

170570

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Erman MERT

**NİKEL KAPLI GÜMÜŞ, BAKIR VE ÇİNKO ELEKTROTLARDA
BAZİK ORTAMDA HİDROJEN ELDESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2005

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NİKEL KAPLI GÜMÜŞ, BAKIR VE ÇİNKO ELEKTROTLARDA
BAZİK ORTAMDA HİDROJEN ELDESİ**

**Mehmet Erman MERT
YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu tez .08./06./2005.. Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği
/Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.**

İmza.....
Yrd.Doç.Dr.Gülfeza KARDAŞ

İmza.....
Prof.Dr.Birgül YAZICI

İmza.....
Prof.Dr.Melih BAYRAMOĞLU

DANIŞMAN

ÜYE

ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No: 2576



Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ
Enstitü Müdürü

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

Proje No: FEF2004YL33

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

**NİKEL KAPLI GÜMÜŞ, BAKIR VE ÇİNKO ELEKTROTLARDA
BAZİK ORTAMDA HİDROJEN ELDESİ**

Mehmet Erman MERT

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ

Yılı: 2005, Sayfa:84

Jüri: Yrd.Doç.Dr. Gülfeza KARDAŞ

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Melih BAYRAMOĞLU

Bu çalışmada, çıplak ve nikel kaplı gümüş, bakır ve çinko elektrotlarda bazik ortamda 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 kaplı elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, Nikel Kaplama, Aşırı Gerilim, AC İmpedans

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF HYDROGEN GAS EVOLUTION AT ELECTRODEPOSITED NICKEL ON SILVER, CUPPER AND ZINC ELECTRODES IN ALKALINE SOLUTION

Mehmet Erman MERT

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

Supervisor: Asst. Prof. Gülfeza KARDAŞ

Year: 2005, **Pages:** 84

Jury: Asst. Prof. Gülfeza KARDAŞ

Prof. Dr. Birgül YAZICI

Prof. Dr. Melih BAYRAMOĞLU

In this study, hydrogen gas evolution has been studied in basic solution at bare and electrodeposited nickel on silver, copper and zinc 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 electrodes.

Key Words: Hydrogen, Nickel Coating, Over Potential, AC Impedance

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim 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 KELEŞ, Arş Gör. Süleyman YALÇINKAYA, Arş Gör. Tunç TÜKEN, Uzm. Serkan KARACA, yüksek lisans arkadaşlarım Ayşe ONGUN YÜCE, Esra DEMİR 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	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGE VE KISALTMALAR	XX
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojenin Tarihçesi ve Bazı Bilgiler.....	2
1.2. Hidrojenin Özellikleri.....	3
1.2.1.Hidrojenin Formları ve İzotopları.....	4
1.3. Hidrojen Enerjisi.....	5
1.3.1. Hidrojenin Kullanım Alanları.....	7
1.3.2. Hidrojen Üretimi.....	8
1.3.2.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi	9
1.3.2.2. Suyun Elektrolizi	9
1.3.2.3. Isıl Kimyasal Yöntem.....	9
1.3.2.4. Güneş-Hidrojen Sistemi.....	10
1.3.2.5. Fotokimyasal Yöntem.....	10
1.3.2.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler.....	11
1.3.2.7. Foto Biyolojik Sistemler	11
1.3.3. Hidrojenin Depolanması.....	12
1.3.3.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolama.....	13
1.3.3.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama.....	13
1.3.3.3. Metal Hidrit Sistemi ile Depolama.....	13
1.3.3.4. Karbon Adsorpsiyon Tekniği.....	14
1.3.3.5. Cam Mikrokürelerde Depolama.....	14
1.3.3.6. Yerinde Kısmi Oksidasyon.....	14
1.3.3.7. Diğer Teknikler.....	15

1.3.4. Hidrojen Kullanımında Güvenliği.....	15
1.3.5. Hidrojen Enerjisinin Çevresel Yönü.....	16
1.3.6. Dünyadaki Durum.....	19
1.3.6.1. Almanya.....	19
1.3.6.2. Japonya.....	19
1.3.6.3. İtalya.....	20
1.3.6.4. Kanada.....	21
1.3.6.5. ABD.....	21
1.3.7. Türkiye’de Yapılan Çalışmalar.....	21
1.4. Elektrokataliz.....	23
1.4.1. Elektriksel Alanın Etkisi.....	26
1.4.2. Düşük Sıcaklıklarda Etkinlik.....	27
1.4.3. Elektrokatalizörün Etkinliği.....	27
1.4.4. Gözenekli Elektrot Kullanımı.....	27
1.4.5. Fermi Dinamiği	28
1.5. Metal Kaplama.....	29
1.6. Aşırı Gerilim ve Ayrışma Gerilimi.....	30
1.6.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları.....	32
1.6.2. Hidrojen Aşırı Gerilim Teorileri.....	33
1.7. Çalışmanın Amacı.....	34
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	35
3. MATERYAL VE METOD	46
3.1. Materyal	46
3.2. Metod	47
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	47
3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler.....	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. 1 M NaOH İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri.....	49
4.2. 1 M NaOH İçerisinde Elde Edilen AC impedans Ölçümleri.....	55
4.3. Ayrışma Gerilimleri.....	69
4.4. Hidrojen Hacimleri.....	72

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	84



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri	4
Çizelge 1.2. Enerji Sistemlerinde Üretilen Kirlenici Miktarları	17
Çizelge 4.1. 1 M NaOH içerisinde çalışma elektrotlarının açık devre potansiyelleri, Tafel sabitleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik potansiyellerde sistemden geçen akım yoğunluğu değerleri.....	54
Çizelge 4.2. 1 M NaOH içerisinde değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.....	69
Çizelge 4.3 1 M NaOH içerisinde, platinin anot ve çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda sistemin ayrışma gerilimi elektrotların hidrojen aşırı gerilimleri.....	72

Şekil 1.1. Hidrojen üretim zinciri.....	6
Şekil 1.2. Elektrik ve Hidrojen Motorlu Araçlarının Spesifik CO ₂ Emisyonları a) 1996 yılı için, b) 2030 yılı için.....	18
Şekil 1.3. Atmosferik CO ₂ derişiminin hidrojene geğış ile değışimi	18
Şekil 1.4. Volkan eğrisi.....	29
Şekil 3.1. Deney düzeneğı (a : Atmosfere açık, b : N ₂ atmosferinde)	48
Şekil 4.1. 1 M NaOH içerisinde Bakır ve nikel kaplı Bakır elektrotları için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	50
Şekil 4.2. 1 M NaOH içerisinde gümüş ve nikel kaplı gümüş elektrotlar için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	52
Şekil 4.3. 1 M NaOH içerisinde çinko ve nikel kaplı çinko elektrotları için atmosfere açık elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.....	54
Şekil 4.4. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı.....	57
Şekil 4.5. 1 M NaOH içerisinde bakır için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değışik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	59
Şekil 4.6. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı bakır (Cu/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değışik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri	60
Şekil 4.7. 1 M NaOH içerisinde gümüş elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değışik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri	63
Şekil 4.8. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı gümüş elektrot (Ag/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değışik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	64
Şekil 4.9. 1 M NaOH içerisinde çinko elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değışik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	67

Şekil 4.10. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı çinko elektrot (Zn/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri.....	68
Şekil 4.11. 1 M NaOH içerisinde platinin anot, çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	71
Şekil 4.12. 1 M NaOH içerisinde, platinin anot olduğu durumda katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde 30 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.....	74



SİMGELER VE KISALTMALAR

Cu : Bakır

Cu/Ni : Nikel kaplı bakır

Ag : Gümüş

Ag/Ni : Nikel kaplı gümüş

Zn : Çinko

Zn/Ni : Nikel kaplı çinko

E : Elektrot potansiyeli (V)

F : Faraday sabiti ($956500 \text{ Asmol}^{-1}$)

I : Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)

η : Aşırı gerilim (V)

1. GİRİŞ

Dünyanın sahip olduğu petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların özellikle 20. yüzyılda yoğun bir şekilde kullanılması ile ozon tabakası delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma gibi etkiler, dünyayı belki de geriye dönüşü zor bir çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmıştır. Burada göz önünde tutulması gereken önemli bir başka konuda, fosil yakıtların belli bir rezerve sahip olması ve bu şekilde sorumsuzca kullanım sürerse, gelecek yüzyılın ikinci yarısında bu yakıtlardan eser kalmayacağı gerçeğidir. Başka bir deyişle doğaya, acımasızca davranan insanoğluna doğanın tepkisi de, sel baskınları, küresel ısınma sonucu denizlerin yükselmesi, asit yağmurları, ozon tabakasının koruyucu etkilerinin ortadan kalkması vb. olaylarla çok şiddetli olacak ve bu olaylarda bir çok insan yaşamını kaybedecektir.

Çevre kirliliği az olduğu iddia edilen nükleer enerji kullanımının bir çok ülkeye yayılması ve artarak devam etmesi durumunda ise, nükleer kazaların yanı sıra, bu gücü silah olarak kullanma riski artacak ve daha önemlisi, hala büyük sorunlar yaratan nükleer atıklar, artık başa çıkılmayacak bir sorun durumuna gelecektir. Dünyada kurulu nükleer reaktörlerin bir çoklarının kullanım süreleri bitmektedir. Bilindiği gibi, bu tip santralleri, örneğin kömür işletmelerinde olduğu gibi kolayca yıkmak veya olduğu gibi bırakmak mümkün değildir. Yıllarca radyoaktiviteye maruz kalan reaktörlerin her parçasını dikkatle söküp özel koruyucu kaplar içerisine yerleştirilip, saklanması gerekmektedir.

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). Hidrojenin sudan ekonomik eldesi gerçekleştirilmesiyle dünya enerji ihtiyacı çevreye zarar vermeden sağlanabilecektir.

1.1. Hidrojenin Tarihçesi ve Bazı Bilgiler

- ‘Hidrojen’ kelimesi Yunanca’da ‘su oluşturan’ manasına gelir (‘su’ anlamına gelen ‘hydro’, ve ‘oluştura’ anlamına gelen ‘genes’).
- 1776’da Henry Cavendish tarafından izole edildi.
- 1784’de su buharını kızdırılmış metal veya kömür üzerinden geçirerek hidrojen ve oksijenine ayıran Antoine Laurent De Lavoisier tarafından isimlendirildi.
- Doğa da en fazla ve en yaygın bulunan elementtir.
- Diğer bütün elementler başlangıçtaki Hidrojenden veya daha sonra ondan türemiş diğer elementlerden yapılmıştır.
- Yıldızları oluşturan temel elementtir. Buradaki füzyon prosesiyle birleşerek Helyum atomlarının çekirdeklerini oluşturan Hidrojen atomları büyük miktarda enerji açığa çıkarır.
- Hidrojen atmosfer’de çok az bulunan bir gazdır. O kadar hafiftir ki, diğer gazlarla çarpıştığında büyük bir hız kazanır ve süratle atmosfer’den dışarı fırlar. Hidrojen yeryüzü’nde esas olarak oksijen ile su bünyesinde bileşik yapar, fakat canlı bitkiler, petrol, kömür gibi organik maddelerde de bulunur. atmosfer’de 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).
- 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.
- Bir başka deyişle, güneş’in etrafında döndüğü için, dünya sadece boş uzayda değil, güneş’teki nükleer proseslerden ileri gelen başlıca hidrojen ve helyuma dayalı ince bir güneş atmosferi içinde de hareket ediyor.

- 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.
- 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.
- Sıvı hidrojen, ergime noktası, mutlak sıfırın sadece 20 derece üstünde olduğu için, kriyojeniklerde veya süperiletken araştırmalarında önemlidir (Bentor, 2003).

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 ısıнын yakıtı da yine hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Renksiz, kokusuz, zehirsiz, boğucu, aşırı derecede yanıcı bir gazdır. Genellikle korozif değildir, oldukça parlayıcıdır. Bilinen en hafif gazdır. Periyodik cetvelin en başında yer alan hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur.

Hidrojen gazının ısı değeri metreküp başına yaklaşık 12 milyon joule olarak verilmiştir. Sıvı hidrojenin ısı 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

1.2.1. 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.

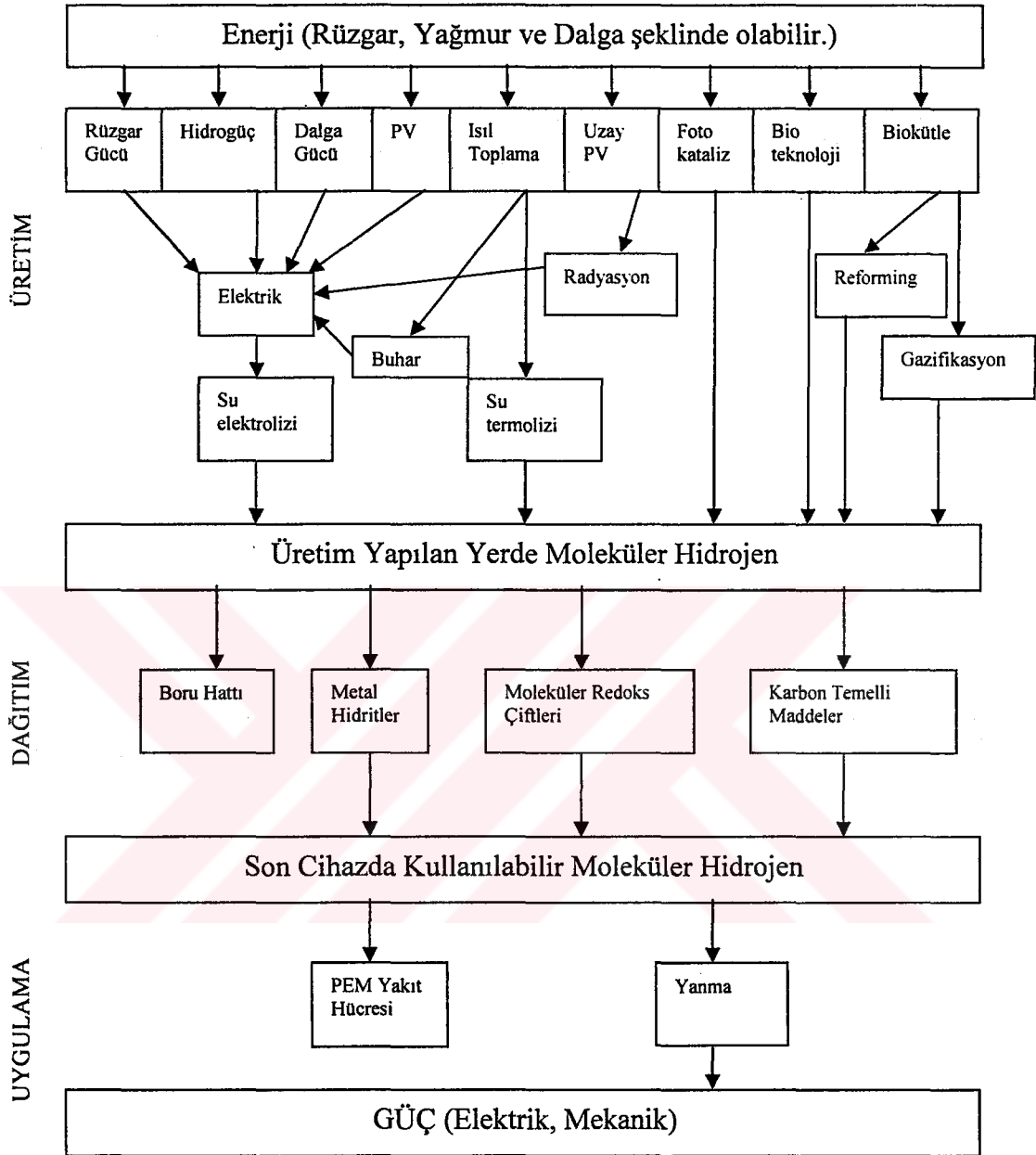
Döteryum nötronları yavaşlatmakta bir moderatör olarak kullanılmaktadır. Trityum atomları ise çok daha küçük oranlarda mevcuttur. Trityum, nükleer reaktörlerde kolayca meydana gelir, ve hidrojen (füzyon) bombasının hazırlanmasında kullanılır. Işık yayan boyalarda radyoaktif bir eleman, ve ayrıca izleyici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

1.3. Hidrojen Enerjisi

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

Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Üretilmesi aşamasında buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, fotosüreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur (Şekil 1.1) . Üretilen hidrojen boru hatları veya tankerler ile büyük mesafelere taşınabilir (birçok durumda elektrikten daha ekonomik ve verimlidir).

Hidrojen diğer yakıtlara göre pahalı olmasına rağmen uzun dönemde teknolojik ilerlemelerle enerji kullanımında önemli rol oynayacaktır. Pazarın bölgesine ve boyutuna bağlı olarak hidrojenin kg başına maliyeti 2,35-7\$ arasındadır. Ancak bu maliyet göreceli olup, hidrojen çağına adım atılmakla hızlı düşüşü beklenmektedir. Çevresel zararlar ve yüksek kullanma verimi dikkate alındığında solar hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir.



Şekil 1.1. Hidrojen üretim zinciri (Gosselink, 2002)

1.3.1. Hidrojenin Kullanım Alanları

Ulaşımında, endüstride ve evlerde hidrojen kullanımı aslında sanıldığı kadar yeni değildir. Dünyanın pek çok yerinde hala evlerde kullanılmakta olan havagazı aslında hidrojen ve karbon monoksitin bir karışımıdır. Zeplin ve bazı balonlar gibi hava taşıtlarında hidrojen kullanılmıştır. Sanayide petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörlerinde kullanılmaktadır. Uzay mekiğinin roketlerinin yakıtı da hidrojendir. Evlerde, sanayide ve ulaşımında elektrik üretimi ve yakıt olarak hidrojen kullanımı için araştırmalar devam etmektedir (www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/cevre.htm, 2004).

