

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ümit TÜRKMEN

**DEĞİŞİK ELEKTROTLARIN (Fe, Fe/Ni, Fe/Ni-Zn, Fe/Ni-Al) HİDROJEN
GAZİ ELDESİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEĞİŞİK ELEKTROTLARIN (Fe, Fe/Ni, Fe/NiZn, Fe/NiAl) HİDROJEN
GAZI ELDESİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Ümit TÜRKMEN
YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI**

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

İmza.....

İmza.....

İmza.....

Yrd.Doç.Dr.Gülfeza KARDAŞ

Prof.Dr. Birgül YAZICI

Yrd.Doç. Dr. Faruk KARADAĞ

DANIŞMAN

ÜYE

ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

**Bu Çalışma Çukurova Üniversitesi Birimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından Desteklenmiştir.**

Proje No: FEF2005YL19

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DEĞİŞİK ELEKTROTLARIN (Fe, Fe/Ni, Fe/NiZn, Fe/NiAl)
HİDROJEN GAZI ELDESİNE ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ümit TÜRKMEN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yılı: 2006 Sayfa:91

Jüri: Yrd.Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Yrd.Doç. Dr. Faruk KARADAĞ

Bu çalışmada, çıplak yumuşak çelik, nikel kaplı yumuşak çelik, nikel-alüminyum kaplı yumuşak çelik ve nikel-çinko kaplı yumuşak çelik elektrotlarda %3,5'lük NaCl çözeltisi içinde hidrojen gazı çıkışı incelenmiştir. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği farklı potansiyellerde Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrotların hidrojen aşırı gerilimlerini belirlemek amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca elektroliz yöntemi kullanılarak sisteme sabit 3 V potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel, nikel-çinko ve nikel-alüminyum kaplı elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, Nikel Kaplama, Nikel-Çinko Kaplama, Nikel-Alüminyum Kaplama Aşırı Gerilim, AC İmpedans

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION THE INFLUENCES OF DIFFERENT ELECTRODES (Fe,Fe/Ni,Fe/NiZn, Fe/NiAl) OF HYDROGEN GAS EVOLUTION

Ümit TÜRKMEN

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

Supervisor: Asst. Prof. Gülfeza KARDAŞ

Year: 2006 **Pages:** 91

Jury: Asst. Prof. Gülfeza KARDAŞ

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Asst. Prof. Faruk KARADAĞ

In this study, hydrogen gas evolution has been studied in %3,5 NaCl solution at bare mild steel and electrodeposited nickel, nickel-zinc, and nickel-aluminum on mild steel electrodes. For this purpose, cathodic polarization curves and Nyquist plots at different hydrogen evolution potentials obtained using three-electrode technique. To obtain hydrogen over potentials for these electrodes, electrolysis system has been used. In addition, the hydrogen gas volume was measured evaluated from the cathode at constant 3 V potential using electrolysis systems. From obtaining results, hydrogen over potential decreased at electroplated nickel, nickel-zinc, nickel-aluminum electrodes.

Key Words: Hydrogen, Nickel Coating, Nickel-Zinc Coating, Nickel-Aluminum Coating, Over Potential, AC Impedans

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim hocalarım, Sayın Prof. Dr. Birgül YAZICI, Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL, Sayın Doç. Dr. İlyas DEHRİ, Sayın Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER'e teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşlarım Arş Gör. Ramazan SOLMAZ, Arş Gör. Hülya KELEŐ, Arş Gör. Süleyman YALÇINKAYA, Arş Gör. Mustafa KELEŐ, yüksek lisans arkadaşlarım Mehmet Erman MERT, Mete ASILDAĞ, arkadaşım Yüksel SELÇUK ve bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her konuda desteğini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
SİMGE VE KISALTMALAR	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji İhtiyacı ve Enerji Kaynakları	2
1.2. Fosil Yakıtlar	3
1.3. Alternatif Enerji Kaynakları	6
1.3.1. Hidrojen Enerjisi.....	12
1.3.1.1. Giriş.....	12
1.3.1.2. Hidrojenin Özellikleri.....	13
1.3.1.3. Hidrojenin Formları ve İzotopları.....	14
1.3.1.4. Hidrojenin Tarihçesi ve Bazı Bilgiler.....	15
1.3.1.5. Hidrojenin İzole Edilmesi.....	16
1.3.1.6. Hidrojenin Üretilmesi.....	17
1.3.1.6.(a). Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi	20
1.3.1.6.(b). Suyun Elektrolizi.....	20
1.3.1.6.(c). Isıl Kimyasal Yöntem.....	20
1.3.1.6.(d). Güneş-Hidrojen Sistemi.....	21
1.3.1.6.(e). Fotokimyasal Yöntem.....	21
1.3.1.6.(f). Yarı İletken (Güneş Pili) Sistemler	22
1.3.1.6.(g). Foto Biyolojik Sistemler.....	22
1.3.2. Hidrojenin Depolanması.....	22
1.3.2.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolama.....	23
1.3.2.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama.....	24
1.3.2.3. Metal Hidrit Sistemi ile Depolama.....	25

1.3.2.4. Karbon Adsorpsiyon Tekniği.....	26
1.3.2.4.(a). Aktif Karbon.....	27
1.3.2.5.(b). Karbon Nano Tüpler.....	27
1.3.2.5. Cam Mikrokürelerde Depolama.....	29
1.3.2.6. Yerinde Kısmi Oksidasyon.....	29
1.3.2.7. Diğer Teknikler.....	30
1.3.3. Hidrojenin Kullanımı ve Ekonomisi.....	30
1.3.4. Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılması.....	31
1.3.5. Hidrojen Kullanımında Güvenlik.....	32
1.3.6. Hidrojen Enerjisinin Çevresel Yönü.....	33
1.3.7. Hidrojenin Enerji Verimliliği.....	36
1.3.8. Hidrojen Enerji Sisteminin Avantajları.....	37
1.4. Elektrokataliz.....	38
1.4.1. Elektriksel Alanın Etkisi.....	40
1.4.2. Düşük Sıcaklıklarda Etkinlik.....	41
1.4.3. Elektrokatalizörün Etkinliği.....	41
1.4.4. Gözenekli Elektrot Kullanımı.....	42
1.4.5. Fermi Dinamiği	42
1.5. Elektrolitik Yolla Metal Kaplamacılığı.....	44
1.5.1. Tarihçe.....	44
1.5.2.Genel Bilgiler.....	44
1.5.3.Elektrolitik Kaplamanın Kalitesi Üzerine Etki Eden Faktörler.....	45
1.5.3.1.(a). Akım Yoğunluğu.....	45
1.5.3.1.(b). Konsantrasyon ve Karıştırma.....	46
1.5.3.1.(c). Sıcaklık.....	46
1.5.3.1.(d). pH'ın Etkisi.....	46
1.5.3.1.(e). Dağılma Gücü (Kaplama Gücü).....	47
1.6. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi.....	48
1.7. Çalışmanın Amacı.....	49
2. ÖNCEKİ ÇALIşMALAR.....	50
3. MATERYAL VE METOD	59

3.1. Materyal	59
3.2. Metod	60
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	60
3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler.....	61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
4.1. %3,5'luk NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri.....	63
4.2. %3,5'luk NaCl İçerisinde Elde Edilen AC impedans Ölçümleri.....	69
4.3. Ayrışma Gerilimleri.....	77
4.4. Hidrojen Hacimleri.....	80
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	82
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	91

ÇİZELGELER DİZİNİ	SAYFA
Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri	14
Çizelge 1.2. Enerji Sistemlerinde Üretilen Kirletici Miktarları	34
Çizelge 4.1. %3,5'luk NaCl içerisinde çalışma elektrotlarının açık devre potansiyelleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik potansiyellerde sistemden geçen akım yoğunluğu değerleri	68
Çizelge 4.2. %3,5'luk NaCl içerisinde değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....	77
Çizelge 4.3 %3,5'luk NaCl içerisinde, platinin anot ve çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda sistemin ayrışma gerilimi elektrotların hidrojen aşırı gerilimleri.....	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Dünya Enerji Kaynakları	3
Şekil 1.2. Dünya Fosil Yakıtların Görünür Rezerv Dağılımları.....	5
Şekil 1.3. 2002 Yılı Dünya Toplam Enerji Tüketiminde Yakıt Payları.....	5
Şekil 1.4. 2010 ve 2030 Yılları Dünya Enerji Tüketim Projeksiyonlarında Yakıt Payları.....	6
Şekil 1.5. (a) Tek Cidarlı (b) Çift Cidarlı Karbon Nano-Tüp.....	28
Şekil 1.6. Karbon Nano Tüpte Hidrojen Depolanması.....	28
Şekil 1.7. Hidrojen Depolanmasında Kullanılan Mikro Cam Küreler.....	29
Şekil 1.8. Elektrik ve Hidrojen Motorlu Araçlarının Spesifik CO ₂ Emisyonları a) 1996 yılı için, b) 2030 yılı için.....	36
Şekil 1.9. Atmosferik CO ₂ derişiminin hidrojene geçiş ile değişimi	35
Şekil 1.10. Volkan eğrisi.....	43
Şekil 3.1. Deney düzeneği (a : Atmosfere açık, b : N ₂ atmosferinde)	62
Şekil 4.1. %3,5'luk NaCl içerisinde Fe elektrotun atmosfere açık ortamda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.....	64
Şekil 4.2. %3,5'luk NaCl içerisinde Fe/Ni elektrotun atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri	64
Şekil 4.3. %3,5'luk NaCl içerisinde nikel-alüminyum kaplı yumuşak çelik elektrotun atmosfere açık ortamda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.....	64
Şekil 4.4. %3,5'luk NaCl içerisinde nikel-çinko kaplı yumuşak çelik elektrotun atmosfere açık ortamda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi....	67
Şekil 4.5. %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde atmosfere açık ortamda elde edilen Fe, Fe/Ni, Fe/NiAl ve Fe/NiZn elektrotların katodik-akım potansiyel eğrileri.....	68
Şekil 4.6. %3,5'luk NaCl içerisinde Fe için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	71
Şekil 4.7. %3,5'luk NaCl içerisinde Fe/Ni için hidrojen çıkış potansiyelinden İtibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	72

Şekil 4.8. %3,5'luk NaCl içerisinde Fe/NiAl için hidrojen çıkış potansiyelinden İtibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	74
Şekil 4.9. %3,5'luk NaCl içerisinde Fe/NiZn için hidrojen çıkış potansiyelinden İtibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	76
Şekil 4.10. %3,5'luk NaCl içerisinde platinin anot, çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım- potansiyel eğrileri.....	79
Şekil 4.11. %3,5'luk NaCl içerisinde, platinin anot olduğu durumda katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.....	81

SİMGELER VE KISALTMALAR

- Fe : Yumuşak çelik
Fe/Ni : Nikel kaplı yumuşak çelik
Fe/NiZn : Nikel-çinko kaplı yumuşak çelik
Fe/NiAl : Nikel-alüminyum kaplı yumuşak çelik
Zn : Çinko
Al : Alüminyum
E : Elektrot potansiyeli (V)
F : Faraday sabiti ($956500 \text{ Asmol}^{-1}$)
I : Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)
 η : Aşırı gerilim (V)

1.GİRİŞ

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

Bir yakıtın, gelişen teknolojiye ayak uydurabilmesi, doğal çevreye zarar vermeden kullanılabilmesi doğada bol miktarda bulunabilmesi, kolay ve kullanışlı depolanabilmesi ve taşınabilmesi, ucuz ve diğer enerji kaynakları ile uyum içinde çalışması gerekmektedir. Bu standartların sağlanabileceği enerji kaynağına en güçlü alternatifi “Hidrojen” oluşturmaktadır. Hidrojen temiz ve çevreci bir enerji kaynağı olması yanında, fosil kökenli enerji kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle son yıllarda çok önem kazanmıştır ve 21. yüzyılın yakıtı olarak düşünülmektedir. Hidrojen doğada serbest olarak bulunmadığından doğal bir enerji kaynağı değildir. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan da elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Bununla birlikte yanma ürünü su olduğundan Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir

Bu koşullar altında, dünyanın giderek artan enerji ihtiyacına yanıt verebilecek çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek enerji kaynağı güneş-hidrojen sistemi olacağı bilim adamları tarafından belirtilmektedir (Bockris, 1983; Catania, 1992; Barbir ve ark., 1990; Eljrus ve Veziroğlu, 1990, Selvam; 1991).

1.1. Enerji İhtiyacı ve Enerji Kaynakları

Çağımızda yiyecek içecek kadar önemli tüketim maddelerinden biri ve vazgeçilmez uygarlık aracı enerjidir. Ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin başında enerji tüketimi kabul edilmiş ve halen kabul görmektedir. Enerji tüketimi durmadan artmakta ve gelecekte de artmaya devam edecektir. Bugün sahip olduğumuz uygarlık düzeyinin muhafazası ve konforlu yaşamın devamı için doğrudan ve dolaylı olarak enerji tüketmek zorundayız.

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

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

Birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin kısıtlı olması, yakıt fiyat artışları, nüfus artışı, endüstrileşme, ulusal kaynakların değerlendirilmesi zorunluluğu, 21. yüzyılın sosyo-ekonomik yapılanması, mevcut yakıtların çevre üzerindeki olumsuz etkileri (sera etkisi, küresel ısınma, iklim değişiklikleri, yağış anormallikleri, asit yağmurları, sağlık problemleri gibi), yeni enerji teknolojileri kapsamında, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı gerekliliğinin temellerini oluşturmaktadır. Dünya genelinde, yeni enerji kaynaklarının en uygun şekilde kullanımı ve yeni enerji teknolojilerinin gerekliliği açıkça ortaya konmuş ve ülkeler doğal kaynaklarına, iklim koşullarına ve gelişmişlik düzeylerine bağlı olarak yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı araştırma-uygulama çalışmalarını hızlandırmışlardır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002).

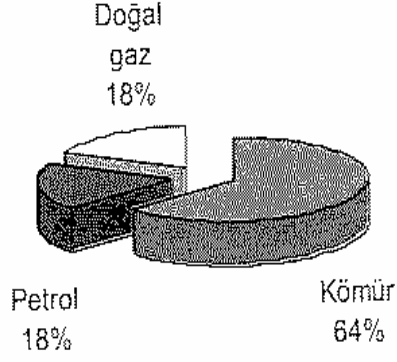
önem de artmaktadır. Türkiye birincil enerji kaynakları rezerv değerleri incelendiğinde; Türkiye kömür rezervi ile jeotermal ve hidrolik enerji potansiyelinin dünya kaynak varlığının %1'i civarında, petrol ve doğalgaz rezervlerinin son derece kısıtlı olduğu, toryum rezervinin ise, dünya rezervinin %54'ünü oluşturduğu görülmektedir. Ülkemiz petrol ve doğalgaz üretim miktarları oldukça küçük olup, ana enerji kaynağımız başta linyit olmak üzere kömürdür. Birincil enerji kaynakları içinde:

Kömür	: % 49,1
Petrol ve doğalgaz	: % 13,9
Hidrolik ve jeotermal elektrik	: % 11,3
Diğer yenilenebilir kaynaklar	: % 0,6 yere sahiptir.

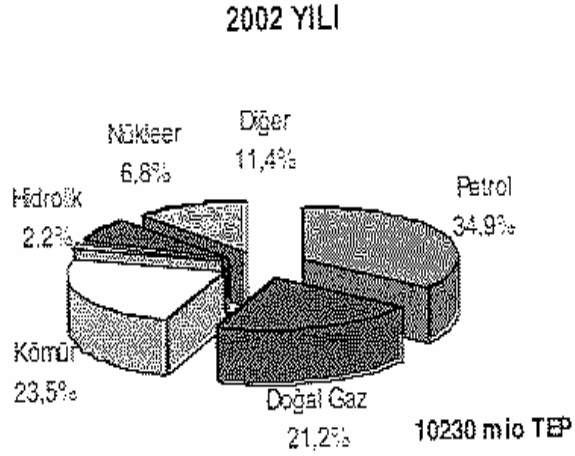
Türkiye'de kişi başına enerji tüketimi 1900 kW değerindedir. Tüketimdeki en yüksek pay petrole aittir ve aşağıda 2001 yılında ülkemizde sektörlerin enerji tüketim payları verilmektedir:

Sanayi	: % 27
Konut ve Hizmetler	: % 25
Ulaştırma	: % 15
Tarım	: % 4
Çevrim Sektörü	: % 26,5
Diğer uygulamalar	: % 2,5

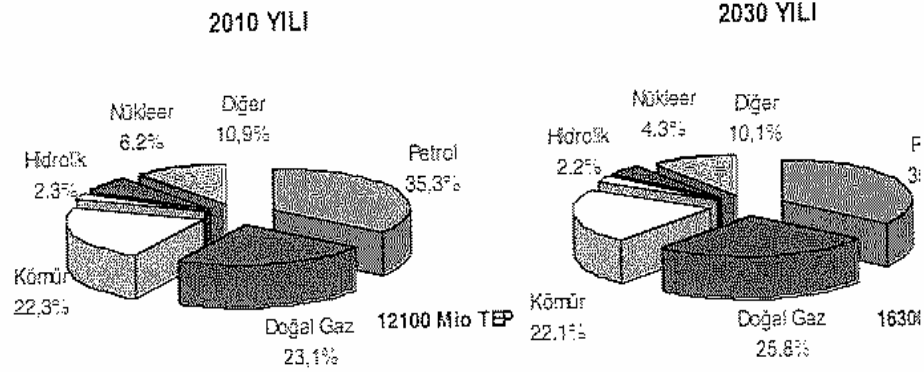
Fosil yakıtlar dünya enerji kaynaklarından en yaygın kullanılanıdır. Enerji ihtiyacımızın büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu nedenle bu kaynaklar hızla tükenmektedir. Dünya fosil yakıtların görünür rezerv dağılımları, 2002 yılı dünya toplam enerji tüketiminde yakıt payları, 2010 ve 2030 yılları dünya enerji tüketim projeksiyonlarında yakıt payları sırasıyla Şekil 1.2, Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'te verilmiştir.



Şekil 1.2. Dünya fosil yakıtların görünür rezerv dağılımları
(Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi,2004)



Şekil 1.3. 2002 yılı dünya toplam enerji tüketiminde yakıt payları
(Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi,2004)



Şekil 1.4. 2010 ve 2030 yılları dünya enerji tüketim projeksiyonlarında yakıt payları (Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi,2004)

1.3. Alternatif Enerji Kaynakları

Halen dünya enerji ihtiyacının %95 gibi bir kısmını karşılayan fosil yakıtlar (petrol, doğalgaz, kömür, linyit), su gücü (hidrolik) ve nükleer enerji çağımızın geleneksel enerji kaynaklarını oluşturmaktadır. Bu kadar yüksek kullanım oranına rağmen kaynakların sınırlı olması (fosil yakıtlar), çevreye olumsuz etkileri (fosil yakıtlar, nükleer enerji, hidrolik) nedeniyle sürekli daha güvenli, yenilenebilir, kaynak tüketmeyen, çevre ve canlı yaşamını olumsuz etkilemeyecek enerji kaynaklarından yararlanma zorunluluğu ve isteği doğmuştur. Bu klasik enerji kaynakları dışındaki kaynaklar alternatif enerji kaynakları olarak adlandırılır (Doğan, 2000).

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

Rüzgâr, güneş kaynaklı bir oluşumdur. Rüzgâr; güneş enerjisinin dünyayı ve atmosferi her yerde aynı derecede ısıtmamasından doğan sıcaklık ve basınç farkları sonunda meydana gelir. Bir rüzgâr türbinin rüzgârdan çıkartacağı enerji miktarı, üç ana değişkenin fonksiyonudur. Bunlar; rüzgâr hızı, pervane çapı ve güç eğrisidir.

Rüzgâr enerjisi, rüzgâr şiddetinin üçüncü kuvveti yani küpü ile orantılı olduğundan, rüzgâr hızındaki çok küçük fark, sonucu büyük ölçüde etkilemektedir (www.evkulturu.com , 2005).

Dünyada özellikle 1990- 2000 yılları arasında en hızlı gelişen alternatif enerji kaynağı rüzgâr enerjisi olmuştur. Bazı ülkelerde rüzgâr enerjisi şimdiden fosil ve nükleer enerji kaynaklarını geride bırakmıştır. Avrupa'da en büyük kurulu güç (rüzgâr enerjisi) Almanya'dadır. Almanya'yı; Danimarka, Hollanda, İngiltere, İspanya, İsveç, İtalya ve Yunanistan izlemektedir. Dünyadaki tüm rüzgâr enerjisi santrallerinin toplam gücü şu anda 14.000 MW'tır. Halen Almanya'da 5000, Amerika'da 2500, Danimarka'da 1750 MW kurulu güç vardır. Ülkemizde rüzgâr enerjisi zengin olduğu yerler sırası ile Marmara, Ege, Akdeniz ve Karadeniz kıyı alanlarında bulunmaktadır.

Rüzgâr enerjisinin en üstün yanı rüzgârın bedava ve temiz olmasıdır. Bu nedenle de çevreye herhangi bir olumsuz etkisi olmamaktadır. Rüzgâr santrallerinin işletme maliyeti çok düşük, dışa bağımlılık azdır. En olumsuz yanları ise halen yapım maliyetlerinin çok yüksek olması ve birim kapasitenin düşük olmasıdır. Rüzgâr enerjisinin diğer bir sakıncalı yönü ise mutlaka şebekeye bağlı çalışma ve her bir türbine yükseltici trafo konma zorunluluğudur. Kapasite kullanım verimi de ancak % 30 kadardır. Rüzgâr esmediği zaman üretim duracağından rüzgâr enerjisi ancak termik ve hidrolik santrallere ek olarak ya da kombine şekilde güvenilir elektrik enerjisi kaynağı olarak görülmelidir (Doğan, 2000).

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

Güneş enerjisi yoğunluğunun, yaz-kış, gece-gündüz ve hatta günün değişik saatlerinde belirli bir bölgede farklı olması nedeniyle güneş enerjisinden başlıca dört farklı şekilde yararlanmak mümkün görünmektedir. Bunlar sırasıyla; güneşin ısı

etkisinden (yeryüzünü ısıtma etkisi), güneşin fotoelektrik etkisinden, orbital enerjisi şeklinde ve biyolojik-kimyasal etkisinden yararlanmadır. Güneş enerjisinden kimyasal ve biyolojik etkiyle yararlanma, fotosentez ve güneşte oluşan kimyasal tepkimelerle güneş enerjisini tutma ve depolamaya dayanır. Kimyasal enerji biyokütleyle aktarılabilirdiği gibi, bu enerjiden örnek olarak suyu özel katalizörle güneşte hidrojen ve oksijene ayrıştırarak hidrojenin yakıt olarak kullanılması şeklinde de yararlanılabilir.

Güneş enerjisinden elektrik üretimi daha çok yüksek yoğunlukta güneş ışığı alan, sahra gibi çöl veya az yağmur alan ekvatorial bölgelerde ekonomik olmaktadır. Fakat enerjinin tüketim alanlarından uzaklığı ve depolama gücünü nedeniyle ancak suyu elektroliz ederek oluşan hidrojeni doğal gaz gibi taşımak şeklinde yararlanma yolları araştırılmaktadır. Toplayıcı özel kollektörlerle Fransa'da 2400°C kadar ulaşılmıştır. Özellikle Fransa, İspanya, ABD ve İsrail başta olmak üzere birçok ülkede güneş enerjisinden elektrik üretimi amaçlı yararlanma yollarını araştırmak için yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Günümüzde 60 -100 MW'lık deneme güneş-elektrik santralleri bulunmaktadır. 2050 yılında dünya enerjisi tüketiminin %15'inin güneşten karşılanacağı tahmin edilmektedir.

Güneş enerjisinden en iyi yararlanacak şekilde ve çatılarında güneş ısıtması yapmak, seraları ısıtmak, güneş kurutması gibi diğer enerjilerin tüketimini azaltacak imkânları değerlendirmek bile önemlidir. Açık havada 100m² ev çatısına bir günde 80 -100 litre benzin eşdeğeri enerji düştüğü unutulmamalıdır (Doğan, 2000).

