumda tutulabilmesi amacıyla ayırma gerilimi en düşük olan elektrot seçiminin yapılması gerekmektedir. Çizelge 3.2 incelendiğinde en uygun modelin piyasa şartlarında da kullanıma daha uygun olan çelik - çelik olduğu görülmüştür.

Tasarlanan elektrolizör ünitesinin montajı yapılırken her bir iletken levhanın arasına nötr plaka yerleştirilmiştir. Bu sayede hem elektrotlar arası mesafe artırılmış hem de artık aşırı gerilmelerin oluşmasının önüne geçilmeye çalışılmıştır.

Elektrolizör ünitesinde elektrotlar arası mesafenin ve elektrot yüzey alanının artırılması ile üretilen hidrojen miktarının arttığı teorik hesaplamalarda tespit edilmiştir. Yapılan deneylerde de bu durum görülse de elektrotlar arasındaki mesafenin çok büyük olduğu değerlerde iletkenliğin azaldığı ve buna bağlı olarak üretim miktarının düştüğü tespit edilmiştir.

Yapılan teorik hesaplar ve deneyler sonucunda tasarlanan üreteçlerde gözenekli plakalar kullanılarak istenen 20 m³/h kapasitenin karşılanabildiği tespit edilmiştir. Aynı çapta fakat düzlemsel elektrot seçilerek, üretilen hidrojen miktarının gözenekli elektroda göre % 32 daha az olduğu görülmüştür.

Daha önce elektroliz üzerinde yapılan çalışmalarda 1 m³ hidrojen üretebilmek için 3,9-4,6 kW-saat enerjiye ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir. Tasarlanan elektrolizörler üzerinde yapılan teorik hesaplamalarda bu değer 2,85 kW-saat değerlerine çekilebileceği görülmektedir. Sonuç olarak tasarlanan üretecın şimdiye kadar yapılan elektroliz çalışmalarından daha yüksek verimle ve daha düşük maliyet ile çalışabileceği hem teorik hem deneysel çalışmalarda ortaya konmuştur.

5. KAYNAKLAR

- [1] Bossel, Ulf, Eliasson, Baldur, Taylor, Gordon, *The Future Of The Hydrogen Economy*, (2005).
- [2] Anonim, <http://www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen.pdf> (Erişim Tarihi: 22 Ekim 2014).
- [3] Anonim, <http://teknikadam.org/wp-content/uploads/2014/01/Hidrojen-Enerjisinin-Yükselişi.pdf> (Erişim Tarihi: 23 Ekim 2014).
- [4] İder S. K., Hidrojen Enerji Sistemi, *ODTÜ Metalürji Dergisi*, (134).
- [5] Hidrojenin Nükleer Enerji İle Üretim Yollarının İncelenmesi, *Politeknik Dergisi*, 15 (2) (2012).
- [6] Boron-Based Fuel Cells And Batteries, *Journal of Engineering and Natural Sciences*,(2004).
- [7] Bentor Y., Hydrogen at Chemical Elements, *Int. J.Hydrogen Energy*, (4) (2003) 12-23.
- [8] Barbir, F., Safety Issues of Hydrogen in Vehicles, (2003).
- [9] Anonim, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Hidrojen-Enerjisi> (Erişim Tarihi: 23 Ekim 2014).
- [10] Holladay JD., Hu J., King DL., Wang Y., An overview of hydrogen production Technologies Catalysis Today, (2009) 139:244–260.
- [11] Johnston, Brenda; Mayo, Michael C. ve Khare, Anshuman, Hydrogen: the energy source for the 21st century, *Technovation*, 25 (6) (2005) 569-585.
- [12] Palmer, David, Hydrogen in the Universe, NASA, (1997) 09-13.
- [13] Prof. Dr. AKDAĞ M., *Temel Kavramları ile Mühendislik Termodinamiği, Kafkaz Üniversitesi Yayınları*, 34.