Uygun şekilde depolanabildiği takdirde, hidrojen, ister gaz ister sıvı halde bulunsun yakıt olarak kullanılabilir. Motorlu araçlar ve fırınlar hidrojen yakacak şekilde modifiye edilebilirler. 1950'lerden beri bazı hava taşıtlarında yakıt olarak hidrojen kullanılmıştır. Otomobil üreticileri hidrojenle çalışan otomobiller geliştirmişlerdir. Hidrojen benzinden %50 daha verimli yanar ve daha az kirliliğe yol açar. Kirliliğin azaltılması için benzin, etanol, metanol ve doğal gazla karıştırılabilir. Benzin/hava karışımına sadece %5 oranında hidrojen eklenmesiyle azot oksit salınımı %30-%40 arasında azaltılabilir. Tamamıyla hidrojen yakan bir motor sadece su ve az miktarda azot oksit üretecektir. Hidrojen daha yüksek ateşleme hızına , daha geniş ateşleme sınırlarına, daha yüksek patlama sıcaklığına sahiptir, daha yüksek sıcaklıkta yanar ve benzinden daha düşük ateşleme enerjisine ihtiyaç duyar. Bu hidrojenin daha hızlı yandığı ama erken ateşleme tehlikesi taşıdığını gösterir. Hidrojenin taşıtlarda yakıt olarak kullanılması için önemli avantajları olsa da benzinin yerini alabilmesi için daha pek çok araştırma yapılmalıdır. Hidrojenle çalışan taşıtların yaygınlaşması için en azından 20 yıllık bir sürenin geçmesi gerektiği öngörülmektedir (www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/cevre.htm, 2004).

Hidrojenin birim ağırlık başına enerji kapasitesi çok yüksek olduğu için hidrojenle çalışan hava taşıtları daha fazla yük taşıyabilirler ya da menzilleri önemli ölçüde artabilir.

Yakıt pilleri hidrojenle enerji elde edilmesi için geliştirilen bir teknolojidir. Yakıt pillerinde elektroliz prosesi tersine çevrilerek hidrojenle oksijen elektro kimyasal bir prosesle birleştirilir. Bunun sonucunda elektrik, su ve ısı açığa çıkar. ABD'nin uzay programında uzay araçlarına enerji sağlamak için onlarca yıldır yakıt pilleri kullanılmaktadır. Otomobil ve otobüsleri çalıştıracak güçte yakıt pilleri geliştirilmiştir ve geliştirilmeye devam edilmektedir. Çeşitli şirketler yerleşik enerji üretimi için yakıt pilleri geliştirmek üzere çalışmalar yapmaktadır.

Hidrojen, sürekli üretim yapamayan (güneş, rüzgar) ya da enerji tüketim merkezlerinin çok uzağında inşa edilen (hidro-elektrik, jeo-termal) enerji üretim tesislerinde üretilen enerjinin tamamının ya da o an için kullanılmayan kısmının depolanması için kullanılabilir. Örneğin; Humboldt State Üniversitesinin Schatz Enerji Araştırma Merkezinde tasarlanan ve inşa edilen bir güneş enerjisi - hidrojen sistemi güneş enerjisi ile bir akvaryumun havalandırılmasını sağlayan kompresörleri çalıştırılmakta artan enerji ile de bir elektroliz cihazı ile hidrojen üretilmektedir. Güneş enerjisinin yetersiz olduğu zamanlarda üretilen hidrojen bir yakıt pilinde yakılarak enerji ihtiyacı karşılanmaktadır (www.eksenotomasyon.com.tr/ARSIV/85/cevre.htm, 2004).

Hidrojenin büyük elektrik santrallerinde yakılıp enerji üretilmesine yönelik çalışmalar bulunmakla beraber maliyetlerin çok yüksek olması sebebiyle yakın zamanda bu mümkün görülmemektedir. Ancak, doğal gazla hidrojen eklenerek doğal gaz santrallerinin yarattığı kirlilik azaltılabilir. ABD 2030 yılından sonra toplam enerji ihtiyacının %10'unu hidrojenle karşılamayı düşünmektedir.

1.3.2. Hidrojen Üretimi

Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Bunlar arasında su, hava, kömür ve doğal gaz sayılabilir. Ancak, sayılan bu kaynaklardan kömür ve doğal gaz fosil yakıt olup, sınırlı rezerve sahiptir. Ayrıca, bu gerek birincil enerji kaynağı, gerekse hidrojen üretim kaynağı olarak kullanılması çok büyük çevre zararlarına yol açmaktadır. Bu

nedenle, hidrojenin temiz enerji kaynakları ile sudan üretilmesi en doğru seçim olacaktır.

1.3.2.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Günümüzde sanayide kullanılan hidrojen büyük miktarlarda, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. En çok kullanılan yöntemler, 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 karışık klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayinde kimyasal hidrojenasyon işlemleri sayılabilir.

1.3.2.2. Suyun Elektrolizi

Hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak bilinmektedir. Su elektroliz edildiğinde elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır. Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0,037 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.

1.3.2.3. Isıl Kimyasal Yöntem

Suyun ısı enerjisi ile ayrıştırılması için en az 2500 °C lik bir sıcaklık gerekmektedir. Burada, tek basamakta termo-kimyasal işlem yerine, birkaç basamaklı işlemler ön görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı 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.

1.3.2.4. Güneş-Hidrojen Sistemi

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

Güneş enerjisinin faydalı enerji şekline dönüşümü, ısı (termal) ve foton salma olarak iki kısma ayrılabilir. Isıl işlemde, güneş enerjisi önce ısıya çevrilerek ya bu ısı enerjisinden yararlanılır veya enerji değişik çevrimleri ile mekanik ya da elektrik enerjisine dönüştürülür. Başka bir seçenek de, bu enerjiyi çeşitli şekilde depolamadır. Foton salma işleminde ise, fotonlar bir yutucu madde tarafından doğrudan soğurulur. Bu soğurucu maddeler foton enerjisinin bir kısmını ya doğrudan elektrik enerjisine çevirir veya suyu hidrojen ve oksijenlerine 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.

1.3.2.5. Fotokimyasal Yöntem

Bu tür yapılarda ışık soğurucu yarı-iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içinde yer alabilirler. Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen UV ışınimleri 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 soğurulmasının artırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi arttırılmaktadır.

1.3.2.6. 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.

1.3.2.7. Foto Biyolojik Sistemler

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

1.3.3. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen dağıtım sisteminde depolanması gaz veya sıvı şekilde olabilir. Gaz hidrojen depolanması genellikle doğal gazın tükendiği yer altı mağaralarında yapılmaktadır. Hidrojenin diğer gazlara göre sızma özelliği daha çok olmasına karşın bu teknik ile depolamada sızıntı problem oluşturmamaktadır. Bu teknik ile depolamaya örnek şehir gazının (hidrojen içeren karışım) mağarada başarı ile depolandığı Fransa verilebilir. Ayrıca, hidrojenden daha fazla sızma eğilimli olan helyum gazı Teksas, Amarillo yakınında tükenmiş doğal gaz mağarasında depolanmaktadır. Bu teknikte gazın mağara içerisine ve sonra da mağaradan dışarıya pompalanması için kullanılan enerji önem taşımaktadır. Bu tip depolama alternatif yüksek basınçlı tanklarda depolamadır.

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.

1.3.3.1. Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanma

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

1.3.3.2. Karyojenik (Dondurulmuş) Sıvı Depolama

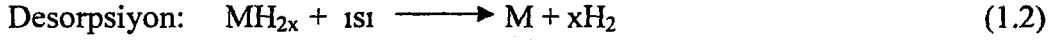
Bu teknikte hidrojen atmosfer basıncında, 20 K'de oldukça iyi izole edilmiş tankta depolanmaktadır. Hidrojen sıvı şekilde olduğu için, eşdeğer ağırlıktaki gazolinden 3 kat fazla enerji içerir ve eşdeğer enerji içerdiği durumda da 2,7 kat fazla hacim gerektirir. Bu teknik tank ve izolasyon dahil ağırlıkça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

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

1.3.3.3. Metal Hidrit Sistemi İle Depolama

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

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



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

1.3.3.4. Karbon Adsorpsiyon Tekniği

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

1.3.3.5. Cam Mikrokürelerde Depolama

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

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

1.3.3.6. 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.

1.3.3.7. 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.

1.3.4. 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 mekanlarda yangın tehlikesini azaltır. Hidrojen temiz ve kokusuz olduğu için sızıntısı gazolin veya diğeri yakıtlara göre daha az fark edilecektir. Hatta yanan hidrojenin alevi görülmez. Ancak sızıntı belirleme teknikleri vardır ve öncelikle de araştırılmaktadır.

1.3.5. 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 diğeri yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir. Diğeri yakıtların aksine hidrojen elementlerden üretilen kirletici içermez. Bu nedenle de SO_2 , CO, CO_2 , uçucu organik kimyasallar oluşmaz. Çizelge 1.2.'de farklı enerji sistemlerinden üretilen kirleticilerin miktarları görölmektedir.

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 emisyonuna neden olmaktadır. Elektroliz yöntemi kullanıldığında ise elektroliz işleminin sürebilmesi için gerekli elektriğin ne şekilde temin edildiği önem taşımaktadır. Hidrojenin biyokütleden, solar enerjiden veya diğeri yenilenebilir kaynaklardan üretimi emisyon miktarını azaltır.

Çizelge 1.2. Enerji Sistemlerinde Üretilen Kirlletici Miktarları (www.youthforhab.org.tr, Veziroğlu, T.N., 2003)

Kirlletici	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

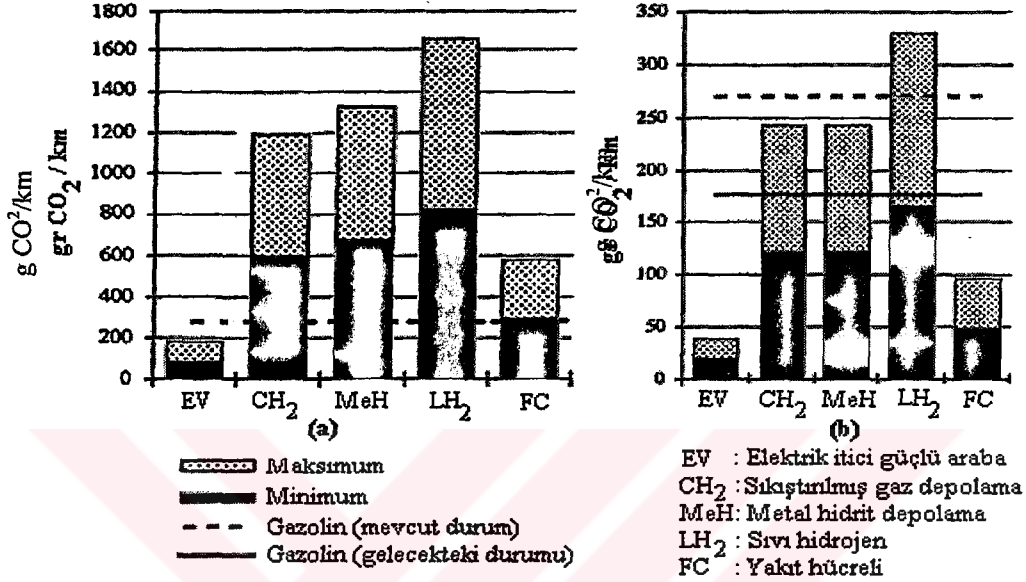
Uçaklarda hidrojenin kullanımı sonucunda oluşacak su buharı emisyonu tehlikeli olabilir. Ortalama yükseklik ve enleme bağlı olarak buz bulutları oluşur ve bu bulutlarda sera etkisine ve ozon tüketimine neden olurlar.

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.

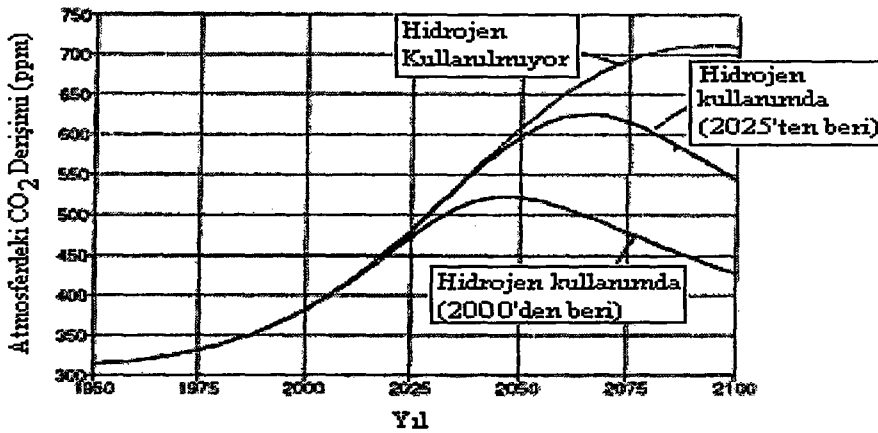
Dünyada deniz ve nehirlerden su buharlaşması yılda yaklaşık $5 \times 10^{14} \text{ m}^3$ 'tür. Eğer günümüzde insanlığın toplam enerji tüketimi olan 11W hidrojen ile sağlanırsa yıllık su buharlaşması yaklaşık $2,5 \times 10^{10} \text{ m}^3$ olur. Bu değer doğal buharlaşmanın 1/20 000'idir (Momirlan, 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 1.2.'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

1.3.'ten de 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 1.2. Elektrik ve Hidrojen Motorlu Araçlarının Spesifik CO₂ Emisyonları
 a) 1996 yılı için, b) 2030 yılı için (Momirlan, M., Veziroğlu, T.N. 2002)



Şekil 1.3. Atmosferik CO₂ Derişiminin Hidrojene Geçiş ile Değişimi (Momirlan, M., Veziroğlu, T.N. 2002)

1.3.6. Dünyadaki Durum**1.3.6.1. Almanya**

Yakıt pilleri ve hidrojen teknolojileri, daha önceki programlarda yenilenebilir enerji kaynakları araştırmaları altında yer almış olmalarına rağmen, 1997 yılından itibaren ayrı bir araştırma alanı haline getirilmiş ve 1997 yılı için bu konuya 10 milyon dolar bütçe ayrılmıştır. Alman hükümeti tarafından desteklenen yakıt pili araştırmaları, sanayi ve bilim çevreleri ile işbirliği yapılarak iki ana proje üzerinden ilerlemektedir. Bunlardan birincisi, enerji üretim ve dağıtım şirketlerinin ihtiyaç duyduğu, özellikle dağıtımda kullanılması planlanan 0.2 - 5 mW aralığında yakıt pillerinin geliştirilmesine yönelik Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) geliştirme projesi ve diğeri de özellikle taşıtlarda kullanılmak üzere Proton Değişim Zarı Yakıt Pili (PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell) geliştirme projesidir.

Devlet destekli hidrojen AR-GE çalışmaları, hidrojen üretimini, depolanmasını ve kullanımını geliştirmeye yönelik sistem ve bileşenlerin geliştirilmesini amaçlamaktadır. Hidrojen araştırmaları uzun dönem enerji stratejileri ile uyumludur.

1.3.6.2. Japonya

Japonya, 1997 yılı için hidrojen araştırmalarına 14.2 milyon dolar ayırmıştır. MITI World Energy NETwork (WE-NET) programı ile, yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilen elektrik kullanılarak elektroliz yoluyla hidrojen üretilmesi ve bu sayede salınım yapmayan bir enerji sisteminin kurulması planlanmaktadır. WE-NET programında ümit verici bir yöntem olarak görülen katı polimer elektrolit elektroliz yöntemi üzerinde çalışılmaktadır. Bunun haricinde, hidrojenin depolanması ve taşınmasına yönelik araştırmalar da devam etmektedir. Japonya, mikrop kullanarak hidrojen üretimi ve hidrojenin sıvılaştırılmasına yönelik araştırmalara da destek vermektedir. Program kapsamında hidrojen-oksijen yakma

türbinleri. hidrojen türbin kanatlarının soğutulması. kömürden hidrojen ve yüksek hidrojenli yakıt üretimi ve yakıt pilleri araştırmaları da yapılmaktadır. Yakıt hücrelerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalara 1997 yılı için 33.69 milyon dolar ayrılmıştır.

1.3.6.3. İtalya

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

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

1.3.6.4. Kanada

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

1.3.6.5. ABD

ABD, 1998 yılı bütçesinde hidrojen enerjisi araştırmalarına 19,1 milyon dolar ayırmıştır. Hidrojen programının ana hedefi, hidrojen üretiminin daha ekonomik hale gelmesini sağlamak ve çevresel etkilerini en aza indirmektir. Program, sanayi ile işbirliği içersinde, metandan daha temiz ve daha ucuz hidrojen üretmeye yönelmiştir. Karbon içermeyen kaynaklardan hidrojen üretimine yönelik çalışmalar da yapılmaktadır. Ayrıca hidrojenin güvenli ve ekonomik taşınması, depolanması ve taşıtlarda kullanılmasına yönelik araştırmalar da mevcuttur.

1.3.7. Türkiye’de Yapılan alışmalar

Türkiye’nin henüz ulusal bir Hidrojen Programı bulunmamaktadır. 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı Genel Enerji zel İhtisas Komisyonu’nun yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları raporunda hidrojen enerjisi geleceğin enerjisi olarak tanınmakla birlikte, Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu tarafından saptanan 1993-2003 yılı ulusal bilim ve teknoloji politikasında, hidrojen enerjisi öncelikli alanlar arasına girememiştir. Bu konu üzerinde araştırma kuruluşları ve çeşitli niversiteler tarafından sınırlı şekilde çalışma yapılmaktadır. Türkiye de hidrojenin taşınması, saklanması, üretimi ve diğer konuları ile ilgili olarak değişik üniversitelerde yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları aşağıda belirtilmiştir.