Biyogaz; bitki ve hayvan atıkları gibi organik maddelerin havasız ortamlarda fermantasyonu sonucu oluşan ve bileşiminde % 60 -70 metan, %30-40 karbondioksit ve az miktarda hidrojen sülfür, hidrojen, karbonmonoksit ve azot bulunan renksiz ve yanıcı bir gaz karışımıdır. Biyogazın ısıl değeri bileşimindeki metan oranına bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle 4700-6000 kcal/m³ kadardır. Bu nedenle, ısınma, aydınlatma ve su ısıtılması gibi amaçlarla kolaylıkla kullanılabilen temel enerji kaynaklarına alternatif olabilecek bir enerji kaynağıdır. Öte yandan biyogaz üretimi sonunda elde edilen fermente gübrenin, bir başka deyişle biyogübrenin tarım uygulamalarında kullanılması durumunda verimin yaklaşık olarak %25 oranında arttığı belirlenmiştir. Biyogaz, bütün bu yararlarının yanı sıra biyogaz

üretiminde kullanılan hayvan gübrelerinin kokusu proses esnasında kaybolduğundan ve insan sağlığını tehdit eden birçok unsur ortadan kalktığından, biyogaz üretiminin gerçekleştirildiği alanlarda yaşayan insanlara temiz ve sağlıklı bir çevre kazandıracaktır.

Biyogazın dünyadaki yeri ve önemine bakıldığında tarım ve hayvancılığın çok yaygın olduğu, başta Çin olmak üzere özellikle Uzakdoğu ülkelerinde yüzbinlerce biyogaz üreticisinin çalışır durumda olduğu görülmektedir.

Biyogaz, endüstriyel gelişmenin itici gücü elektrik enerjisi üretimine katkı olarak düşünülmemelidir. Ancak küçük yerleşim birimleri ve çiftliklerin elektrik ihtiyacını karşılayabilir. Böylece bir yandan küçük yerleşim birimlerine elektrik ileten iletim hatları ve trafo maliyetlerinden kurtulma şeklinde katkı ile bu yerleşim yerlerinin yükünü çekerek ana şebeke elektriğinde önemli tasarruf sağlayıcı bir kaynak olarak düşünülmelidir (Doğan, 2000).

Jeotermal enerji, yerkabuğunun derinliklerdeki sıcak kaya ve akışkanların ısısının zayıf katmanları geçerek yeryüzüne ulaşmasıdır. Jeotermal enerjiyi, eski Romalılar doğal sıcak su olarak termal banyolarında ısıtma ve sağlıkta kullanmışlardır. ABD’de konut ısıtılmasında ilk olarak 1891 yılında kullanmışlardır. 1904 yılında İtalya’da ilk defa jeotermal kuru buhardan elektrik üretilmiştir. Ülkemiz brüt jeotermal elektrik potansiyeli, dünyada yedinci sırada, 4500MW değerindedir. Bu enerji; konutlarda ısıtma, sera ısıtmacılığı, kaplıçalarda ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Türkiye’de jeotermal elektrik miktarı çok düşüktür; santral sayısı artması gerekmektedir. Ülkemizde 170 jeotermal alan bulunmasına karşılık 105 kuyu açılmıştır. MTA Genel Müdürlüğüne sıcaklığı 35°C üzerinde olan 170 adet saha saptanmıştır. 161’i merkezi ısıtma, endüstriyel proses ısısı ve kaplıca kullanımına uygun bu sahaların çoğu, Batı, Kuzey-Batı, Orta Anadolu ve Doğu Anadolu’da toplanmıştır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002).

Jeotermal enerjinin sürekli güç üretebilmesi, hava değişimlerinden ve kullanılış şekillerinden etkilenmemesi, çevre dostu olması avantajlarıdır. Jeotermal enerji hava kirliliğini azaltır. ABD’de jeotermal enerjiden elde edilen elektrik her yıl 22 milyon ton CO₂, 200 bin ton sülfür dioksit oluşumunu engeller. Ancak yeraltından çıkarılarak tüketilen kısmın, aynı oranda kısa süreçte tekrar oluşmaması jeotermal

enerjinin dezavantajıdır. Ayrıca bu kaynaklardan elde edilen su genellikle aşındırıcı ve kirlilik yaratıcı mineraller de içermektedir. Jeotermal enerjinin bugün aktif bir şekilde kullanımı mümkün değildir (www.angelfire.com, 2005). Yeni kuyuların açılması, jeotermal potansiyelin ortaya konması, yap-işlet-devret modeli ile elektrik üretiminin teşvik edilmesi, yatırımların kolaylaştırılması, yerel yönetimlerce ısıtma uygulamalarının arttırılması, konuya ilişkin izinlerin verilmesi ve yasal düzenlemelerin yapılması ile jeotermal enerjinin Türkiye toplam elektrik gücüne katkısı mümkün olabilir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002).

Hidroelektrik enerji akarsu kaynaklarından elde edilen enerjidir. Enerji amacı dâhil su kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanımı olarak tanımlanabilir. Diğer bir ifade ile suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesi ile sağlanan bir enerjidir. Ülkemizdeki mevcut yağış miktarları ve akarsularımızın durumu göz önüne alındığında bu enerji kaynağından güvenilir olarak tam kapasite ile yararlanma oranımız ancak % 65 olabilecektir (Kaynak: 1998 - TUBİTAK-TTGV).

Ülkemizde 129 hidroelektrik santral işletmede bulunmaktadır. Termik santraller ve doğal gaz santralleri ile hidroelektrik santraller karşılaştırıldığında, dünyadaki eğilimler ve çevresel faktörler de dikkate alındığında, hidroelektrik santraller avantajları ile ortaya çıkmaktadır. Çevre dostu olması ve kirlilik yaratmaması, doğal kaynakların kullanılıp dışa bağımlı olmaması, enerji ihtiyacında çok hızlı devreye girmesi ve acil durumlarda hızla devreden çıkarılabilmesi ve yapılan yatırımın sadece enerji için değil sulama-taşkın amaçlı kullanılması hidroelektrik enerjinin başlıca avantajlarından. Ancak yağışlara bağlı olumsuz etkilenmesi söz konusudur ve başlıca dezavantajı olarak gösterilebilir. Yatırım maliyetlerinin fazlalığı ve inşaatının uzun sürmesi de hidroelektrik enerjinin kullanımında pratikliği önlemektedir.

Deniz ısı, deniz akıntısı, med-cezir, dalga enerjisi, buzul enerjisi ve füzyon enerjisi diğer alternatif enerji kaynakları olarak kabul edilmektedir. Ancak ülkemizde araştırma alanı çok sınırlıdır ve bu kaynaklardan yakın bir gelecekte yararlanmak söz konusu değildir.

Yukarıda açıklanmaya çalışılan bilgiler ışığında şunu söylemek mümkündür: Yenilenebilir enerji kaynakları da dâhil olmak üzere hemen hemen tüm enerji

kaynaklarında teknolojik gelişmeler mevcuttur. Enerji bu güne kadar olduğu gibi gelecekte de insanlık için temel bir sorun olma özelliğini sürdürecektir. Bununla birlikte gelecek yıllarda bugün olduğundan daha fazla enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynaklarına sahip olunması da insanlık için uzak bir ihtimal değildir. Ancak teknolojik gelişmeler sağlanırken dikkat edilmesi gereken önemli hususlar vardır. Çünkü enerji ile ilgili çalışmalar zaman alıcı ve maliyetlidir ve küçük bir ayrıntı bile titizlikle düşünülmelidir.

İdeal bir enerji yakıtı aşağıdaki koşulları sağlamalıdır;

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

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

1.3.1. Hidrojen Enerjisi**1.3.1.1. Giriş**

Yenilenebilir enerji kaynaklarını gündeme taşıyan çevre sorunlarının başında sera etkisi gelmektedir. Sera etkisine neden olan gazlar başta CO₂ olmak üzere, N₂O, HFC, PFC ve SF₆ olarak sıralanabilir. Dünyada karbondioksit emisyonundaki artış, sera etkisi ve iklim değişikleri sonucu ulaşılmış son durum ve tahminler sonucunda, geleceğin en önemli yakıtı olarak hidrojen, geleceğin yakıt teknolojisi olarak ise yakıt pilleri görülmektedir. Hidrojen, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan, güneş enerjisi ve nükleer enerjiden, su gibi sonsuz bir kaynaktan elde edilebilir. Hidrojen alışagelmış birincil yakıtların tümüne alternatif olarak doğrudan yakılarak veya yakıt pillerinde elektrığe dönüştürülerek kullanılabilir. Yakıt pillerinin, uzay çalışmaları, askeri uygulamalar, evsel uygulamalar, sabit güç üretim sistemleri, yüksek güç üretim sistemleri, taşınabilir güç kaynağı uygulamaları ve taşıt uygulamalarında son 20 yılda büyük hızla gelişen bir konumu bulunmaktadır. Hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt pilli elektrikli taşıtlar ve hibrid elektrikli taşıt üretimi için lider otomotiv firmaları yarış halindedir ve önümüzdeki yıllarda konunun ciddi bir pazarı oluşacaktır.

Avrupa Birliği'nin hidrojen ve yakıt piline bakışını inceleyecek olursak; Avrupa'nın Amerika ve Japonya'dan önce hidrojen enerjisine geçmesinin Avrupa'ya büyük teknolojik ve ekonomik avantajlar sağlayacağı düşünülerek hidrojene geçişin hazırlıkları için gerekli AR-GE çalışmalarında kullanılmak üzere ilk beş yıl için 5 milyar Euro ayırdığı öngörülmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki gelişmeler incelendiğinde, Amerikan Hükümetinin hidrojenli otomobillerin gerçekleştirilmesi için 1,7 milyar dolarlık bir proje başlattığı ve ardından da kömür ve hidrokarbon tipi yakıtlardan ucuz hidrojen üretimi için de 1,2 milyar dolar ayırdığı belirtilmektedir. Japonya ve İzlanda başta olmak üzere, tüm dünyada hidrojene verilen değer ve üzerinde yapılan çalışmalardaki artış gözle görülmektedir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2002).

1.3.1.2. Hidrojenin Özellikleri

Doğadaki en basit atom yapısına sahip hidrojen, bütün yıldızların ve gezegenlerin temel elementidir. Evrende %90'dan fazla hidrojen bulunmaktadır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının yakıtı da yine hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Periyodik cetvelin en başında yer alan hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur. Ancak 6000 hidrojen atomunun birinin çekirdeğinde bir de nötron bulunur. Bu durumdaki hidrojen atomuna döteryum adı verilir. Bu izotopun zenginleştirilmesi ve oksijenle birleştirilmesinden elde edilen suya “ağır su” denir. Ağır su nükleer reaktörlerde, uranyumun parçalanması sırasında çıkan nötronların yavaşlatılması için kullanılır. Hidrojenin çok daha az bulunan bir başka izotopu da, çekirdeğinde iki nötron bulunan ve trityum adı verilen hidrojenidir. Radyoaktif olan trityum, hidrojen bombası yapımında kullanılır.

Normal sıcaklık ve basınç altında kokusuz ve renksiz olan bu gaz (H_2) oksijenle birleştiğinde yaşam için en önemli madde, yani su elde edilmektedir. Hidrojen çok hafif bir gaz olup, yoğunluğu havanın 1/14'ü, doğal gazın ise 1/9'u kadardır. Atmosfer basıncında $-253^{\circ}C$ 'ye soğutulduğunda sıvı hale gelen hidrojenin yoğunluğu ise benzinin 1/10'u kadar olmaktadır.

Hidrojen gazının ısıl değeri metreküp başına yaklaşık 12 milyon joule olarak verilmiştir. Sıvı hidrojenin ısıl değeri ise metreküp başına 8400 milyon joule veya kg başına 120 milyon joule olarak bulunmuştur.

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri (Muhtesipoğlu, 2002; BOS A.Ş.Web Sitesi)

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

Hidrojenin ilk bulunmasının 1500 yıllarında Paracelcus'ça yapılmış olduğu söylenmekle birlikte, havayla karışarak patlama şeklinde yandığı, 1700 yıllarında, Lemory tarafından gösterilmiştir. 1781'de ise Cevendish, hidrojenin havayla birleşerek yandığında atık ürünün su olduğunu deneyle saptamıştır. Bu dönemlerde hidrojen, metallerin asit ile tepkimesi sonucu elde edilmekteydi. Fakat daha sonra, endüstri devriminin başlangıcı sayılan 19.yüzyılın ilk yarılarında, kömür-su-gaz tepkimeleri ve 20.yüzyılda elektroliz, başlıca üretim şekli olmuştur.

1.3.1.3. Hidrojenin Formları ve İzotopları

İzotoplarından oldukça farklı olarak, hidrojen gazının, normal şartlar altında, orto ve para hidrojen olarak bilinen ve birbirlerinden elektronlarının ve çekirdeklerinin spinleri ile farklılaşan iki tip molekülün bir karışımı olduğu gösterilmiştir.

Normal hidrojen oda sıcaklığında %25 para form ve %75 orto form içerir. Orto form saf halde hazırlanamaz. Bu iki form enerji açısından farklı olduklarından fiziksel özellikleri de farklılık gösterir. Para hidrojenin erime ve kaynama noktaları, normal hidrojeninkinden yaklaşık 0,1 °C daha düşüktür.

Hidrojenin olağan izotopu (H) Prosyum olarak bilinir. Diğer ikisi, döteryum (bir proton ve bir nötron) ve trityum'dur (bir proton ve iki nötron). İzotoplarına farklı isimler verilmiş olan tek element hidrojen'dir. Döteryum ve trityum'un her ikisi de nükleer füzyon reaktörlerinde yakıt olarak kullanılırlar. Yaklaşık 6000 olağan hidrojen atomu içinde bir Döteryum atomu bulunur.

Döteryum nötronları yavaşlatmakta bir moderatör olarak kullanılmaktadır. Trityum atomları ise çok daha küçük oranlarda mevcuttur. Trityum, nükleer reaktörlerde kolayca meydana gelir ve hidrojen (füzyon) bombasının hazırlanmasında kullanılır. Işık yayan boyalarda radyoaktif bir eleman ve ayrıca izleyici olarak da kullanılır.

1.3.1.4. Hidrojenin Tarihçesi ve Bazı Bilgiler

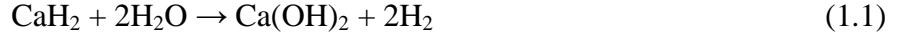
- Ø 'Hidrojen' kelimesi Yunanca'da 'su oluşturan' manasına gelir ('su' anlamına gelen '**hydro**', ve 'oluştura' anlamına gelen '**genes**').
- Ø 1776'da Henry Cavendish tarafından izole edildi.
- Ø 1784'de su buharını kızdırılmış metal veya kömür üzerinden geçirerek hidrojen ve oksijenine ayıran Antoine Laurent De Lavoisier tarafından isimlendirildi.
- Ø Doğada en fazla ve en yaygın bulunan elementtir.
- Ø Diğer bütün elementler başlangıçtaki Hidrojenden veya daha sonra ondan türemiş diğer elementlerden yapılmıştır.
- Ø Yıldızları oluşturan temel elementtir. Buradaki füzyon prosesiyle birleşerek Helyum atomlarının çekirdeklerini oluşturan Hidrojen atomları büyük miktarda enerji açığa çıkarır.
- Ø Hidrojen atmosferde çok az bulunan bir gazdır. O kadar hafiftir ki, diğer gazlarla çarpıştığında büyük bir hız kazanır ve süratle atmosferden dışarı fırlar. Hidrojen yeryüzünde esas olarak oksijen ile

su bünyesinde bileşik yapar, fakat canlı bitkiler, petrol, kömür gibi organik maddelerde de bulunur. atmosferde serbest element olarak mevcuttur, fakat sadece hacimde 1 ppm'den daha az miktarda bulunur. Bütün gazların en hafifi olan hidrojen diğer elementlerle bileşikler oluşturmak üzere birleşir (bazen patlamalı şekilde).

- Ø Havanın en dış tabakasını teşkil eden ve santimetre küpte sadece birkaç yüz atom ihtiva edecek kadar seyrek bir özellik gösteren eksozferin aynı şekilde ince olan Güneş'in en dış atmosferi içine karışıp kaybolduğu, ve hidrojen atomu kaybının Güneş'ten hidrojen akışıyla dengelendiği veya telafi edildiği sanılıyor.
- Ø Bir başka deyişle, güneşin etrafında döndüğü için, dünya sadece boş uzayda değil, güneşteki nükleer proseslerden ileri gelen başlıca hidrojen ve helyuma dayalı ince bir güneş atmosferi içinde de hareket ediyor.
- Ø Hidrojen, Jüpiter'in ve diğer dev gaz gezegenlerin ana bileşenidir. Jüpiter'in derinliklerinde basınç o kadar büyüktür ki, katı moleküler hidrojen, katı metalik hidrojene dönüşür.
- Ø 1973'de, bir grup Rus bilim adamı 2,8 Mbar basınç altında metalik hidrojen elde ettiler. Bu geçişte, yoğunluk 1,08'den 1,3 g/cm³'e yükseldi. 1972'de, Livermore'da (Kaliforniya) benzer bir deney yapılmış ve 2 Mbar'da bir basınç-hacim noktası gözlenmişti. Metalik hidrojenin metastable (orta kararlılıkta) olabileceği, oda sıcaklığında bir süperiletken olabileceği tahmin edilmiştir.
- Ø Sıvı hidrojen, ergime noktası, mutlak sıfırın sadece 20 derece üstünde olduğu için, kriyojeniklerde veya süperiletken araştırmalarında önemlidir (Bentor, 2003).

1.3.1.5. Hidrojenin İzole Edilmesi

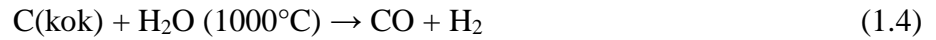
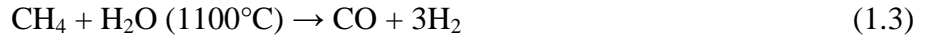
Kalsiyum hidridin su ile reaksiyonu sonucu laboratuarda küçük miktarlarda hidrojen gazı elde edilebilir:



Bu, üretilen hidrojenin % 50'sinin sudan olması bakımından oldukça verimlidir. Laboratuvar ölçeğindeki diğer bir önemli uygulama Boyle senteziyle (sıralı demir parçalarının seyreltik sülfürik asitle reaksiyonu) gerçekleştirilebilir.



Hidrojenin üretimi için birçok endüstriyel metod mevcuttur, fakat bunlar, gereken “girdi” maddelerin miktarı ve hammadde gibi faktörlere bağlıdır. Hâlen kullanılan iki proses, su-gaz değişim reaksiyonunda kok kömürünü buharla ısıtma veya metan gibi hidrokarbonları buharla ısıtma şeklindedir.



Her iki durumda da, CO ve su buharının sıcak (400 °C) demir oksid veya kobalt oksid üzerinden geçirilmesiyle daha fazla hidrojen elde edilebilir.



1.3.1.6. Hidrojenin Üretilmesi

Güneş ve nükleer enerji kullanılarak üretilen hidrojene dayalı bir ekonomi giderek önem kazanmaktadır. Kamuoyunun bu konuda henüz tam bilgilendirilmiş olmaması, yüksek sermaye yatırımı ve mevcut yakıtlara oranla hidrojenin yüksek maliyeti böyle bir ekonominin karşı karşıya olduğu problemlerdir. Uzak bölgelerde yerleşik güç santralleri deniz suyunu elektroliz edebilir; üretilen hidrojen boru hatlarıyla uzak şehirlere iletilebilir.

Hidrojen, klasik-olmayan birincil enerji kaynaklarından bir veya daha fazlası kullanılarak sudan üretilir. Geçiş periyodunda, nisbeten daha yaygın bir fosil yakıt olan kömür hidrojen üretimi için kullanılabilir.

Eğer doğalgaz da pahalanırsa veya karbon dioksit emisyonlarından dolayı sınırlamalar getirilirse, hidrojenin fosil-dışı kaynaklardan, özellikle hidrokarbonlardan üretilmesi zorunlu hale gelecektir.

Hidrojen başlıca dört şekilde üretilir: 1) Doğrudan ısı metodu, 2) Termokimyasal metod, 3) Elektroliz ve 4) Fotoliz.

Bu metodlardan birini kullanmanın sonucu olarak, su hidrojen ve oksijene ayrılır. Enerji tüketim sektörlerine taşınan, depolanan ve dağıtılan hidrojen, karbonun özel olarak gerektiği durumlar hariç, bugün fosil yakıtların kullanıldığı her uygulamada kullanılmaktadır. Hidrojen yakıt olarak kullanıldıktan sonra, oksijenle birleşir ve yeryüzüne yağmur olarak dönen su buharını oluşturur. Üretilen oksijen ya atmosfere serbest bırakılır veya sanayide kullanılmak, ayrıca kirlenmiş nehir ve göllerin sularını tazelemek ve atık suların arıtılmasını hızlandırmak için endüstri ve şehir merkezlerine gemilerle veya boru hatlarıyla taşınır.

Hidrojen herhangi bir kaynaktan üretilmiş elektriğin kullanıldığı elektroliz yoluyla sudan üretilir. Rüzgâr ve güneş gibi kesikli olanlar da dâhil, fosil-dışı kaynaklar bu konuda önemli seçeneklerdir (böylece, bu kaynaklardan üretilen elektriğin depolanamama problemi de çözülmüş olur). Yine de, yüksek sıcaklıklarda büyük verimlilik hem ısı hem de elektrik için nükleer kaynağı öne çıkarmaktadır.

Kısa vadede, hidrojen sudan elektroliz yoluyla ekonomik olarak üretilir. Bu metodun verimliliği yüksek sıcaklıklarda (700–900°C) ortaya konmuştur. Gelecekte, yüksek-sıcaklık reaktörlerinde nükleer enerji elektrolitik metotla hidrojen üretiminde ısı kaynağı olarak kullanılabilir.

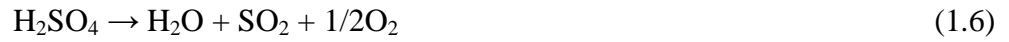
Hâlen ABD’de hidrojen üretimi yıllık 3 milyar feet küp miktarında gerçekleşmektedir.

Böylece yaklaşık otuz yıldan beri hidrojen üretiminin evrimi; elektroliz, doğalgazdan buhar üretimine yardımcı olan nükleer ısı kullanımı ve yüksek-sıcaklıkta termokimyasal üretim şeklinde olmuştur.

Elektroliz dışında iki yaklaşım araştırılmıştır. Birincisi, doğalgazdan hidrojen üretimine yardımcı olacak nükleer ısıyı kullanmaktır. Doğalgazın buhar oluşturması enerji-yoğun bir prosesdir ve 900 °C sıcaklık gerektirir. Bu prosesin atık yanürünü karbondioksittir.

Alternatif olarak, birçok doğrudan termokimyasal proses sudan hidrojen üretmek için geliştirilmektedir. Ekonomik bir üretimde (küçük tesis, küçük sermaye), hızlı işlemler ve yüksek çevrim verimi elde etmek açısından yüksek sıcaklıklar gerekmektedir.

Bugün en fazla başvurulan termokimyasal proseslerde yüksek-sıcaklık (800–1000°C), düşük-basınç endotermik sülfürik asit dekompozisyonu oksijen ve kükürt dioksit üretir:



Birçok seçenek sözkonusudur. İyot-sülfür prosesinde, iyot SO_2 ve su ile birleşerek hidrojen iyodidi oluşturur, bu da hidrojen ve iyodine çözünür:



Japonya Atom Enerjisi Araştırma Enstitüsü, Yüksek-Sıcaklık Mühendislik Test Reaktörü'nde (HTTR) elde edilen ısıyı kullanarak hidrojen üretmeye hazırlanıyor; bu başlangıçta doğalgaz yakılarak buhar oluşturmak suretiyle, daha sonra da yukarıdaki iyot-sülfür termokimyasal prosesle yapılacaktır. ABD'de Oak Ridge Millî Laboratuvarı ve Fransa'da Atom Enerjisi Kurumu da bunun için yüksek-sıcaklık reaktörlerini kullanma düşüncesiyle iyot-sülfür prosesini geliştiriyor.