- [14] British Petroleum (BP), Statistical Review of World Energy, *energy in Focus*, Londra, BP, (2005).
- [15] Veziroğlu T.N. and Barbir F., *Int. J. Hydrogen Energy*, 17 (1992) 391–404.
- [16] Kardaş, G., Yazıcı B., Erbil M., Effect of Some Primary Alcohols On Hydrogen Yield On Platinum Cathode In Chloride Solution, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 28 (11) (2003) 1213-1218.
- [17] Selvam P., Energy and Environment An All Time search, *International Journal of Hydrogen Energy*, 16 (1) (1991) 35-45.
- [18] Yılmaz, İlker & Mustafa İlbaş & Şükrü, Türkiye Rüzgar Enerjisi Potansiyelinin Değerlendirilmesi, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, TMMOB, Kayseri, (2003) 399-401.
- [19] Analysis of The Climate Change Technology Initiative, *Office of Integrated Analysis and Forecasting U.S. Department of Energy*, Washington, (1999).
- [20] Mutlu, Ahmet, Nükleer Demodelik mi, Sürdürülebilir Enerji mi, *Standart*, (2002) 66.
- [21] Eral M. (Koordinatör), Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu, *Tübitak-TTGV Bilim-Teknoloji-Sanayi Tartışmaları Platformu*, Ankara, (1998).
- [22] Anonim, http://www.dektmk.org.tr/upresimler/2008_enerji_raporu.pdf (Erişim Tarihi: 20 Eylül 2014).
- [23] Anonim, http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT/1/ Documents / E % C4% B0GM % 20 Periyodik%20Rapor/ 2014_02_Enerji_Istatistikleri_Raporu.pdf (Erişim Tarihi:13 Nisan 2014).
- [24] Anonim, <http://www.dektmk.org.tr/upresimler/enerjiraporu2012.pdf> (Erişim Tarihi:13 Ekim 2014).
- [25] Tatlı G., Güneş Enerjisinden Hidrojen Yakıtı Eldesi için Sistem Geliştirilmesi, Adana, (1993).
- [26] Türkiye Çevre Durum Raporu, Yayın no: 11 ISBN: 978-605-5294-01-4, (2011).

- [27] Ultanir M. O., Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanımı ve Özellikleri, *Çevre-Enerji Kongresi*, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, (1997) 195-315.
- [28] Middleton P., Larson R., Niclas M., Collins B., Renewable Hydrogen Forum: A Summary of Expert Opinion and Policy Recommendations Forum presented by the American Solar Energy Society, *D.C. National Press Club*, Washington, (2003) 473.
- [29] Dunn S., Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system, *Worldwatch*, 157 (2001).
- [30] Souza R. F., Padilha J. C., Gonçalves R. S., Souza M. O. and Rault-Berthelot J., Electrochemical Hydrogen Production From Water Electrolysis Using Ionic Liquid As Electrolytes, Towards The Best Device, *Journal of Power Sources*, 164 (2) (2007) 792–798.
- [31] Nanda A. K., Ulrichson D. L. and Adesanya B. A., Chlorination Of Water Vapor And Chlorination Hydrolysis Of Magnesium Oxide, Hydrogen Energy Progress VI, *Pergamon Press*, Oxford, (1986) 2: 706-714.
- [32] Cox K. E. and Bartlit J. R., The Environmental Impact Of Thermochemical Processes For Hydrogenproduction: A Preliminary Assessment, *Alternative Energy Sources III*, Hemisphere Washington, (1983) 5:385-397.
- [33] Ültanır M.Ö., Temiz Enerji Olarak Hidrojen Yakıtı ve Teknolojisi, *Türkiye 7. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri*, Ankara, 3 (1997).
- [34] Hidrojen Yakıtlı İçten Yanmalı Motorlarda Yanma Performansı, *Mühendis ve Makine Dergisi*, 29 (339).
- [35] Doctor R.D., Molburg J.C., Brockmeier, Stiegel G., Designing for Hydrogen, Electricity, and CO₂ Recovery from a Shell Gasification Based System, Presented at the 18th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Newcastle, New South Wales, Australia, MA: *Elsevier Academic Press*, Editörler: Sperling D., Cannon, J.S., Burlington (2001).
- [36] International Energy Agency Greenhouse Gas Program (IEA-GHGP), (2005).