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

Hidrojenin elektrolizle eldesinde uygun elektrot seçimi konusunda Türkiye'deki bir çok üniversitelerde çalışmalar yapmaktadır (G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, 2003; Yazıcı ve ark., 1997; B. Yazıcı ve ark., 1995).

Uzun yıllardan beri Miami Üniversitesi, Temiz Enerji Enstitüsü Müdürlüğü görevini yürüten Prof. Dr. Nejat Veziroğlu'nun İstanbul'da bir uluslararası Hidrojen Enerji Teknolojileri Merkezi (ICHET) kurulması için yaptığı girişim, Birleşmiş Milletler UNIDO Endüstriyel Kalkınma Kurulunun 20-22 Kasım 1996 tarihinde Viyana'da yapılan toplantısında kabul edilmiştir. Alınan bu karar çerçevesinde UNIDO gözetiminde özerk bir kurum olarak çalışacak ICHET'in amacı, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasında, hidrojen enerjisi alanında bir köprü oluşturmak ve bu konuda işbirliği içinde uygulamalı araştırma-geliştirme çalışmaları yapmaktır. ICHET'in çalışmaları arasında, hidrojen enerjisi konusunda konferanslar ve eğitim programları düzenlemek, danışmanlık yapmak da bulunmaktadır. ICHET projesi, geleceğin enerjisi olarak kabul edilen hidrojen enerjisi konusunda Türkiye'nin önde olmasını ve zaten var olan güneş enerjisi potansiyelini en iyi şekilde kullanmasını sağlayacak önemli bir girişimdir. Türkiye gibi fosil yakıt kaynakları sınırlı bir ülke için ileride güneş-hidrojen sistemine geçmek son derece uygun bir seçenektir. Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren güneş panelleri yardımıyla suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde 1m² sudan yaklaşık 108 kg hidrojen elde edilmekte olup, bu da enerji olarak 420 lt. benzine eş değerdir. Ancak, bu projenin gerçekleşmesi için Türkiye tarafından yapılması gereken parasal destek henüz sağlanmış değildir.

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

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

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

1.4. Elektrokataliz

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

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

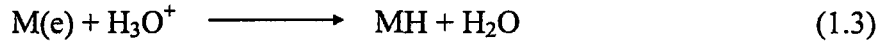
Bazen de denge akım yoğunluğu i^o ($\eta=0$ iken) reaksiyon hızı için ölçüt alınır. Ancak bu uygulama reaksiyon mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i 'nin η ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir.

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.

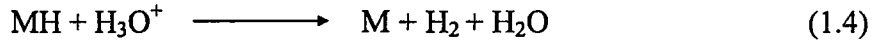
Elektrokatalizörde son derece büyük önemi olan bir başka parametre ise elektrotun reaksiyona açık gerçek yüzeyidir. Sabit bir i değerinde η 'nın /veya bunun tersinin karşılaştırılması gerçek yüzey alanı bilinmiyorsa hiçbir değer taşımaz. Çünkü bu durumda yalnızca görünür parametreler karşılaştırılmış 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) Difüzlenme: Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküller elektrot yüzeyine doğru difüzlenir.
- 2) Adsorplanma: Yüzeye kadar difüzlenmiş moleküller yüzeye adsorbe olur.
- 3) Reaksiyon Kademesi: Adsorbe moleküller elektrokimyasal reaksiyona uğrar.
- 4) Desorplanma: Yüzeyde oluşan ürünler desorbe olur.

5) Geriye difüzenme: Desorbe olmuş ürün molekülleri yüzeyden çözelti içine doğru difüzenir. 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 reaktivlik, 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_η ve ΔG_o sırasıyla aşırı gerilim altındaki ve aşırı gerilimin sıfır olduğu koşullardaki aktivasyon enerjisini göstermek üzere;

$$\Delta G_\eta = \Delta G_o - \alpha \eta F \text{ bağıntısı yazılabilir.} \quad (1.5)$$

Burada, η =Aşırı gerilim, α = Transfer katsayısı

Aktivasyon enerjisinin sıfır olduğu koşullardaki aşırı gerilim:

$$\eta = \frac{\Delta G_o}{\alpha F} \quad (1.6)$$

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 kullanıldığında zaman reaksiyon hızını %100–200 kadar artırabilir. Aktivasyon bir kaç yoldan yapılabilir. Birincisi temiz elektrot yüzeyine anodik ve katodik pulslar uygulanarak, ikincisi ise ultrasonik irradiation uygulayarak sağlanabilir. Örneğin polonyumdan meydana gelen α emisyonu gümüş elektrot üzerinde oksijen indirgemesine ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH$) neden olmaktadır. Bu etkinin detaylı mekanizması, katalizörün yapısı üzerine etkisi ve çözeltideki iyonlar üzerine etkisi henüz bilinmemektedir.

1.4.4. Gözenekli Elektrot Kullanımı

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

$$i_L = \frac{DnF}{\delta} C \quad (1.7)$$

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 $0,5\text{ amp cm}^{-2}$ 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.

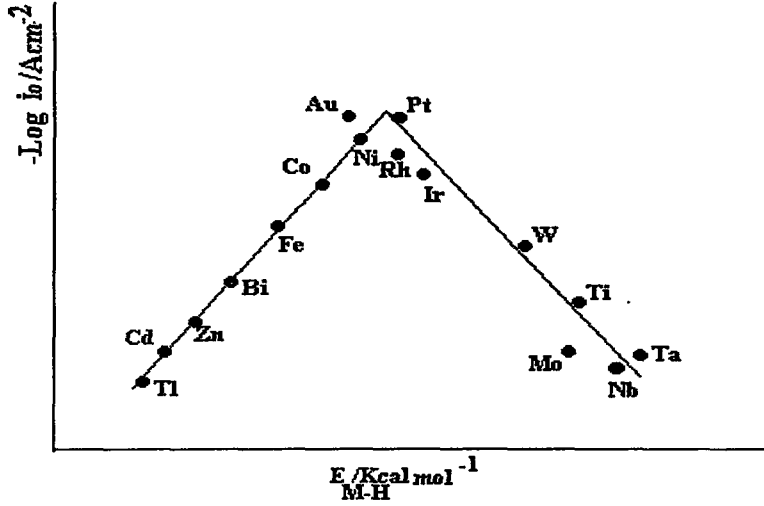
1.4.5. Fermi Dinamiği

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 çözeltideki 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 $2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 1.4'de 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 1.4. Volkan eğrisi (J.O'M. Bockris).

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

1.5. Metal Kaplama

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 artırma, 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 bu etkenleri deneysel olarak iyice saptamak gereklidir. Bunun için kaplama alaşımından yapılmış anotlar veya metalin çözünen anodu kullanılır.

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 geriliminin 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 olduğu 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 karışırma 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);

$$H = \eta_a + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \eta_\Omega \quad (1.8)$$

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

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

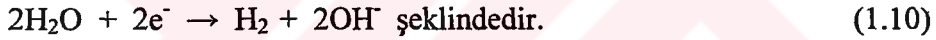
1.6.1. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları

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

Hidrojen oluşturma tepkimeleri asit çözeltisi içerisinde,



ve alkali çözeltielerde,



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

1.6.2. Hidrojen Aşırı Gerilim Teorileri

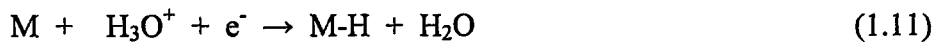
Bir elektrotta yer alan bir tam reaksiyonun bütün aşamaları hızlı şekilde gelişirse çözeltideki iyonlarla elektrot arasındaki denge hızlı oluşur, bu elektrot tersinir olarak hareket eder ve tersinir denge potansiyeli kendini gösterir. Eğer herhangi bir nedenle tam reaksiyonun ara aşamalarından biri yavaş olursa ya da elektrot ile elektrotta meydana gelen reaksiyon ürünleri arasında herhangi karışık bir reaksiyon meydana gelirse, denge oluşmaz ve elektrot tersinir olarak hareket etmez. Hidrojen aşırı geriliminin nedeni araştırılırken hidronyum iyonlarının elektrotta deşarj olup gaz haline geçerek çıkışı sırasındaki çeşitli aşamaları göz önüne alıp hangi aşamanın veya aşamaların yavaş olduğunu araştırmak gerekir. Bundan başka hidrojen atomu veya molekülleriyle elektrot maddesi arasındaki muhtemel reaksiyonları da düşünmek gerekir.

Aşırı gerilimi ve özellikle hidrojen aşırı gerilimini açıklamak için zaman zaman çeşitli teoriler ileri sürülmüştür (Bockris, 1977; Berkem, 1984).

Elektrotta çözeltideki H_3O^+ iyonlarından moleküler hidrojenin oluşumu ve çıkışı sırasında şu aşamalar düşünülebilir;

1. H_3O^+ iyonlarının çözelti içerisinde elektriksel çift tabakaya kadar elektrotta difüzyonlanması,
2. H_3O^+ iyonlarının elektriksel çift tabaka arasında elektroda transferi,
3. H_3O^+ iyonlarının elektrottan bir elektron alarak atomik hidrojen haline gelmesi,
4. H^+ iyonlarının elektrottan bir elektron alarak atomik hidrojen haline gelmesi,

(2), (3) ve (4) basamakları yük verme tepkimesini oluşturur ve şu şekilde ifade edilir;

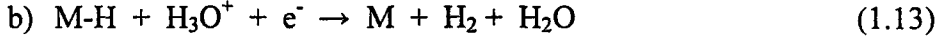


(H atomu elektrot yüzeyinde adsorplanmıştır.)

5. Hidrojen atomlarından hidrojen moleküllerinin oluşması, şu iki yoldan olabilir;



(katalitik reaksiyon olarak adlandırılır).



(elektrokimyasal reaksiyon olarak adlandırılır.)

6. Hidrojen moleküllerinin desorpsiyonu (elektrottan kurtulması),

7. Hidrojen kabarcıklarının oluşumu ve hidrojen moleküllerinin elektrottan gaz halinde yayılımı.

Bu işlemlerin hepsi elektrotta yeterli hızda olursa, elektrot tersinir olarak hareket eder. Bu aşamalardan biri tersinir hızdan farklı olursa denge hızla oluşmaz, olay tersinmez olur ve aşırı gerilim kendini gösterir.

1.7. Çalışmanı Amacı

Geleceğin Enerji kaynağı olarak gösterilen hidrojen değişik yollarla elde edilmektedir. Fakat en uygun yöntem elektroliz ile hidrojen elde edilmesidir. Bu yöntem bu gün için oldukça maliyetlidir. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır. Bu çalışmada çıplak ve nikel kaplı bakır, gümüş ve çinko elektrotlarda bazik ortamda hidrojen çıkışı incelenecektir. Çalışmadaki amaç hidrojen eldesi için ayrışma gerilimi en düşük, en aktif elektrotun belirlenmesidir. Bunu belirlemek için akım-potansiyel eğrileri, AC impedans ölçümleri, ayrışma gerilimler, aşırı gerilimler ve elektroliz yöntemiyle hidrojen gazı elde edilecektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Alan P. Brown ve ark., (1982), 10 M NaOH içerisinde yumuşak çelik ve nikelin yüzey pürüzlüğünün hidrojen çıkış reaksiyonu kinetiğine etkisini incelemişlerdir. Nikel katotta, Tafel eğiminin yüzeyin düzgün veya pürüzlü olup olmamasına bağlı olmadığını fakat pürüzlü elektrotta yük değişimi akım yoğunluğunun yaklaşık iki kat daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Yumuşak çelikte, pürüzlü elektrotun düzgün elektrottan belirgin bir şekilde daha düşük bir Tafel eğimi gösterdiğini ve ayrıca yük değişimi akım yoğunluğunda daha düşük olduğunu belirlemişlerdir.

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

E.R. Kötz ve S. Stucki, (1987), titanyum üzerine RuO_2 çöktürülerek elde edilen katot maddesi üzerinde 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde hidrojen çıkış reaksiyonunu incelemişlerdir. Platin elektrottan bir kat daha düşük 40 mV Tafel eğimi elde etmişlerdir. XPS sonuçları hidrojen çıkışı sırasında kısmi oksit indirgenmesinin olduğunu, bu kısmi indirgenmenin hidrojen indirgenmesini etkilemediğini belirlemişlerdir. Ayrıca RuO_2 katodunun asidik ortamda platin elektrotta görülen metal zehirlenmelerinden etkilenmediğini göstermişlerdir.

Arul Raj ve Vasu, (1990), Ni-Mo, Ni-Zn, Ni-Co, Ni-W, Ni-Fe ve Ni-Cr alaşımlarının alkali çözeltideki elektrokatalitik aktiflikleri belirlemişlerdir. Sonuçta; Ni-Mo > Ni-Zn (Zn KOH içerisinde çözölmüş) > Ni-Co > Ni-W > Ni-Fe > Ni-Cr > Çelik kaplanmış Ni, hidrojen oluşumunda Ni-Mo'nun elektrokatalitik etkisinin yüksek olduğu saptanmıştır. İleri çalışmalarında elektrokatalizin katodik aşırı geriliminin, diğer katotlarla karşılaştırıldığında 0,3 V düşük olduğu belirlenmiştir. En uzun dayanan elektrodun Ni-Mo alaşımı olduğunu belirlemişler, ayrıca kaplamaların, fiziksel özellikleri gibi, kimyasal bileşim, alaşım yüzeyinin kristal yapısı ve katalitik aktivasyon metodunun değişik etkileri hidrojen adsorpsiyon prosesiyle kaplamanın mikro-yapısal karakteristikleri arasındaki ilişkileri analiz etmişlerdir.

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

Kronberger ve ark., (1991), Nikelin temel olduğu karışım katalizörde alkali çözeltide hidrojen üretmişlerdir. Ni/TiH katalizinin düşük voltajda ve düşük aktivasyon enerjisinde yüksek aktiflik gösterdiğini belirlemişlerdir.

Savadogo ve Allard, (1991), Değişik anyonik bileşimlerde $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ veya $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ elektrolitlerinde, asitli ortamda nikelin çözeltiye geçtiği şartlarda hidrojen oluşumunu araştırmışlardır. Sonuçta, Ni-W veya Ni-Mo formunda bazı elektrokatalizler üreterek, d-geçiş metallerinin alaşımlarının elektrokatalitik aktifliği arttırdığını belirlemişlerdir.

Los ve ark., (1993), Alkali çözeltilerde i) Raney nikel alaşımla 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.

S.A.S Machado ve ark., (1994), Hidrojen çıkışı için alkali çözeltide Tafel eğimi küçük nikel ve nikel alaşım elektrotlarla çalışmışlardır. 25°C'de Ni ve Ni-Co elektrotlarıyla Tafel eğimini 118 mVdec⁻¹ olarak belirlemişlerdir (Tarama hızı, 4 mspoint⁻¹). Buna karşılık yavaş tarama hızında (200 mspoint⁻¹) Tafel eğimi 80 mVdec⁻¹ veya sıcaklığa bağlı olarak daha düşük olduğunu belirlemiştir.

B. Yazıcı, G. Tath, (1995), Platin, krom-nikel çeliği, demir, civa çeliği ve alüminyumun pH'sı 5 olan 2N NaCl çözeltisinde katodik davranışlarını potansiyometrik 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, G.Tatlı, (1995), Değişik metallerin pH'sı 5 olan 2N NaCl çözeltisindeki davranışlarını potansiyokinetik yöntemle ($V=6\text{mV/dak}$) 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 indirgemesinin hızları elektrotlara bağlı olarak değişmektedir. Oksijen indirgemesinde demir, hidrojen gazının oluşumunda ise alüminyumun ve civa çeliği, düşük aşırı gerilim ile en fazla akım yoğunluğu gösteren katotlardır.

B. Yazıcı ve ark., (1995), Çalışmalarında alüminyum, demir, civa çeliği (HgÇ), krom-nikel çeliği (CrNi) ve platinin 2N NaCl elektrolitinde ($\text{pH}=5$) elektroliz yöntemiyle anodik ve katodik davranışlarını araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, en uygun elektroliz sistemi için 2N NaCl ($\text{pH}=5$) 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, (1995), elektroliz yöntemi ile değişik konsantrasyonlarda Na-sitrat içeren 0,1 M Na_2SO_4 içerisinde alüminyumun katodik davranışını incelemiştir. Bu amaçla alüminyumun katot olduğu durumda, sistemin teorik ve deneysel ayrışma gerilimi değerlerini 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 ta Al'un kullanılması önerilmiştir.

Weikang Hu ve ark., (1997), Alkali suyun elektrolizi için çok tabaka yapılı yeni bir elektrot geliştirmişlerdir. Bu elektrotta Ni üzerine ince bir şekilde elenmiş $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.42}\text{Al}_{0.27}$ alaşım tuzları kaplanmış (katotta hidrojen adsorplayıcı olarak), en üst yüzeyi ise Ni-Mo alaşımı (HER için elektro katalizör olarak) ile kaplamıştır. Alkali ortamda elektrodun katodik etkinliğini, yaklaşık 4000 saat boyunca sürekli elektroliz ve aralıklı elektroliz sırasında zamanla karalılığını incelemiştir. Yeni katodun HER için yüksek etkinlik gösterdiği, uzun süreli

sürekli elektroliz ve uzun süreli akımın kesilmesi ile yapılan aralıklı elektrolizde son derece kararlı ve dayanıklı olduğu belirlenmiştir.

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

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

bir şekilde oluştuğu ve sıcaklığın artması ile kararlılığını sürdürdüğünü belirlemişlerdir.