Hidrojen üretim ekonomisi, kullanılan metodun verimliliğine bağlıdır, ve H_2 'deki enerji çıktısının girdiye oranı olarak ifade edilebilir. Elektroliz yoluyla hidrojen üretimi sadece elektrik düşünüldüğünde % 80 verimliliktedir. Fakat bu elektrik üretiminin ısı verimliliği hafif su reaktörlerinde yaklaşık % 34'den, gelişmiş sistemlerde % 50'ye kadar değişir, ortalama % 25-40 verimlilik verir. Elektrolitik hücreler de önemli bir yatırım gerektirmektedir. Bunun yan-ürünü olan oksijen de kullanılmaktadır.

Termokimyasal prosesler için, her kademedede % 50'den fazla verimlilik tahmin ediliyor. Hem H₂ hem de elektrik üreten kombine çevrim tesisleri % 60 verimliliğe ulaşabilir (www.hidrojenforumu.com, 2005).

1.3.1.6.(a). Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

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

1.3.1.6.(b). Suyun Elektrolizi

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

1.3.1.6.(c). Isıl Kimyasal Yöntem

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

1.3.1.6.(d). Güneş-Hidrojen Sistemi

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

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

1.3.1.6.(e). Fotokimyasal Yöntem

Bu tür yapılarda ışık soğurucu yarı-iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içinde yer alabilirler. Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen UV ışınımını suyun doğrudan ayrıştırılması için yeterli enerjiye sahip olmakla birlikte, atmosferdeki ozon tabakası tarafından büyük miktarlarda tutulduklarından çok az bir kısmı dünyaya gelebilmektedir. Gerçekte tüm canlılar için oldukça zararlı olan UV ışınımının, incelen ozon tabakasından daha fazla miktarda geçmesi,

fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir öge olarak görülse de, dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Ancak fotokimyasal yöntem için bu ışınımın güçlendirilmesi veya su tarafından soğrulmasının arttırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi arttırılmaktadır.

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

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

1.3.1.6.(g). Foto Biyolojik Sistemler

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

1.3.2. Hidrojenin Depolanması

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

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

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

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

1.3.2.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolama

Hidrojeni gaz olarak basınçlı tanklarda depolama metodu en bilinen depolama metodudur. Bu depolama oda sıcaklığında yüksek basınca dayanıklı tankta yapılmaktadır. Hidrojen günümüzde genellikle 50 litrelik silindirik depolarda 200–250 barlık basınç altında depolanmaktadır. Fakat depolama basıncı 600–700 bar'a kadar çıkarılabilmektedir. Her ne kadar 50 litrelik tanklarda bile depolansalar hidrojen çok hafif olduğu için hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Diğer taraftan yüksek basınçtan dolayı depolama tankları çok ağır olmaktadır.

Basınçlı depo malzemesi olarak ostenitik çelik ve bazı alüminyum alaşımları kullanılmaktadır. Fakat bu depoların en önemli dezavantajı çok ağır olmalarıdır.

Depolanan hidrojenin tüm deponun ağırlığına göre oranı (bundan sonra ağırlık oranı olarak adlandırılacaktır) % 2–3 civarındadır. Depoların bu dezavantajları komposit malzeme kullanılarak giderilebilir. Bu depolarda hidrojenle temas eden ince bir metal tabakası ve bunu takiben karbon fiberi ile güçlendirilmiş polimer zarf gelmektedir. Böyle bir kapta hidrojen ağırlık oranı %5 e çıkmaktadır. Daha gelişmiş depolarda metal zarf yerine çok tabakalı polimer tabaka yer almaktadır.

Hidrojen, büyük miktarlarda hidrojen gazı olarak ucuz ve kolay bir şekilde yeraltı mağaralarına depolanabilmektedir. Tuzlalar, maden yatakları, doğal mağaralar hidrojen depolama amacıyla kullanılmaktadır. Örneğin Almanya'nın Kiel şehrinde 1971'den beri 1330 m derinliğindeki bir mağarada önemli ölçüde hidrojen depolanmaktadır. Yeraltı mağaralarında hidrojen gaz basıncı 80–160 bar arasında değişmektedir. Her yıl toplam hidrojenin yaklaşık %1-3'ü mağaralardan sızıntı sebebiyle kaybolmaktadır.

1.3.2.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama

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

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

Sıvı hidrojen, uzay teknolojisinde ve bazı roketlerde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Hidrojeni sıvı olarak depolama metodunda gaz sıkıştırmaya göre çok daha düşük basınçlarda çalışıldığı için daha emniyetlidir. Fakat hidrojen 20,25 K'de sıvılaşmaktadır. Dolayısıyla sıvı depolarında ısı izolasyon ön plana çıkmaktadır. Ayrıca hidrojenin bu sıcaklığa soğutulması işlemi çok uzun zaman gerektirmektedir. Hidrojeni sıvılaştırmak için 11 kWh/kg enerji gerekmektedir. Bu enerji hidrojenin yakıt enerjisinin %28'i civarındadır. Fakat hidrojenin kg başına en fazla enerji veren yakıt olduğu düşünülürse özellikle uzay araçları ve roketlerde

sıvılaştırma masrafları göz ardı edilmektedir. Diğer taraftan sıvı hidrojenin depolanması da çok zordur ve pahalı depolar gerekmektedir. Ayrıca hidrojeni bu sıcaklıkta tutmak için çok kalın bir ısı izolasyon gerekmektedir. Sıvı hidrojen karyojenik kabiliyete sahip bir basınçlı kapta saklandığında sadece basınçsız kaba göre 1/5 kadar bir izolasyon gerektirmekte daha fazla sıvı hidrojen depolamakta ve depolama süresi uzamaktadır. Berry ve Aceves, yüksek basınçlı kapta saklanan sıvı hidrojenin kap içinde (taşıt hiç kullanılmazsa) kalma süresi önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Depolama tankı ile beraber sıvı hidrojenin ağırlıkça hidrojen oranı yaklaşık %26 civarındadır. Sıvı hidrojenin büyük tanklarda günlük olarak yaklaşık %0,06 ve küçük tanklarda %3 kadar bir kısmı buharlaşarak kaybolmaktadır. Bu durum iyi bir izolasyonla azaltılabilir.

1.3.2.3. Metal Hidrit Sistemi İle Depolama

Bazı alaşımlar hidrojenle reaksiyona girip hidrojen absorbe ederken ısı açığa çıkmaktadır. Basınç düşürülüp sistem ısıtıldığında istenilen miktarda hidrojen açığa çıkmaktadır. Son yıllarda yakıt depolarından başka tekrar doldurulabilir piller, ısıtma ve soğutma sistemlerinde de metal hidrür teknolojisinin kullanımı önem kazanmıştır. Metal hidrürler önemli ölçüde hidrojen absorbe etmektedirler. Örneğin bir metal hidrür depo aynı hacimli bir sıkıştırılmış hidrojen deposuna göre 100 kat daha fazla hidrojen depolayabilmektedir. Bu alaşımlar genellikle kendi başına hidrojen absorbe eden bir A metal ile (La, Ti, Zr, Mg, Ca gibi nadir toprak elementleri) ve hidrojen absorbe edemeyen B metalinden (Fe, Ni, Mn, Co) oluşmaktadır. En çok kullanılan hidrür sistemleri Fe-Ti, La-Ni ve Mg hidrürleridir. Metal hidrür oluşumuna ait reaksiyonlar aşağıdaki gibi modellenabilir:



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

Hidrojen ve bu metal alaşımları arasındaki kimyasal reaksiyon genellikle çok hızlı olmakla beraber önemli bir şekilde sıcaklığın bir fonksiyonudur. Hızlı bir dolun

için reaksiyon sonucu oluşan ısının sistemden uzaklaştırılması gerekir. Fakat genellikle metal hidrürlerin ısı iletim katsayılarının çok düşük olması dolum zamanını önemli ölçüde etkilemektedir. Metal hidrür sistemlerinin doldurma/boşaltma zamanının hızlandırılması bu malzemelerin düşük ısı iletim katsayıları nedeniyle ancak iyi bir ısıl dizayn ile mümkündür. Özellikle dolum sırasında açığa çıkan reaksiyon ısısı sonucu sıcaklığın yükselmesi hidrür oluşumunu önemli ölçüde yavaşlatmaktadır. Bu durumda iyi bir dizayn ile reaksiyon ısısının ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir.

Metal hidrür depolar genellikle 30–55 Bar basıncında hidrojenle doldurulmaktadır. Doldurma zamanı, istenilen dolum miktarına, kullanılan hidrür yatak cinsine bağlıdır. Normal şartlar altında hidrür yatakların dolum zamanının çok hızlı olmasına rağmen örneğin hidrojen absorbe kapasitesi çok yüksek olan magnezyum hidrürlerinin dolum zamanı kimyasal reaksiyon hızının düşüklüğünden dolayı uzun sürmektedir. Metal hidrürlerde hidrojen depolanma işlemi birçok aşamadan oluşan ve birçok parametrenin etkin olduğu kompleks bir süreçtir. Metal alaşımı yüzeyi hidrojen moleküllerini parçalayabilmeli ve kolayca hareket etmesine izin verilmelidir. Hidrojenin parçalanma miktarı metalin cinsine, yüzey yapısına ve metalin saflığına bağlıdır.

1.3.2.4. Karbon Adsorpsiyon Tekniği

Karbonun en çok bilinen iki formu elmas ve grafitir. Elmasta karbon atomları her üç boyutta da simetrik olarak dizilmişlerdir. Grafit yapıda ise karbon atomları iki boyutlu hegzagonal yapıda yerleşmişlerdir. Karbon ayrıca başka yapılarda oluşturur.

Nano-tüpler; tekli veya çoklu grafit yapının çok dengeli tüp halinde bir araya gelmesinden oluşmuşlardır. Nano-ipler ise nano-tüplerden meydana gelen çok güçlü iplikçiklerdir. Nano-fiberler; Birçok grafit tabakasının bir araya gelerek oluşturdukları ipliksi yapıdır ve bu ipliklerin çapı genellikle 1 mikrometreden küçüktür. Aktif Karbon; tamamen saf grafitlerden oluşmuş parçacıklardır. Karbon Fiberler; yüksek karbon içeriğine sahip polimerlerdir.

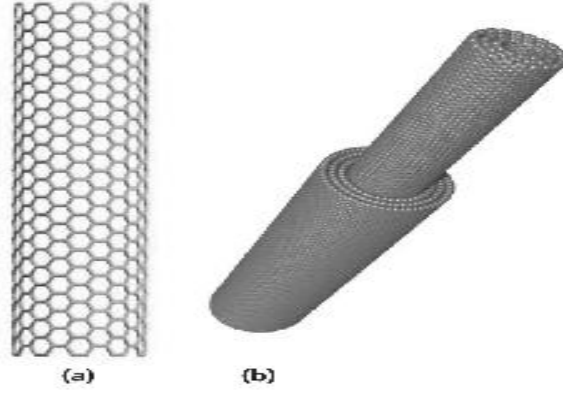
1.3.2.4.(a). Aktif Karbon

Yüksek gözenekli ve dolayısıyla yüksek yüzey alanına sahip karbon yapı aktif karbon olarak adlandırılmaktadır. Hidrojen bu yapının makroskopik gözenekleri arasında depolanmaktadır. Fakat bu gözeneklerin yalnızca az bir kısmı içine hidrojen atomu absorbe edilecek kadar küçüktür genellikle depolama için dış basınç gereklidir. Çok düşük sıcaklıklarda ve 45–60 bar basıncında aktif karbon yapıya %5,2 kadar hidrojen depolanabilmektedir. Oda sıcaklığı ve 60 bar basınçta bu oran %0,5 düşmektedir. Aktif karbon depolama metodu şu anda pratik uygulamalarda kullanılması zor görünmektedir. Aktif karbon düşük sıcaklık ve yüksek basınçta önemli ölçüde hidrojen depolanmaktadır. Gözenekli ve toz şeklindeki karbonun hidrojen absorpsiyonu karbonla hidrojen atomlarının ilgisinden kaynaklanmaktadır. Deponun dizaynı, izolasyonu ve malzemenin çok pahalıya mal olması en önemli dezavantajdır.

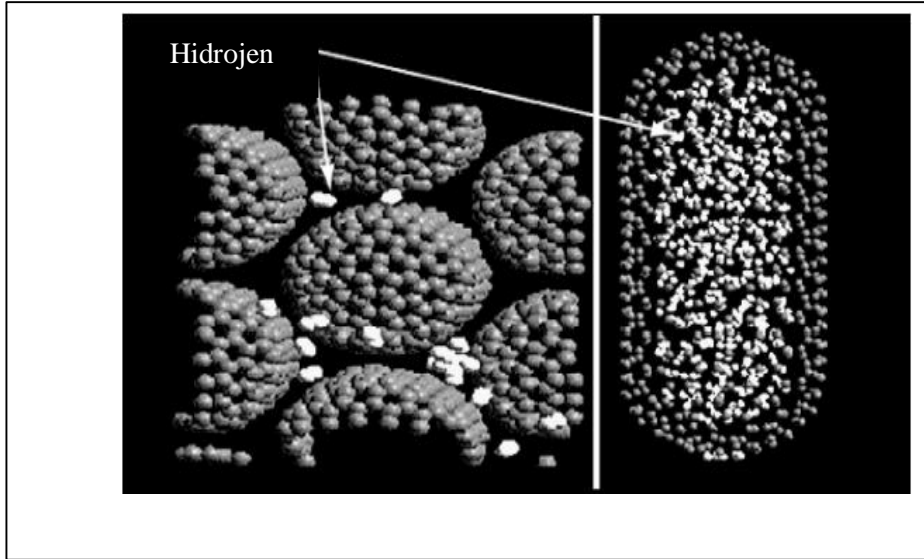
1.3.2.4.(b). Karbon Nano-tüpler

Karbon özellikle yüksek oranda gözenekli çok küçük parçacıklar haline getirilebilmesi ve karbon atomları ile gaz molekülleri arasında oluşan çekim kuvveti nedeniyle gaz depolamaya en elverişli maddelerden biridir. Nano-tüpler birçok özel üstün özelliklere sahiptirler. Örneğin elastiklik modülü çelikten beş kat daha fazladır. Ayrıca tüpün yapısına bağlı olarak bazıları yarı iletken bazıları da iletken olarak davranırlar. Bu özellikleri dolayısıyla nano-tüp kullanarak elektronik cihazları mikro ve nano boyutlara indirebilmek mümkündür. Hidrojen nano-tüplerin içerisine kimyasal veya fiziksel yollarla depolanmaktadır. Karbon nano-tüpleri 1991’de Lijima tarafından keşfedilmiştir. Karbon nano-tüpler cidarların yapısına göre tek cidarlı ve çok cidarlı olmak üzere ikiye ayrılabilir.

Tek cidarlı nano-tüpler çapı birkaç mikrometre, boyu birkaç mikrometreden oluşan grafit levhalardan oluşmuştur. Birçok nano yapı 10–100 paralel tüpün bir araya gelmesinden oluşan oluşan iplikçiklerdir.



Şekil 1.5. (a) Tek cidarlı (b) çok cidarlı karbon nano-tüp
(www.hidrojenforumu.com., 2005)



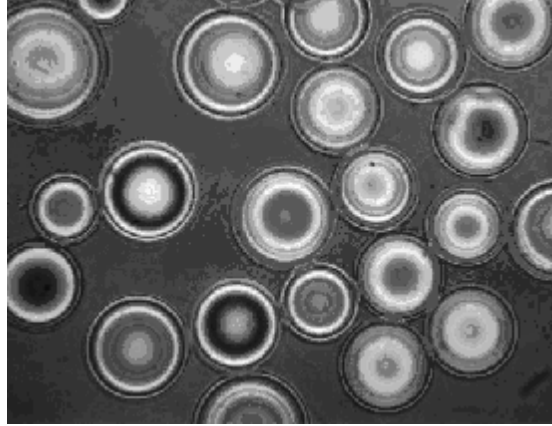
Şekil 1.6. Karbon nano-tüpte hidrojen depolanması
(www.hidrojenforumu.com., 2005)

Karbon nano-tüplerde hidrojen absorpsiyonu katı karbon yüzeyler yakınlarında gerçekleşmektedir. Absorbe işlemi karbon atomlarının hidrojen moleküllerine uyguladığı Van Der Waal's kuvveti ile gerçekleşmektedir. Bu nedenle absorpsiyon işlemi kimyasal değil fiziksel bir olaydır. Verilen bir sıcaklıkta absorbe edilen hidrojen sadece basıncın bir fonksiyonudur. Basıncı düşürüldüğünde istenilen

miktarda hidrojen açığa çıkar. Nano yapı basınçlı tanklarda kullanılmakta dolayısıyla absorbe edilen hidrojen gaz halinde depolanan hidrojene katkı sağlamaktadır.

1.3.2.5. Cam Mikrokürelerde Depolama

Cam küreler çapları 25 µm ve 500 µm arasında değişen bir tarafı açık cam baloncuklardır. Cidar kalınlıkları 1 µm civarındadır. Bu kürelere yüksek basınç ve 200- 400 °C sıcaklıkta hidrojen depolanmaktadır. Yüksek sıcaklık cam cidarını geçirgen hale getirmektedir. Böylece hidrojen atomları camlara girer. Camlar soğutulunca içeri giren hidrojen içeride hapsolür. Camlar içindeki hidrojen camlar tekrar ısıtılarak veya camlar kırılarak tekrar geri alınabilir. Camların hidrojen depolama kapasitesi 200 – 490 barda ağırlıkça %5–6 civarındadır (www.hidrojenforumu.com ,2005).



Şekil 1.7. Hidrojen depolanmasında kullanılan mikro-cam küreler
(www.hidrojenforumu.com,2005)

1.3.2.6. Yerinde Kısmi Oksidasyon

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

1.3.2.7. Diğer Teknikler

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

1.3.3. Hidrojenin Kullanımı ve Ekonomisi

- Ø Hidrojen, bazı amonyak proseslerinde havadan azot tutmak için, ayrıca katı ve sıvı yağların hidrojenasyonunda, metanol üretiminde, hidrodealkilasyonda, petroldeki gibi ayırma proseslerinde, hidrodesülfürizasyonda, kaynakçılıkta, hidroklorik asit üretiminde, metalik cevherlerin indirgenmesinde (metal rafinasyonu) roket yakıtında büyük miktarlarda hidrojen kullanılır.
- Ø Hidrojen basınçlı tanklarda ticarileştirilmiştir. Havadan hafif balonlarda taşımacılık amaçlı kullanılabilir (1 feet küb hidrojen gazının kaldırma gücü 0 °C’de ve 760 mm’de yaklaşık 32 gramdır.).
- Ø Trityum nükleer reaktörlerde üretilir ve hidrojen bombasının yapımında kullanılır.
- Ø Hidrojen metalürjide indirgeyici madde, kimyasal proses maddesi, rafinasyonda etken madde olarak da kullanılabilir. Hidrojen ayrıca, atıkları metan ve etilene dönüştürmede de kullanılabilir.
- Ø Ham petrolden yakıt üretiminde hidrojenin kullanılması hızla artmaktadır.
- Ø Hidrojen, azot gübrelerinin üretiminde, düşük dereceli ham petrolün araç yakıtına dönüştürülmesinde kullanılan önemli bir kimyasal üründür.

Bugün dünya genelinde petrol rafinerilerinin ve kimya tesislerinin, ABD’nin nükleer kapasitesine yakın bir hidrojen talebi vardır (ısı karşılığı olarak 200 GW). Hızla artan hidrojen talebi düşük yakıt maliyetli teknolojileri cazip hale

getirmektedir, ve hidrojen talebinin ölçüğü, hidrojenin nükleer reaktörlerle üretimine de uygundur. Hâlen mevcut olan sınırlı hidrojen boru hattı ağı, üretim tesislerinin kullanıcılarından uzak olmasına da imkân verecektir.

Bütün bunlar şuna işaret ediyor ki; artık dünya genelinde kimya ve petrol sanayiine bağlı olan ve giderek büyüyen bir hidrojen ekonomisi sözkonusudur.

Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılması

- Ø Hidrojen geleceğin tek temiz, güvenilir, pratik ve yaygın yakıtıdır.
- Ø Kirlilik yapmayan hidrojen petrolün ve doğal gazın yerini alacaktır.
- Ø Hidrojenin yakılması sadece su buharı çıkarır; karbondioksit ve karbonmonoksit meydana gelmez.
- Ø Hidrojen araç yakıtı olarak ve diğer uygulamalarda petrolün yerini alabilecektir. Bu gelişme, yakıt hücreleri geliştikçe daha da fazla uygulama imkânı bulacak, hidrojen de tercih edilen yakıt olacaktır.
- Ø Hidrojen, normal bir içten yanmalı motorda yakılabilir ve bazı test arabaları bu şekilde donatılmıştır. Uçaklarda da bunun denemesi yapılmıştır. Fakat esas kullanımı, hidrojenin oksidasyonunu nisbeten düşük sıcaklıklarda doğrudan elektrığe katalizleyen ve kimyasal kinetiğe dönüştürmede iki kat verimli olan yakıt hücrelerindedir. Hidrojen yakıt hücresi hidrojen gazı kullanılarak büyük miktarlarda elektrik gücü elde edilmesine imkân veren bir teknolojidir.
- Ø Hidrojen çok düşük sıcaklıklarda (karyojenik olarak), yüksek basınçta, veya kimyasal olarak (hidridler şeklinde) depolanabilir. Sonuncusu en fazla potansiyele sahip gözükmektedir.
- Ø Gelecek vâdeden bir hidrid depolama sisteminde, yüksek enerji yoğunluğuna sahip bir enerji taşıyıcısı olan sodyum borohidrid (NaBH_4) kullanılacaktır. NaBH_4 hidrojenini verecek şekilde kataliz edilir ve bu arada yeniden proses edilecek olan bir borat bırakır (NaBO_2).
- Ø Hidrojenle çalışan ilk yakıt hücreli elektrikli otomobiller 2003'de piyasaya çıkmıştır. 2010'da da seri üretimle yaygınlaşmaya başlaması

beklenmektedir (Mevcut elektrikli otomobil teknolojisi ağır depo pillerine dayanıyor, ve araçların ağır süren yeniden şarj etme işlemi öncesinde bunlar oldukça sınırlı bir süreyle enerji sağlıyor).

- Ø Hidrojen, depolanma probleminin daha az olduğu yerlerde, yakıt hücreleri kullanarak elektrik üreten küçük ölçekli müstakil santrallerde de kullanılabilir.
- Ø Yakıt olarak ideal özelliklerinden ve hafifliğinden dolayı, hidrojen taşımacılık için çok iyi bir yakıttır. İçten yanmalı motorlarda, mekanik enerjiye fosil yakıtlara göre daha yüksek bir verimle çevrilebilir (% 15-20). Buna ilâveten, hidrojen yakıtlı motorlar kirlilik kontrol cihazları gerektirmez ve sonuçta daha fazla enerji korur.
- Ø Hidrojen, jet yakıtından çok daha hafif olduğu için, uçakların kalkış ağırlığını önemli ölçüde azaltır, ve neticede yakıt tüketimini düşürür. Sesten hızlı taşımacılığa yöneltilen bütün itirazlar, hidrojenle birlikte bertaraf edilmiştir; yanma ürünü su buharı olduğu için, ozon tabakasına zarar vermeyecektir. Motorlar daha küçük olacağından sessiz çalışacaktır, ve kilometre başına yolcu mâliyeti, enerji korunumundan dolayı düşük olacaktır.
- Ø Çalışmalar gösteriyor ki, biz eğer mevcut fosil yakıt sisteminden hidrojen enerji sistemine dönüşümü gerçekleştirirsek, atmosferik karbon dioksit tedricî olarak sanayi-öncesi seviyesine inecektir. Tabii ki bu bir günde olmayacaktır. Ülkelerin yakıt taleplerini karşılayacak, ve fosil yakıtları yerini alacak miktarda hidrojenin üretilmesi zaman alacaktır.

1.3.5. Hidrojen Kullanımında Güvenlik

Hidrojen diğer yakıtlardan farklı güvenlik donanımı ve prosedürü gerektirse de onlardan daha fazla tehlikeli değildir. Dünyada hidrojen zaten petrol ve kimya endüstrisinde veya başka yerlerde güvenle kullanılmaktadır. Hidrojen güvenlik sıralamasında 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.

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 büyüktür. Yakıtlar içerisinde hidrojen birim depolanan 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. 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.

1.3.6. Hidrojen Enerjisinin Çevresel Yönü

Hidrojen çok temiz bir yakıttır. Hidrojenin 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 kirlenici içermez. Bu nedenle de SO₂, CO, CO₂, uçucu organik kimyasallar oluşmaz.