- [37] Veziroglu T. N., Barbir F., Hydrogen Energy Technologies, Emerging Technology Series, Vienna Austria: *United Nations Industrial Development Organization*, (1998), 122.
- [38] Öztürk M., Güneş Enerjili Kimyasal Reaktörlerin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2005).
- [39] Cassedy E.S., Prospects for sustainable energy: A critical assessment. Cambridge, NY: *Cambridge University Press*, (2000) 279.
- [40] Cox K.E., Williamson K.D., Hydrogen: Its Technology and Implications, *CRC Press*, Cleveland Ohio, 1 (1977) 157.
- [41] Rifkin, Jeremy, *The Hydrogen Economy*, Putnam, New York, (2002) 189.
- [42] Baya Ö. F., Uysal A., Fotovoltaik Beslemeli Bulanık Mantık Denetimli Senkron Alçaltıcı Tip Dönüştürücünün Gerçekleştirilmesi, *Journal of Polytechnic*, 15 (1) (2012) 35-41.
- [43] Demir İ. ve diğerleri, Enerji, İstanbul: *Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları*, 3668, (2002).
- [44] Karamanav M., Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2007).
- [45] Demircioğlu C., Türkiye İçin Sürdürülebilir Enerji Çevre Politikaları, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, (2003).
- [46] İzgi M. S., Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Eldesi, , *Yüksek Lisans Tezi*, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Şanlıurfa, (2006).
- [47] Dincer I., Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, (2002) 265-285.
- [48] Temiz Ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Kulübü, Erciyes Üniversitesi, *Hidromobil*, (2007).
- [49] Ün Ü.T., Hidrojen Enerjisi: Depolanması, Güvenliği, Çevresel Etkisi ve Dünyadaki Durumu, *Mühendis ve Makine Dergisi*, 525 (2003) 17-22.

- [50] Sherif S.A., Barbir F. ve Veziroğlu T.N., Towards a Hydrogen Economy, *The Electricity Journal*, (18) (2005) 62-76.
- [51] Mat M.D., Hidrojen Depolama Teknikleri, *II.Ulusal Hidrojen Kongresi*, Ankara, (2003) 123-155.
- [52] Berry ve Aceves, Türkmen Ü., Değişik Elektrotların (Fe, Fe/Ni, Fe/Ni-Zn, Fe/Ni-Al) Hidrojen Gazı Eldesine Etkilerinin Araştırılması, Adana, (2006).
- [53] Sun D.W. ve Deng S.J., A Theoretical Model Predicting The Effective Thermal Conductivity İn Powdered Metal Hydride Beds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 15 (5) (1990) 331–336.
- [54] Choi H. ve Mills AF., Heat And Mass Transfer İn Metal Hydrides Beds For Head Pump Applications , *International Journal of Heat Mass Transfer*, 33 (6) (1990) 1281–1288.
- [55] Pons M., Dantzer P. ve Guilleminot J., A Measurement Technique And A New Model For The Wall Heat Transfer Coefficient Of A Packed Bed Of (Reactive) Powder Without Gas Flow, *International Journa Heat Mass Transfer*, 36 (1993) 2635– 2646.
- [56] Gopal M.R. ve Murty S.S., Prediction of Heat and Mass Transfer in Annular Cylindrical Metal Hydride Beds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 17 (10) (1992) 795-805.
- [57] Barbir, F., Review of Hydrogen Conversion Technologies, (2003).
- [58] Poirer, E., Chahina, R. ve Bose, T.K., Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures, *International Journal of Hydrogen Energy*, (26) (2001) 831-835.
- [59] Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles, US Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy and The FreedomCAR and Fuel Partnership, (2009).
- [60] Anonim, <http://www.sciencearchive.org.au/events/sats/sats2003/images/barber-slide2.jpg> (Erişim Tarihi: 13 Kasım 2014)

- [61] Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K. and Pastré J., Metal Organic Frameworks-Prospective Industrial Applications, *3Mercedes-Benz F125 Research Vehicle Technology*.
- [62] Yetim A., Karbon Nanotüpler, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, (2012).
- [63] Mintmire J. W., Dunlap B. I. And White C. T., Grifoni M., Dekker C., *Phys Rev Lett*, (1992) 68- 631.
- [64] Özgür I., Nanotüp Ve Nanotel Yapılarının Xrd ile Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2008).
- [65] Rodriguez, Chambers N.M., Baker A., Langmuir R.T.K., 11 (10) (1995) 3862-3866.
- [66] Chambers A., Park C., Baker R.T.K., Rodriguez N.M., *Phys J., Chem B.*, 102 (22) (1998) 4253-4256.
- [67] Anonim, <http://www.elektrotekno.com/about3487.html>(Erişim Tarihi: 08 Aralık 2014)
- [68] Sherif S., Liquid Hydrogen: Potential, Problems and a Research Program, *Int. J. Hydrogen Energy*, 22 (7) (1997) 683.
- [69] Anonim, *Chemical Engineer*, 68 (18) (1961) 66.
- [70] Anonim, Development of Liquid Hydrogen Tanker, *Engineering Advancement Association of Japan*, (1995), NEDO-WE-NET-9452.
- [71] Balthasar W. ve Rijnsoever J. M., Hydrogen is Safe, CEC Synposium: Hydrogen as an Energy Vector, Brussels, (1980).
- [72] “Occupational Safety and Health Act of 1970, PL 91-596 (12-29-70) in U.S. Statues at Large”, 91st Congress Second Session, *US Government Printing Office*, Washington D.C., 84 (2) (1971) 1590-1620.
- [73] Veziroğlu T.N., Hydrogen Energy System:A Permanent Solution To Global Problems, (2003).