Asahi Kawashima ve ark., (1997), NaOH içerisinde Ni üzerine kaplanmış Ni-Mo ve Ni-W alaşımlarının hidrojen çıkış reaksiyonu için elektrokatalitik özelliklerini incelenmişlerdir. Bu kaplamaların 30°C'de 1M NaOH içerisinde HER için aktif elektrokatalizörler olduğu bulunmuştur ve her bir alaşım için en iyi yüzey bileşiminin yaklaşık olarak %10 Mo veya W olarak belirlenmiştir. Bu oranın artması ile aktiflik azalmaktadır. Ni-Mo alaşımları daha iyi etkinlik 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 etkin yüzey bileşimine düşmesiyle Ni-Mo alaşımlarının aktifliği önemli derecede geliştiğini belirlemişlerdir. **Yazıcı ve ark., (1998)**, elektroliz yöntemi ile platin elektrot üzerinde 1M Na₂SO₄ ve değişik konsantrasyonlarda tiyoüre içeren çözeltiler içerisinde, değişik pH'larda, tiyoürenin hidrojen çıkışına etkisini incelemişlerdir. Teorik ve deneysel ayrışma gerilimlerini belirlemişlerdir. Sabit 5 V potansiyelde farklı sürelerde katot üzerinde açığa çıkan hidrojen hacimlerini ölçüp hidrojen verimlerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre en iyi hidrojen verimi 50 mM tiyoüre içeren Na₂SO₄ içerisinde elde edilmektedir.

Yazıcı ve ark., (1998), elektroliz yöntemi ile platin elektrot üzerinde 1M Na₂SO₄ ve değişik konsantrasyonlarda tiyoüre içeren çözeltiler içerisinde, değişik pH'larda, tiyoürenin hidrojen çıkışına etkisini incelemişlerdir. Teorik ve deneysel ayrışma gerilimlerini belirlemişlerdir. Sabit 5 V potansiyelde farklı sürelerde katot üzerinde açığa çıkan hidrojen hacimlerini ölçüp hidrojen verimlerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre en iyi hidrojen verimi 50 mM tiyoüre içeren Na₂SO₄ içerisinde elde edilmektedir.

J. Stevanovic ve ark., (1998), Zn-Ni alaşımlarını TEPA (Tetra etilen penta amin) ve borat sitrat banyolarında farklı akımlar (2,5, 5, 10, 20 mA) uygulayarak hazırlamışlar ve hidrojen üretim reaksiyonu için 1 M NaOH çözeltisi içerisinde aktifliklerini incelemişlerdir. TEPA banyosunda hazırlanan alaşımların atomik absorpsiyon yöntemiyle belirlenen kimyasal bileşimlerinde Ni miktarının daha fazla

olduğu ve HER için borat sitrat banyosunda üretilen alaşımlardan daha aktif olduklarını belirlemişlerdir.

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

H. R. Karimi ve ark., (1998), 1 M NaOH içerisinde poröz Ni-Zn-P elektrotlarının yüzey pürüzlüğünü değişik elektrokimyasal yöntemler kullanarak çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre polarizasyon eğrileri hidrojen ile doyurulmuş çözeltilerde elde edilmelidir. Çözelti azot ile doyurulduğunda Tafel eğrisinde ikinci doğrusal bir kısım oluşur.

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

çıkarılmadığı duruma göre biraz fazla oluşu gözlenmiş fakat etkinlik tekrar eski durumuna düşmüş ve dengeye gelmiştir.

M.J. Giz ve ark., (2000), yumuşak çelik elektrotu üzerine NiFeZn alaşımını kapladıktan sonra kaplamayı derişik KOH içerisinde tutup yüzeydeki aktif metali çözerek elektroaktif bir elektrot elde etmişlerdir. Hazırladıkları elektrotta alkali ortamda değişik sıcaklıklarda hidrojen çıkışını incelemişlerdir. 200 saat boyunca sisteme sabit potansiyel uygulayarak elektrotun kararlılığını ayrıca belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre elektrot çalışılan bütün sıcaklıklarda sadece bir Tafel eğimi göstermekte, belirlenen Tafel eğimi yumuşak çelik elektrotuna oranla oldukça düşük olmakta ve ayrıca elektrotun etkinliği zamanla kararlı olmaktadır.

A. Altube ve ark., (2001), Potansitodinamik ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi yöntemlerini kullanarak Fe-Co alaşımı içerisinde Co eklenmesinin hidrojen çıkışı reaksiyonuna etkisini incelemişlerdir. Alaşım içerisinde kobalt eklenmesi ile hidrojen çıkış reaksiyonunun yük değişimi akım yoğunluğunu arttırdığı ve bunun da reaksiyonun katalitik etkinliğini arttırdığını belirlemişlerdir.

B. Borresen ve ark., (2002), 0,5 M sülfürik asitli ortamda $Ru_xTi_{1-x}O_2$ ($x=0,004-0,5$) kaplaması üzerinde hidrojen çıkışını çalışmışlardır. Bu çalışmada alaşım içerisindeki Ru içeriği, klorür, molibdat ve demir iyonlarının etkisi, kaplamanın hazırlanma sıcaklığı çalışma sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Ru içeriğinin artması ile etkinlik artmakta %30 Ru içerikli elektrotta maksimum etkinlik elde etmişlerdir. Elektrotların hazırlanma sıcaklığı 450 °C'den 550 °C'ye arttırıldığında, -200 mV üzerindeki potansiyellerde etkinlik azalmış ve daha negatif potansiyellerde ise her iki sıcaklık için akım potansiyel eğrileri çakışmıştır. Çalışma sıcaklığının artmasıyla elektrokimyasal reaksiyonun hızı ve yüzey özellikleri değişmiştir. Ortama klor iyonları eklendiğinde düşük poansiyellerde etkinlik azalmakta (elektrot yüzeyinde aktif OH⁻ iyonlarının Cl⁻ iyonları ile yer değiştirip azalması nedeni ile), daha negatif potansiyellerde ise akım potansiyel eğrileri çakışmaktadır. 100 ppm sodyum molibdat eklendiğinde elektrodun kapasitansı artmış, bu miktarın daha da arttırılmasının ise bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

G. Sheela ve ark., (2002), Zn-Ni alaşımları sülfat banyosunda (pH 3-5) paslanmaz çelik kullanılarak 30 dakika boyunca 4 A dm⁻² akım uygulanarak hidrojen

üretimi için gözenekli elektrokatalitik yüzeye sahip Raney nikeli kullanılarak farklı bileşimlerde (nikel içeriğine göre %15, %25, %50, %75) hazırlamışlar. 6,25 N NaOH çözeltisinde hidrojen aşırı gerilimlerini saf nikel, %15, %25, %50, %75 nikel içeren alaşımlar için sırasıyla 105, 95, 100, 100, 110 mV olduğunu, su elektrolizi için %50 nikel içeren alaşımın yüksek katot yüzey alanı üretiminde etkin olduğunu ve nikel içeriği artıkcça kullanışsız olduğunu belirtmişlerdir.

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

Yan-hui Xu ve ark., (2002), Ticari AB₅ metal hidrit elektrotuyla 7 M KOH çözeltisinde 25 °C’de hidrojen depolamasında hidrojen oluşumu incelenmiştir. Kobalt, zirkonyum ve Co₃₃Zr₆₇ elektrotları için tafel eğimlerini yaklaşık 0,123; 0,273; 0,337 V dec⁻¹ olarak belirlemişler. Polarizasyon denemelerinden hidrojen prosesinin elektrokimyasal reaksiyonu alaşımın absorpsiyon ve desorpsiyonu için çeşitli basamakları olduğunu, alaşımın çok küçükte olsa çözelti derinlerindeki hidrojen katı faz difüzyonundan etkilendiğini belirtmişlerdir. EIS ölçümlerinin karakteristiğinin çözeltiden ve karşıt elektrottan etkilenmediğini, sadece çalışma elektrotundaki elektrokimyasal reaksiyonla ilgili olduğunu ve elde ettikleri verilerin Heyrovsky ve Volmer reaksiyonlarını teşkil ettiğini belirtmişlerdir.

M.J. Walters ve ark., (2003), Katalitik etkisi olmayan polikristalin tantal üzerine Ag çöktürülerek elde edilen elektrotta 0,05 M NaNO₃ (pH 3-5) ve 0,05 M NaNO₃ + 0,1 mM AgNO₃ çözeltileri içerisinde oda sıcaklığında HER için yük transfer direncini araştırmışlardır. Delokalize elektronik etkilerin UPD’nin yük

transferine meyilli olmasının katalitik etkinin artmasında önemli bir rol oynadığını, 0,05 M NaNO₃ ve 0,05 M NaNO₃ + 0,1 nM AgNO₃ çözeltilerindeki yük transfer direncini 1994; 47 kΩ cm² ve akım artışlarını 0,0129; 0,5485 µA cm⁻² olarak belirlemişler. İnert Ta elektrotunun HER için katalitik aktivitesinin üzeri Ag ile kaplanarak artırılabilceğini belirtmişlerdir.

G. Kardaş ve ark., (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 incelemişlerdir. 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 belirlemişlerdir. Böyle bir sistem için 25°C'de hidrojen üretiminin daha ekonomik olduğu önerilmiştir.

Chi-Chang Hu ve ark., (2003), Zn-Ni alaşımlarının hidrojen oluşum aktivitesini arttırmak için pH, Zn/Ni oranı ve kaplamadaki TEPA konsantrasyonunu 5 M KOH çözeltisi içerisinde incelemişlerdir. Merkezi bileşik dizaynı (CCD) incelemelerinde uygun çökelme ortamı, 50 °C'de 2500 Am⁻² akım yoğunluğunda, pH 13, Zn/Ni oranı 0,89 ve TEPA konsantrasyonu 0,58 M olduğunu belirtmişlerdir.

J. Panek ve ark., (2003), Ti içeren bir çözeltiden nikel ve titanın birlikte çöktürülmesi ile elde edilen Ni-Ti kaplamalarında, alkali ortamda hidrojen çıkış reaksiyonunu incelemişlerdir. Ni-Ti plakalarının Ni kaplamalar ile karşılaştırıldıklarında hidrojen çıkışı için elektrokimyasal etkinliklerinin arttığını belirlemişlerdir. Titanın nikel içerisine girmesi ile titanyum oksit ve elektrot yüzeylerinde veya Ni-Ti faz sınırında metaller arası NiTi bileşikleri ince mono moleküler 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 incelemişlerdir. Pt ve Ag elektrotlar arasındaki teorik ve deneysel ayrışma gerilimi değerlerini belirlemişlerdir. Sisteme sabit 5,0 ve 10,0 V sabit

potansiyel uygulayarak Ag katot yüzeyinde açığa çıkan hidrojen gazı hacimlerini ayrıca belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre NaCl çözeltisi içerisinde alkol ilavesinin anodik aşırı gerilimi düşürdüğünü ve hidrojen verimini arttırdığını belirlemişlerdir.

K. Hashimoto ve ark., (2004), nikel üzerine Ni-Mo-C kaplayarak alkali ortamda hidrojen çıkış reaksiyonunu incelemişlerdir. Alışım içerisinde C ilavesinin kristal boyutunu azalttığını ve hidrojen çıkışı için elektrot aktifliğini oldukça arttırdığını belirlemişlerdir. Adsorplanmış hidrojen atomlarının yeniden birleşerek desorplanmasının hız belirleyici basamak olduğunu belirtmişlerdir.

B. Losiewicz ve ark., (2004), Bakır üzerine kapladıkları Ni-P + TiO₂ üzerinde hidrojen çıkış reaksiyonunu inceleyerek Ni-P elektrotu ile karşılaştırmışlardır. Ni-P ile karşılaştırıldığında Ni-P+TiO₂ elektrotunun oldukça elektroaktif olduğunu belirlemiş ve bunu hem gerçek yüzey alanının artmasına hemde yüzeyde TiO₂ ve Ti₂O₃'ün olmasına bağlamışlardır.

Ramazan Solmaz, (2004),Bu çalışmada, 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 potansiyellerinde Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrotların hidrojen aşırı gerilimlerini belirlemek amacıyla elektroliz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca elektroliz yöntemi kullanılarak sisteme sabit 5 V potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlardan, nikel kaplı elektrotlarda hidrojen aşırı geriliminin düştüğü belirlenmiştir.

F.C. Crnkovic ve ark., (2004), Yumuşak çelik üzerine nikel, demir, molibden çöktürerek çinkoyu leaching (yüzeyden ayırma) yaparak ve yapmayarak hidrojen üretimi için aktifliğini, 6 M KOH çözeltisi içerisinde, farklı sıcaklıklarda (25-80 °C) incelemişlerdir. Ni-Fe-Mo-(Zn) alaşımından çinkonun yüzeyden leaching (yüzeyden ayırma) edilmesiyle HER için tüm sıcaklıklarda yüzey alanının artmasıyla hızlanan bir performansta çok düşük bir aşırı gerilim elde etmişlerdir. 80 °C'de 135 mA cm⁻² akım yoğunluğunda şimdiye kadarki literatürdeki neredeyse en düşük aşırı gerilim olan 83,1 mV'u elde etmişlerdir.

Mortaga M. Abou – Krisha, (2005), Sülfat banyosunda oluşturulan Zn-Ni alaşımlarının katot verimleri ve katot potansiyellerinin farklı sıcaklıklardaki (25, 30, 35, 40, 50 °C) değişimini incelemişlerdir. 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 alışılmıştan farklı olduğunu, Ni₃Zn₂₂ ve/veya Ni₅Zn₂₁ karışımı şeklinde çökelmeler olduğunu belirlemişlerdir. 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.



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

Elektrolit: Deneysel çalışmalar 1 M NaOH çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir.

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

Nikel Kaplama Banyosunun Bileşimi; %30 NiSO₄, %1,0 NiCl₂, %1,25 H₃BO₃, pH=5,6-6,2.

Çalışma Elektrotları: Gümüş (Ag), nikel kaplı gümüş (Ag/Ni), Bakır (Cu), nikel kaplı bakır (Cu/Ni), Çinko (Zn), nikel kaplı çinko (Zn/Ni) elektrotlar çalışma elektrotları olarak kullanılmıştır.

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

Karşı Elektrot: 2 cm² yüzey alanına sahip platin elektrot karşı 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 yöntemiyle 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 Parlatıcı: Elektrotların yüzeyinin parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2. Metod**3.2.1. Elektrotların Hazırlanması**

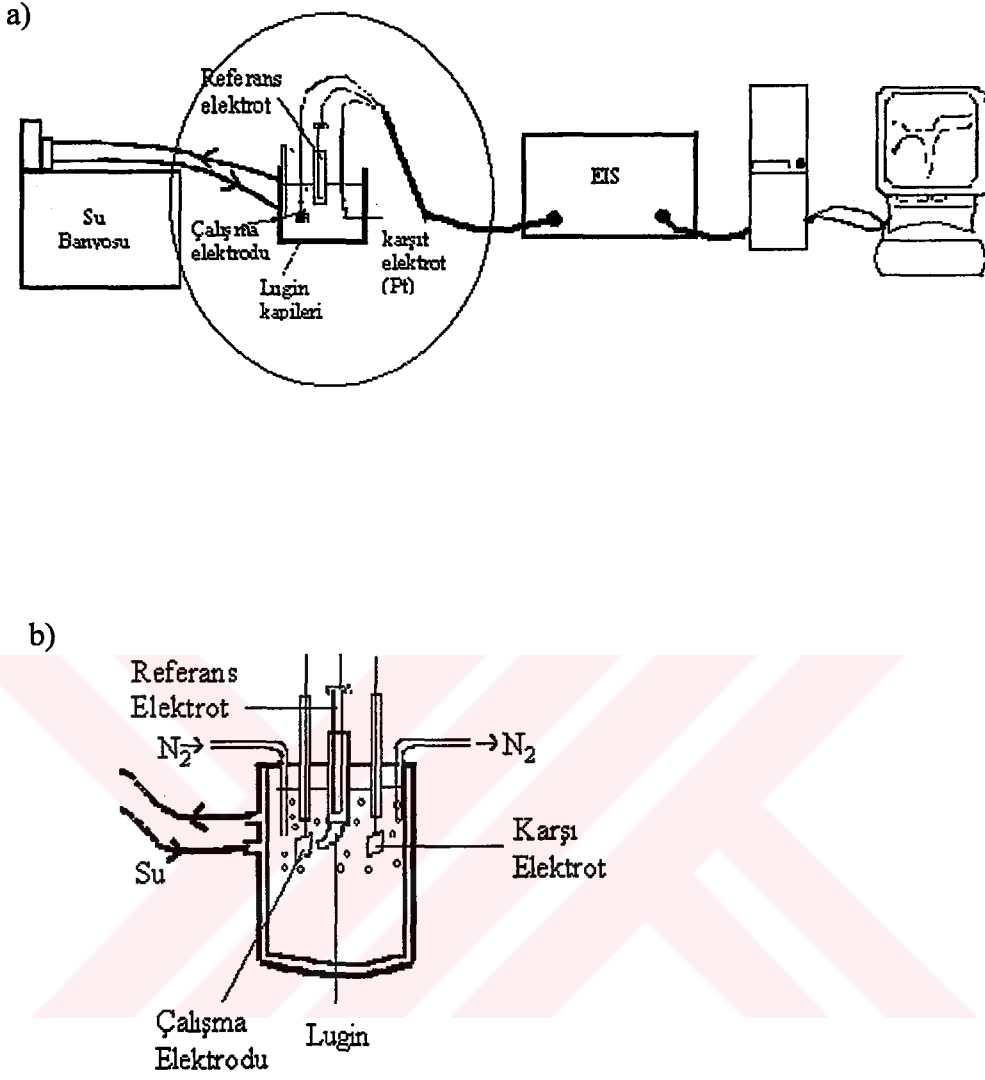
Çalışma elektrotları silindirik metal çubuklardan 5 cm uzunluğunda kesilmiş, taban alanlarından bir tanesi delinerek iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirilmiştir. Sadece diğer taban alanı (çalışma yüzeyi) açıkta kalacak şekilde polyester blok ile kaplanmıştır. Bu şekilde hazırlanan gümüş elektrodunun yüzey alanı $0,28 \text{ cm}^2$ ve diğer elektrotların yüzey alanı $0,50 \text{ cm}^2$ 'dir. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri bütün ölçümlerden önce mekanik parlatıcıda değişik tanecik boyutlu (600-1200) zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra sırasıyla saf su ile yıkanmış, CCl_4 'ten geçirilmiş ve saf su ile tekrar yıkandıktan sonra filtre kağıdı ile kurutulup çözeltiye daldırılmıştır. Aynı elektrotların yüzeyi; bileşimi bölüm 3.1'de verilen nikel kaplama banyosunda $10 \mu\text{m}$ olacak şekilde kaplanmıştır. Kaplama 25°C 'de ve sabit 20 mA akım uygun sürelerde uygulayarak yapılmıştır. Kaplama kalınlığı Faraday yasalarından yararlanılarak belirlenmiştir.