Çizelge 1.2.'de farklı enerji sistemlerinden üretilen kirleticilerin miktarları görülmektedir.

Hidrojenin 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. 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. Enerji Sistemlerinde Üretilen Kirletici Miktarları (www.youthforhab.org.tr, Veziroğlu, T.N., 2003)

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

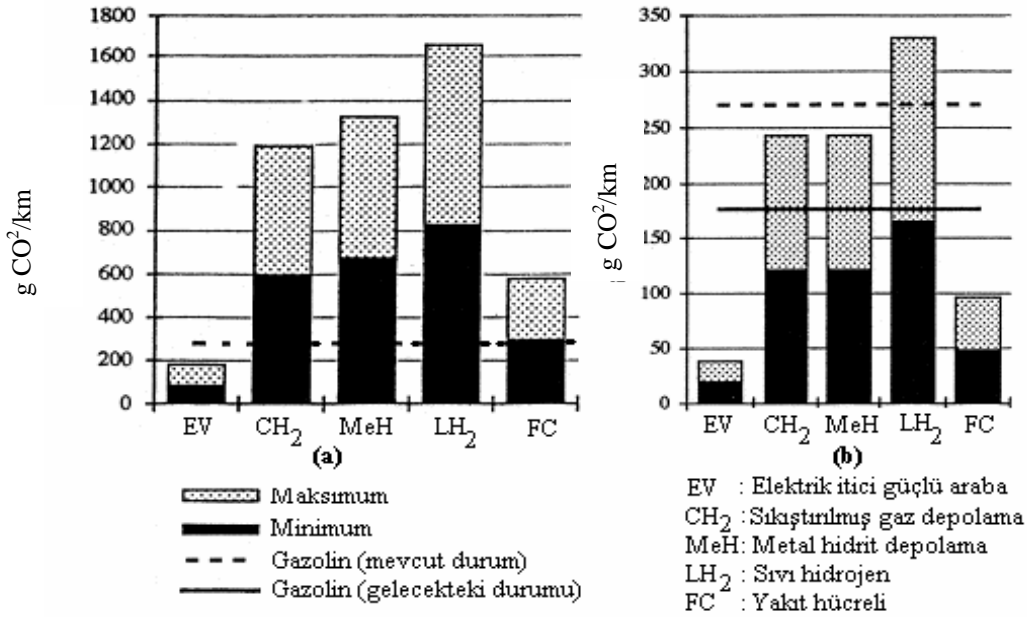
Uçaklarda hidrojenin kullanımı sonucunda oluşacak su buharı emisyonu tehlikeli olabilir. Ortalama yükseklik ve enleme bağlı olarak buz bulutları oluşur ve bu bulutlarda sera etkisine ve ozon tüketimine neden olurlar.

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.

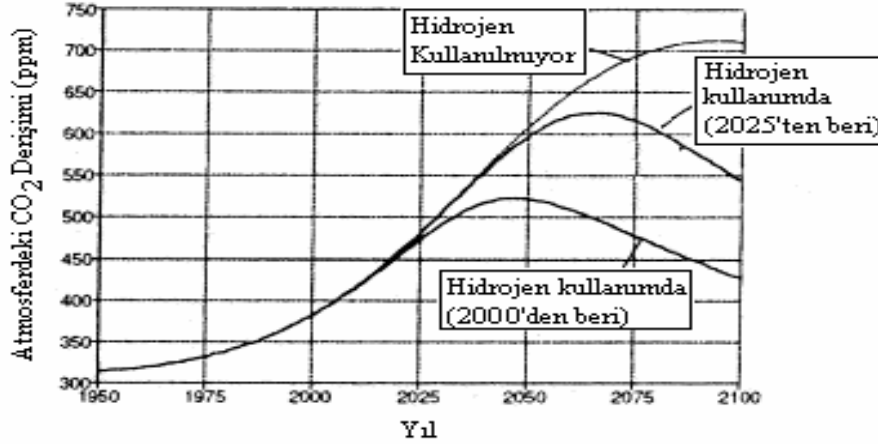
Dünyada deniz ve nehirlerden su buharlaşması yılda yaklaşık 5×10^{14} m³'tür. Eğer günümüzde insanlığın toplam enerji tüketimi olan 11W hidrojen ile sağlanırsa

yıllık su buharlaşması yaklaşık $2,5 \times 10^{10}$ m³ olur. Bu değer doğal buharlaşmanın 1/20 000'idir (Momirlan, M., Veziroğlu, T.N. 2002).

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 1.8.'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 1.9.'dan da görüleceği gibi solar hidrojene geçiş 25 yıl gecikirse karbon dioksit 2070 yılında yaklaşık 620 ppm'e kadar yükselir. Eğer hidrojene geçiş 2050 yılında olursa bu geçişin fayda sağlayıcı bir yararı olmaz (Momirlan, M., Veziroğlu, T.N. 2002).



Şekil 1.8. Elektrik ve Hidrojen Motorlu Araçlarının Spesifik CO₂ Emisyonları
 a) 1996 yılı için, b) 2030 yılı için (Momirlan, M., Veziroğlu, T.N. 2002).



Şekil 1.9. Atmosferik CO₂ Derişiminin Hidrojene Geçiş ile Değişimi (Momirlan, M., Veziroğlu, T.N.2002).

1.3.7. Hidrojenin Enerji Verimliliği

Hidrojen (hem sıvı, hem gaz) benzin ve doğalgazla mukayese edildiğinde görülmektedir ki, belli miktar enerji için, hidrojen fosil yakıtların üçte biri kadar ağırlık teşkil etmektedir. Fakat daha büyük hacim kaplamaktadır; belli miktar enerji için, sıvı formdaki hidrojen benzinden 3,8 kat, gaz formdaki hidrojen ise, doğalgazdan 3.6 kat fazla hacim kaplar. Yine de pratikte, hidrojen son kullanıcıda diğer enerji formlarına fosil yakıtlara göre daha verimli şekilde çevrilebildiğinden, bu hacim handikapı % 20–50 daha azdır. Hidrojenin yüksek alev alma hızı ve alevlenme gücü, onu içten yanmalı motorlar, gaz türbinleri ve jet motorları için iyi bir yakıt kılar. Yüksek alev alma sıcaklığı ve düşük alev parlaklığı hidrojeni diğer yakıtlardan daha güvenilir yapar. Hidrojen zehirleyici değildir ve yenilenebilirdir.

Hidrojen bugün için, fosil yakıtlardan daha pahalıdır. Fakat hidrojen çok verimli bir yakıttır.

Global bir ağırlıklı ortalama üzerinden hidrojen benzinden % 26 daha verimlidir. Yani, aynı işi yapmak için fosil yakıtlardan daha az hidrojene ihtiyaç duyarız. Hidrojen miktarını % 26 azaltırsak, fiyat, bir galon benzine eşdeğer sıvı hidrojen için daha da düşer.

Fosil yakıtları, sera etkisi de dahil olmak üzere, çevrenin uğradığı zararın sorumlusu olarak alırsak, bu durumda fosil yakıtların fiyatına bu zararın mâliyetini

de eklememiz gerekir ki, henüz buna bir galon benzin başına 1 \$ seviyesindeki iklim değişikliklerinden kaynaklanan zararı katmıyoruz. Dolayısıyla bugün bile, toplumun ödediği bütün bedeller gözönüne alındığında, hem sıvı hem gaz hidrojen fosil yakıtlardan daha ucuz hâle gelmektedir.

Sera problemini çözmek için, her ürünü çevreye verdiği zarardan sorumlu tutan ve bu zararını tazmin etmek üzere ek bir çevre vergisine tâbi kılan bir kanun çıkarılabilir. Eğer bu yapılırsa, kimse petrol satmaz, fakat hidrojen satar, ve bu sera problemine bir çözüm getirir.

Hidrojen çok verimli bir enerji taşıyıcısıdır. Altıyüz kilometreden daha uzak mesafeler için, enerjiyi boru hatlarıyla hidrojen şeklinde iletmek elektrik şeklinde nakil hatlarıyla iletmekten daha ucuza mâl olmaktadır. Bunun yanısıra, hidrojen boru hatları çok az arazi parçası gerektirir, alan kaplamaz, çirkin görünümlü elektrik nakil hatları ve direklerini ortadan kaldırır. Ve elektrik depolanamazken, hidrojen depolanabilir.

Hidrojen enerji sisteminde, hidrojenin üretim tesislerinden veya limanlardan, yeraltı boru hatlarıyla sanayi bölgesine, işyerlerine ve evlere nakledilmesi planlanmıştır. Hidrojen burada, ısı gerektiren sınaî prosesler için, ayrıca mekan ısıtma ve mutfakta doğrudan kullanılabilir. Meselâ, hidrojenin yanması, kağıt ve kimya gibi birçok endüstride kullanılan su buharı üretir. Bu, buhar üretmenin temiz ve verimli bir yoludur. Demirin eritilerek tasfiye edilmesinde hidrojen, çevreye sayısız faydasının yanısıra, kömürün yerine kullanılabilir. 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.

1.3.8. Hidrojen Enerji Sisteminin Avantajları

Mevcut fosil yakıt sisteminin yerine hidrojen enerji sistemini getirmenin avantajlarını şu şekilde özetlersek görülür ki, bu değişiklik;

- Ø Sera problemini çözecektir.
- Ø Kirlilik ve asit yağmurları problemini çözecektir.
- Ø Temiz ve sürekli bir enerji sistemini yerleştirecektir.
- Ø İstihdam sağlayacaktır.
- Ø Yeni bir enerji teknolojisi için ihracat potansiyeli meydana getirecektir.
- Ø Petrol ithalatını azaltacaktır.
- Ø Ticaret açığını azaltacaktır.

1.4. Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizör tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan kullanılabilir. Çoğu zaman katalizörün fiziksel hali değişse bile kimyasal yapısında hiç bir değişiklik olmaz.

Tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı fazda bulunabiliyorsa bu tür katalizörlere homojen katalizör denir. Heterojen katalizde ise katalizör ve tepkimeye giren maddeler ayrı fazlarda bulunurlar. Bu tür işlemlerde, tepkimeye giren moleküller katalizör yüzeyine adsorblanır ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Doymamış organik bileşiklerin nikel katalizörlüğünde hidrojenasyonu heterojen katalize iyi bir örnektir.

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 oluşuyorsa bu elektrot diğerine oranla daha elektrokatalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i 'yi sabit tutmak suretiyle katalitik etkinlik aşırı gerilim türünden karşılaştırılabilir.

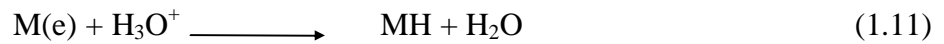
Bazen de denge akım yoğunluğu i^0 ($\eta=0$ iken) reaksiyon hızı için ölçüt alınır. Ancak bu uygulama reaksiyon mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i 'nin η ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir.

Pratik açıdan bir elektrotu karakterize etmek için en iyi parametre onun zaman ile olan kararlılığıdır. Bir elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre etkinlik göstermesi düşük aşırı gerilimlerde kısa süre etkinlik göstermesine tercih edilir.

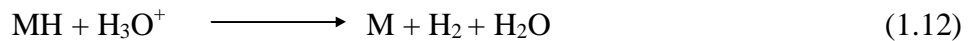
Elektrokatalizörde son derece büyük önemi olan bir başka parametre ise elektrotun reaksiyona açık gerçek yüzeyidir. Sabit bir i değerinde η 'nın /veya bunun tersinin karşılaştırılması gerçek yüzey alanı bilinmiyorsa hiçbir değer taşımaz. Çünkü bu durumda yalnızca görünür parametreler karşılaştırılmış 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. Kullanılacak olan elektrokatalizörün seçiminde dikkat edilecek önemli etkenler vardır. Bunlar: Elektriksel alanın etkisi, düşük sıcaklıklarda reaktivite, elektrokatalizörün aktifliği, gözenekli elektrot kullanımı, fermi enerjisi.

1.4.1. Elektriksel Alanın Etkisi

Elektrokatalizde reaksiyon hızı üzerine arayüzeydeki elektriksel alanın etkisi oldukça fazladır. Reaksiyon hızı aşırı gerilimin artmasıyla bir kaç kat artabilir. ΔG_h ve ΔG_o sırasıyla aşırı gerilim altındaki ve aşırı gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisini göstermek üzere;

$$\Delta G_h = \Delta G_o - \alpha hF \text{ Bağlantısı yazılabilir.} \quad (1.13)$$

Burada, η =Aşırı gerilim, ∞ = Transfer katsayısı

Aktivasyon enerjisinin sıfır olduğu koşullardaki aşırı gerilim:

$$h = \frac{\Delta G_o}{\infty F} \quad (1.14)$$

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

1.4.2. Düşük Sıcaklıklarda Etkinlik

Heterojen katalizörde çalışma sıcaklığı bir kaç yüz santigrat derecenin üzerindedir. Bununla birlikte enerji dönüşümlerinde, çoğu organik bileşiklerin oksidasyonu gaz fazında elektrokimyasal olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Örneğin doymuş hidrokarbonların oksitlenmesi 100° C den düşük sıcaklıklarda elektrokimyasal olarak yapılabilmektedir (J.O'M. Bockris, 1980).

1.4.3. 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 çözeltildeki iyonlar üzerine etkisi henüz bilinmemektedir.

1.4.4. Gözenekli Elektrot Kullanımı

Prosesteki maksimum reaksiyon hızı elektrot yüzeyine difüzyonla kontrol edilir. Bu da limit akım yoğunluğu ile ifade edilip aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$i_L = \frac{DnF}{d} C \quad (1.15)$$

Burada, D: difüzyon katsayısı, δ : difüz tabaka kalınlığı ve C: derişimi göstermektedir.

Varsayalım ki maksimum reaktant konsantrasyonu 1M olsun $\delta=0,05\text{cm}$ alınabilir. (Bu değer karıştırılmayan çözelti için oldukça doğrudur). $D= 10^{-2}\text{cm}^2\text{sn}^{-2}$ ve $n=2$ alınırsa $i_L= 4 \times 10^{-2} \text{ Amp. cm}^{-2}$ olarak bulunur.

Proseste ekonomik olan, yüksek akım yoğunluğu ve küçük elektrot alanıdır. Birim alandaki akım nasıl arttırılabilir? Bir tanesi çözeltiyi karıştırmaktır. Genelde de bu yapılmaktadır. Çözelti karıştırılarak δ , 0,05 cm'nin altına düşürülebilir. Bu sırada limit akım yoğunluğu 0,5 amp cm^{-2} olur. Çözeltiyi karıştırmak ve çözelti akışını sağlamak için belirli bir iş yapmak gerekir. Çözelti hareketi akım yoğunluğunu fazla yükseltmez. Bu yüzden gözenekli elektrot kullanılır. 1960'larda gözenekli elektrotlar kullanılarak daha büyük akım yoğunluğu sağlanmıştır. Gözenekli elektrotlarda iç yüzey alanın dış geometrik alana oranı büyüktür. Bu tür elektrotlarda δ oldukça küçük bir değer almaktadır ($\approx 10^{-5}\text{cm}$) ve akım yoğunluğu yükselir. Amper seviyesinde akım yoğunlukları oluşur.

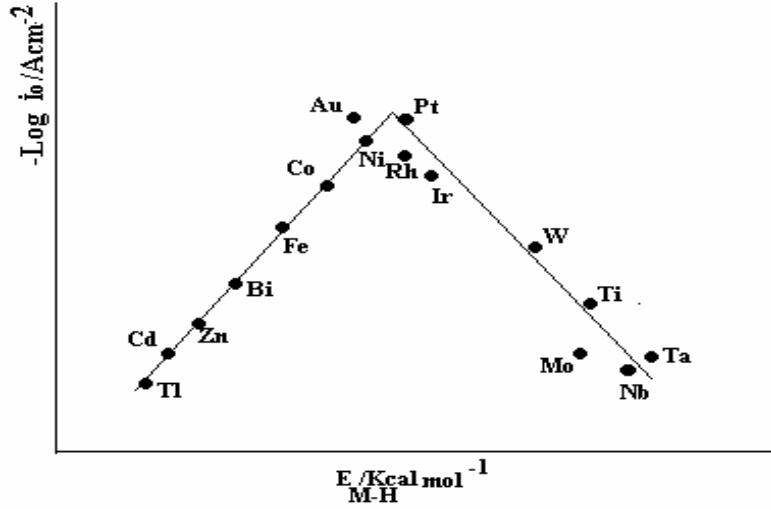
1.4.5. Fermi Dinamiği

Elektrokimyasal tepkimede elektrot metali önemli bir yer tutmaktadır. Metallerin elektrokatalitik özellikleri genel olarak fermi dinamiği ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemle, metallerin volkan eğrisi yardımıyla katalitik etkileri gösterebilecek özellikleri hakkında genel bir bilgi edinilebilir. Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği kinetik enerjileridir. Metallerdeki

hareketli elektronların enerjisi fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden çözeltilerdeki iyonlara transfer olan iyonların enerjisidir (Petri, O.A. ve ark. 1994).

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

Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ \longrightarrow H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Volkan eğrisi olarak adlandırılan bu grafiğe göre, görüldüğü gibi M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu (i_0) önce artmakta sonra azalmaktadır. Üzerinde en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh v.b metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.



Şekil 1.10. Volkan eğrisi (J.O'M. Bockris).

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

1.5. Elektrolitik Yolla Metal Kaplamacılığı**1.5.1. Tarihçe**

Elektrolitik yolla metal kaplamacılığı 1843 yılında başlamış olup R.Boettper ilk nikel kaplamayı yapmıştır. Banyo terkiibi nikel sülfat ve amonyum sülfattır. 1849'da ilk olarak ticari anlamda nikel kaplamacılığı başlamıştır. Gittikçe yeni terkipler geliştirilir. Karbonlu anotlar kullanılmaya başlanılır.1912'de İngiltere'de ilk parlaticı kullanılır. 1915'ten sonra gelişmeler hızla artar. Watt's ve De Verter özellikle kaplamanın kalite kontrolü üzerinde dururlar. 1935'te Thompson pH kontrolünün önemini belirtir. Modern parlak nikel banyolarının ticari anlamda değer kazanması ve kullanılmasını Schöttler başlatır. Daha sonra birçok gelişmeler olur. İlk krom kaplamayı 1843'te Antonie Cleasar Becquerel uygulamıştır.

1.5.2. Genel Bilgiler

Bir metalin başka bir metal tabakası ile kaplanması genel olarak şu amaçlarla yapılır; 1) Korozyona karşı koruma, 2) Dekoratif daha iyi bir görünüm kazandırma, 3) Aşınma ve eskimeye karşı dayanıklılığını arttırma, 4) Elektrokatalitik elektrot hazırlanması amacıyla kullanılır (Gabe, 1978).

Elektrokimyasal kaplamada kaplama banyoları kullanılır. Kaplanacak metal katot ve hangi metal ile kaplanacaksa bu metal de anot olarak kullanılır ve sisteme doğru akım verilir. Kaplama kalınlığı sistemden geçirilen akımın zamanı ayarlanarak kontrol edilebilir. Bir kaplama işlemi genel olarak şu işlemleri kapsar;

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

İyi bir kaplama için banyonun bileşimi ne olursa olsun kimi etkenleri düzenlemek sureti ile kaplamanın kalitesi büyük ölçüde arttırılabilir (Dennis ve Such, 1972). Bunlar aşağıda verilmiştir;

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

Ayrışma gerilimleri birbirine yakın olan iki metal birlikte çökerler. Şartları iyice saptamak suretiyle iki veya daha fazla metali bir alaşım halinde çöktürmek mümkündür. Kaplamanın niteliğine etki eden etmenler yukarıda anlatılanların benzeridir. En iyi sonuç için bu etkenleri deneysel olarak iyice saptamak gereklidir. Bunun için kaplama alaşımından yapılmış anotlar veya metalin çözünen anodu kullanılır.

1.5.3. Elektrolitik Kaplamanın Kalitesi Üzerine Etki Eden Faktörler

İyi bir elektrolitik kaplama için banyo çözeltisi ve cinsi ve elektrolitte kullanılan parlaticı, parlak taşıyıcı, nemlendirici gibi v.s adlarla üretici veya temsilci firmalar aracılığıyla satılan kimyasallar da önemlidir. Bu maddelerin kullanımı ve seçimi çok iyi yapılmalıdır. Banyoları, elektrolitleri hazırlarken kullanılacak su da çok önemlidir. Sertliği çok yüksek kuyu ve artezyen suları asla kullanılmamalıdır. En iyisi deiyonize su kullanmaktır.

1.5.3.1. Akım Yoğunluğu

Galvanoteknikte akım şiddetinin yerine elektrotların birim yüzeyine isabet eden akım şiddeti alınır. Buna akım yoğunluğu denilir. Akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısı bakımından iki karşı etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşma hızı artmış olur ve kaplama ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden

gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir, bunun sonucu kaplama homojen olmaz ve kalite bozulur, siyah ve süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun artmış olduğuna işarettir.

1.5.3.2.Konsantrasyon ve Karıştırma

Kaplamanın yapısı üzerinde konsantrasyonun etkisi büyüktür. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyice yapışık, sağlam bir kaplama elde edilir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacıyla banyo da kaplanacak malzemeyi hareket ettirmek yararlıdır. Ayrıca banyonun periyodik aralıklarla filtre edilmesi çok faydalıdır. Elektrolite hava ile hareket de verilebilir fakat dipteki tortular, pislik v.s. elektrolitte devamlı sirkülasyon yapacağı için kaplanacak parçaların üzerine yapışma ihtimali vardır.

1.5.3.3.Sıcaklık

Sıcaklığın iki karşı etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonu arttırdığından kristallerin oluşum hızını artırır ve böylece küçük kristalli yapılar elde edilir. Fakat diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine neden olur. Ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda olacaktır. Her banyonun çalışma sıcaklığı bellidir ve bu sıcaklıklarda çalışılmaya özen gösterilmelidir.

1.5.3.4. pH' ın Etkisi

Elektrolitler ya asidik (nikel, asitli bakır, asitli çinko ve asitli kalay) ya da alkalik karakterde ve alkalik siyanürle (siyanürlü çinko, kadmiyum, sarı "pirinç" altın ve gümüş) hazırlanırlar. Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini derhal etkileyecek ve kalitesini bozacaktır.

1.5.3.5 Dağılma Gücü (Kaplama gücü)

Elektrolitik kaplamada, kaplamanın sadece görünümünün ve özelliklerinin istenilen şekilde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplamanın, malzemenin tüm yüzeyinde aynı kalınlıkta olması da gereklidir. Ekonomik bakımdan kaplamanın minimum kalınlıkta olması istenir. Düzgün olmayan şekillendirilmiş bir malzeme (dekoratif amaçlı) üzerinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilmesi için çözeltilin (elektrolitin) gösterdiği özelliğe, dağılma gücü (throwing power) denir. Bu adlandırma, kaplama gücü (covering power) terimiyle daha iyi mana kazanır.

Son yıllarda dağılma gücü esas itibariyle kaplama dağılımının, yani şekillendirilmiş eşyanın çeşitli kısımlarındaki kaplama kalınlığının bir ölçüsü olarak kullanılır. Bu iki deyim pratikte sıkı sıkıya birbirine bağlıdır. Düzgün olmayan dekoratif bir parça kaplanmak istenildiğinde anoda yakın olan kısımlar daha uzaktakilere göre daha kalın bir tabaka ile kaplanırlar. Ohm kanununa göre yakın noktalar arasında direnç daha azdır. Anoda yakın olan bir nokta öteki noktalara göre daha yüksek bir akım yoğunluğuna tabi tutulduğunda bir süre sonra bu nokta metalik iyon bakımından fakirleşmiş olur ve polarizasyon kendini gösterir, karşıt bir e.m.k. (elektromotor kuvvet) meydana gelir ki, bu düşünülen nokta ile anod arasında elektrolit direncinin artmasına karşılıktır. Bunun sonucu anoda uzak olan noktalar hesabın gösterdiğinden daha büyük bir akım alır ve böylece kaplama gücü artar. Eğer polarizasyon meydana gelmemiş olsa anoda yakın noktalar daha da yaklaşmış olacağından sonunda kaplama saçaklı olur. Çözeltilin iletkenliğinin fazlalığı sonunda polarizasyon fazladır. O halde iletkenliği fazla elektrolitlerde kaplama gücü fazladır. Sıcaklık artışı iletkenliği artırır da polarizasyonu daha fazla artıracığından kaplama gücünü azaltmış olur. Kaplama kalınlığı mikron (μ) olarak parçanın banyoda kalma (kaplama) müddeti (dakika) ve akım yoğunluğu (A /dm^2) ile ilgilidir (www.galvonoteknik.org, 2005).