- [74] Momirlan M., Veziroğlu T.N., Current Status of Hydrogen Energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6, (2002) 141-179.
- [75] Yazıcı B., Arslan G., Erbil M., Zor S., Effect Of Thiourea on The Hydrogen Yield in Electrolysi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (10) (1998) 867-872.
- [76] Yazıcı B., Tatlı G., Galip H., Erbil M., Investigation Of Suitable Cathodes For The Production Of Hydrogen Gas By Electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20 (12) (1995) 957–965.
- [77] Okada G., Guruswamy V., Bockris J. O. M., On The Electrolysis of Coal Slurries, *Journal of Electrochemical Science And Technology*, 128 (10) (1981) 2097-2102.
- [78] Bockris J. O. M. and Reddy A. K. N., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, (1973).
- [79] Petrii ve Ark., Electrocatalytic Activity Prediction For Hydrogen Electrode Reaction, *Electrochimica Acta*, 39 (1739) (1974).
- [80] Steinberg M. and Cheng H. C., Modern And Prospective Technologies 91 For Hydrogen Production from Fossil Fuels, Editörler: T. N. Veziroğlu And A. N. Protsenko, *Hydrogen Energy Progress VII*, (2) (1988) 699-740.
- [81] Berkem A. R., *Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları*, (1993).
- [82] Prof.Dr. Zor D. L., *Kimya Deneyleri II*.
- [83] Do J. S., Chou T.C., Kinetics Of The Anodic Oxidation Of Benzyl Alcohol In Dichloromethane In The Presence Of Redox Mediator And Phase Transfer Catalyst. *J. Applied Electrochemistry*, (20) (1990) 978-985.
- [84] Bockris J. O. M., Üneri S., *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, (1973).
- [85] Korozyon ve Önlenmesi, *Elektrokimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları*, Segem, Ankara, (1998).

- [86] Vielstich W., Lamm A., *Gasteiger H. A.*, Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications, England, **(2003)** 359-441.
- [87] Sarıkaya Y., Fizikokimya, **(1997)** 600.
- [88] Dutta S., Technology Assessment of Advanced Electrolytic Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy* 15, **(1990)** 379–385.
- [89] Kruger P., Alternative Energy Resources: The Quest for Sustainable Energy, Editörler: John Wiley & Sons, New Jersey, **(2006)**.
- [90] Jonsson V. K., Gunnarsson R. L., Arnason B., Sigfusson T. I., The Feasibility Of Using Geothermal Energy, *Hydrogen Production Geothermics* 21, **(1992)** 673–681.
- [91] Bockris J. O. M., Conway B. E., , Comprehensive Treatise Of Electrochemistry, (2) **(1980)** 167-173.
- [92] Ohta T., Solar Hydrogen Energy Systems, *Pergamon Press*, **(1979)** 35-58.
- [93] Krstajit N., Popovic M., Grgur B., Vojnovic M., Sepa D., On The Kinetics Of The Hydrogen Evolution Reaction On Nickel, *Alkaline Solution Part I*, Editörler: The Mechanism. J. Electroanalytical Chemistry, **(2001)** 512: 16–26.
- [94] Ananthachar V., Duffy J. E., Efficiencies Of Hydrogen Storage Systems On Board Fuel Cell Vehicles, **(2004)**.
- [95] Bockris, J.O'M., Veziroglu, T.N., Asolar Economy For U.S.A., *International Journal Of Hydrogen Energy*, (8) **(1983)** 323-340.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı: BİLEN, Gülden

Uyruğu: T.C.

Doğum tarihi ve yeri: 08.06.1990 / Düzce

Telefon: 0 (380) 523 11 35

e-mail: guldenblen@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Balıkesir Üniversitesi / Makine Mühendisliği Bölümü	2011
Lise	Düzce Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-2015	Realkom Tekstil Ürünleri San. Paz. ve Dış. Tic. A.Ş.	Makine Mühendisi İSG Uzmanı

Yabancı Dil

İngilizce