3.2.2. Elektrokimyasal Ölçümler

Üç elektrot tekniğinden yararlanılarak hazırlanan elektrotların 1 M NaOH çözeltisi içerisinde atmosfere açık 5 mV tarama hızı ile katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Açık devre potansiyelinde ve hidrojenin çıktığı potansiyellerden itibaren değişik potansiyellerde AC impedans ölçümleri alınmıştır. Platin anot ve çalışma elektrotu da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca çalışma elektrotu katot ve platin anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak sisteme sabit 3,0 V potansiyel 30 dakika boyunca uygulanmış ve katotta çıkan hidrojen gazı 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.



Şekil 3.1. Deney düzeneği. (a : Atmosfere açık, b : N_2 atmosferinde)

4. BULGULAR VE TARTISMA

4.1. 1 M NaOH İçerisinde Elde Edilen Akım-Potansiyel Eğrileri

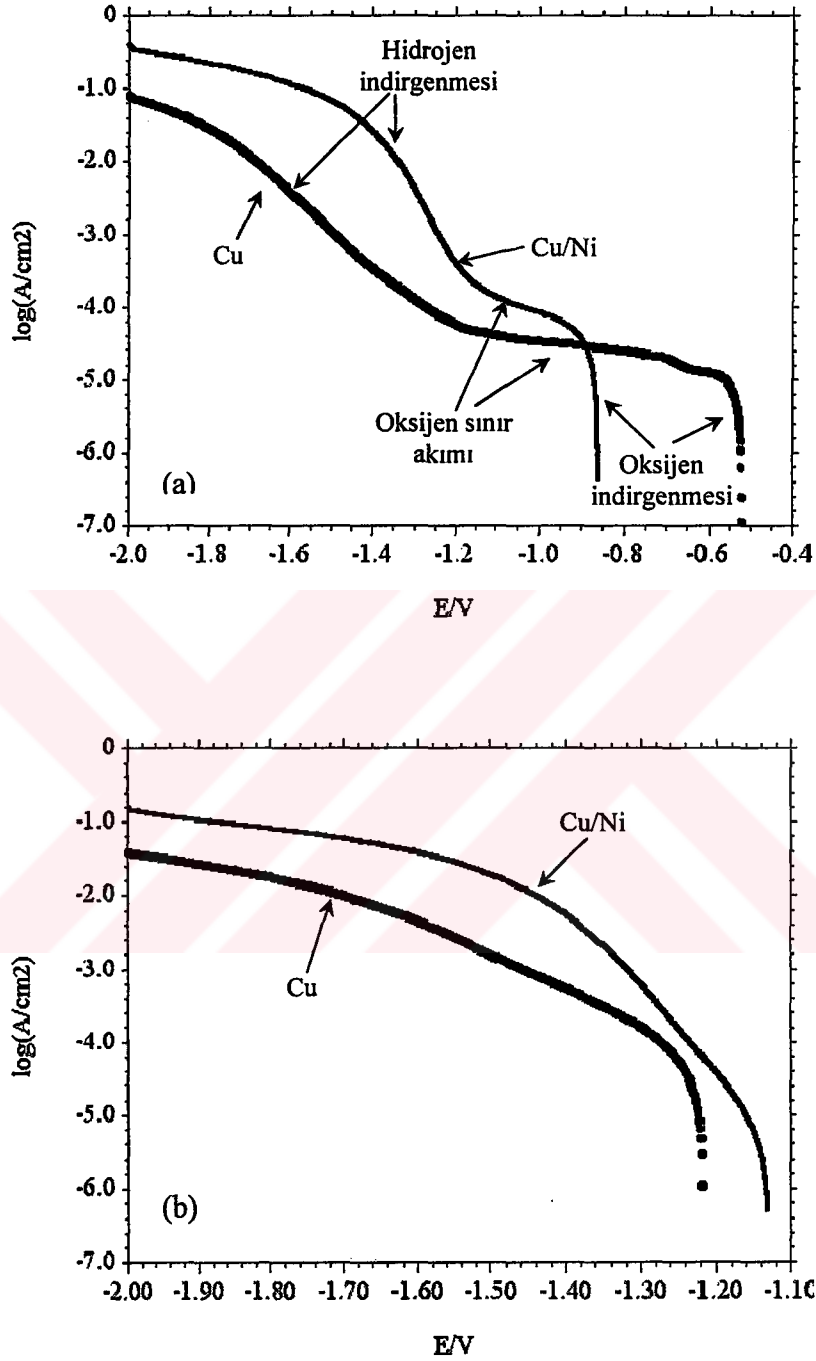
1 M NaOH içerisinde bakır (Cu) ve nikel kaplı bakır (Cu/Ni) elektrotların atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.1.a'da çıplak bakıra ait eğride görüldüğü gibi, bakırın bu ortamdaki açık devre potansiyeli -0,521 V'tur. Bu potansiyel ile ~-0,562 V arasında oksijen indirgenmesi gerçekleşmektedir. Şekil 4.1.b'de nikel kaplı bakıra (Cu/Ni) ait eğride görüldüğü gibi açık devre potansiyeli ~-0,860 V olup, bu değer bakır elektrota göre daha negatif potansiyele kaymaktadır (-0,339 V) (Şekil 4.1.a). Şekilde görüldüğü gibi -0,860 V - ~-0,944 V aralığında oksijen gazı indirgenmesi gerçekleşmektedir (Şekil 4.1.a). Oksijen indirgenmesine karşılık gelen tepkime ve potansiyel bağıntısı aşağıda verilmiştir;



$$E = +0,401 - 0,0592 \log[\text{OH}^-]/P_{\text{O}_2} \quad (P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}) \quad (4.2)$$

Şekil 4.1.a'da görüldüğü gibi bakır elektrot ~-0,562 V ile ~-1,179 V potansiyel aralığında oksijen sınır akımına ulaşmaktadır. Şekil 4.1.b'de nikel kaplı bakır elektrotta ise ~-0,944 V ile ~-1,134 V potansiyel aralığında oksijen sınır akımına ulaşmaktadır. Çıplak bakırda ~-1,179 V'tan itibaren ve nikel kaplı bakırda ~-1,134 V'tan itibaren katodik yöne doğru gözlenen akım artışı hidrojen indirgenmesi ile ilgilidir (Şekil 4.1.a). Bu indirgenmeyi karşılayan tepkime ise aşağıda verilmiştir;





Şekil 4.1. 1 M NaOH içerisinde bakır (.....) ve nikel kaplı bakır (—) elektrotları için atmosfere açık (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

bu tepkimeyi karşılayan potansiyel,

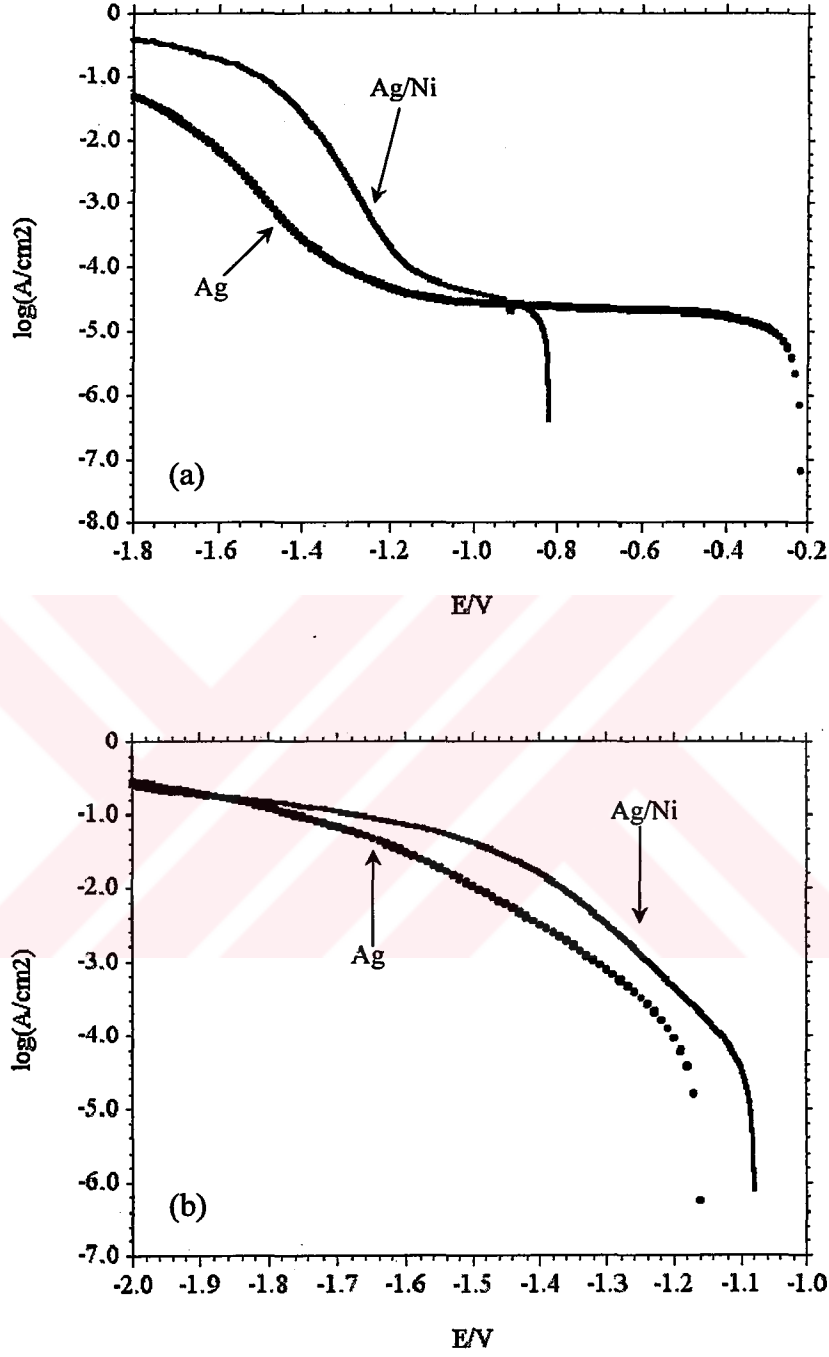
$$E = -0,828 - 0,0592 \log[\text{OH}^-]/P_{\text{H}_2}^2, (P_{\text{H}_2}=1 \text{ atm}) \quad (4.4)$$

$$E = -0,0592 \text{ pH} \quad (4.5)$$

4.5 bağıntısına göre, pH=14 iken $E = -0,828 \text{ V}$ (Ag/AgCl) olmaktadır. Hidrojenin bakır üzerindeki aşırı gerilimi nedeniyle hidrojen $-1,179 \text{ V}$ civarında açığa çıkmaktadır (Şekil 4.1). Hidrojen çıkışı çıplak elektrot ile kıyaslandığında $\sim 0,045 \text{ V}$ daha erken başlamaktadır ($\sim -1,134 \text{ V}$). Hidrojen çıkışı bölgesinde nikel kaplı bakır (Cu/Ni) çıplak elektrot ile kıyaslandığında daha yüksek akım yoğunluğu olduğu görülmektedir.

Cu ve Cu/Ni elektrotlarının 1 M NaOH çözeltisi içerisinde N_2 atmosferinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.1.b'de verilmiştir. Azot atmosferinde katodik tepkime hidrojen indirgenmesidir. Bakır elektrotta $-1,217 \text{ V}$ ve nikel kaplı bakır elektrotta $-1,132 \text{ V}$ 'tan itibaren gerçekleşen katodik tepkime hidrojen indirgenmesine karşılık gelmektedir. Her iki koşulda da elde edilen eğrilerde hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyel aralıkları incelendiğinde nikel kaplı bakır elektrotta daha yüksek akım yoğunluklarının olduğu görülmektedir. Ayrıca elektrot yüzeyinin nikel ile kaplanması hidrojen aşırı gerilimini düşürmektedir. (Şekil 4.1.b).

Gümüş (Ag) ve nikel kaplı gümüş (Ag/Ni) elektrotunun 1 M NaOH içerisinde atmosfere açık koşullarda (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu ortamda gümüşün açık devre potansiyeli $-0,216 \text{ V}$ 'tur. Bu potansiyelden itibaren katodik bölgeye doğru gidildiğinde $\sim -0,285 \text{ V}$ 'a kadar oksijen gazı indirgenmektedir. $\sim -0,285 \text{ V}$ ile $\sim -1,200 \text{ V}$ potansiyel aralığında oksijen sınır akımı oluşmaktadır. Hidrojen çıkışı $\sim -1,200 \text{ V}$ 'ta başlamıştır.

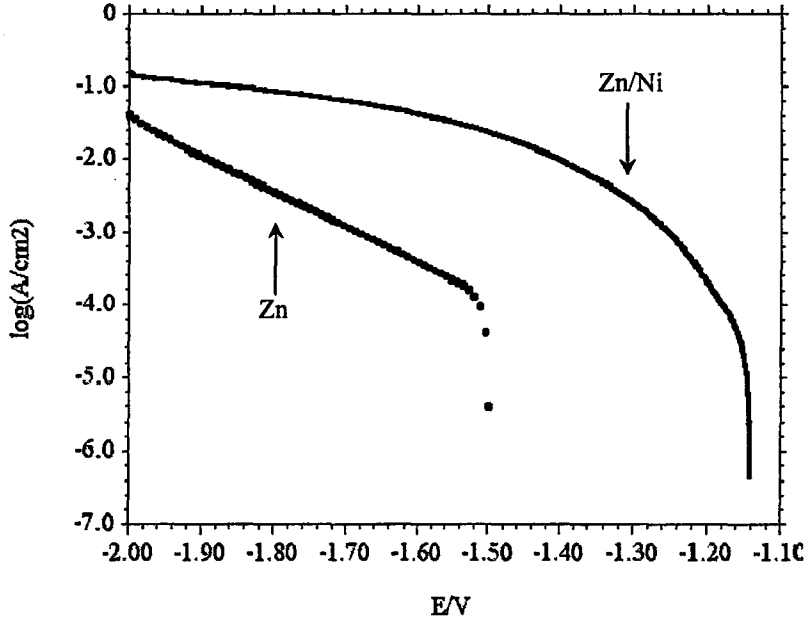


Şekil 4.2. 1 M NaOH içerisinde gümüş (....) ve nikel kaplı gümüş (—) elektrolar için atmosfere açık koşullarda (a) ve azot atmosferinde (b) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Gümüş yüzeyinin nikel ile kaplanması ile elde edilen Ag/Ni elektrotunun aynı ortamdaki açık devre potansiyeli çıplak elektrota göre $\sim 0,600$ V negatif bölgeye kaymıştır ($-0,820$ V). Ag/Ni elektrotuna ait eğri incelendiğinde, açık devre potansiyeli ile $\sim -0,866$ V arasında oksijen indirgenmesi ve $\sim -0,866$ V ile $\sim -1,110$ V potansiyel aralığında oksijen sınır akımına ulaşılmaktadır (Şekil 4.2.a). Hidrojen çıkışı ise çıplak elektrota göre $\sim 0,090$ V daha önce gerçekleşmektedir ($\sim -1,110$ V).

Ag ve Ag/Ni elektrotlarda N_2 atmosferinde elde edilen eğrilere bakıldığında gümüş elektrotta $-1,160$ V ve nikel kaplı gümüş elektrotta $-1,081$ V'tan itibaren gerçekleşen katodik tepkime hidrojen indirgenmesi olmaktadır. Her iki koşulda da elde edilen eğrilere hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyel aralıkları incelendiğinde nikel kaplı gümüş elektrotta daha yüksek akım yoğunluklarının olduğu görülmektedir. Ayrıca elektrot yüzeyinin nikel ile kaplanması hidrojen aşırı gerilimini düşürmektedir.

Çinko ve nikel kaplı çinkonun 1 M NaOH içerisinde atmosfere açık koşullarda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.3.'te verilmiştir. Çıplak elektrotun açık devre potansiyeli $-1,498$ V, nikel ile kaplandığında ise $-1,141$ V olmaktadır. Çinko elektrotta oksijen indirgenmesi görülmemektedir. Açık devre potansiyelinden itibaren gerçekleşen katodik yöndeki tepkime hidrojen indirgenmesine aittir.



Şekil 4.3. 1 M NaOH içerisinde Zn (....) ve nikel kaplı Zn elektrotları (—) için atmosfere açık koşullarda elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Çizelge 4.1. 1 M NaOH içerisinde çalışma elektrotlarının açık devre potansiyelleri, Tafel sabitleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik potansiyellerde sistemden geçen akım yoğunluğu değerleri.