1.6. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi

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

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

Toplam aşırı gerilim bunların toplamıdır (Üneri, 1978);

$$H = h_a + h_d + h_r + h_k + h_\Omega \quad (1.16)$$

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

Elektrolit içerisinde sürekli bir ayrışmayı sağlamak üzere iki elektrot arasında uygulanması gereken minimum potansiyele “ayrışma gerilimi” denir. Ayrışma

geriliminin değeri tersinir pil potansiyelinden aşırı gerilim kadar daha fazladır. Aşırı gerilim ne kadar az ise ayrışma gerilimi de o kadar az olur.

1.7. Çalışmanı Amacı

Fosil yakıtlar günümüzde dünya enerji kaynaklarından en yaygın kullanılanıdır. Enerji ihtiyacımızın büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtların çok hızlı tüketilmesi ile ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma gibi etkiler, dünyayı çevre kirliliği ile karşıya bırakmıştır. Burada önemli bir başka faktörde, fosil yakıtların belirli bir rezerve sahip olması ve bu şekilde sorumsuzca kullanım sürerse, gelecek yüzyılın ikinci yarısında bu yakıtların tükeneceği gerçeğidir. Bu nedenle çevre kirliliğine yol açmadan kullanılabilir bir enerji kaynağı olan hidrojen, 21.yüzyılın yakıtı olarak düşünülmektedir. Geleceğin enerji kaynağı olarak gösterilen hidrojen, değişik yollarla elde edilebilir. Ancak en uygun yöntem elektroliz ile hidrojenin eldesidir. Ancak bu yöntemde elektrik kullanılması, hidrojen eldesinde maliyeti arttırmaktadır. Bu nedenle çalışmamızda başlıca amaç, hidrojen eldesinde mümkün olduğunca maliyeti düşürmektir. Bunun için mümkün aşırı gerilimi düşürmek ve verimi arttırmak için elektrot ve elektrolit seçimi çok önemlidir. Bu çalışmada elektrolit olarak deniz suyu niteliğini taşıyan NaCl çözeltisi kullanılacaktır. Çalışma elektrodu olarak, yumuşak çelik elektrot, nikel kaplanmış yumuşak çelik elektrot, nikel-çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrot ve nikel alüminyum kaplı yumuşak çelik elektrotlar kullanılacaktır.

Çalışmadaki amaç hidrojen eldesi için aşırı gerilimi en düşük ve elektrokatalitik etkisi yüksek elektrodun belirlenmesidir. Bunu belirlemek için potansiyodinamik polarizasyon eğrileri, AC impedans yöntemleri ve elektroliz yöntemi kullanılacaktır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Arul Raj ve Vasu, (1990), Ni-Mo, Ni-Zn, Ni-Co, Ni-W, Ni-Fe ve Ni-Cr alaşımlarıyla alkali çözeltilerde hidrojen elektrotları olarak elektrokatalitik aktiflikleri tayin ederek, çözeltilerini karşılaştırıp karakteristiklerini belirlemişlerdir. Sonuçta; Ni-Mo>Ni-Zn (Zn KoH içerisinde çözülmüş)>Ni-Co>Ni-W>Ni-Fe>Ni-Cr >Çelikle kaplanmış Ni, hidrojen oluşumunda Ni-Mo'in elektrokatalitik etkisinin yüksek olduğu saptanmıştır. İleri çalışmalarında elektrokatalizin katodik aşırı geriliminin, diğer katotlarla karşılaştırıldığında 0,3 V düşük olduğu belirlenmiştir. En uzun dayanan elektrotun Ni-Mo alaşımı olduğunu belirlemişler, ayrıca kaplamaların, fiziksel özellikleri gibi, kimyasal bileşim, alaşım yüzeyinin kristal yapısı ve katalitik aktivasyon metodunun değişik etkileri hidrojen absorpsiyon prosesiyle kaplamanın mikro-yapısal karakteristikleri arasındaki ilişkileri analiz etmişlerdir.

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

Kronberger, Fabjan ve Frithum, (1990), Nikelin temel olduğu karışım katalizde alkali çözeltide hidrojen üretmişlerdir. Ni/TiH katalizinin düşük voltajda ve düşük aktivasyon enerjisinde yüksek aktiflik gösterdiğini belirlemişlerdir.

A.Rami ve A. Lasia, (1991), Ni-Al alaşım elektrotları üzerinde hidrojen çıkış reaksiyonunun kinetiği çalışılmıştır. Bu elektrotların, alkali çözelti içinde alimünyum çözüldükten sonra, büyük tafel eğimlerine rağmen çok aktif olduğu bulunmuştur. SEM çalışmaları, elektrot yüzeyi üzerinde derin gözeneklerin oluşumunu göstermiştir. Hızlar, AC impedans tekniği kullanılarak çalışıldı. Yük transfer direncinin logaritmasının, aşırı gerilimin lineer bir fonksiyonu olduğu belirlenmiştir. Ve reaksiyonun, Volmer-Hevrosky mekanizmasına doğru ilerlediği ve parametrelerin buna bağlı olarak tahmin edildiği tespit edilmiştir.

Savadogo ve Allard, (1991), Değişik anyonik bileşimlerde $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ veya $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ elektrolitlerinde, asitli ortamda nikelin çözeltilere geçtiği şartlarda

hidrojen oluşumunu araştırmışlardır. Sonuçta, Ni-W veya Ni-Mo formunda bazı elektrokatalizler üreterek, d-geçiş metallerinin alaşımlarının elektrokatalitik aktifliği arttırdığını belirlemişlerdir.

Los, Ramı ve Lasia, (1993), Alkali çözeltilerde i) Raney nikel alaşımıyla nikelli yada nikelsiz ve ii) oda şartlarında nikel tozları ve Raney nikelinden hazırlanmış iki tip elektrotla hidrojen oluşumu üzerinde çalışmışlardır. Kullanılan elektrotların hidrojen oluşumu için aktif olduklarını, en aktif elektrodun nikel tozu ile sıkıştırılmış Raney nikel olduğunu belirlemişlerdir. Yüksek elektrot aktifliğini, gözenekli elektrot yüzeyinin var olan aktifliğinin artmasına bağlamışlardır.

G.Tath, (1993), Platin, alüminyum, demir, civa çeliği ve krom-nikel paslanmaz çeliği elektrotlarla 25°C'de pH = 5'te 2 N NaCl çözeltisinde çalışılmıştır. Bu koşullarda akım- potansiyel eğrileri elde edilmiş ve oluşan hidrojen gazı hacmi ölçülmüştür. Hidrojen oluşum potansiyelleri tersinir koşullarda belirlenip, farklı metaller ve metal alaşım elektrotlarının ölçülen potansiyelleriyle karşılaştırılmıştır. Deneysel koşullarımızda en iyi elektrotun alüminyum ve civa çeliği olduğu belirlenmiştir. Aynı aşırı gerilimlerde en yüksek hidrojen gazı alüminyum ve civa çeliğinde elde edilmiştir.

C.Iwakura, M.Tanaka, S.Nakamatsu, H.Inoue, M.Matsuoka ve ark., (1994),

Ni/(Ni+RuO₂) etkin katotları, kuvvetli karıştırma ile suspense edilen RuO₂ partiküllerinin olduğu elektrolit çözeltiden, Ni substrat üzerine, Ni ve RuO₂ 'nin aynı anda elektro çökmesiyle hazırlanmıştır. Böyle sonuçlanan katotların elektrokimyasal nitelikte olduğu bulunmuştur ve RuO₂ partiküllerinin miktarı veya etkin sitelerin artmasıyla katotların elektrokatalitik etkilerinin arttığı bulunmuştur. Ayrıca, laboratuvar koşullarında, klor-alkali elektrolizinde kullanılması için Ni/(Ni+RuO₂) etkin katotlarının performansı değerlendirilmiştir. Endüstriyel klor-alkali elektrolizi koşulları altında, katotların hidrojen aşırı geriliminin çok düşük olduğu doğrulanmıştır ve yüksek dayanıklılıkta olduğu gözlemlenmiştir. Bu bilgilere ek olarak, bu katotların tekrarlanan kısa devre için mükemmel dayanıklılığa sahip olduğu da belirlenmiştir.

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

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

B.Yazıcı ve G.Tatlı, (1995), Platin, krom-nikel çeliği, demir, civa çeliği ve alüminyum pH’sı 5 olan ve 2N NaCl çözeltisinde katodik davranışlarını potansiyokinetik yöntemle araştırmışlardır. Bunun için, katodik E-logi, Tafel sabitleri ve aşırı gerilimleri belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, elektrotlarda farklı akım yoğunluğu ve aşırı gerilimlerde oksijen indirgenmesi ve hidrojen gazı oluşumu olmak üzere iki katodik olay gerçekleşmektedir. Aktivasyon denetimli hidrojen gazı oluşumu ile difüzyon denetimli oksijen indirgenmesinin hızları elektroda bağlı olarak değişmektedir. Oksijen indirgenmesinde demir, hidrojen gazının oluşumunda ise alüminyum ve civa çeliği, düşük aşırı gerilim ile en fazla akım yoğunluğu gösteren katotlardır. Çalışılan elektrotlar arasında, Al ve HgÇ hidrojen gazı oluşumunda en iyi etkinlik gösteren katotlardır.

B.Yazıcı ve G.Tatlı, (1995), Değişik metallerin pH’sı 5 olan 2N NaCl çözeltisindeki davranışlarını potansiyokinetik yöntemle (V=6mV/dk) araştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, elektrotlarda farklı akım yoğunluğu ve aşırı gerilimlerde oksijen indirgenmesi ve hidrojen gazı olmak üzere iki katodik olay oluşmaktadır. Aktivasyon denetimli hidrojen gazı oluşumu ile difüzyon denetimli oksijen indirgenmesinin hızları elektrotlara bağlı olarak değişmektedir. Oksijen indirgenmesinde demir, hidrojen gazının oluşumunda ise alüminyum ve civa çeliği, düşük aşırı gerilim ile en fazla akım yoğunluğu gösteren katotlardır.

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

Weikang Hu, Xuejun Cao, Fupeng Wang ve Yunshi Zhang, (1996), Alkali suyun elektrolizi için çok tabaka yapılı yeni bir elektrot geliştirmişlerdir. Bu elektrotta Ni üzerine ince bir şekilde elenmiş $MmNi_{3.6}Co_{0.75}Mn_{0.42}Al_{10.27}$ alaşım tuzları kaplanmış (katotta hidrojen absorplayici olarak), en üst yüzeyi ise Ni-Mo alaşımı (HER için elektro katalizör olarak) ile kaplamıştır. Alkali ortamda elektrodun katodik aktivitesini, yaklaşık 4000 saat boyunca sürekli elektroliz ve aralıklı elektroliz sırasında zamanla karalılığını incelemiştir. Yeni katodun HER için yüksek aktiflik gösterdiği, uzun süreli sürekli elektroliz ve uzun süreli akımın kesilmesi ile yapılan aralıklı elektrolizde son derece kararlı ve dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

M. U. Kleinke, M. Knobel, L. O. Bonugli ve O. Teschke, (1996), Alkali suyun elektrolizi için anodik ve katodik amorf Fe-Ni-Si-B ve Fe-Ni-Co-B alaşımlarını incelemiştir. Bu alaşımlar üzerinde OER ve HER çalışılmıştır. Alaşımların saf nikel oranla daha aktif oldukları belirlenmiştir. Fe-Ni-Si-B alaşımında Fe oranının artmasıyla aktiflik artmış, Fe-Ni-Co-B alaşımında, alaşım içerisindeki Co miktarının aktifliğe etkisi ihmal edilebilecek kadar azdır. Alaşımın IR düşüşü oldukça fazladır. Amorf yapının ve saf nikelin kristal yapıları bir birine oldukça benzemektedir. Farklı performanstan sorumlu mekanizma büyüyen oksidin yapısı olabilir. Farklı alaşım mikro yapıları, amorf ve kristalli maddelerde farklı oksidasyon kinetikleri ve oksit büyüme mekanizmalarına neden olur. Denenen maddelerin elektro katalitik performansları, oksidasyon işlemi sırasında, aktif bir yüzey tabakasının oluşumu için daha iyi olan, amorf yapı üzerinde geniş bir demir oksit tabakasının oluşumuna bağlanmıştır. Sonuç olarak amorf alaşımların aktif bir yüzey tabakasının oluşumu için iyi birer madde oldukları belirlenmiştir. Fakat elektro

katalizör olarak bu amorf alaşımların uygulamaları; şekilleri, ölçüleri dayanıklılıkları ile sınırlanmıştır.

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

R.K.Servedani ve A.Lasia, (1999), Ni-Zn-P porozlu elektrotların, pürüzlülük yüzeyi 1M NaOH içinde, in situ elektrokimyasal teknikler kullanılarak çalışılmıştır. (Akım-yoğunluk polarizasyon oranı, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, siklik voltametre, yüzeyin kolometrik oksidasyonu ve moleküler CO araştırmasının yeni teknikleri) Elde edilen pürüzlülük yüzeyi, yaklaşık 5.5×10^3 bulunmuştur. Bütün teknikler kullanılarak elde edilen bu sonuçlar arasında iyi uyumluluk gözlenmiştir.

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

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

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

C.Hitz ve A.Lasia, (2001), Çok aktif elementler “leaching”edildikten sonra ,alkali çözelti içindeki toz elektrotların (Ni-Zn ve Ni-Al) elektrokimyasal aktifliğine karşı hidrojen çıkış reaksiyonu çalışılmıştır.. Bu elektrotlar, porozlu karakter göstermiştir ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi, yüzey porozitesini karakterize etmek için kullanılmıştır. Aşırı gerilimin etkileri, sıcaklık, elektrot bileşimi ve elektrolit konsantrasyonu çalışılmıştır ve faradik ve geometrik etkilerin arasındaki ayırt edici kriterler formüle edilmiştir. Farklı gözenek geometrileri içindeki impedans değerlerine sayısal benzetim (digital simulations) uygulanmıştır. Hidrojen çıkışının kinetik parametreleri çalışılmıştır. Elektrot aktivitesini etkileyen ana faktör, gerçek yüzey alanı olarak görülmüştür.

A.Krolkowski ve A.Wiecko, (2002), 0.1 M H₂SO₄ çözeltisinde elektro kimyasal olarak çöktürülmüş %7, 20 ve 28 oranında P içeren Ni-P alaşımlarında potansiyodinamik, potansiyostatik ve impedans yöntemleri ile hidrojen çıkış reaksiyonunu, (HER) incelemişlerdir. Hidrojen çıkış reaksiyonunun kinetik parametreleri polarizasyon ve impedans verilerinden elde etmişlerdir. Kristal Ni-7P alaşımları için HER, amorf Ni-20P ve Ni-28P alaşımlarından daha hızlıdır. Fakat bu fark fazla değildir. Deney öncesinde bazı kristal Ni-7P alaşımları anodik olarak

polarize etmiş ve bu alaşımlar için HER’de belirgin bir artış gözlemiştir. Bu şartlarda HER’in türü değiştirilmiş, çok yüksek ara yüzey kapasitans değerleri ve çok daha düşük Tafel eğimleri bulunmuştur. Bu etki, alaşım yüzeyinin HER için aktif bir tür olarak belirlenen fosfat filmi ile kaplanmasına bağlanmıştır.

G. Kardaş, B. Yazıcı ve M. Erbil, (2003), Platin elektrotta 0.1 M NaCl + 1 M x alkol (x=metil, etil ve propil alkol) çözeltisinde, farklı pH’larda (3,5 ve 8) ve sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 75°C), sabit 5 V potansiyel altında primer alkollerin hidrojen gazı çıkışına etkisini incelemiştir. Alkolü çözeltilerde, alkol platin üzerine adsorplanmakta ve anodik ve katodik reaksiyonların aşırı gerilimlerini düşürmektedir. Bütün pH’larda alkollü çözeltilerde hidrojen verimlerinin arttığını, bütün çözeltilerde sıcaklığın artmasıyla hidrojen veriminin azaldığını belirlemiştir. Böyle bir sistem için 25°C’de hidrojen üretiminin daha ekonomik olduğu önerilmiştir.

J. Panek, A. Serek, A. Budniok, E. Rowinski ve E. Lagiewka, (2003), Ti içeren bir çözeltiden nikel ve titanın birlikte çöktürülmesi ile elde edilen Ni-Ti kaplamasında, alkali ortamda hidrojen çıkış reaksiyonunu incelemiştir. Ni-Ti plakalarının Ni kaplamalar ile karşılaştırıldıklarında hidrojen çıkışı için elektrokimyasal etkinliklerinin arttığını belirlemiştir. Titanın nikel içerisine girmesi ile titanyum oksit ve elektrot yüzeylerinde veya Ni-Ti faz sınırında metaller arası NiTi bileşikleri ince monomoleküller tabakalar oluşturmakta ve bunun sonucunda elektrot yüzeyi artmakta ve etkinlik artmaktadır.

A.A.Gürten ve ark., (2003), Elektroliz yöntemi ile 0.01 M NaCl ve değişik konsantrasyonlarda primer alkoller içeren çözeltilerde gümüşün katodik davranışlarını incelemiştir. Pt ve Ag elektrotlar arasındaki teorik ve deneysel ayrışma gerilimi değerlerini belirlemiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre NaCl çözeltisi içerisine alkol ilavesinin anodik aşırı gerilimi düşürdüğünü ve hidrojen verimini arttırdığını belirlemiştir.

R.Solmaz, (2004), Çıplak ve nikel kaplı gümüş ,pirinç ve değişik metal bileşimlerine sahip çelik elektrotlarda asidik ve bazik ortamlarda hidrojen gazı çıkışı incelenmiştir. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği farklı potansiyellerde Nyquist eğrileri elde

edilmiştir. Bu elektrotların hidrojen aşırı gerilimini belirlemek amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca elektroliz yöntemi kullanılarak sisteme sabit 5V potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel kaplı elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

F.C.Crnkovic, S.A.S.Machado ve L.A. Avaca, (2004), Yumuşak çelik üzerine nikel, demir ve molibdenin birlikte veya ayrı çökmesi ve çinkonun çözünmesinden sonraki katot materyallerinin alkali çözelti içinde hidrojen üretmek için aktif olduğu bulunmuştur. Ni-Fe-Mo(51.4-5.5-43.1 at %) ve Ni-Fe-Mo-(Zn) (70.9-15.3-12.7-1.1 at % çözünmeden sonra) kaplaması, 6M NaOH çözeltisinde 25'den 80 °C'ye değişen sıcaklıklarda hidrojen çıkışı için çok aktif olduğu bulunmuştur. Polarizasyon eğrileri, sıcaklıkla sabit eğrilerle çizilmiştir ve bugüne kadar bilinen en iyi materyallerle kıyaslanabilecek elektrokimyasal aktiflikleri olduğu ortaya çıkmıştır. Ni-Fe-Mo-(Zn) kaplamasında, 80°C'de hidrojen çıkışı için aşırı gerilim, 83.1 mV'a düşürülmüştür. 135 mA.cm⁻² lik sabit akım yoğunluğunda uzun süreli elektrolizlerde, bu yüzeyin epey azaldığı ve performansın düştüğü görülmüştür fakat 440sa. sonraki aşırı gerilim değeri, 157 mV. da sabit olduğu belirlenmiştir ve bu değer endüstriyel uygulamalar için uygun bir değer olduğu belirlenmiştir.

M. Mortaga Abou – Krisha, (2005), Sülfat banyosunda oluşturulan Zn-Ni alaşımlarının katot verimleri ve katot potansiyellerinin farklı sıcaklıklardaki (25, 30, 35, 40, 50 °C) değişimini incelemiştir. Banyo bileşimi 0,40 M sodyum sülfat, 0,01 M sülfürik asit, 0,16 M borik asit, 0,20 M çinko sülfat ve 0,20 M nikel sülfattır. 10 dakika boyunca 10,0 mA cm⁻² akım uygulanarak oluşturulan alaşımların alışımlıktan farklı olduğunu, Ni₃Zn₂₂ ve/veya Ni₅Zn₂₁ karışımı şeklinde çökelmeler olduğunu belirlemiştir. Zn, Zn-Ni ve Ni çökmesinin -1,14 V; -1,12 V ve -0,85 V'ta olduğunu belirterek, sıcaklık artışıyla alaşım potansiyelinin katodik potansiyelinin düştüğünü ve bunun Ni⁺² iyonlarının birincil çekirdek oluşumu için düşük aşırı gerilime ihtiyacı olmasından kaynaklanabileceğini belirtmiştir.

M.E. Mert , (2005), Bu çalışmada, çıplak ve nikel kaplı gümüş, bakır ve çinko elektrotlarda bazik ortamda hidrojen gazı çıkışını incelemiştir. Bu amaçla üç elektrot tekniği kullanılarak katodik polarizasyon eğrileri ve hidrojen çıkışının

gerçekleştiği farklı potansiyelerde Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrotların hidrojen aşırı gerilimlerini belirlemek amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca elektroliz yöntemi kullanılarak sisteme sabit 3 V potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel kaplı elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

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

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

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

Elektrolit: Deneysel çalışmalar %3,5 NaCl çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Nikel Kaplama Banyosu: Elektrotların yüzeyinin nikel ile kaplanması amacıyla kullanılmış olup, bileşimi aşağıda verilmiştir.

Nikel Kaplama Banyosunun Bileşimi; % 30 NiSO₄, % 10 NiCl₂, % 1,25 H₃BO₃, pH = 5,6 – 6,2

Nikel-Çinko Kaplama Banyosu: Elektrotların yüzeyinin nikel-çinko ile kaplanması amacıyla kullanılmış olup, bileşimi aşağıda verilmiştir.

Nikel-Çinko Kaplama Banyosunun Bileşimi; % 30 NiSO₄, % 10 NiCl₂, % 1,25 H₃BO₃ + % 10,2 ZnCl₂

Nikel-Alüminyum Kaplama Banyosu: Elektrotların yüzeyinin nikel-alüminyum ile kaplanması amacıyla kullanılmış olup, bileşimi aşağıda verilmiştir.

Nikel-Alüminyum Kaplama Banyosunun Bileşimi: % 3 NiSO₄, % 1 NiCl₂, % 0,125 H₃BO₃ + % 1 AlCl₃ (susuz) + etanol

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

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

Elektrokimyasal Analiz Cihazı (CHI 604 Electrochemical Analyzer, Seri No:64721A): AC impedans ölçümleri ve akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır.

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

Avometre: İki elektrot tekniği ile akım potansiyel eğrilerinin elde edilmesi ve elektroliz yöntemi ile hidrojen hacimlerinin belirlenmesi sırasında sistemden geçen akımı belirlemek için kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

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

Mekanik Parlaticı: Elektrotların yüzeyinin parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotları 6 mm çapında silindirik bir yumuşak çelik çubuktan uzunluğu yaklaşık 5 cm olacak şekilde kesildikten sonra iletkenliği sağlamak için bir ucu bakır tel ile bağlanmış ve sadece diğer ucu açıkta kalacak (çalışma yüzeyi) şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde elde edilen elektrotun çözelti ile temas eden yüzey alanı 0,28 cm² olmaktadır. Elektrotun kimyasal bileşimi; C (%0,21), Si (%0,36), Mn (%1,25), P (%0,025), S (%0,046), Cr (%0,16), Ni (%0,16), Cu (%0,41), Mo (%0,017), Sn (%0,017), Al (%0,003), V (%0,081). Kaplamadan önce elektrotların yüzeyi mekanik parlaticıda 600 gritlik zımpara kâğıdı ile parlatılmış ve sırası ile saf su, aseton ve tekrar saf sudan geçirildikten sonra kaplama banyosuna daldırılmıştır. Kaplama banyolarının bileşimi; a) Nikel kaplama banyosu: % 30 NiSO₄, % 10 NiCl₂, % 1,25 H₃BO₃ (pH = 5,6 – 6,2) b) Nikel-Çinko kaplama banyosu: % 30 NiSO₄, % 10 NiCl₂, %1,25 H₃BO₃ + %10,2 ZnCl₂ c) Nikel-Alüminyum Kaplama Banyosunun Bileşimi; % 3 NiSO₄, % 1 NiCl₂, % 0,125 H₃BO₃ + % 1 AlCl₃ (susuz) + etanol

Kaplamalar, elektroliz sisteme sabit 40 mA akım, uygun sürelerde uygulanarak 25 °C koşullarında yapılmış ve 10 µm kalınlığında ince kaplamalar elde edilmiştir. Kaplama kalınlığı Faraday yasalarından yararlanılarak belirlenmiştir. Nikel-çinko ve nikel-alüminyum kaplanmış elektrotlar kaplandıktan sonra %30'luk NaOH çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilerek yüzeyindeki aktif metal (Zn ve Al) çözülmüş ve böylece yüzey alanı arttırılmıştır.