Elektrot	E_{ocp}/V	Hidrojen Çıkış potansiyelleri	b_k $mV.dec^{-1}$	Değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunluğu değerleri (mA/cm^2)				
				50 mV	100 mV	150 mV	200 mV	300 mV
Cu	-0,521	-1,217	179	0,094	0,15	0,24	0,41	1,33
Cu/Ni	-0,860	-1,132	80	0,15	0,38	1,29	4,24	18,89
Ag	-0,216	-1,160	123	0,049	0,066	0,096	0,16	0,66
Ag/Ni	-0,820	-1,081	111	0,14	0,53	1,98	5,92	24,78
Zn	-1,498	-1,498	206	0,10	0,18	0,33	0,54	1,69
Zn/Ni	-1,141	-1,141	79	0,15	0,75	2,15	4,77	14,60

1M NaOH içerisinde atmosfere açık koşullarda çıplak ve nikel kaplı elektrotların açık devre potansiyelleri (E_{ocp}), hidrojen çıkış potansiyelleri, Tafel sabitleri ve akım potansiyel eğrilerinde değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunlukları Çizelge 4.1’de verilmektedir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi hidrojen çıkış potansiyellerinde nikel kaplı elektrotların potansiyelleri çıplak elektrotlara göre daha anodik bölgeye kaymaktadır, aynı aşırı gerilimlerde, nikel kaplı elektrotlarda akım yoğunlukları çıplak elektrotlara oranla daha yüksek olmaktadır ve hidrojen indirgenmesinin nikel kaplı elektrotlarda daha kolay olacağını söyleyebiliriz. Literatürlerde Ni, Mo, Co ve P’nin elektrokatalitik etkinliklerinin yüksek olduğu belirtilmektedir (Paseka, 1997; Ananth, 1997; Kawashima, 1997; Burchardt, 2000; Altube, 2001; Valand, 2001; Hashimoto, 2004; Losiewicz, 2004; Crnkovic, 2004). Elektrot yüzeylerinin aynı kalınlıkta nikel ile kaplanmasına karşın elektrotların akım yoğunluğunun farklı olması, elektrot aktifliğinin nikelin kaplandığı metale bağlı olduğunu göstermektedir. Cu ve Ag elektrotların açık devre potansiyelleri nikel kaplanınca daha katodik yöne kaymaktadır, Zn elektrotta ise nikel kaplı elektroda göre daha anodik yöne kaymaktadır. Bu Zn’nun Zn/Ni’e göre çalışılan ortamda daha aktif olmasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.1’de elde edilen Tafel sabitlerinden nikel kaplı elektrotların çıplak elektrota oranla daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bir çok literatürde metallerin yüzeylerinin nikel kaplanmasıyla Tafel sabitlerinin düştüğü ileri sürülmektedir (Alan P. Brown, 1982; Andrzej Lasia, 1998; M.J. Giz, 2000).

4.2. AC İmpedans Ölçümleri

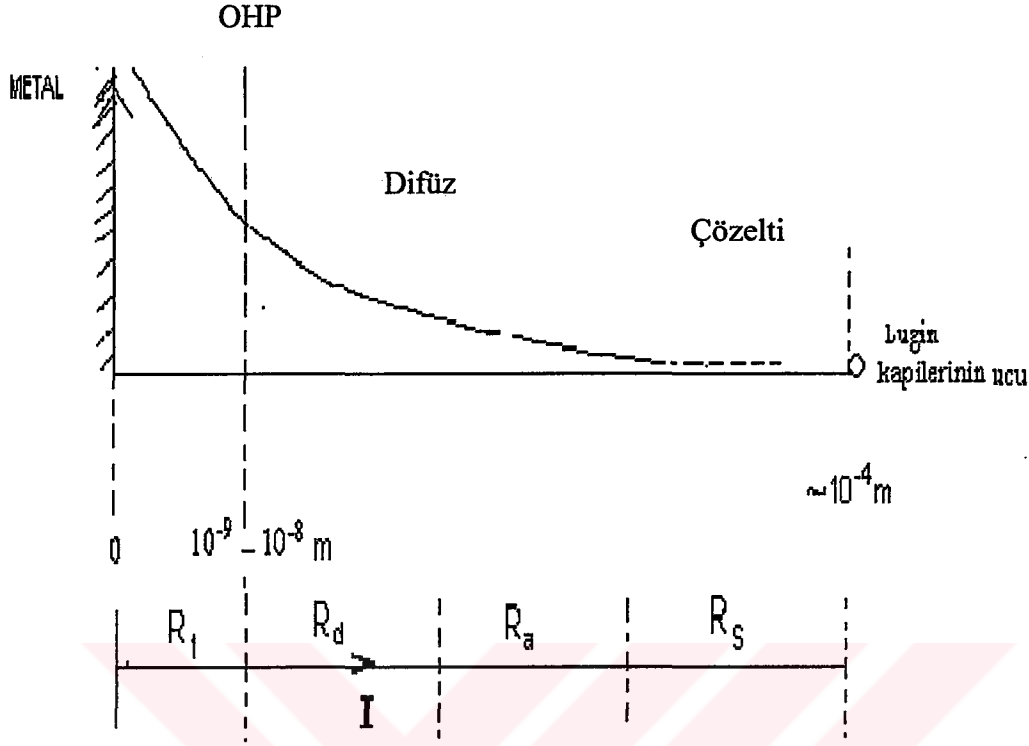
4.2.1. 1 M NaOH İçerisinde Elde Edilen AC impedans Ölçümleri

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).

Metal /çözelti ara yüzeyi Şekil 4.4’de görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür(Erbil 1987; 1988; Erbil, Dehri 2000; Erbil ve ark. 2002). Metal /çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 10^{-8} m uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci (R_t) ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşan difüz tabaka direncini (R_d), birikintilerin direnci (R_a) ve çözelti direncini (R_s) içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p = R_t + R_d + R_a + R_s$ olmalıdır. Burada yük transfer direnci (R_t) polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.

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.



$$R_p = R_t + R_d + R_a + R_s$$

R_p = polarizasyon direnci

R_t = Faradaik direnç ya da yük transfer direnci

R_d = difüz tabaka direnci

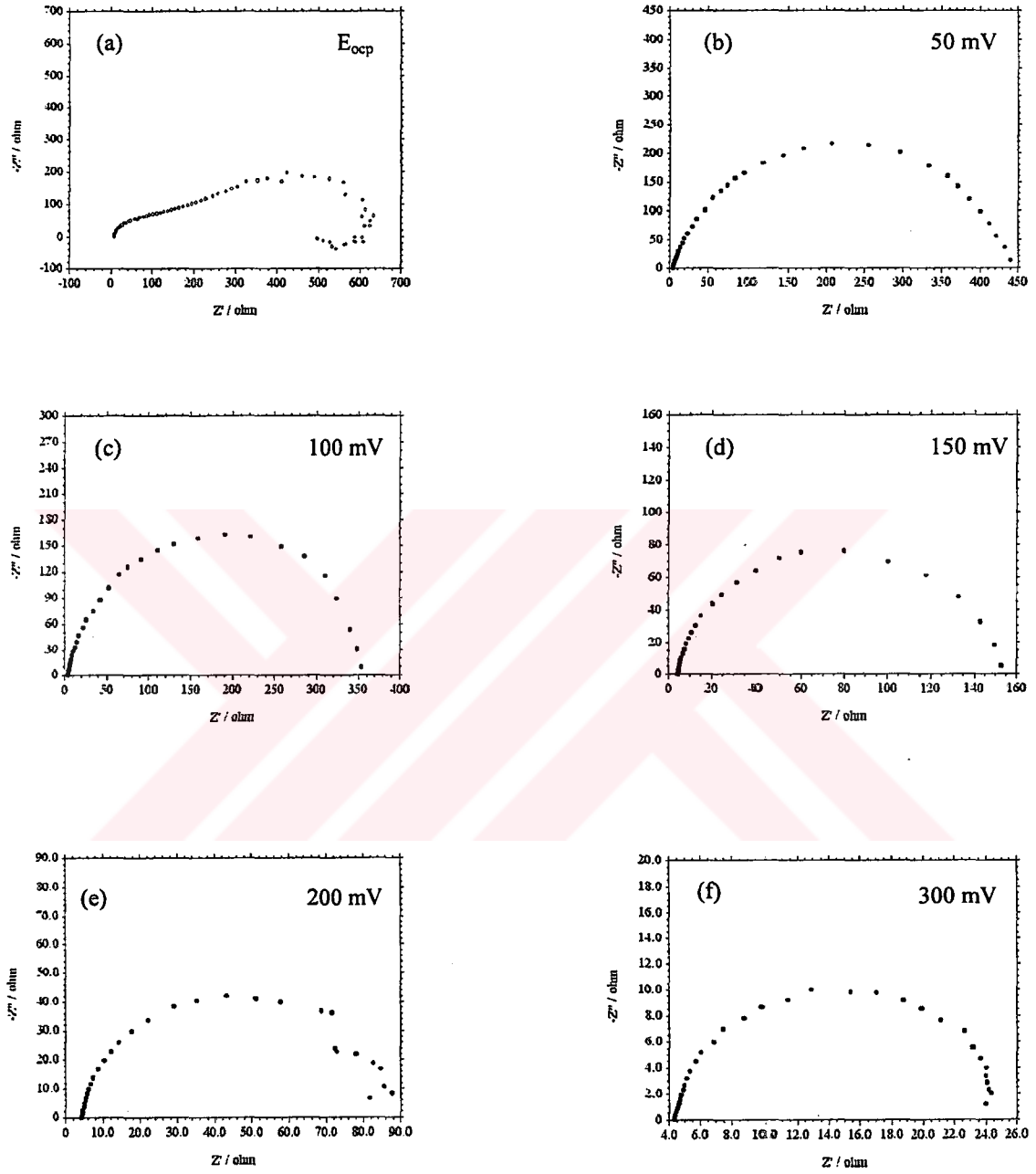
R_a = birikintilerin direnci

R_s = çözelti direnci

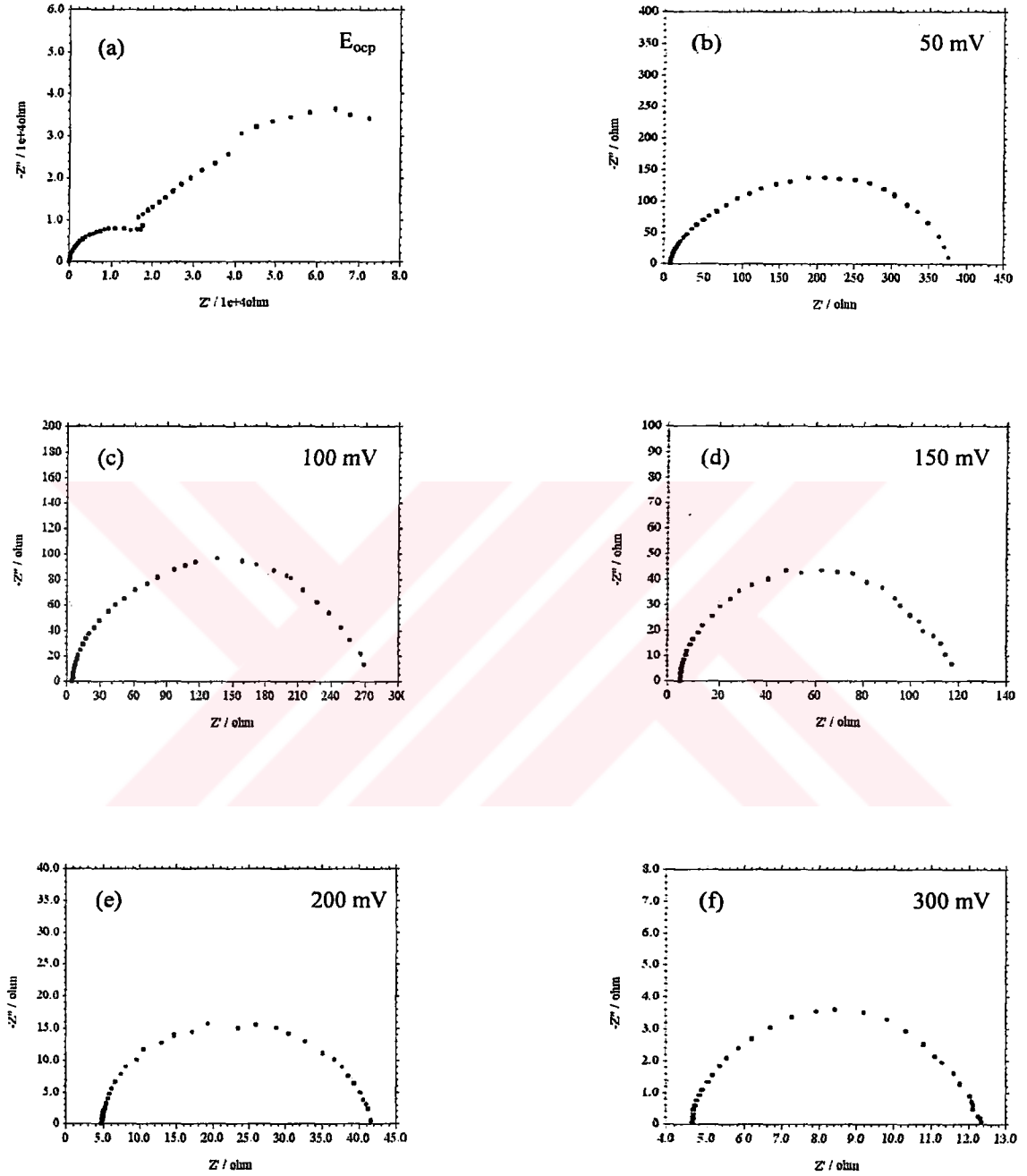
Şekil 4.4. İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil, 2002).

Şekil 4.5'de 1 M NaOH içerisinde bakır için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (50 mV (b), 100 mV (c), 150 mV (d), 200 mV (e), 300 mV (f)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Kararlı denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında, yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden yarı eliptik bir lup ve düşük frekans bölgesinde indiktüf bir lup olduğu görülmektedir (Şekil 4.5 a). Ters indiktüf lup Cu elektrodun yüzeyindeki korozyon ürünlerinin çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Eğriden belirlenen direnç değeri $\sim 618,4 \Omega$ olarak belirlenmiştir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğriler de (Şekil 4.5.b-f) polarizasyon direncinin önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Şekil 4.5 b'de verilen 50 mV aşırı gerilim uygulayarak elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında yüksek frekans bölgesinden başlayan orta ve düşük frekans bölgesini de kapsayan eliptik bir lup olduğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesiyle elde edilen direnç değeri $\sim 439,96 \Omega$ 'dur. Uygulanan aşırı gerilim değeri arttıkça (Şekil 4.5. b-f) eğrinin çapında önemli ölçüde azalmalar görülmektedir. 100 mV, 150 mV, 200mV ve 300 mV aşırı gerilim uygulamaları ile elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 341,51; 150,90; 77,66 ve 20,35 Ω 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 4.6'da 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı bakır için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde (50 mV (b), 100 mV (c), 150 mV (d), 200 mV (e), 300 mV (f)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.6.a), birbirinden tam olarak ayrılmamış iki eliptik lup görülmektedir. Eğriden belirlenen polarizasyon direnci $1,29 \times 10^4 \Omega$ 'dur. Çıplak elektrotla karşılaştırıldığında nikelin metal yüzeyinde kararlı bir oksit tabakası oluşturarak bakırın dayanıklılığını önemli ölçüde arttığı görülmektedir.



Şekil 4.5. 1 M NaOH içerisinde Cu için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri, (a) E_{ocp} , (b) 50 mV, (c) 100 mV, (d) 150 mV, (e) 200 mV, (f) 300 mV.



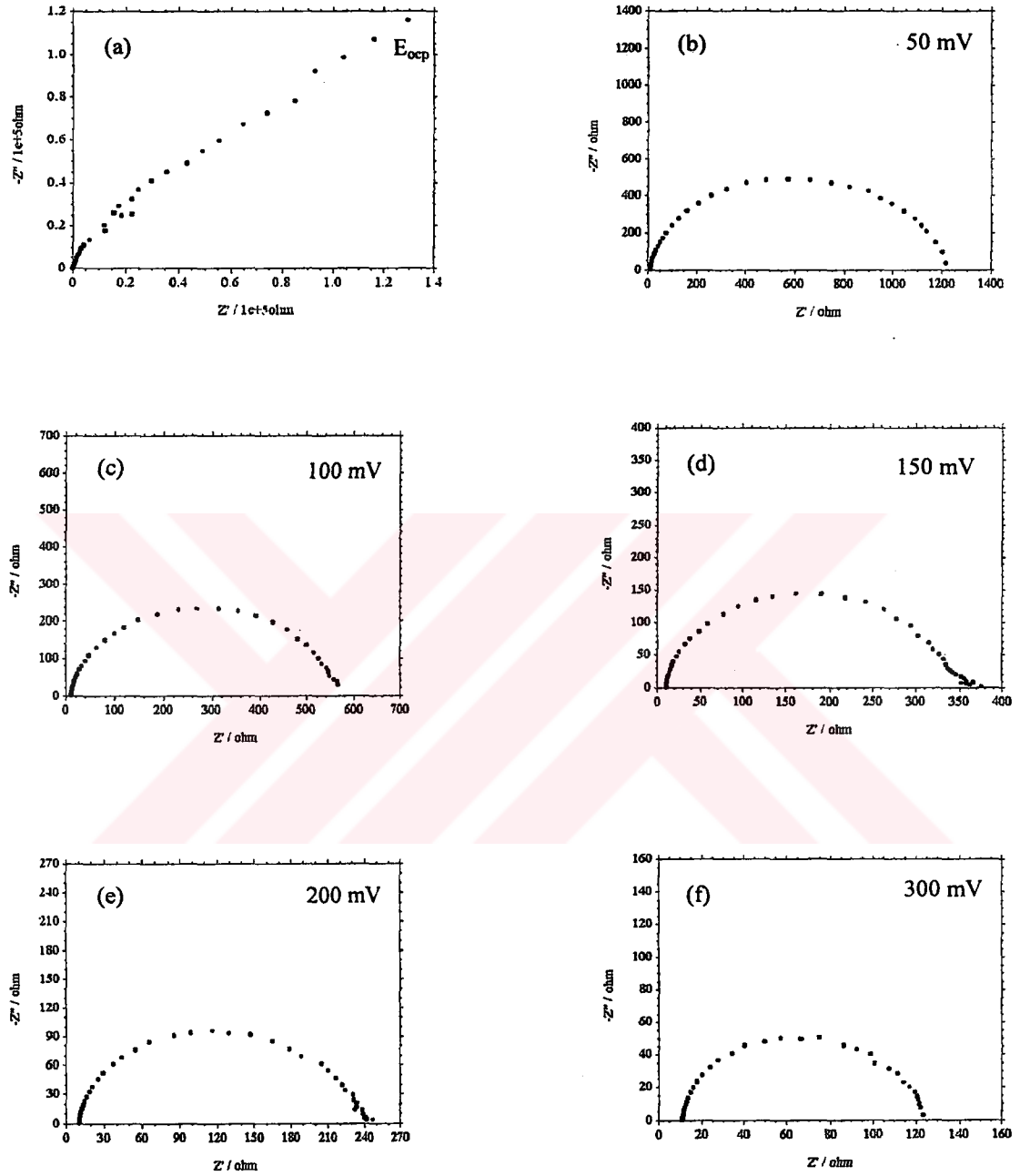
Şekil 4.6. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı Cu için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri, (a) E_{ocp} , (b) 50 mV, (c) 100 mV, (d) 150 mV, (e) 200 mV, (f) 300 mV.

50 mV aşırı gerilim uygulanması ile elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında, eliptik bir lup görülmektedir. Elde edilen eğriden belirlenen polarizasyon direnci değeri 362,56 Ω 'dur. Çıplak elektrotta aynı potansiyelde elde edilen polarizasyon direnciyle kıyaslandığında (Şekil 4.5 b ve Şekil 4.6 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 4.6. b-f). 100 mV, 150 mV, 200 mV ve 300 mV aşırı gerilimlerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 272,93; 119,78; 36,86 ve 7,69 Ω olmaktadır. Hidrojen bölgesinde uygulanan potansiyellerin tamamında nikel kaplı elektrotta ölçülen polarizasyon dirençleri daha düşük olmaktadır. Bu değerlerden görüldüğü gibi, hidrojen indirgenmesinin çıplak elektroda göre daha kolay gerçekleşeceği söylenebilir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'nın kıyaslaması).

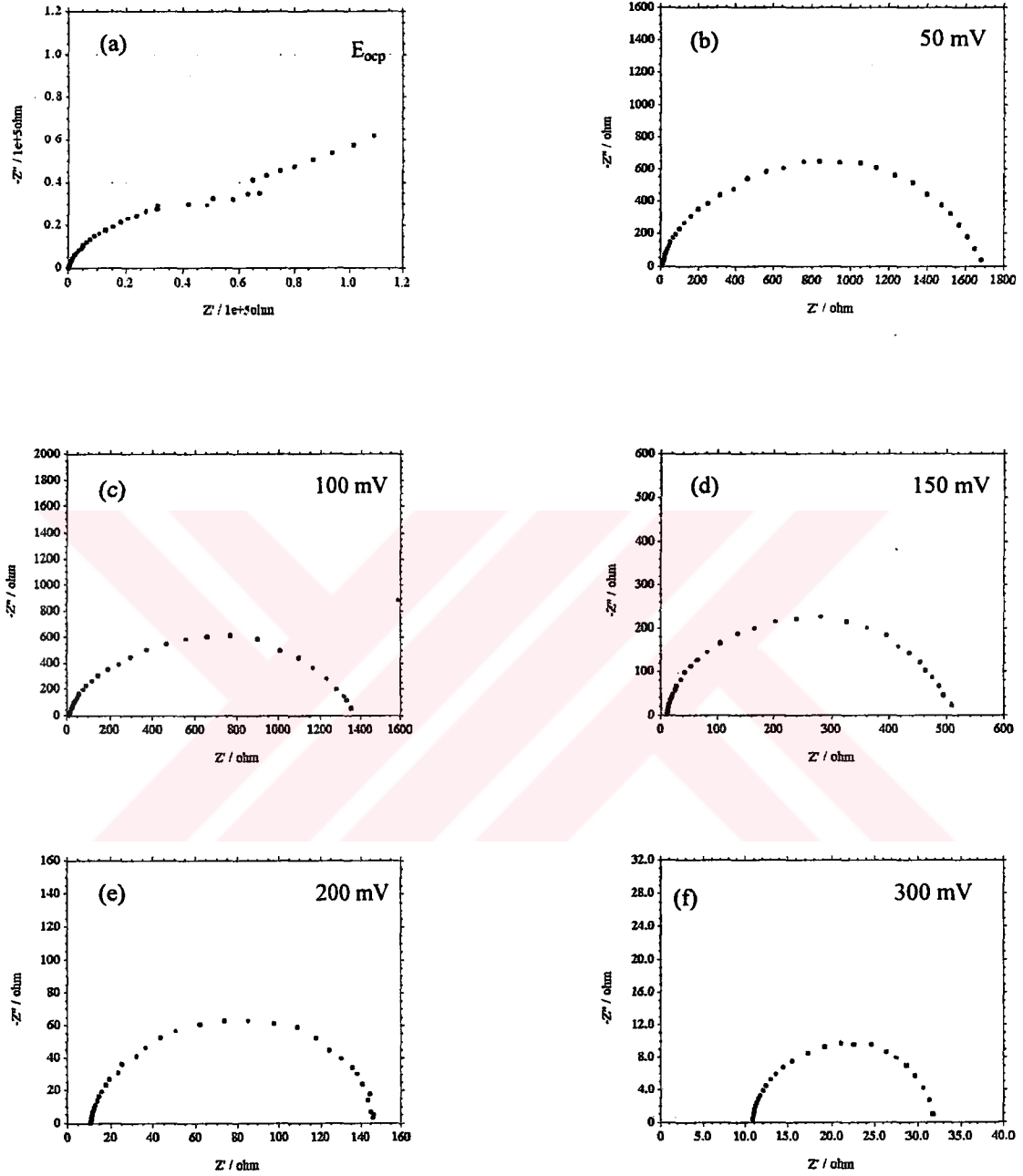
Gümüş elektodun 1 M NaOH içerisinde açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde (50 mV (b), 100 mV (c), 150 mV (d), 200 mV (e), 300 mV (f)) elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.7' de verilmiştir. Kararlı açık devre potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında, tam olarak kapanmayan eliptik bir şeklin oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.7 a). Eğrinin tepe noktasındaki direncin iki katı alındığında $2,59 \times 10^5 \Omega$ değerinde oldukça yüksek bir direnç bulunur. Bu direnç metal yüzeyinde gerçekleşen yük transfer direnci, gümüş yüzeyinde oluşan gümüş oksitler bu oksit tabakası içerisindeki iyon difüzyonuna karşı gösterilen direncin toplamı polarizasyon direnci olarak verilmektedir. Bu yüksek direnç gümüş elektrotun çalışılan ortam içerisinde korozyona karşı oldukça dayanıklı olduğunu göstermektedir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğrilerde ise potansiyelin artması ile polarizasyon direncinin düştüğü görülmektedir (Şekil 4.7.b-f). 50 mV potansiyelde elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında (Şekil 4.7 b) eliptik bir şeklin oluştuğu görülmektedir. Eğriden belirlenen direnç değeri 1190,85 Ω bulunur. Uygulanan aşırı gerilim değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları

azalmaktadır (Şekil 4.7. b-f). 100 mV, 150 mV, 200 mV ve 300 mV aşırı gerilimlerde elde edilen eğrilerden belirlenen polarizasyon dirençleri sırası ile 556,71; 341,64; 231,63 ve 112,56 Ω olmaktadır.

Şekil 4.8'de 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı gümüş elektrot için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (50 mV (b), 100 mV (c), 150 mV (d), 200 mV (e), 250 mV (f)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.8.a), yüksek frekans bölgesinde başlayarak düşük frekans bölgesinde tam olarak kapanmayan eliptik bir eğrinin oluştuğu görülmektedir. Eğrinin yatay eksene ekstrapole edilmesi ile belirlenen polarizasyon direnci $\sim 2,18 \times 10^5 \Omega$ olup, çıplak elektrot için belirlenen polarizasyon direncinden daha düşüktür. 50 mV aşırı gerilim uygulanması ile elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında, eliptik tek bir lüpe oluştuğu görülmektedir. Elde edilen eğrinin çapından belirlenen polarizasyon direnci 1687,33 Ω olup metal yüzeyindeki yük transfer direnci ve difüz tabaka direncini karşılamaktadır. Çıplak elektrotta aynı potansiyel değerinde elde edilen polarizasyon direnci ile kıyaslandığında (Şekil 4.7 b ve Şekil 4.8 b) nikel kaplı elektrotta polarizasyon direncinin daha büyük olduğu görülmektedir. Uygulanan potansiyel değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapında azalmalar görülmektedir (Şekil 4.8. b-f). 100 mV, 150 mV, 200 mV ve 300 mV aşırı gerilimlerde elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırası ile 1350,94; 502,0; 138,97 ve 22,15 Ω olmaktadır. Hidrojen bölgesinde uygulanan potansiyellerde elde edilen direnç değerleri nikel kaplı elektrotta elde edilen direnç değerinden 200 mV aşırı gerilim uygulandıktan sonra çıplak elektrottan daha düşük olmaktadır. Bu değerler nikel kaplı gümüş elektrotta hidrojen indirgenmesinin çıplak elektrotta göre daha kolay olduğunu göstermektedir (Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'in kıyaslaması).



Şekil 4.7. 1 M NaOH içerisinde gümüş elektrot için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri, (a) E_{ocp} , (b) 50 mV, (c) 100 mV, (d) 150 mV, (e) 200 mV, (f) 300 mV.



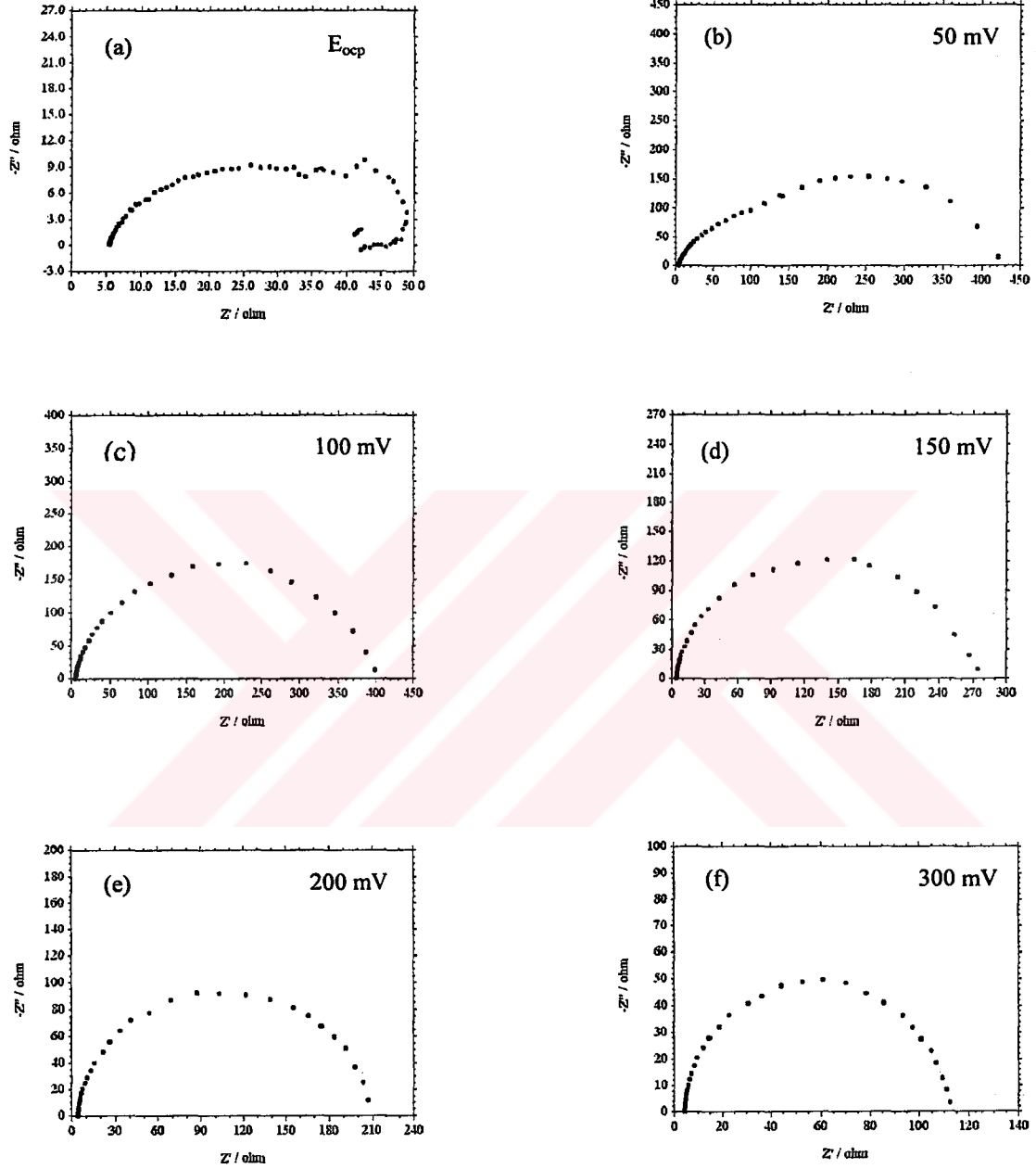
Şekil 4.8. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı gümüş elektrot (Ag/Ni) için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri, (a) E_{ocp} , (b) 50 mV, (c) 100 mV, (d) 150 mV, (e) 200 mV, (f) 300 mV.

Şekil 4.9'da 1 M NaOH içerisinde çinko için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde (50 mV (b), 100 mV (c), 150 mV (d), 200 mV (e), 300 mV (f)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Kararlı denge potansiyeline ulaşıldıktan sonra bu potansiyelde elde edilen eğriye bakıldığında, yüksek frekans bölgesinde başlayarak orta frekans bölgesinde de devam eden eliptik bir lup ve düşük frekans bölgesinde de indiktüf bir lup olduğu görülmektedir (Şekil 4.9 a). Düşük frekans bölgesinde görülen ters indiktüf lup çinko elektrotun yüzeyindeki korozyon ürünlerinin çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Eğriden belirlenen direnç değeri $42,95 \Omega$ olup çinkonun çalışılan ortamda korozyona karşı fazla dayanıklı olmadığını göstermektedir. Hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde elde edilen eğriler (Şekil 4.9.b-f) direncin düştüğünü göstermektedir. Şekil 4.9 b'de verilen 50 mV aşırı gerilim uygulanarak elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında eliptik bir lup görülmektedir. Elde edilen eğrinin çapından belirlenen polarizasyon direnci $423,21 \Omega$ 'dur. Uygulanan aşırı gerilim değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çaplarında azalmalar olmaktadır (Şekil 4.9. b-f). 100 mV, 150 mV, 200 mV ve 300 mV aşırı gerilimlerde elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırası ile 396,30; 275,34; 203,92 ve 110,92 Ω olmaktadır.