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

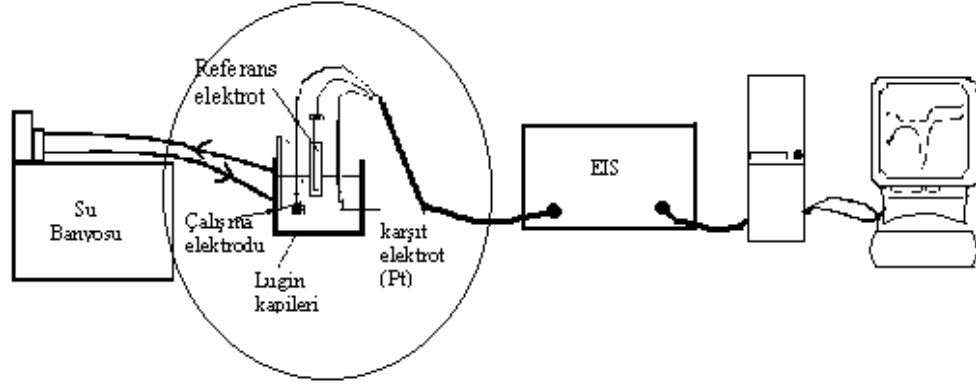
Katodik polarizasyon eğrileri ve impedans ölçümleri üç elektrot tekniği kullanılarak CHI 604 elektrokimyasal analiz cihazı ile yapılmıştır. %3,5'lük NaCl çözeltisi içerisinde platin karşıt ve Ag/AgCl (doy.) referans elektrot ve çalışma elektrotları kullanılarak 5 mV tarama hızı ile katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. İmpedans ölçümleri 100kHz ile $0,01 \leq f \leq 1$ Hz frekans Aralığında 0,005 V genlik uygulanarak yapılmıştır. Açık devre potansiyelinde ve hidrojenin çıktığı potansiyellerden itibaren değişik potansiyellerde AC impedans ölçümleri alınmıştır.

Elektroliz sisteminde ise platin anot ve çalışma elektrotu da katot olmak üzere iki elektrot tekniği ile akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bir doğru akım kaynağından potansiyel 0,0 V'tan itibaren 0,1 V arttırılarak 3,0 V'a kadar 60 dakika uygulanmış ve elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden her bir elektrot çifti için deneysel ayrışma gerilimleri belirlenmiştir. Aynı sisteme sabit 3,0 V potansiyel 1 saat boyunca uygulanmış, çıkan hidrojen gazı içerisine elektrolit çözeltisi doldurulmuş ve katot üzerine ters çevrilerek yerleştirilmiş bir büret içerisinde toplanmıştır. Böylece saf hidrojen hacmi belirlenmiştir.

Bütün deneyler 25 °C'de yapılmış ve sıcaklık su banyosu ile kontrol edilmiştir.

Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1'de verilmiştir.

a)



b)



Şekil 3.1. Deney düzeneği. (a : Atmosfere açık, b : N₂ atmosferinde)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. %3,5'luk NaCl İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri**

%3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde yumuşak çelik (Fe) elektrotla atmosfere açık koşullarda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, bu ortamda katodik tepkime hidrojen indirgenmesine aittir. Bu indirgenmeyi karşılayan tepkime aşağıda verilmiştir;



bu tepkimeyi karşılayan potansiyel ise;

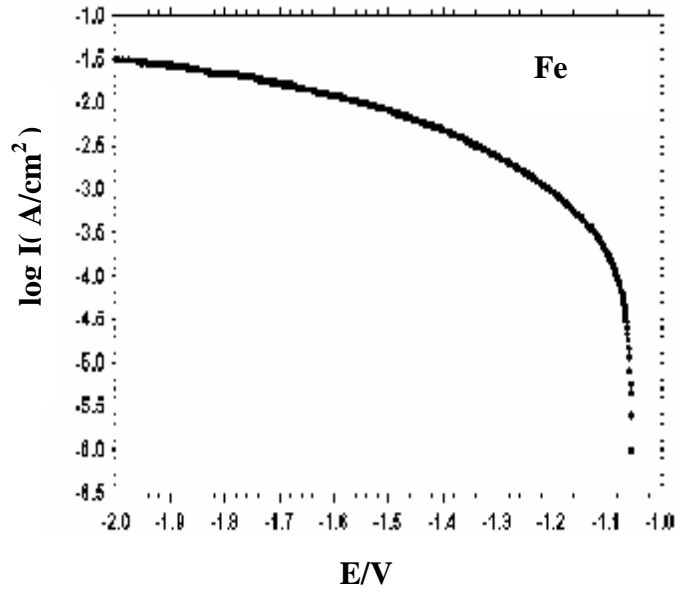
$$E_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -0,0591\text{pH} \quad (\text{P}_{\text{H}_2(\text{g})} = 1 \text{ atm}) \quad (4.2)$$

Atmofere açık ortamda yapılan çalışmalarda, çıplak yumuşak çelik elektrotla ait elde edilen eğri incelendiğinde, yumuşak çelik elektrotun bu ortamdaki korozyon potansiyeli $\sim -1,0540$ V'tur (Şekil.4.1). Bu potansiyelden itibaren katodik yöne doğru gözlenen akım artışı, hidrojen indirgenmesini gösterir ve hidrojen çıkışı belirlenen bu potansiyelden itibaren gerçekleşmektedir.

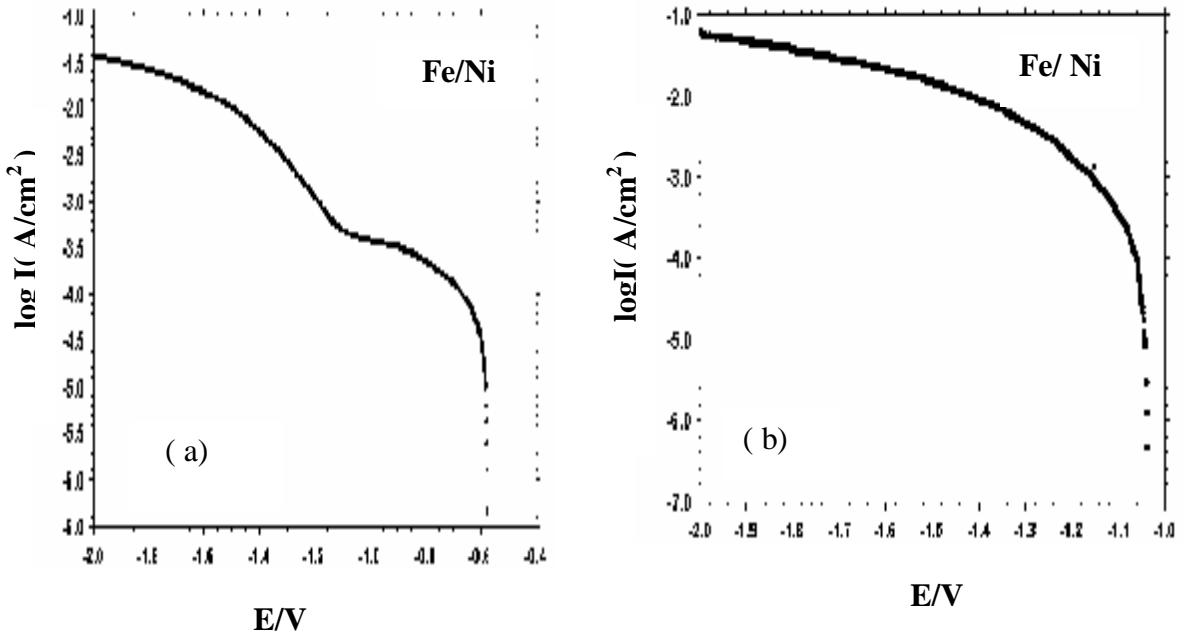
Şekil 4.2'de atmosfere açık ortamda ve azot atmosferinde nikel kaplı yumuşak çelik elektrot (Fe/Ni) ile elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi görülmektedir. Fe/Ni elektrotun açık devre potansiyeli $\sim -0,5780$ V olup, bu değer çıplak elektrodla göre daha pozitif potansiyele kaymaktadır. ($\sim -0,476$ V) (Şekil 4.2.a). Bu potansiyel ile $\sim -0,675$ V arasında oksijen indirgenmesi gerçekleşmektedir. Oksijen indirgenmesine karşılık gelen tepkime ve bu tepkimeyi karşılayan potansiyel bağıntısı aşağıda verilmiştir;



$$E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1,229 - 0,0591\text{pH} \quad (\text{P}_{\text{O}_2(\text{g})} = 1 \text{ atm}) \quad (4.4)$$



Şekil.4.1. % 3,5'luk NaCl içerisinde Fe elektrotun atmosfere açık ortamda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.



Şekil 4.2. % 3,5'luk NaCl içerisinde Fe/Ni elektrotun (a) atmosfere açık ortamda (b) azot atmosferi ortamında elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Şekil 4.2.a' da görüldüğü gibi nikel kaplı yumuşak çelik elektrot $\sim -0,675$ V ile $\sim -1,0230$ V potansiyel aralığında oksijen sınır akımına ulaşmaktadır. Nikel kaplı yumuşak çelik elektrotta $\sim -1,0230$ V'tan itibaren katodik yöne doğru gözlenen akım artışı hidrojen indirgenmesi ile ilgilidir. Bu indirgenmeyi sağlayan tepkime ve bu tepkimeyi karşılayan potansiyel bağıntısı yukarıdaki eşitlik (4.1) ve (4.2)'de verilmiştir.

4.2 bağıntısına göre, pH ~ 7 iken $E = -0,3984$ V olmaktadır. Hidrojenin yumuşak çelik elektrot üzerindeki aşırı gerilimi nedeniyle, hidrojen $-1,0540$ V civarında açığa çıkmaktadır. (Şekil 4.1.). Nikel kaplı yumuşak çeliğe ait eğri ile çıplak elektrotta ait eğri kıyaslandığında nikel kaplı elektrotta hidrojen çıkışının $\sim -0,031$ V daha erken başladığı ve ($\sim -1,0230$ V) ayrıca hidrojen çıkış bölgesinde nikel kaplı elektrotta, çıplak elektrotta göre daha yüksek akım yoğunluğu olduğu görülmektedir.

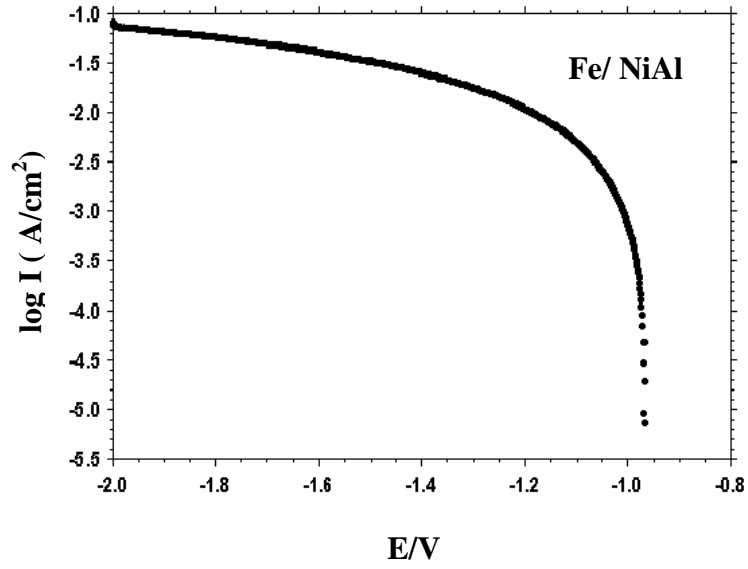
Nikel kaplı yumuşak çelik elektrotun (Fe/Ni) %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde azot atmosferinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi şekil 4.2.b'de verilmiştir. Atmosfere açık koşulda elde edilen Şekil 4.2.a'daki eğri ile kıyaslandığında azot atmosferi ortamındaki elektrotta ait eğride oksijen indirgenmesinin olmadığı görülmektedir. Bu sonuç çözelti içerisinde çözünmüş oksijenin uzaklaştığını göstermektedir. Azot atmosferinde katodik tepkime hidrojen indirgenmesidir. Nikel kaplı yumuşak çelik elektrotta açık devre potansiyeli $\sim -1,0370$ V'tur ve azot atmosferi koşullarındaki Fe/Ni elektrot ve atmosfere açık koşuldaki çıplak elektrotta hidrojen çıkışının başladığı potansiyeller yaklaşık aynı değerlere karşılık gelmektedir.

Her iki koşulda da elde edilen eğrilerde hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyel aralıkları incelendiğinde nikel kaplı yumuşak çelik elektrotta daha yüksek akım yoğunluğu olduğu görülmektedir. Ayrıca elektrot yüzeyinin nikel ile kaplanması hidrojen aşırı gerilimini düşürmektedir.

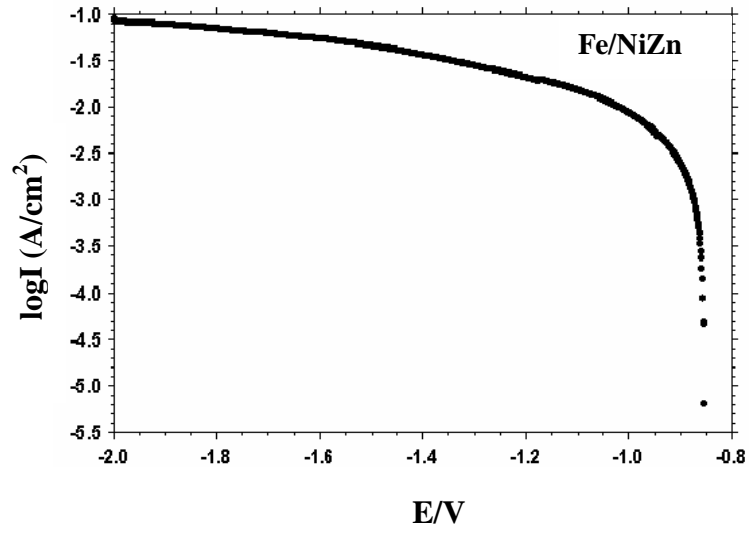
Şekil 4.3.'de %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde nikel-alüminyum kaplı yumuşak çelik elektrotun atmosfere açık ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrisi verilmiştir. Fe/NiAl elektrota ait eğride de görüldüğü üzere açık devre potansiyeli $\sim 0,9660$ V'tur. Hidrojen çıkışı çıplak elektrot ile kıyaslandığında $\sim 0,088$ V, nikel kaplı elektrot ile kıyaslandığında ise $\sim 0,071$ V daha erken başlamaktadır. Açık devre potansiyelinden itibaren gerçekleşen katodik tepkime hidrojen indirgenmesidir ve oksijen indirgenmesine rastlanmamaktadır.

Şekil 4.4.'de nikel-çinko kaplı yumuşak çelik elektrot için atmosfere açık ortamda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi verilmiştir. Eğriden de görüldüğü üzere yumuşak çelik elektrot, nikel-çinko ile kaplandığında korozyon potansiyeli $\sim 0,20$ V daha pozitif potansiyele kaymaktadır. ($\sim -0,854$ V). Açık devre potansiyelinden itibaren gerçekleşen katodik tepkime hidrojen indirgenmesidir ve oksijen indirgenmesine rastlanmamaktadır.

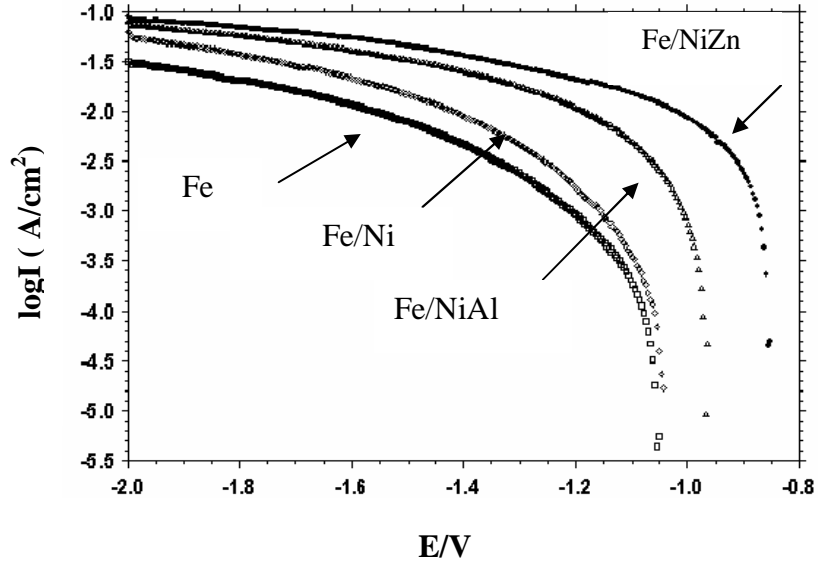
Şekil 4.5.'de Fe, Fe/Ni, Fe/NiAl ve Fe/NiZn elektrotları için elde edilen katodik polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Şekil 4.5.'e bakıldığında hidrojen gazı çıkışının Fe/NiZn elektrotunda diğer elektrotlara göre daha düşük potansiyelde gerçekleştiği ve sabit potansiyelde hidrojen gazı oluşumu ile orantılı olan akım yoğunlukları karşılaştırıldığında en düşük akımın çıplak elektrotta (Fe) en yüksek akımın Fe/NiZn elektrotunda oluştuğu görülmektedir.



Şekil.4.3. %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde nikel-alüminyum kaplı yumuşak çelik elektrotun atmosfere açık ortamda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.



Şekil.4.4. %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde nikel-çinko kaplı yumuşak çelik elektrotun atmosfere açık ortamda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrisi.



Şekil.4.5. %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde atmosfere açık ortamda elde edilen Fe, Fe/Ni, Fe/NiAl ve Fe/NiZn elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri.

Çizelge 4.1. %3,5'luk NaCl içerisinde çalışma elektrotlarının açık devre potansiyelleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik potansiyellerde sistemden geçen akım yoğunluğu değerleri.

Elektrot	E_{ocp}/V	Değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunluğu değerleri (mA/cm^2)		
		100mV	200mV	300mV
Fe	-1,0540	0,520	1,580	3,50
Fe/Ni	-1,0370	0,740	2,700	6,04
Fe/NiAl	-0,9660	3,273	8,831	15,36
Fe/NiZn	-0,8540	5,748	12,402	18,90

%3,5'lük NaCl içerisinde atmosfere açık koşullarda yumuşak çelik elektrot ve nikel kaplı, nikel-alüminyum kaplı ve nikel-çinko kaplı yumuşak çelik elektrotların açık devre potansiyelleri (E_{ocp}), ve akım potansiyel eğrilerinde değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları Çizelge 4.1'de verilmektedir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi hidrojen çıkış potansiyellerinde nikel, nikel-alüminyum ve nikel-çinko kaplı elektrotların potansiyelleri çıplak elektrotlara göre daha anodik bölgeye kaymaktadır, aynı aşırı gerilimlerde, kaplı elektrotlarda akım yoğunlukları çıplak elektrotlara oranla daha yüksek olmaktadır. Ayrıca hidrojen indirgenmesinin kaplanan elektrotlarda, çıplak elektrota göre daha kolay olacağı görülmektedir. Literatürlerde Ni, Mo, Co ve P'in elektrokatalitik etkinliklerinin yüksek olduğu belirtilmektedir (Paseka, 1997; Ananth, 1997; Kawashima, 1997; Burchardt, 2000; Altube, 2001; Valand, 2001; Hashimoto, 2004; Losiewicz, 2004; Crnkovic, 2004).

4.2. %3,5'lük NaCl İçerisinde Elde Edilen AC İmpedans Ölçümleri

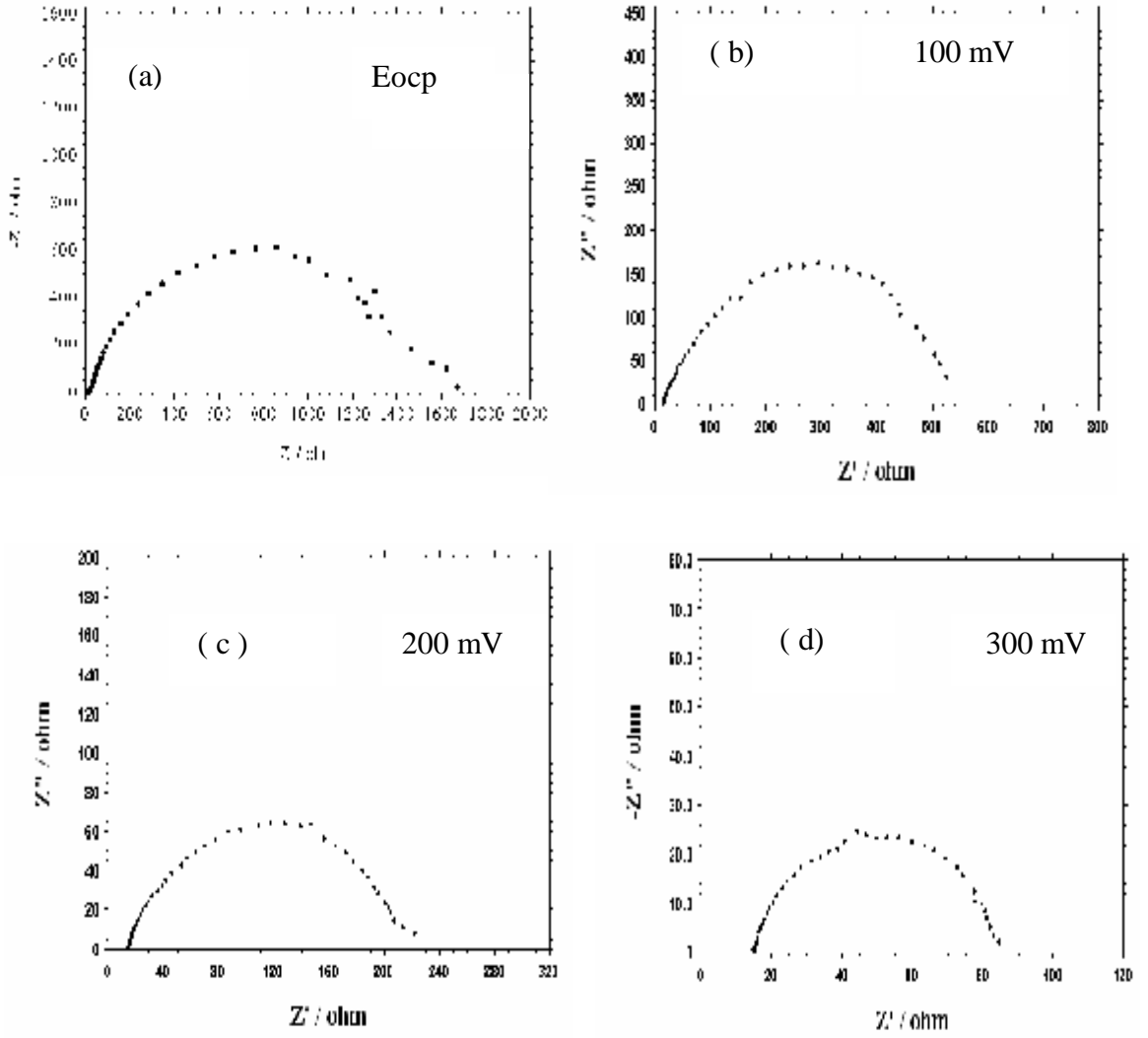
AC impedans yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedikten metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili ayrıca bilgi edinilebilmektedir (Erbil, 1987). Alternatif akım impedans yöntemi ile elde edilen Nyquist eğrilerinin şekli, elektrokatalizde son derece önemli olan yüzeyin gözenek yapısı hakkında bilgi verir (Hitz, 2001).