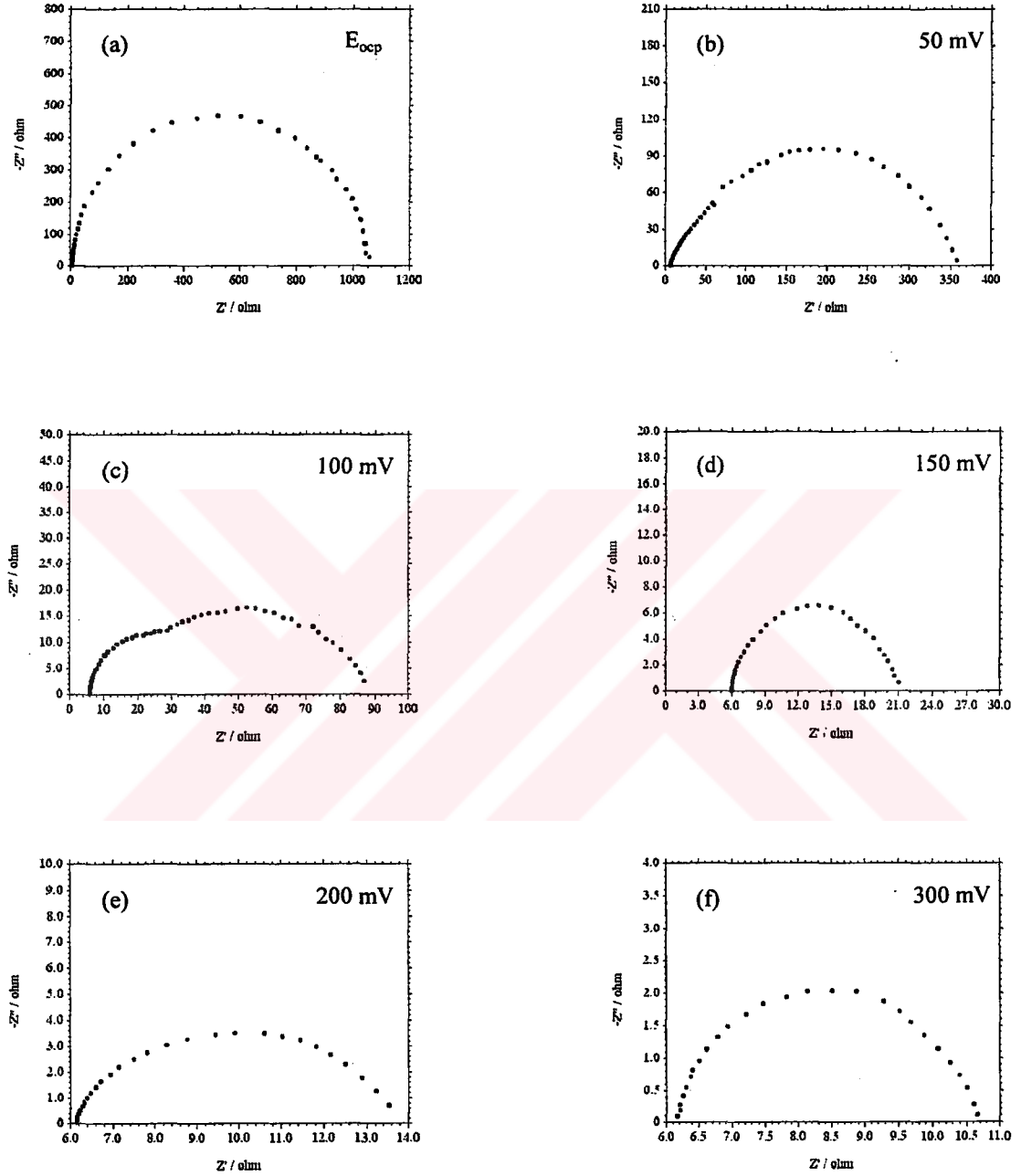
Şekil 4.10'da 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı çinko için açık devre potansiyelinde (a) ve hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde (50 mV (b), 100 mV (c), 150 mV (d), 200 mV (e), 300 mV (f)) elde edilen Nyquist eğrileri verilmektedir. Kararlı açık devre potansiyelinde elde edilen eğriye bakıldığında (Şekil 4.10 a), eliptik bir lup oluşmaktadır. Eğrinin ekstrapole edilmesiyle belirlenen polarizasyon direnci değeri $(1,03 \times 10^3)$, çıplak elektrotla kıyaslandığında nikelin metal yüzeyinde kararlı bir oksit tabakası oluşturarak çinkonun dayanıklılığını önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. 50 mV aşırı gerilim uygulanması ile elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında (Şekil 4.10 b), eliptik bir lupun olduğu görülmektedir. Elde edilen eğriden belirlenen direnç değeri $357,59 \Omega$ 'dur. Çıplak elektrotta aynı potansiyelde elde edilen dirençle kıyaslandığında (Şekil 4.9 b ve Şekil 4.10 b'nin kıyaslaması) nikel

kaplı elektrotta daha düşük direnç olduğu görülmekte olup bu da nikel kaplı çinko elektrotun hidrojen indirgenmesi için elektrot aktifliğini arttırdığını göstermektedir. Uygulanan aşırı gerilim değeri arttıkça elde edilen eğrilerin çapları azalmaktadır (Şekil 4.10. b-f). 100 mV, 150 mV, 200 mV ve 300 mV aşırı gerilimlerde elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri sırası ile 86,70; 13,56; 7,77 ve 4,77 Ω olmaktadır.





Şekil 4.9. 1 M NaOH içerisinde çinko için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri, (a) E_{ocp} , (b) 50 mV, (c) 100 mV, (d) 150 mV, (e) 200 mV, (f) 300 mV.



Şekil 4.10. 1 M NaOH içerisinde nikel kaplı çinko için hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrileri, (a) E_{ocp} , (b) 50 mV, (c) 100 mV, (d) 150 mV, (e) 200 mV, (f) 300 mV.

Çizelge 4.2. 1 M NaOH içerisinde değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri.

Elektrot	Değişik Potansiyellerde elde edilen Polarizasyon Dirençleri (R_p, Ω)					
	E_{ocp}/V	50 mV	100 mV	150 mV	200 mV	300 mV
Cu	618,43	439,96	341,51	150,90	77,66	20,35
Cu/Ni	$1,29 \times 10^4$	362,56	272,93	119,78	36,86	7,69
Ag	$2,59 \times 10^5$	1190,85	556,71	341,64	231,63	112,56
Ag/Ni	$2,18 \times 10^5$	1687,33	1350,94	502,0	138,97	22,15
Zn	42,95	423,21	396,30	275,34	203,92	110,92
Zn/Ni	$1,03 \times 10^3$	357,59	86,70	13,56	7,77	4,77

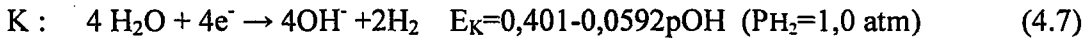
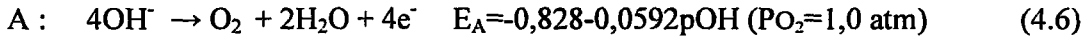
1 M NaOH içerisinde çıplak ve nikel kaplı elektrotlarda değişik potansiyellerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen polarizasyon dirençleri Çizelge 4.2’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi hidrojen çıkışının gerçekleştiği potansiyellerde polarizasyon dirençleri nikel kaplı elektrotlarda daha az olmakta ve nikel kaplanan elektrotun türüne bağlı olarak değişim göstermektedir. 300 mV aşırı gerilimde elde edilen dirençler kıyaslandığında, çalışılan elektrotlarda en az polarizasyon dirençleri Zn/Ni ve Cu/Ni elektrotlarda olmaktadır.

4. 3. Ayrışma Gerilimleri

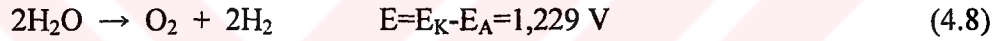
Platin anot ve çalışma elektrotları da katot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerin doğrusal

kısımları ekstrapole edilerek kesim noktalarından her bir sistemin ayrışma gerilimleri belirlenmiştir.

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



Net reaksiyon;

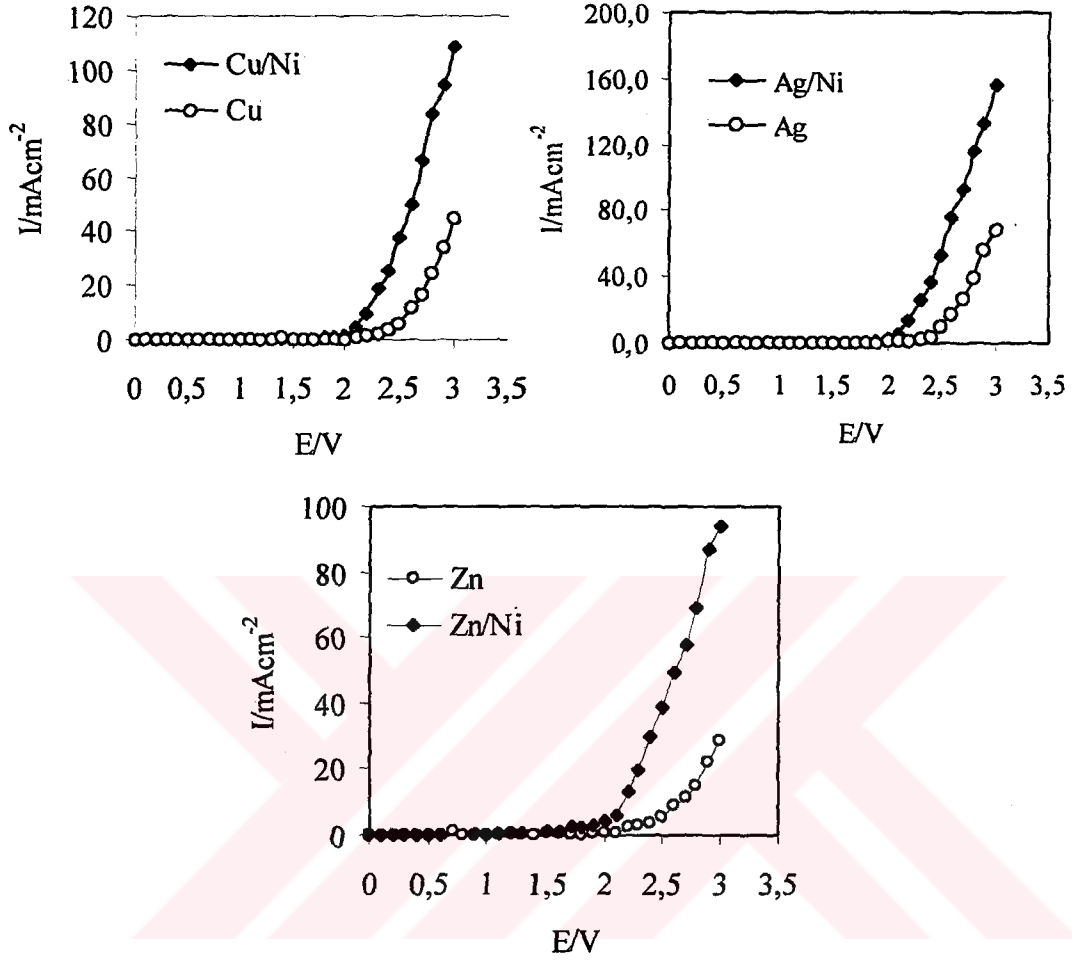


Teorik olarak 25°C’de suyun ayrışması için gerekli potansiyel 1,229 V’tur. Anot olarak Pt üzerinde O₂ aşırı gerilimi (0,47 V) bu değere ilave edildiğinde, hidrojen gazı çıkışının başlaması için en az 1,70 V’luk bir potansiyelin sisteme uygulanması gerekmektedir (Yazıcı ve ark., 1995). Fakat çözelti ve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

1 M NaOH içerisinde iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.11’de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde yaklaşık 2 V’a kadar sistemden önemli bir akım geçmemektedir. Bu potansiyelden itibaren gözlenen akım artışı hidrojen iyonlarının hidrojen gazı şeklinde indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.11’den belirlenen deneysel ayrışma gerilimleri ($E_{d.a.g.}$) ve toplam aşırı gerilimleri (η) Çizelge 4.3’te verilmiştir. Aşırı gerilimler deneysel olarak belirlenen ayrışma gerilimlerinden teorik olarak hesaplanan değer çıkarılması ile elde edilmiştir.

$$\eta = E_{d.a.g.} - 1,229 \quad (4.9)$$



Şekil 4.11. 1 M NaOH içerisinde platinin anot, çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda iki elektrot tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrileri.

Çizelge 4.3. 1 M NaOH içerisinde, platinin anot ve çalışma elektrotlarının katot olduğu durumda sistemin ayrışma gerilimi elektrotların hidrojen aşırı gerilimleri.

Elektrot	NaOH	
	E_{ag} / V	η / V
Cu	2,49	0,79
Cu/Ni	2,09	0,39
Ag	2,41	0,71
Ag/Ni	1,99	0,29
Zn	2,23	0,53
Zn/Ni	2,03	0,33

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi 1 M NaOH çözeltisinde hidrojen aşırı gerilimleri Ni kaplı elektrotlarda çıplak elektrota kıyasla daha küçük olmaktadır. Bu ortamda elektrotlar nikel ile kaplandığında ayrışma gerilimi ve dolayısı ile aşırı gerilim düşmektedir. Kaplı elektrotlardan en düşük aşırı geriliminin nikel kaplı gümüş elektrotta olduğu 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 30 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).

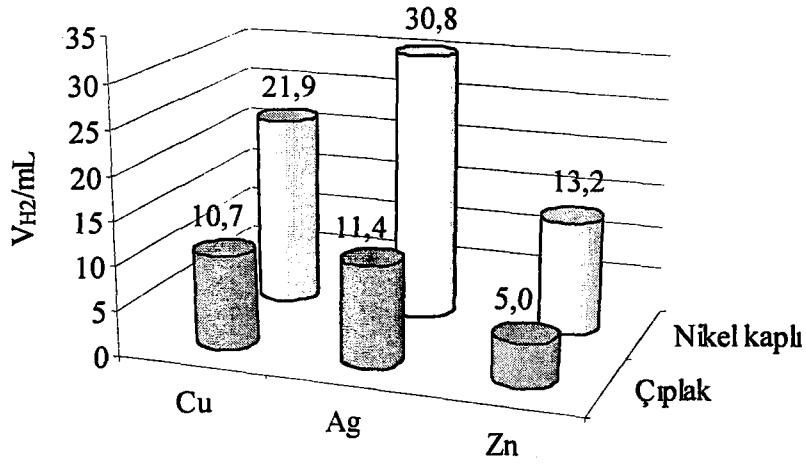
$$P_{H_2} = P_T - P_{H_2O} \quad (4.10)$$

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;

$$V_{H_2} = \left(\frac{728,244}{752} \right) \times V_{ölçülen} \quad (4.11)$$

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

Şekil 4.12’de 1 M NaOH içerisinde katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde ölçülen hidrojen gazı hacimleri verilmiştir. Nikel kaplı elektrotlarda hidrojen hacimlerinin arttığı görülmektedir. Ölçülen hidrojen gazı hacmi en fazla nikel kaplı gümüş elektrotta olmaktadır.



Şekil 4.12. 1 M NaOH içerisinde, platinin anot olduğu durumda katot olarak kullanılan çalışma elektrotları üzerinde 30 dakika boyunca açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. 1 M NaOH çözeltisi içerisinde çıplak ve nikel kaplanmış bakır, gümüş ve çinko elektrotlarının atmosfere açık koşullarda ve N₂ atmosferinde elde edilen katodik akım potansiyel eğrilerinden;

- Nikel kaplı elektrotlarda akım yoğunlukları daha fazla olmaktadır. Akım yoğunlukları sırayla nikel kaplı çinko (Zn/Ni), nikel kaplı bakır (Cu/Ni) ve nikel kaplı gümüş (Ag/Ni) elektrot olarak arttığı belirlenmiştir.

2. Nikel kaplı ve çıplak elektrotlarla 1 M NaOH 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.

- 1 M NaOH çözeltisinde nikel kaplı Cu ve nikel kaplı Zn elektrotlarla açık devre potansiyelinde elde edilen polarizasyon dirençleri çıplak elektrotlara göre daha yüksek olurken, nikel kaplı Ag elektrotta polarizasyon direnci daha düşük olmaktadır. Bu da aktif olan Cu ve Zn elektrotların nikel kaplanarak bazik ortamda daha dayanıklı olacağını göstermektedir.
- Çalışılan elektrotlarla açık devre potansiyelinden itibaren katodik yönde değişik aşırı gerilimler uygulanmıştır. Elde edilen polarizasyon dirençleri nikel kaplı elektrotlarda daha düşük olmaktadır.

3. İki elektrot tekniği ile platinin anot çalışma elektrotlarının katot olduğu koşullarda 1 M NaOH çözeltisinde ayrışma gerilimleri ve aşırı gerilimler belirlenmiştir;

- Nikel kaplı elektrotlarda ayrışma gerilimleri kaplamasız elektrotlara göre daha az olmaktadır. Bunun sonucunda da aşırı gerilimler de kaplamalı

elektrotlarda düşmektedir. Elde edilen sonuçlardan aşırı gerilimler sırasıyla Cu/Ni, Zn/Ni ve Ag/Ni elektrot olarak azaldığı saptanmıştır.

4. Platinin anot, çalışılan elektrotların katot olduğu 1 M NaOH çözeltisi içerisinde elektroliz yöntemiyle hidrojen gazı elde edilmiştir.;

- Elektroliz ile elde edilen hidrojen gazı hacimlerinin kaplamalı elektrotlarda çıplak elektrotlara göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Hidrojen gazı hacimleri sırasıyla Zn/Ni, Cu/Ni ve Ag/Ni elektrot olarak arttığı saptanmıştır.

Elde edilen bu sonuçlardan görüldüğü gibi, elektrotların yüzeylerinin nikel ile kaplanması yüzey porozitelerini arttırmakta ve kaplanan metalin türüne bağlı olarak katalitik etki ortaya çıkmaktadır. Çalışılan koşullarda korozyon dayanımı ve katalitik etki göz önüne alındığında Ag/Ni elektrot suyun elektrolizinde uygun katot 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,
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- GIZ, M.J., BENTO, S.C., GONZALES, E.R., 2000. NiFeZn Codeposit 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.
- HIGHFIELD, J.G., CLAUDE, J., 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 Impedance 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. Hydrogen Anodes From

- Raney Nickel For Light Weight Alkaline Fuel Cells. *J. Applied Electrochemistry*, 20:839-900.
- KARDAŞ G., YAZİCİ 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.
- KAWASHIMA, A., AKIYAMA, E., HABAZAKI, H., HASIMOTO, K., 1997. Characterization 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 Hydrogen Evolution On Ni-P Alloys. *Electrochimica Acta*, 217: 2065-2069.
- KRONBERGER, H., FABJAN, C.H., FRITHUM, G., 1991. Development Of High Performance Cathodes For Hydrogen Production From Alkaline Solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 16 (3): 219-221.
- LASIA, A., 1998. Hydrogen Evolution/oxidation Reactions On Porous Electrodes. *J. Electroanalytical Chemistry*, 454: 115-121.
- LOS, P., RAMÍ, A., LASIA, 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 Impedance Study of Hydrogen Evolution Reaction On The Modified Nickel Electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 145-157.
- M. J. WALTERS, K.A. ASSIONGBON, 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.

- 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.eksnotomasyon.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.eksnotomasyon.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 Components. 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. Ulusak 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.
- 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 “Tabii Kaynaklar, Ziraat 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

1979 yılında Adana'nın Seyhan ilçesinde doğdum. İlk öğrenimimi Mithatpaşa İlkokulu, orta öğrenimimi Beşocak Ortaokulu, lise öğrenimimi Adana Erkek Lisesi'nde bitirdim. 1997 yılında başladığım Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldum. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans öğrenimime başladım.