Bu çalışmada Nyquist eğrileri, kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra, 5 mV sinüzoidal genlik uygulanarak, 10^5-10^{-3} Hz frekans aralığında ve ayrıca katodik polarizasyon eğrilerinden belirlenen hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik potansiyellerde, 5 mV genlik uygulanarak 10^5-10^{-2} Hz frekans aralığında elde edilmiştir.

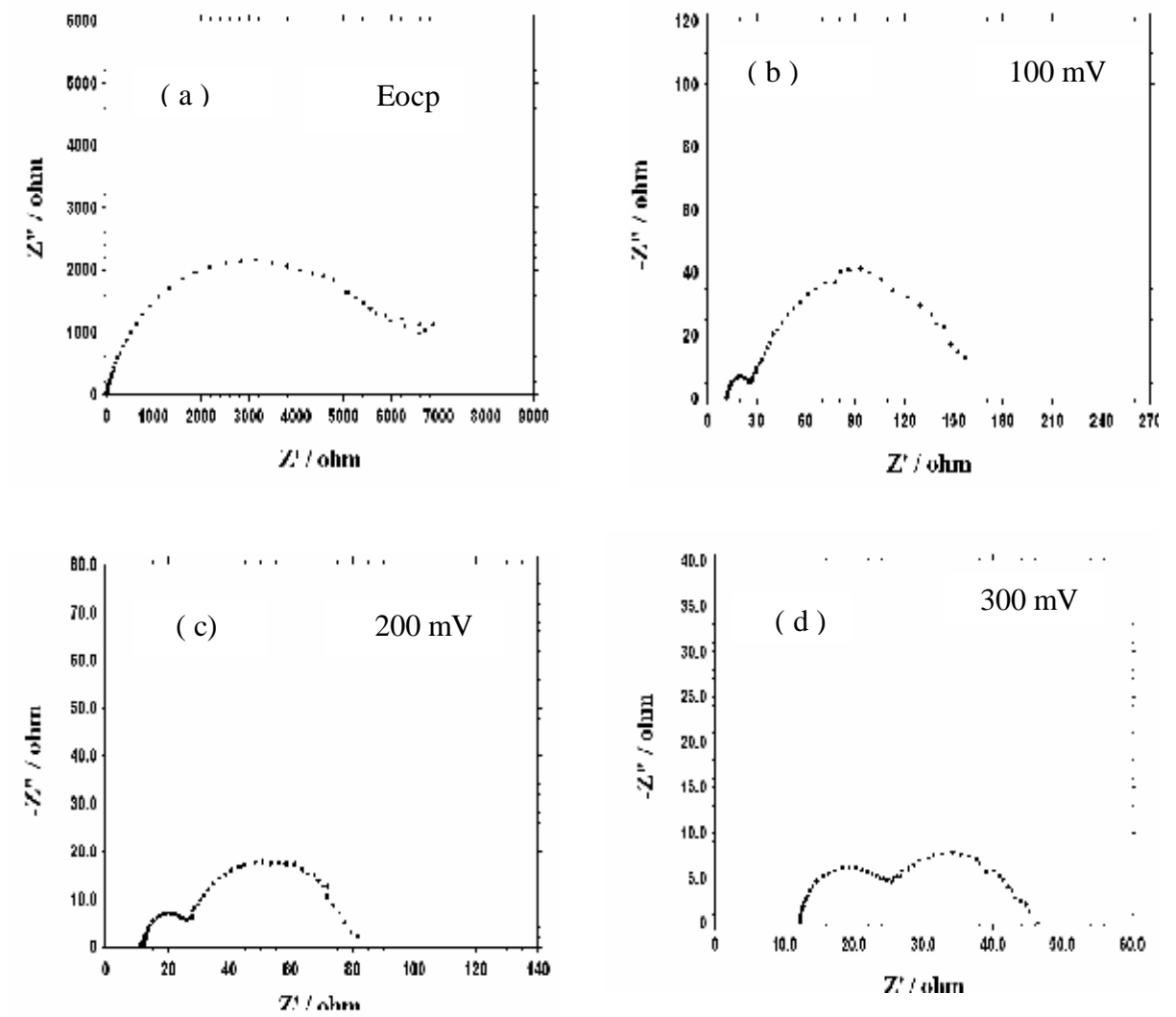
Şekil 4.6'da %3,5'lük NaCl içerisinde yumuşak çelik için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (b), 100mV (c), 200mV (d), 300mV elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Kararlı

denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında, yüksek frekans bölgesinden başlayan ve düşük frekans bölgesinde kapanan eliptik bir eğrinin oluştuğu görülmektedir. (Şekil 4.6 a). Eğriden belirlenen direnç değeri $\sim 1678 \Omega$ olarak belirlenmiştir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğriler de (Şekil 4.6.b-d) polarizasyon direncinin önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Şekil 4.6.b'de verilen 100mV aşırı gerilim uygulayarak elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $\sim 534 \Omega$ 'dur. Uygulanan aşırı gerilim değeri arttıkça (Şekil 4.6.b-d) eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 200 mV ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile $\sim 226 \Omega$ ve 70Ω olmaktadır. Uygulanan katodik potansiyel arttıkça polarizasyon direnci azalmaktadır. Elde edilen lupun çapının uygulanan potansiyelin artması ile azalması hidrojen indirgenmesinin daha hızlı olduğunu göstermektedir. (Hitz ve Lasia, 2001).

Şekil 4.7'de % 3,5'luk NaCl içerisinde nikel kaplı yumuşak çelik elektrot için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde (b) 100 mV (c) 200 mV (d) 300 mV elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.7.a), yüksek frekans bölgesinde başlayan ve düşük frekans bölgesinde kapanan eliptik bir eğrinin oluştuğu görülmektedir. Belirlenen polarizasyon direnci $\sim 7000 \Omega$ 'dur. Çıplak elektrotla karşılaştırıldığında nikelin metal yüzeyinde kararlı bir oksit tabakası oluşturarak yumuşak çeliğin dayanıklılığını önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir.



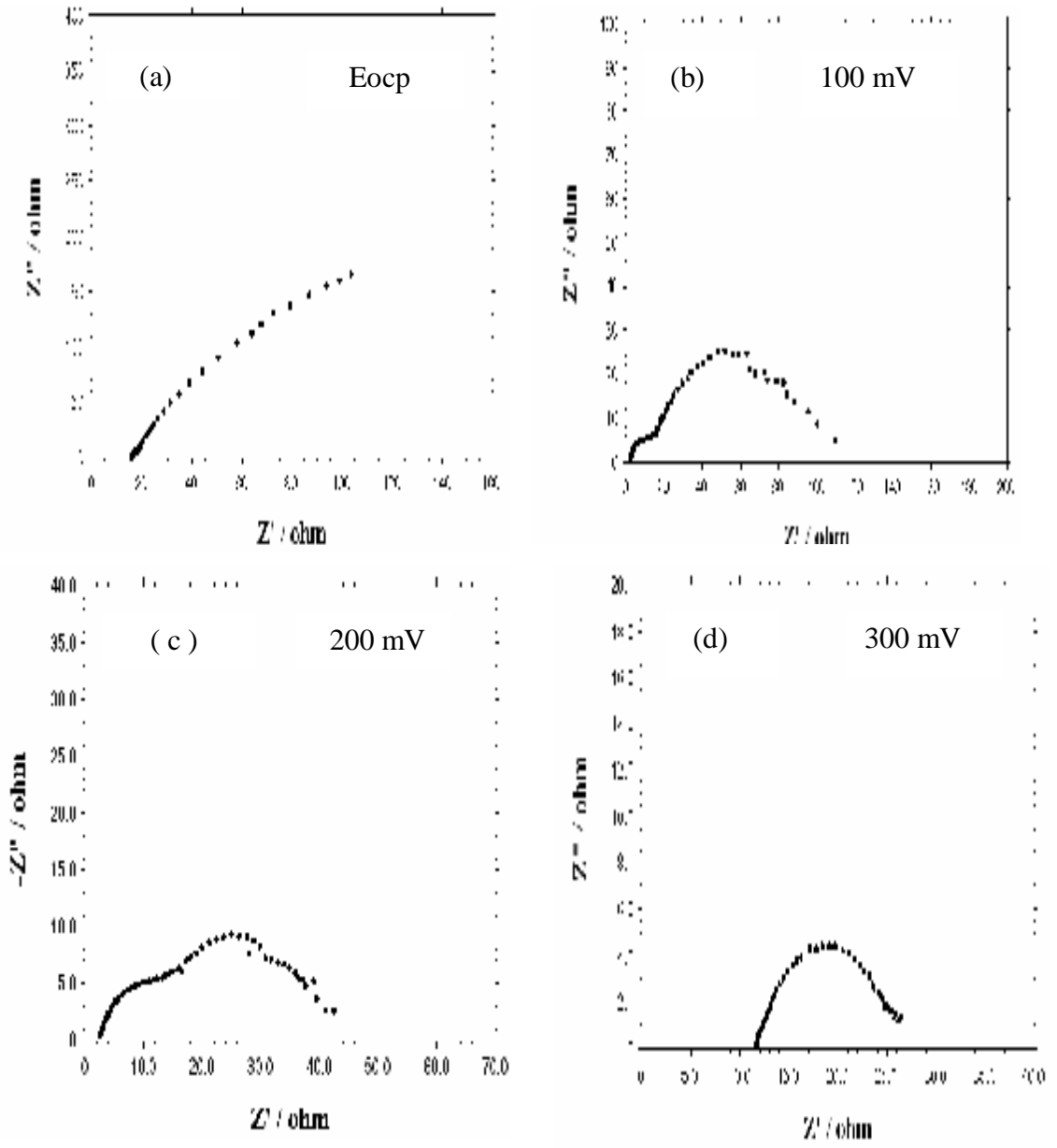
Şekil 4.6. %3,5' luk NaCl içerisinde Fe için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri, (a) E_{ocp} , (b) 100 mV , (c) 200 mV , (d) 300mV.



Şekil 4.7. %3,5' luk NaCl içerisinde nikel kaplı Fe için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri, (a) E_{ocp}, (b)100 mV, (c) 200 mV, (d) 300mV.

100 mV aşırı gerilim uygulanması ile elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında, birbirinden tam olarak ayrılmamış iki eliptik lup görülmektedir. Elde edilen eğriden belirlenen polarizasyon direnci değeri $\sim 160 \Omega$ 'dur. Çıplak elektrotta aynı potansiyelde elde edilen polarizasyon direnciyle kıyaslandığında (Şekil 4.6.b ve Şekil 4.7.b' nin kıyaslaması) polarizasyon direnci daha düşüktür ve bunun nedeni de metal yüzeyinin nikel ile kaplanması sonucu elektrotun katalitik etkinliğinin artması olabilir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları azalmaktadır. (Şekil 4.7. b-d) 200mV ve 300 mV aşırı gerilimlerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile $\sim 72 \Omega$ ve 34Ω olmaktadır. Hidrojen bölgesinde uygulanan potansiyellerin tamamında nikel kaplı elektrotta ölçülen polarizasyon dirençleri daha düşük olmaktadır. Bu değerlerden görüldüğü gibi, hidrojen indirgenmesinin çıplak elektrotta göre daha kolay gerçekleşeceği söylenebilir. (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'nin kıyaslaması).

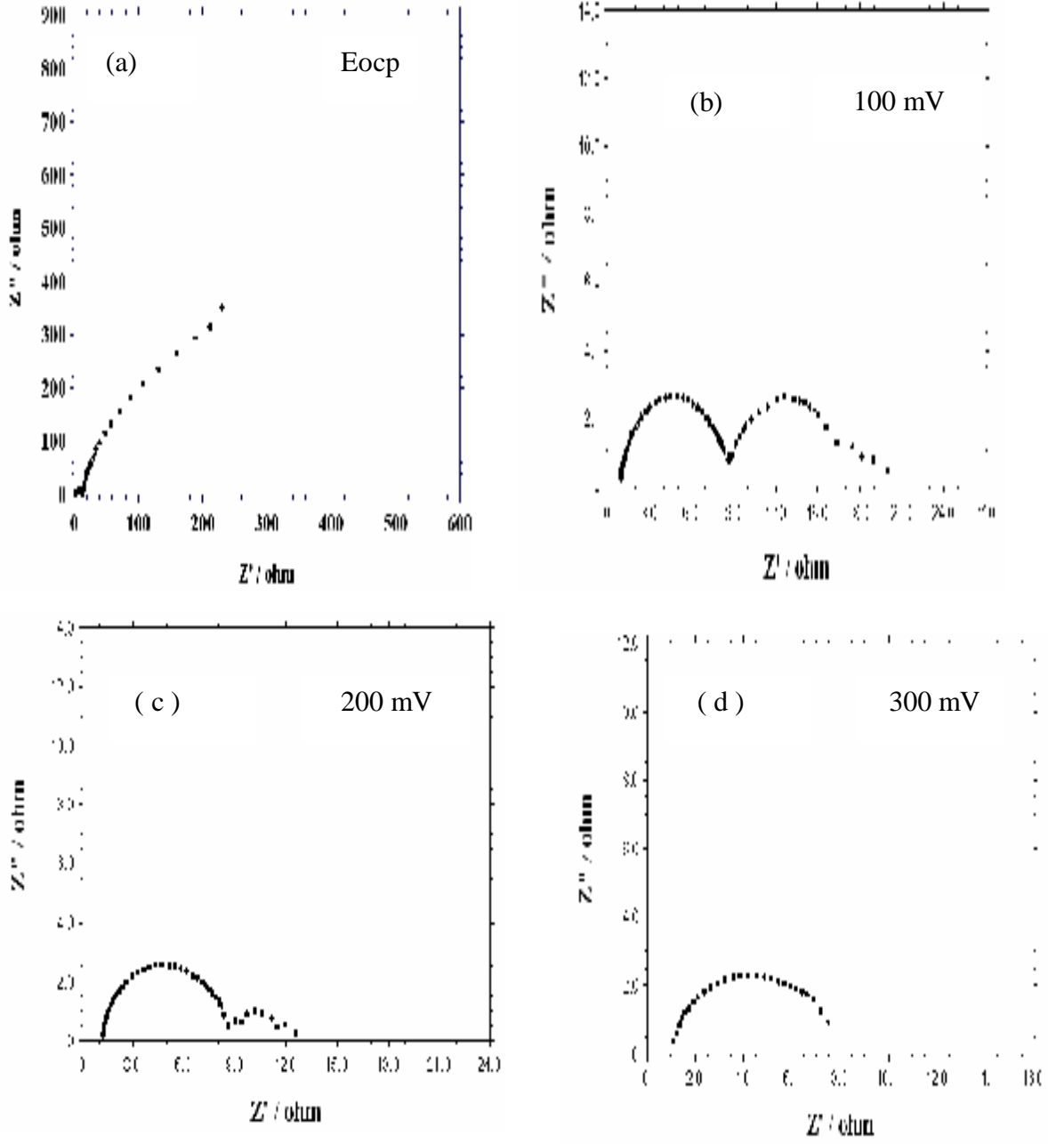
Nikel-alüminyum kaplı yumuşak çelik elektrotun % 3,5'lük NaCl içerisinde açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde 100mV (b), 200mV (c), ve 300mV (d) elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.8'de verilmiştir. Kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında, tam olarak kapanmayan eliptik bir şeklin oluştuğu görülmektedir. (Şekil 4.8.a). Eğrinin tepe noktasındaki direncin iki katı alındığında 300Ω değerinde bir direnç bulunur. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğrilerde ise potansiyelin artması ile polarizasyonun direncinin düştüğü görülmektedir. (Şekil 4.8.b-d). 100 mV potansiyelde elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında (Şekil 4.8.b) eliptik bir şeklin oluştuğu görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri $\sim 110 \Omega$ bulunur. Uygulanan aşırı gerilim değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları azalmaktadır. (Şekil 4.8.b-d). 200 mV ve 300 mV aşırı gerilimlerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırasıyla $\sim 42 \Omega$ ve $\sim 15 \Omega$ dur.



Şekil 4.8. %3,5' luk NaCl içerisinde nikel-alüminyum kaplı Fe. elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri (a) Eocp, (b) 100 mV (c) 200 mV (d) 300 mV .

Şekil 4.9'da % 3,5'lük NaCl içerisinde nikel-çinko kaplı yumuşak çelik elektrot için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde (b) 100 mV (c) 200mV (d) 300 mV elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında, tam olarak kapanmayan eliptik bir lupun oluştuğu görülmektedir. (Şekil 4.9.a). Eğrinin tepe noktasındaki direncin iki katı alındığında 630 Ω değerinde bir direnç bulunur. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğrilerde ise potansiyelin artması ile polarizasyonun direncinin düştüğü görülmektedir. (Şekil 4.9.b-d). 100 mV potansiyelde elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında (Şekil 4.9.b) birbirinden tam olarak ayrılmayan iki eliptik eğrinin oluştuğu görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri $\sim 20 \Omega$ bulunur. Uygulanan aşırı gerilim değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları azalmaktadır. (Şekil 4.9.b-d). 200 mV ve 300 mV aşırı gerilimlerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırasıyla $\sim 11 \Omega$ ve $\sim 7 \Omega$ 'dur.

Şekillerdeki eğriler incelendiğinde, yumuşak çeliğin yüzeyinin kaplanması ile direncin düştüğü görülmektedir. Elde edilen verilere bakıldığında Fe/NiZn elektrotunda hidrojen gazı oluşumu için çok daha düşük bir dirençle karşılaşıldığı ve Fe/NiZn elektrotunun hidrojen gazı üretimi için oldukça uygun ve daha ekonomik olabileceği görülmektedir.



Şekil 4.9. %3,5' luk NaCl içerisinde nikel-çinko kaplı Fe elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri (a) E_{ocp} , (b) 100 mV (c) 200 mV (d) 300 mV

Çizelge 4.2. % 3,5'luk NaCl içerisinde değişik potansiyelerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

Elektrot	Değişik potansiyelerde elde edilen polarizasyon dirençleri (R_p , Ω)			
	E_{ocp}/V	100 mV	200 mV	300 mV
Fe	1678	534	226	70
Fe/Ni	7000	160	72	34
Fe/NiAl	300	110	42	15
Fe/NiZn	630	20	11	7

% 3,5'luk NaCl içerisinde çıplak, nikel, nikel-çinko, ve nikel alüminyum kaplı yumuşak çelik elektrotta değişik potansiyelerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.2'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyelerde polarizasyon dirençleri, kaplı elektrotlarda çıplak elektrotta göre daha az olmakta ve kaplamanın türüne göre değişim göstermektedir. 300 mV aşırı gerilimde elde edilen dirençler kıyaslandığında, çalışılan elektrotlarda en az polarizasyon direnci Fe/NiZn kaplı elektrotta olmaktadır.

4. 3. Ayrışma Gerilimleri

Platin anot ve çalışma elektrotları da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerin doğrusal kısımları ekstrapole edilerek kesim noktalarından her bir sistemin ayrışma gerilimleri belirlenmiştir.

Platin anot kullanılarak sodyum klorür çözeltisinin elektrolizi işleminde anotta Cl_2+O_2 ve katotta $H_2(g)$ çıkışı meydana gelmektedir. Katot ve anotta gerçekleşen reaksiyonlar ve tersinir elektrot potansiyelleri aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{A: } 2\text{Cl}^- &\leftrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- & E_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} &= 1,358 - 0,0591 \log a_{\text{Cl}^-} & (4.5) \\
 & & &= 1,358 - 0,0591 \log [0,60] & (\text{P}_{\text{Cl}_2(\text{g})} = 1 \text{ atm}) \\
 & & &= 1,371 \text{ V}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 2\text{H}_2\text{O} &\leftrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- & E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} &= 1,229 - 0,0591 \text{pH} & (\text{P}_{\text{O}_2(\text{g})} = 1 \text{ atm}) & (4.6) \\
 & & &= 0,831 \text{ V}
 \end{aligned}$$

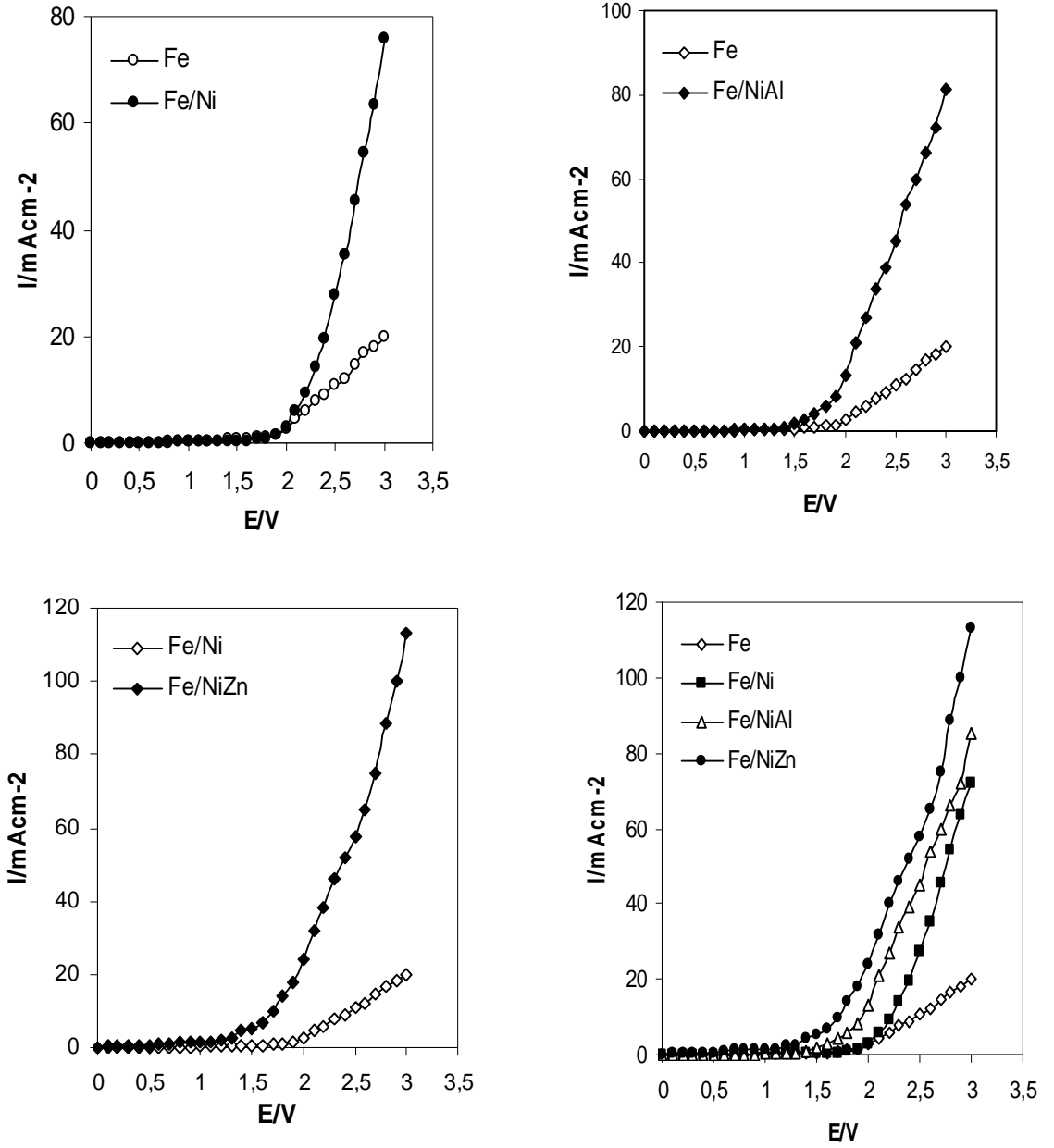
$$\begin{aligned}
 \text{K: } 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- &\leftrightarrow \text{H}_2(\text{g}) & E_{\text{H}^+, \text{H}_2} &= -0,0591 \text{pH} & (\text{P}_{\text{H}_2(\text{g})} = 1 \text{ atm}) & (4.7) \\
 & & &= -0,398 \text{ V}
 \end{aligned}$$

Tersinir ayrışma gerilimleri $\text{Cl}_2(\text{g})$ için $E_{\text{ter.a.g.}} = E^{\circ}_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} - E^{\circ}_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 1,769 \text{ V}$; $\text{O}_2(\text{g})$ çıkışı için $E_{\text{ter.a.g.}} = E^{\circ}_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} - E^{\circ}_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 1,229 \text{ V}$ olmaktadır. Teorik olarak da $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de suyun ayrışması için gerekli potansiyel $1,229 \text{ V}$ 'tur. Anot olarak Pt üzerinde O_2 aşırı gerilimi ($0,47 \text{ V}$) 'de anodik reaksiyonun $\text{O}_2(\text{g})$ olduğu potansiyele eklenirse $E_{\text{ter.a.g.}} = 1,229 + 0,47 = 1,70 \text{ V}$ olmaktadır. Bu nedenle anotta $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ birlikte oluşmaktadır. Hidrojen gazı çıkışı için $1,70 \text{ V}$ 'luk bir potansiyelin sisteme uygulanması yeterli gibi görülse de çözelti ve elektrot metalinden kaynaklanan aşırı gerilimler nedeniyle daha yüksek potansiyel uygulanması gerekmektedir.

% 3,5'lük NaCl içerisinde iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. Eğriler incelendiğinde yaklaşık 2V 'a kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. Bu potansiyelden itibaren gözlenen akım artışı hidrojen iyonlarının hidrojen gazı şeklinde indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.10'dan belirlenen deneysel ayrışma gerilimleri ($E_{\text{d.a.g.}}$) ve toplam aşırı gerilimleri (h) Çizelge 4.3.'te verilmiştir. Aşırı gerilimler deneysel olarak belirlenen ayrışma gerilimlerinden teorik olarak hesaplanan değer çıkarılması ile elde edilmiştir.

$$h = E_{\text{d.a.g.}} - 1,229 \quad (4.8)$$



Şekil 4.10. %3,5'luk NaCl içerisinde platinin anot, çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Çizelge 4.3. %3,5'luk NaCl içerisinde, platinin anot ve çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda sistemin ayrışma gerilimi, elektrotların hidrojen aşırı gerilimleri.

Elektrot	% 3,5'luk NaCl	
	E_{ag} / V	h / V
Fe	2,15	0,45
Fe/Ni	2,08	0,38
Fe/NiAl	1,94	0,24
Fe/NiZn	1,79	0,09

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi %3,5'luk NaCl çözeltisinde hidrojen aşırı gerilimleri kaplı elektrotlarda çıplak elektrota kıyasla daha küçük olmaktadır. Bu ortamda elektrotlar nikel, nikel-alüminyum ve nikel-çinko ile kaplandığında ayrışma gerilimi ve dolayısı ile hidrojen aşırı gerilimi düşmektedir. Kaplı elektrotlardan en düşük hidrojen aşırı geriliminin nikel-çinko kaplı yumuşak çelik elektrotta oluştuğu görülmektedir (Çizelge 4.3).

4.4. Hidrojen Hacimleri

Platin anot ve çalışma elektrotları da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak sisteme sabit 3,0 V potansiyel uygulayarak elektroliz yapılmış ve 60 dakika boyunca katot üzerine ters çevrilmiş bir mezür içerisinde toplanan hidrojen gazı hacimleri belirlenmiştir. Aynı ortamda mezür içerisinde su buharının da toplanacağı göz önüne alınarak aşağıda verildiği gibi hacim düzeltmesi yapılmıştır (Kardaş ve ark., 2003).

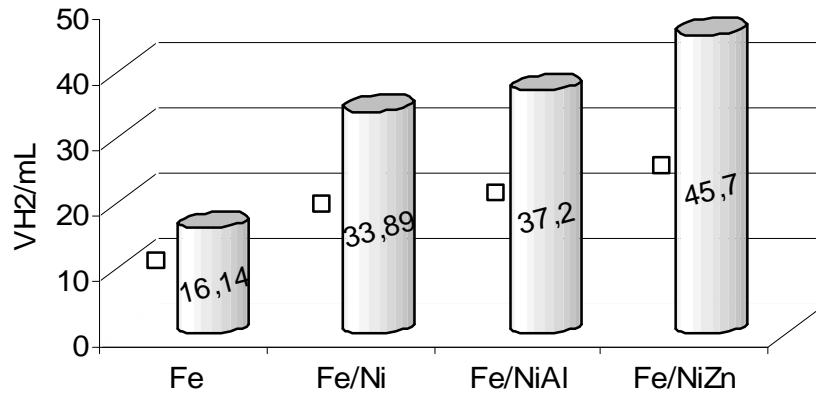
$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O} \quad (4.9)$$

Suyun bu koşullardaki buhar basıncı 23,756 mmHg ve toplam atmosfer basıncı 752 mmHg yerine konduğunda hidrojen gazının bu koşullardaki basıncı 728,244 mmHg olarak belirlenir. Hidrojen hacmi ise;

$$V_{H_2} = \left(\frac{728,244}{752} \right) \times V_{ölçülen} \quad (4.10)$$

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

Şekil 4.10'da %3,5'luk NaCl çözeltisi içerisinde katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde ölçülen hidrojen gazı hacimleri verilmiştir. Kaplı elektrotlarda hidrojen hacimlerinin arttığı görülmektedir. Ölçülen hidrojen gazı hacmi en fazla nikel-çinko kaplı yumuşak çelik elektrotta olmaktadır.



Şekil.4.11. %3,5'luk NaCl içerisinde, platinin anot olduğu durumda katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde 60 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. %3,5'lük NaCl çözeltisi içerisinde çıplak yumuşak çelik, nikel-alüminyum kaplanmış yumuşak çelik ve nikel-çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrotlarının atmosfere açık koşullarda, nikel kaplı yumuşak çelik elektrotun atmosfere açık ortamda ve N₂ atmosferinde elde edilen katodik akım potansiyel eğrilerinden;

Ø Kaplı elektrotlarda akım yoğunluğu, çıplak yumuşak çelik elektrotta göre daha fazla olmaktadır. Akım yoğunlukları sırayla nikel kaplı yumuşak çelik elektrot (Fe/Ni), nikel-alüminyum kaplı yumuşak çelik elektrot (Fe/NiAl) ve nikel-çinko kaplı yumuşak çelik (Fe/NiZn) elektrot olarak arttığı belirlenmiştir.

2. Çıplak yumuşak çelik elektrot ve nikel, nikel-alüminyum, nikel-çinko kaplı yumuşak çelik elektrotlarla %3,5'lük NaCl çözeltisi içerisinde AC impedans tekniği ile açık devre potansiyeli ve değişik katodik yöndeki aşırı gerilimlerde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden polarizasyon dirençleri belirlenmiştir.

Ø %3,5'lük NaCl çözeltisinde nikel kaplı yumuşak çelik elektrotun, açık devre potansiyelinde elde edilen polarizasyon dirençleri çıplak elektrotta göre daha yüksek olurken, nikel-alüminyum ve nikel-çinko kaplı yumuşak çelik elektrotların polarizasyon direnci daha düşük olmaktadır. Bu da yumuşak çelik elektrotun nikel ile kaplanarak daha dayanıklı olacağını göstermektedir.

Ø Çalışılan elektrotlarla açık devre potansiyelinden itibaren katodik yönde değişik aşırı gerilimler uygulanmıştır. Elde edilen polarizasyon dirençleri nikel-çinko kaplı elektrotta daha düşük olmaktadır.

3. İki elektrot tekniği ile platinin anot çalışma elektrotlarının katot olduğu koşullarda %3,5'lük NaCl çözeltisinde ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler belirlenmiştir;

Ø Nikel, nikel-alüminyum ve nikel-çinko kaplı elektrotlarda ayrışma gerilimleri çıplak elektroda göre daha az olmaktadır. Bunun sonucunda da aşırı gerilimler de kaplamalı elektrotlarda düşmektedir. Elde edilen sonuçlardan aşırı gerilimler sırasıyla Fe, Fe/Ni, Fe/NiAl ve Fe/NiZn elektrot olarak azaldığı saptanmıştır.

4. Platinin anot, çalışılan elektrotların katot olduğu %3,5'lük NaCl çözeltisi içerisinde elektroliz yöntemiyle hidrojen gazı elde edilmiştir;

Ø Elektroliz ile elde edilen hidrojen gazı hacimlerinin kaplamalı elektrotlarda çıplak elektrotlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Hidrojen gazı hacimleri sırasıyla Fe/Ni, Fe/NiAl ve Fe/NiZn elektrot olarak arttığı saptanmıştır.

Elde edilen bu sonuçlardan görüldüğü gibi, yumuşak çeliğin yüzeyinin nikel ile kaplanması elektrotun aşırı gerilimini düşürmekte, özellikle de yüzeyindeki çinko metali çözülmüş Fe/NiZn elektrotu oldukça düşük aşırı gerilim göstermektedir. Katodik polarizasyon ve AC impedans ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre aynı aşırı gerilimde en yüksek akım ve en düşük direnç Fe/NiZn elektrotunda oluşmaktadır. Çalışılan koşullarda, daha düşük direnç ve aşırı gerilim ile daha az elektrik enerjisi harcayarak daha çok hidrojen elde ettiğimiz Fe/NiZn elektrotu elektroliz sistemi için uygun elektrot olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ALTUBE, A., PIERNA, A.R., MARZO, F.F., 2001. Hydrogen Evolution Reaction With Fimenet-Co Amorphous Alloys in Acidic Solution, 287: 297-301,
- ANANTH, M.V., PARTHASARADHY, 1997. Hydrogen Evolution Characteristics of Electrodeposited Ni-Zn-Fe Coatings in Alkaline Solutions. Int. J. Hydrogen Energy, 22 (8): 747–751,
- ANGELFIRE WEB SİTESİ, www.angelfire.com.
- ARUL RAJ,I., VASU,K.I. 1990. Transition Metal-Based Hydrogen Electrodes İn Alkaline Solution- Electrocatalysis On Nickel Based Binary Alloy Coatig. J.Applied Electrochemistry, 20 (1): 32-38.
- BARBIR, F., 2003. Review of Hydrogen Conversion Technologies, www.iahe.org.
- BENTOR, Y.,2003. Hydrogen, Hydrogen at Chemical Elements.com.
- BERKEM, A.R., 1984. Elektrokimya, Fatih Yayınevi, İstanbul.
- BERKEM, A.R., 1993. Elektrokimya, Final Ofset A.Ş., İstanbul.
- BOCKRIS, J.O'M., and REDDY A.K.N., 1977. Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432.
- BOCKRIS J.O'M.,CONWAY B.E., 1980., Comprehensive Treatise Of Electrochemistry, 2: 167-173.
- BOCKRIS, J.O'M., VEZIROGLU, T.N., 1983. Asolar Economy For U.S.A. International Journal of Hydrogen Energy, 8: 323-340.
- BORRESEN, B., HAGEN, G., TUNOLD, R., 2002. Hydrogen Evolution On Ni-P Alloys. Electrochimica Acta, 47: 1819–1827
- BOS WEB SİTESİ, www.bos.com.tr.
- BROWN, A.P., KRUMPELT, M., LOUTFY, N.P., 1982. The Effect of Roughness On The Hydrogen Evolution Reaction Kinetics With Mild Steel and Nickel Cathodes.Electrochimica Acta, 27 (5): 560-1982.
- BURCHARDT, T., 2000. The Hydrogen Evolution Reaction On NiP_x Alloys. Int. J. Hydrogen Energy, 25: 627–634.
- CATANIA, P.J., 1992. Energy and Environment. International Journal of Hydrogen Energy, 17(5): 351–357.

- CHI-CHANG HU, CHENG-HSIANG TSAY, ALLEN BAI, 2003. Optimization Of The Hydrogen Evolution Activity On Zinc-Nickel Deposits Using Experimental Strategies, *Electrochimica Acta*: 48, 907-918.
- CRNKOVIC, F.C., MACHADO, S.A.S., AVACA, L.A., 2004. Electrochemical And Morphological Studies Of Electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn Alloys Tailored For Water Electrolysis, *International Journal Of Hydrogen Energy*: 29, 249-254.
- DENNIS, J.K., SUCH, T.E., 1972. *Nickel and Chromium Plating*, Butterworths, London, 325.
- DOĞAN, M., Aralık 2000. *Standard Dergisi*, 39/468.sayı.
- DOOLEY, J.J., Nisan 1999. "Energy R&D in United States", Pacific Northwest National Laboratory, www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/Cevre.htm, Nisan 2004, 85. sayı.
- DOOLEY, J.J., Mayıs 1999. "Energy R&D in Japan", Pacific Northwest National Laboratory, , www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/Cevre.htm, Nisan 2004, 85. sayı.
- DÜNYA ENERJİ KONSEYİ TÜRK MİLLİ KOMİTESİ., Aralık 2004. Genel Enerji Kaynakları
- ELJRUSH, G.S., VEZIROGLU, T.N., 1990. Solar Hydrogen Energy System For Libya. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15(12): 885–894.
- ERBİL, M., 1987. Alternatif Akım (AC) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. *Doğa Türk Kimya Dergisi*, 11 (3): 100-111.
- ERBİL, M., 1988. The Determination of Corrosion Rates by Analysis of AC Impedans Diagrams. *Chimica Acta Turcica*.
- ERBİL, M., 2002. Korozyon Hızının AC İmpedans Tekniği İle Ölçümü ve Uygulamaları, VII. Uluslar arası Korozyon Sempozyumu Bildiri Kitabı, Eskişehir, s.29.
- EVANS, M., Aralık 1999. "Energy R&D in Italy", Pacific Northwest National Laboratory, , www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/Cevre.htm, Nisan 2004, 85. sayı.

EVKULTURU WEB SİTESİ, www.evkultur.com.

G. SHEELA, MALATHY PUSHPAVANAM, S. PUSHPAVANAM, 2002. Zinc-Nickel Alloy Electrodeposits For Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27: 627–633.

GABE, D.R., 1972. *Principles Of Metal Surface Treatment and Protection*, Pergamon Press, New York, 211.

GALVANOTEKNİK WEB SİTESİ, www.galvanoteknik.org.

GIZ, M.J., BENTO, S.C., GONZALES, E.R., 2000. NiFeZn Codepozit As a Cathode Material For The Production Of Hydrogen by Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 25: 621–626.

GOSSELINK, J.W., 2002. Pathways to a More Sustainable Production of Energy:Sustainable Hydrogen-A Research Objective for Shell, *International Journal of Hydrogen Energy* 27, pp.1125-1129.

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

HASIMOTO, K., SASAKI, T., MEGURO, S., ASAMI, K., 2004. Nanocrystalline Electrodeposited Ni-Mo-C Cathodes For Hydrogen Evolution Production. *Material Science and Engineering*, A375-377: 942-945.

HİDROJEN FORUMU WEB SİTESİ, www.hidrojenforumu.com.

HIGHFIELD, J.G., CLAUDE, ., OGURO, K., 1999. Electrocatalytic Synergism in Ni/Mo Cathodes For Hydrogen Evolution in Acidic Medium: A NEW MODEL. *Electrochimica Acta*, 44: 2805–2814.

HITZ, C., LASIA, A., 2001. Experimental Study and Modeling Of Impedans Of The HER On Porous Ni Electrodes. *J. Electroanalytical Chemistry*, 500: 213–212.

HU, W., 1997. A novel Cathode For Alkaline Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22: 621–623.

- H. R. KARIMI, A. MANIKAS, March 1998. Cone-Angle Parametrization Of The Array Manifold In DF Systems Journal Of The Franklin Institute, Volume 335, Issue 2, , Pages 375-394.
- J. STEVANOVIC, S. GOJKOVIC, A. DESPIC, M. OBRADOVIC AND V. NAKIC, 1998. Hydrogen Evolution At Zn-Ni Alloys, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 7, pp. 705-711.
- JENSE, W., KHALIL, A., WENDTH, H., 1990. Material Properties and Processing in The Production Of Fuel Cell Components: I. Hydrogne Anots From Raney Nickel For Light Weiht Alkaline Fuel Cells. *J. Applied Electrochemistry*, 20:839-900.
- KARAOSMANOĞLU F., ÇETİNKAYA M., 2002, TürkiyeEnerji Profili ve Hidrojen
- KARDAŞ G., YAZİC İ. B. VE ERBİL M.,2003, Effect Of Some Primary Alcohols On Hydrogen Yield On Platinum Cathode in Chloride Solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (11): 1213-1218.
- KARDAŞ, G., SOLMAZ, R., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. Elektroliz Yöntemiyle Hidrojen Gazı Eldesi, Yeksem III.Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Mersin, s.262-265
- KAWASHIMA, A., AKIYAMA, E., HABAZAKI, H., HASIMOTO, K., 1997. Caharacterization Of Sputter-Deposited Ni-Mo and Ni-W Alloy Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Solution. *Materials Science and Engineering*, A226–228: 905–909.
- KLEINKE, M., KNOBEL, M., BONUGLU, L.O., TESCHKE, O., 1997. Amorphous Alloys As Anodic and Cathodic Materials For Alkaline Water Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22: 759–762.
- KÖTZ, E.R., STUCKİ, S., 1987. Ruthenium Dioxide as a Hydrogen-Evolving Cathode. *J. Applied Electrochemistry*, 17: 1190-1197.
- KROLLIKOWSKI, A., WIECKO, A., 2002. Impedance Study Of HydrogenEvolution On Ni-P Allys. *Electrochimica Acta*, 217: 2065–2069.

- KRONBERGER,H.,FABJAN,C.H.,FRİTHUM,G.,1991. Development Of High Performance Cathodes For Hydrogen Production From Alkaline Solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 16 83): 219-221.
- LASIA, A., 1998. Hydrogen Evolution/ oxidation Reactions On Porous Electrodes. *J. Electroanalytical Chemistry*, 454: 115–121.
- LOS,P.,RAMİ,A., LASİA,A.,. 1993. Hydrogen Evolution Reaction On Ni-Al Electrodes. *J.Applied Electrochemistry*, 23 (2): 135-140.
- LOSIEWICZ, B., BUDNIOK, A., ROWINSKI, E., LAGIEWKA, E., LASIA, A., 2004. The Structure, Morphology and Electrochemical Impedans Study of Hydrogen Evolution Reaction On The Modified Nickel Electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 145-157.
- M. J. WALTERS, K.A. ASSİONGBON, D. R. MARR, B. T. SHEPARDSON, D. ROY, 2003. Enhancement Of Electrocatalytic Hydrogen Evolution On Tantalum by Submonolayer Electrodeposition Of Silver, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 285-295.
- MERT, M.E., 2005. Nikel Kaplı Gümüş, Bakır ve Çinko Elektrotlarda Bazik Ortamda Hidrojen Eldesi, Y.L. Tezi.
- MOMIRLAN, M., VEZİROĞLU, T.N., 2002. "Current Status of Hydrogen Energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6, pp.141-179.
- MORTAGA M. ABOU – KRISHA, 30 January 2005. *Electrochemical Studies Of Zinc-Nickel Codeposition In Sulphate Bath. Applied Surface Science.*
- MUHTESİPOĞLU, 2002. *Elektrik Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi, Eylül 2002 Bülteni.*
- PADRO,C.E.G., PUTSCHE V., Eylül 1999. *Survey of the Economics of Hydrogen Technologies, DOE National Renewable Energy Laboratory.*
- PAMELA L. SPATH, MARGARET K. MANN, Ağustos 2000. *Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming, DOE National Renewable Energy Laboratory,*
- PANEK, J., SEREK, A., BUDNIOK,A., ROWINSKI, E., LAGIEWKA, E., 2003. *Ni-Ti Codeposit Layers As Cathode Materials For Electrocatalytic*

- Hydrogen Evolution. International Journal of Hydrogen Energy, 28: 169-175.
- PASEKA , I., VALICKA, J., 1997,. Hydrogen Evolution On Amorphous Smooth Me-P(x) (Me=Ni, Co, and Fe-Ni) Electrodes. Electrochimica Acta, 42 (2): 237–242.
- RUNCI, P.J., Mart 2000. "Energy R&D in Canada", Pacific Northwest National Laboratory, www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/Cevre.htm, Nisan 2004, 85. sayı.
- RUNCI, P.J., Mayıs 1999. "Energy R&D in Germany", Pacific Northwest National Laboratory, www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/Cevre.htm, Nisan 2004, 85. sayı.
- SAVADOGA, O., ALLARD, C., 1991, The Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Medium On Nickel Electrodeposited With SiWo404- or SiMo404- From Electrolytes Various Anionic Compenents. J. Applied Electrochemistry, 23: 135-140.
- SELVAM, P., 1991. Energy and Environment .An All Time search. International Journal of Hydrogen Energy, 16(1): 35–45.
- SHERVEDANI, R.K., LASIA, A., 1999. Evalution Of The Rougness Of Microporous Ni-Zn-P Electrodes by İn Situ Methodes. J. Electroanalytical Chemistry, 29: 979–986.
- SOLMAZ, R. KARDAŞ, G., 2004. Nikel Kaplı Pirinç Elektrotta Hidrojen Gazı Eldesi, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi Bildiri Kitabı, Kars, s.612.
- SOLMAZ, R., 2004. Değişik Metal elektrotlarla Elektrokimyasal Yolla Asidik ve Bazik Ortamlarda Hidrojen Gazı Eldesi, Y.L. Tezi.
- SOLMAZ, R., KARDAŞ, G., YAZICI, B., ERBİL, M., 2005. Nikel-Çinko Kaplı Yumuşak Çelik Elektrotlarda Alkali Ortamda Hidrojen Gazı Eldesi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Enerji Yönetimi Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Kayseri, s.153-158
- S. A. S. MACHADO , J. TIENGO, P. DE LİMA NETO AND L. A. AVACA, 1995. Electrochimica Acta Volume 39, Issues 11-12 , August 1994, Pages 1757-1761.

- TEZCAN UN, U., Ekim 2003. Mühendis ve Makine, 525. sayı.
- ÜNERİ, S., 1978. Elektrokimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- VALAND, T., BURCHARDT, T., VAN DER MEE, S.F., 2001. The Hydrogen EVOLUTION AND Corosion of Amorphous FeSx Films. Corrosion Science, 43: 147-156.
- VEZİROĞLU, T.N., 2003. "Hydrogen Energy System:A Permanent Solution To Global Problems", www.iahe.org.
- VEZİROĞLU, N., 29 Haziran 1988. "Sera Problemine Çözüm: Hidrojen Enerji Sistemi", Global Isınmaya Çözüm Bulunmasını Hedefleyen Teknolojiler Hakkında "Tabî Kaynaklar, Ziraî Araştırma ve Çevre Altkomitesi" ile "Bilim, Araştırma ve Çevre Altkomitesi'nin Ortak Oturumu"ndaki konuşma.
- WINTER, M., 16th June 2003. "Chemistry: Webelements Periodic Table: Professional Edition: Hydrogen", Web Elements, <http://www.webelements.com>.
- YAN-HUI XU, GUO-RONG HE, XIAO-LIN WANG, 4 July 2002. Hydrogen Evolution Reaction On The AB5 Metal Hydride Electrode, Int. J. Hydrogen Energy.
- YAZICI ,B., TATLI,G., GALİP,H., ERBİL,M., 1995. Investigation Of Suitable Cathodes For The Production Of Hydrogen Gas By Electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy, 20 (12): 957–965.
- YAZICI ,B.,1995. Hydroren Evolution at Aluminum Cathodes in Citrate Solutions. Chimica Acta Turcica, 23: 225–229.
- YAZICI, B. TATLI G., 1995. Bazı Metallerin 2N NaCl İçindeki Katodik Davranışları. Türk Kimya Dergisi, 19: 12-19.
- YAZICI, B., ARSLAN, G., ERBİL, M., ZOR, S., 1998. Effect Of Thiourea on The Hydrogen Yield in Electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 23 (10): 867-872.
- YOUTHFORHABİTAT WEB SİTESİ, www.youthforhab.org.tr/yayinlar/enerji.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Adana'nın Karataş ilçesinde doğdum. İlk öğrenimimi İnkılap İlkokulu, orta öğrenimimi Adana Kız Lisesi, lise öğrenimimi Adana Özel Güney Lisesi'nde bitirdim. 1996 yılında başladığım Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldum. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım.