



YERLİ KÖMÜRLERİN ELEKTROLİZİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Özgü YÖRÜK

DOKTORA TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Özgü YÖRÜK

10/07/2023

YERLİ KÖMÜRLERİN ELEKTROLİZİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

(Doktora Tezi)

Özgü YÖRÜK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2023

ÖZET

Tez çalışmasında %100 saf hidrojen elde edilebilmesi açısından en güvenilir ve en iyi bilinen yöntem olan elektrolize, ulusal kaynağımız olan kömür entegre edilerek, yenilikçi bir yöntem olan kömür elektroliziyle hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda öncelikle literatürde benzer süreçlerde eksikliği fark edilen kömürün yapısındaki farklı fonksiyonel grupların hidrojen üretimine etkisini incelemek amacıyla farklı kömür/karbon içerikli kaynaklar ile çalışılmıştır. Çalışmada üç farklı elektroliz sistemi ile farklı parametreler üzerine çalışılmış, hidrojen üretimi için en uygun şartlar belirlenmiştir. İlk olarak fonksiyonel grup yapılarına göre seçilen hammaddeler ile iki elektrotlu elektroliz hücresinde, elektroliz davranışlarını incelemek ve uygun elektroliz ortamını belirlemek amacıyla parametre çalışmaları yürütülmüştür. İki elektrotlu elektroliz hücresi ile hidrojen oluşumu gözleme dayalı olarak incelenmiş, farklı çalışma koşullarındaki akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Sıcaklık, karıştırma hızı, kömür partikül boyutu, elektrolit tipi, katalitik etkili katkı maddeleri, elektrot tipi gibi farklı parametrelerin hidrojen oluşumuna ve akım yoğunluğuna etkisi incelenmiştir. İki elektrotlu hücrede en yüksek akım yoğunluklarının elde edildiği koşullar, katalitik etkili $\text{Fe}^{+2/+3}$ iyonu eklentisi varlığında, 480 rpm karıştırma hızında, 0,25 mm'den küçük partikül boyutunda, aktifleştirme ön işlemi uygulanmış Zn/Zn elektrot çifti varlığında, 0,04 M H_2SO_4 ortamında, 0,03 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ kömür konsantrasyonunda ve 50°C sıcaklıkta, hücre içi dirençlerin minimize edilebildiği 3 cm ve daha yakın elektrot mesafelerinde elde edilmiştir. İki elektrotlu hücre deneyleri sonrasında farklı kömür/karbon içerikli maddelerin farklı bir sistemde elektroliz davranışlarını incelemek, gaz ürünlerin analizlerini gerçekleştirmek ve membran-elektrot takımı (MET) kullanımını içeren kübik hücre çalışmalarına yönelik uygun elektroliz ortamını belirlemek amacıyla iki bölmeli elektroliz hücresinde Nafion XL membran ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Çan linyiti, Tunçbilek linyiti ve leonardit ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek akım yoğunluğu değerlerine Tunçbilek linyiti ile ulaşılmıştır. Gerçekleştirilen gaz ürün analizlerinde katot bölmesinden %100 saf H_2 elde edildiği görülmüştür. Kübik elektroliz hücresi ile yapılan çalışmalarda anotta 0,5 mg Zn/cm² katotta 0,5 mg Pt/cm² olacak şekilde hazırlanan MET ile en yüksek akım yoğunluğu değerlerine $\text{V}^{5+/3+}$ katalitik etkili katkı malzemesi varlığında, daire tipi akım toplayıcı ile Tunçbilek linyitinde ulaşılmıştır.

Bilim Kodu : 91206
Anahtar Kelimeler : Hidrojen, elektroliz, kömür
Sayfa Adedi : 170
Danışman : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN
İkinci Danışman : Doç. Dr. Duygu UYSAL

HYDROGEN PRODUCTION BY ELECTROLYSIS OF LOCAL COALS

(Ph. D. Thesis)

Özgü YÖRÜK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2023

ABSTRACT

In the thesis study, the most reliable and well-known method in terms of obtaining 100% pure hydrogen, electrolysis, was integrated with coal, our national resource, and hydrogen production was carried out by coal electrolysis, which is an innovative method. In this context, firstly, different coal/carbon-containing sources were studied in order to examine the effect of different functional groups in the structure of coal, whose deficiency was noticed in similar processes in the literature, on hydrogen production. In the study, different parameters were studied with three different electrolysis systems and the most suitable conditions for hydrogen production were determined. First of all, parameter studies were carried out with raw materials selected according to their functional group structures in the two-electrode electrolysis cell to examine their electrolysis behavior and to determine the appropriate electrolysis environment. Hydrogen formation with the two-electrode electrolysis cell was investigated based on observation, and current density values under different operating conditions were recorded. The effects of different parameters such as temperature, stirring rate, coal particle size, electrolyte type, catalytic additives, electrode type on hydrogen formation and current density were investigated. In the two-electrode electrolysis cell, the highest current densities were obtained in the presence of catalytically effective $\text{Fe}^{2+/3+}$ ion additive, at a stirring rate of 480 rpm, with a particle size of less than 0.25 mm, in the presence of a Zn/Zn electrode pair with activation pretreatment, 0.04 M H_2SO_4 medium, at a coal concentration of $0.03 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ and at a temperature of 50°C , at electrode distances of 3 cm and closer, where intracellular resistances can be minimized. After the two-electrode cell experiments, experiments were carried out with Nafion XL membrane in a two-compartment electrolysis cell in order to examine the electrolysis behavior of different coal/carbon-containing materials in a different system, to analyze the gas products, and to determine the appropriate electrolysis environment for cubic cell studies involving the use of membrane-electrode assembly (MEA). In the experiments performed with Çan lignite, Tunçbilek lignite and leonardite, the highest current density values were obtained with Tunçbilek lignite. In the gas product analyses carried out, it was observed that 100% pure H_2 was obtained from the cathode compartment. In the studies with the cubic electrolysis cell, the highest current density values with MEA, which was prepared as 0.5 mg Zn/cm^2 at the anode and 0.5 mg Pt/cm^2 at the cathode, were reached in Tunçbilek lignite with a circular current collector in the presence of $\text{V}^{5+/3+}$ catalytically effective additive.

Science Code : 91206

Key Words : Hydrogen, electrolysis, coal

Page Number : 170

Supervisor : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Duygu UYSAL

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi ve katkılarıyla beni aydınlatıp yol gösteren ve yardımını esirgemeyen, değerli tecrübelerinden yararlandığım danışmanım Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN hocama, tüm çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübeleriyle her koşulda destek olan, herhangi bir konuda yardıma ihtiyaç duyduğumda her zaman yanımda olan, desteğini ve gülüyüzünü asla esirgemeyen ikinci danışmanım Doç. Dr. Duygu UYSAL hocama ve kıymetli görüşlerini benimle paylaşıp çalışmama katkıda bulunan Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri kıymetli Hocalarım Prof. Dr. Ayla ALTINTEN ve Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım boyunca kıymetli bilgi ve fikirleriyle beni yönlendiren, her koşulda sonuna kadar yardımcı olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve üzerimde çok emeği olan, öğrencisi olmaktan onur duyduğum Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma konumuza dair fikrin oluşmasında katkısı bulunan ve değerli bilgi ve görüşlerini bizimle paylaşan MTA-Maden Analizleri ve Teknolojisi Daire Başkanlığı'ndan Kim. Müh. Mehmet ÇÖTELİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamıza bilgi ve tecrübesiye sağladığı katkıdan ve yardımlarından dolayı Doç. Dr. Alpay ŞAHİN hocama, Gazi Üniversitesi Temel İşlemler ekibimizde birlikte çalıştığımız, deneyimlerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen birlikte çalışmaktan keyif aldığım değerli arkadaşlarım Öğr. Gör. Dr. Merve GÖRDESEL YILDIZ, Arş. Gör. İrem KOÇYİĞİT ÇAPOĞLU ve Arş. Gör. Hazal ÖZTAN'a, tez sürecimde birçok yardımlarını gördüğüm, manevi desteklerini esirgemeyen, her aşamada yanımda olan değerli arkadaşlarım Öğr. Gör. Yavuz YAĞIZATLI, Gülce AÇIL, Elif Seda YORULMAZ'a, ve son olarak bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi emeklerini asla göz ardı edemeyeceğim sevgili babam Basri YÖRÜK ve annem Aynur YÖRÜK'e tüm kalbimle teşekkür ederim.

100/2000 Hidrojen ve Yakıt Pilleri Doktora Bursu kapsamında sağlamış olduğu destekten dolayı Yükseköğretim Kurulu'na teşekkürlerimi sunarım. Bölümümüzde görev yapan, bir Kimya Mühendisi olarak yetişmemde katkı sağlayan birbirinden kıymetli tüm hocalarıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
RESİMLERİN LİSTESİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxi
1.GİRİŞ.....	1
2. ENERJİ	5
2.1. Hidrojen Enerjisi	6
2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri.....	9
2.2.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi.....	10
2.2.2. Yenilenebilir Kaynaklardan Hidrojen Üretimi	17
3. KÖMÜR ELEKTROLİZİ	33
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	41
5. MATERYAL VE METOD.....	47
5.1. Deney Sistemleri	47
5.1.1. İki Elektrotlu Elektroliz Hücresi.....	47
5.1.2. İki Bölmeli Elektroliz Hücresi.....	48
5.1.3. Kübik Elektroliz Hücresi	50
5.2. Karakterizasyon Yöntemleri	55
5.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR).....	56

	Sayfa
5.2.2. Elementel Analiz	56
5.2.3. X-Işını Floresans Spektroskopisi (XRF)	56
5.2.4. Döngüsel Voltametri (CV)	57
5.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	57
5.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)	57
5.2.7. Gaz Kromatografi	58
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	59
6.1. Karbon İçerikli Malzemenin Seçimi, Analizi ve Değerlendirilmesi.....	60
6.1.1. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FT-IR) Analizleri	61
6.2. İki Elektrotlu Elektroliz Hücresi ile Gerçekleştirilen Çalışmalar	69
6.2.1. Katalitik Etkili Katkı Maddesinin ve Sıcaklığın Etkisi	70
6.2.2. Partikül Boyutunun Etkisi	71
6.2.3. Karıştırma Etkisinin ve Karıştırma Hızının Etkisi	73
6.2.4. Elektrot Malzemesinin ve Elektrot Aktifleştirme İşleminin Etkisi	75
6.2.5. Elektrolit Ortamının Etkisi	78
6.2.6. Kömür Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi.....	80
6.2.7. Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi.....	83
6.2.8. Elektrotlar Arası Mesafenin Etkisi	85
6.2.9. Kronoamperometrik Yöntem ile Uzun Süreli Performans Deneyi	87
6.2.10. H^+ Geçişinin Belirlenmesi.....	88
6.2.11. AAS Analizi	90
6.3. İki Bölmeli Elektroliz Hücresi İle Gerçekleştirilen Çalışmalar	91
6.3.1. Farklı Membranların Empedans Analizi	91
6.3.2. Membran Ön İşlem Uygulaması.....	94

	Sayfa
6.3.3. Membranın Kullanımının Akım Yoğunluğuna Etkisi	94
6.3.4. Membranlı Sistem Deneyleri ve Gaz Analizleri.....	96
6.3.5. Farklı Katot Elektrodu Malzemelerinin Etkisi	101
6.4. Kübik Elektroliz Hücresi ile Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	103
6.4.1. Membransız Kübik Elektroliz Hücresi Deneyleri	104
6.4.2. Membranlı Plaka Elektrotlu Kübik Elektroliz Hücresi Deneyleri ve Gaz Analizleri	105
6.4.3. Hidrojen Miktarının Belirlenmesi	116
6.4.4. Farklı Katalitik Etkili Katkı Malzemelerinin Etkisi	117
6.4.5. Elementel Analiz Sonuçları	119
6.4.6. X-ışını Flüoresans Spektrometre (XRF) Analizi Sonuçları.....	120
6.4.7. Membran Elektrot Takımı SEM ve EDX Analizleri	121
6.4.8. Membran-Elektrot Takımı (MET) Kullanılan Kübik Elektroliz Hücresi Deneyleri ve Gaz Analizleri.....	124
6.5. Ekonomik Değerlendirme	134
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	139
KAYNAKLAR	147
EKLER.....	163
EK-1. Gaz kromatografi sıcaklık programı	164
EK-2. Tekirdağ-Malkara linyitlerine ait elementel analiz sonuçları	165
EK-3. Grafit elektrot aktifleştirme CV görüntüsü	167
ÖZGEÇMİŞ	168

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojenin fiziksel özellikleri	8
Çizelge 2.2. Hidrojenin diğer yakıtlarla enerjilerinin karşılaştırılması.....	8
Çizelge 2.3. Hidrojen üretimi için kullanılan yenilenebilir enerji çeşitleri, üretim yöntemleri ve hidrojen kaynakları	19
Çizelge 3.1. Kömür elektrolizinde voltaj değişikliğine bağlı olarak gerçekleşebilecek reaksiyonlar, reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri ve teorik hücre potansiyelleri	38
Çizelge 6.1. Oda sıcaklığında asidik ve bazik ortamda ilk akım değerinin alındığı voltaj değerlerinin karşılaştırılması.....	79
Çizelge 6.2. Oda sıcaklığında farklı kömür konsantrasyonlarında ilk akım değerinin alındığı voltaj değerlerinin karşılaştırılması.....	80
Çizelge 6.3. Oda sıcaklığında ilk akım değerinin alındığı voltaj değerlerinin karşılaştırılması	83
Çizelge 6.4. Farklı elektrot mesafelerinde 1 V sabit voltajda 50°C sabit sıcaklıkta akım yoğunluğu değerleri	86
Çizelge 6.5. Hesaplanan H^+ miktarları	88
Çizelge 6.6. Nafion 112, Nafion 117 ve Nafion XL özelliklerinin karşılaştırması	92
Çizelge 6.7. İki farklı elektroliz hücresinde kullanılan kömür ve kimyasal miktarları.....	95
Çizelge 6.8. Katot elektrotlarının 1 V sabit voltaj ve 50°C sıcaklıkta akım yoğunluğu değerleri	103
Çizelge 6.9. Tunçbilek linyiti kübik hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion XL membran gaz analizi verileri	108
Çizelge 6.10. Çan linyiti kübik hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran gaz analizi verileri	113
Çizelge 6.11. Tunçbilek linyiti kübik elektroliz hücresi Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran gaz analizi verileri.....	114
Çizelge 6.12. Leonardit kübik elektroliz hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran gaz analizi verileri.....	115

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.13. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, leonardit ve grafit örneklerine ait elementel analiz sonuçları	119
Çizelge 6.14. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, leonardit ve grafit örneklerine ait XRF analizi sonuçları.....	120
Çizelge 6.15. Karbon kumaş üzerine Pt(a) ve Zn(b) katalizör tabakası ile kaplanmış yüzeylerin EDX sonuçları	123
Çizelge 6.16. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, leonardit ve grafit numunelerinin elektrolizi ile 1 V sabit potansiyel altında elde edilen hidrojen miktarları	129
Çizelge 6.17. 1 V sabit potansiyel altında gerçekleşen Tunçbilek linyiti kübik hücre deneyinin gaz analizi verileri	130
Çizelge 6.18. Elektroliz tepkimelerindeki maddelere ait standart oluşum ve serbest oluşum entalpi değerleri (298 K, 1 atm)	135

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Dünya enerji tüketiminin enerji kaynaklarına göre dağılımı	5
Şekil 2.2. Hidrojen üretim yöntemleri	10
Şekil 2.3. Küresel enerji arzının kaynaklara göre dağılımı.....	11
Şekil 2.4. Günümüzde küresel hidrojen üretim kaynaklarının dağılımı	12
Şekil 2.5. Buhar yapılandırma, ototermal dönüşüm ve kısmi oksidasyon çalışma aralıkları.....	15
Şekil 2.6. Hidrojen üretiminde kullanılan yenilenebilir enerjilerin üretim yolları	18
Şekil 2.7. Güneş enerjisinden hidrojen üretim yöntemlerinin şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.8. Rüzgar enerjisi temelli hidrojen üretim süreci.....	23
Şekil 2.9. Biyokütleden hidrojen üretimi için termokimyasal ve biyolojik yöntemlerin şematik gösterimi	24
Şekil 2.10. Alkali elektroliz şematik gösterimi.....	27
Şekil 2.11. Katı oksit elektroliz şematik gösterimi	28
Şekil 2.12. Mikrobiyal elektroliz şematik görseli	29
Şekil 2.13. PEM elektrolizi şematik görseli.....	31
Şekil 3.1. (a) Günümüzde hidrojen üretiminin dağılımı (b) 2050 yılına kadar hidrojen üretimi ile ilgili öngörü	33
Şekil 3.2. H ₂ elde etme maliyetleri	34
Şekil 3.3. Karbon kaynaklı elektroliz ile suyun elektrolizin enerji gereksinimi bakımından karşılaştırması.....	35
Şekil 3.4. Kömür elektrolizinde Fe ^{+3/+2} iyonu varlığında gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi	37
Şekil 5.1. İki elektrotlu elektroliz hücresi deney sistemi	47
Şekil 5.2. İki bölmeli cam elektroliz hücresi	49
Şekil 5.3. Kübik elektroliz hücresi tasarım görselleri.....	51

Şekil	Sayfa
Şekil 5.4. MET kullanımını içeren elektroliz hücresi boyun kısmı şematik gösterimi	52
Şekil 5.5. Katalizör mürekkebinin hazırlanma aşamaları	54
Şekil 5.6. Membran elektrot düzeneğinin hazırlanma görseli	55
Şekil 6.1. Kahramanmaraş yöresine ait leonardit numunelerinin FT-IR spektrumları	62
Şekil 6.2. Tuvenan kömürlerine ait FT-IR spektrumu	63
Şekil 6.3. Tunçbilek ve Çan linyitleri FT-IR spektrumu	64
Şekil 6.4. Kütahya kömür numunesinin FT-IR spektrumu	65
Şekil 6.5. Tekirdağ Malkara linyitleri FT-IR spektrumu	66
Şekil 6.6. Bartın-Zonguldak-Kastamonu kömür numunelerinin FT-IR spektrumu	67
Şekil 6.7. Soma Linyitleri FT-IR spektrumu	68
Şekil 6.8. (a) FeSO_4 katkılı/katkısız kömür-su karışımlarının 0,73 V'da sıcaklık artışına bağlı akım değerlerinin değişimi, (b) FeSO_4 katkılı/katkısız karışımın 80°C'de voltaj artışına bağlı akım değerlerinin değişimi	71
Şekil 6.9. Farklı partikül boyutlarına göre sabit voltajda sıcaklık artışına bağlı akım değerlerinin değişimi, (a) Partikül boyutu: 1-0,5 mm, 0,7 V, (b) Partikül boyutu: 0,5-0,25 mm, 0,4 V, (c) Partikül boyutu: <0,25 mm, 0,3 V	72
Şekil 6.10. Farklı partikül boyutlarına göre 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi, (a) Partikül boyutu: 1-0,5 mm, (b) Partikül boyutu: 0,5-0,25 mm, (c) Partikül boyutu: <0,25 mm	72
Şekil 6.11. Sabit voltaj altında farklı karıştırma hızlarında sıcaklık artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi, (a) 0 rpm-480 rpm, 0,8 V, (b) 240-480 rpm, 0,3 V	74
Şekil 6.12. Farklı karıştırma hızlarına göre 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi	75
Şekil 6.13. Aktifleştirilmiş farklı elektrot çiftlerinin voltaj taraması karşılaştırması	76
Şekil 6.14. Zn/Zn elektrot çiftinin performansına aktifleştirmenin etkisi	78
Şekil 6.15. Asidik ve bazik ortamda oda sıcaklığında yapılan voltaj taraması sonuçları	79

Şekil	Sayfa
Şekil 6.16. Farklı kömür konsantrasyonlarında oda sıcaklığında yapılan voltaj taraması sonuçları	81
Şekil 6.17. Farklı kömür konsantrasyonlarında voltaj taraması sonuçları.....	82
Şekil 6.18. Farklı asit konsantrasyonlarında oda sıcaklığında yapılan voltaj taraması sonuçları	84
Şekil 6.19. Farklı elektrotlar arası mesafelerde oda sıcaklığında voltaj taraması.....	85
Şekil 6.20. Elektrotlar arası mesafenin 1 V sabit voltajda 50°C sabit sıcaklıkta akım yoğunluğuna etkisi	86
Şekil 6.21. Zn elektrot çifti performans eğrisi	87
Şekil 6.22. Çözelti içerisindeki H^+ iyon miktarının zamanla değişimi.....	89
Şekil 6.23. Farklı Nafion membranların sıcaklıkla proton iletkenliklerinin değişimi.....	93
Şekil 6.24. İki bölmeli elektroliz hücresinde membranlı(ön işlemlili), membranlı (ön işlemsiz) ve membransız deneylerin karşılaştırması	95
Şekil 6.25. Çan linyiti, Tunçbilek linyiti ve leonardit ile gerçekleştirilen deney sonucu sabit sıcaklıkta (50°C) elde edilen polarizasyon eğrileri	97
Şekil 6.26. Farklı katot elektrotlarının polarizasyon eğrileri	102
Şekil 6.27. İki bölmeli ve kübik hücrenin membransız durumda elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması	104
Şekil 6.28. Kübik ve iki bölmeli hücrede Tunçbilek linyitinin Nafion XL membran varlığında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırması	106
Şekil 6.29. Kübik elektroliz hücresi Nafion XL membran varlığında Zn/Zn ve Zn/Pt elektrot performanslarının karşılaştırması	107
Şekil 6.30. Kübik hücrede Nafion 117 membran varlığında Zn/Zn elektrot varlığında Tunçbilek linyiti, Çan linyiti ve leonardit örneklerinin 50°C polarizasyon eğrileri.....	110
Şekil 6.31. Kübik hücrede Nafion 117 membran varlığında Zn/Pt elektrot varlığında Tunçbilek linyiti, Çan linyiti ve leonardit örneklerinin 50°C polarizasyon eğrileri.....	111
Şekil 6.32. Farklı katalitik etkili katkı malzemelerinin akım yoğunluğuna etkisi	118

Şekil	Sayfa
Şekil 6.33. Karbon kumaş üzerine Pt(a) ve Zn(b) katalizör tabakası ile kaplanmış yüzeylerin EDX spektrumları	122
Şekil 6.34. Farklı akım toplayıcıların karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri.....	125
Şekil 6.35. Fe iyonları varlığında dört farklı kömür/karbon içerikli malzemesi için elde edilen polarizasyon eğrileri	126
Şekil 6.36. V iyonları varlığında dört farklı kömür/karbon içerikli malzemesi için elde edilen polarizasyon eğrileri	126
Şekil 6.37. Sabit 1 V potansiyel altında tüm kömür tipleri için Fe ve V iyonlarının akım yoğunlukları karşılaştırması.....	127
Şekil 6.38. CO (a) ve CO ₂ (b) gazlarının suda çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişim eğrileri	131

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Akım toplayıcılar (a) Daire tipi (b) Serpantin kanallı	53
Resim 5.2. Hazırlanan membran elektrot takımı	55
Resim 6.1. Numunelerin titrasyon görüntüsü	88
Resim 6.2. Nafion kimyasal yapısı	91
Resim 6.3. Membranlı iki bölmeli elektroliz sistemi.....	96
Resim 6.4. Çan linyiti katot bölmesi gaz analizi sonucu	98
Resim 6.5. Çan linyiti anot bölmesi gaz analizi sonucu	98
Resim 6.6. Tunçbilek linyiti katot bölmesi gaz analizi sonucu	99
Resim 6.7. Tunçbilek linyiti anot bölmesi gaz analizi sonucu	99
Resim 6.8. Leonardit katot bölmesi gaz analizi sonucu.....	99
Resim 6.9. Leonardit anot bölmesi gaz analizi sonucu.....	100
Resim 6.10. Tunçbilek linyiti kübik hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion XL membran anot bölmesi gaz analizi sonucu	108
Resim 6.11. Tunçbilek linyiti kübik hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion XL membran katot bölmesi gaz analizi sonucu	108
Resim 6.12. Kübik elektroliz hücresi membranlı deney görseli	109
Resim 6.13. Çan linyiti kübik elektroliz hücresi Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran anot bölmesi gaz analizi sonucu	112
Resim 6.14. Çan linyiti kübik elektroliz hücresi Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran katot bölmesi gaz analizi sonucu	112
Resim 6.15. Tunçbilek linyiti kübik elektroliz hücresi Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran anot bölmesi gaz analizi sonucu	113
Resim 6.16. Tunçbilek linyiti kübik elektroliz hücresi Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran katot bölmesi gaz analizi sonucu	114
Resim 6.17. Leonardit kübik elektroliz hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran anot bölmesi gaz analizi sonucu	114

Resim	Sayfa
Resim 6.18. Leonardit kübik elektroliz hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran katot bölmesi gaz analizi sonucu	115
Resim 6.19. Kübik hücrede hidrojen miktarının belirlenmesi için kurulan sistem	116
Resim 6.20. H-tipi elektroliz hücresi deney görseli.....	117
Resim 6.21. Karbon kumaş üzerine Pt(a) ve Zn(b) katalizör tabakası ile kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüsü.....	122
Resim 6.22. Kübik hücre sistem görseli	128
Resim 6.23. Tunçbilek linyiti elektrolizi sırasında katot bölmesine bağlanmış kütle akış ölçer ekranı	129
Resim 6.24. Tunçbilek linyiti kübik hücre anot bölmesi gaz analizi sonucu	130
Resim 6.25. Tunçbilek linyiti kübik hücre katot bölmesi gaz analizi sonucu	130

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

A	Amper
E^o hücre	Teorik hücre gerilimi
F	Faraday sabiti
J	Joule
K	Kelvin
kWh	Kilowatt-saat
m³	Metreküp
n	Transfer edilen elektronun mol sayısı
N	Newton
Pa	Pascal
S	Siemens (iletkenlik)
V	Potansiyel/Voltaj

Kısaltmalar

Açıklamalar

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
ATP	Adenozin trifosfat
CV	Döngüsel Voltametri
EDX	Enerji dağılım x-ışını spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
GC	Gaz kromatografisi
MET	Membran elektrot takımı
MTA	Maden Tetkik Arama
PEC	Fotoelektrokimyasal hücre
PEM	Proton değişim membran
PFSA	Perflorosülfonik asit

Kısaltmalar**Açıklamalar****ppm**

Parts per million (milyonda bir)

PTFE

Politetrafloretilen

RPM

Revolutions per minute (dakikadaki devir sayısı)

SCE

Doygun kalomel elektrot

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

TCD

Termal İletkenlik Dedektörü

TFMSA

Triflorometan-sülfonik asit

XRD

X-ışını difraksiyonu

XRF

X-Işını floresans spektroskopisi

XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

Enerji, insan yaşamının, sosyal uygarlığın ve ekonomik büyümenin gerekli bir bileşenidir. Küresel nüfusun giderek artması ve ekonomik değişim, enerji tüketimini artırmakta ve enerji krizine yol açmaktadır. Dünya nüfusunun 2030 yılına kadar 8 milyara çıkacağı öngörülmekte [1] ve bu durum kişi başına düşen enerji tüketiminin artma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Dünya nüfustaki artış ve ekonomik büyüme ile birlikte, enerji tüketiminin yılda %1,1 artacağı ve 2030 yılında $7,4 \times 10^{20}$ J'e çıkacağı tahmin edilmektedir [2]. Nüfusun artmasıyla artan enerji talepleri, sürdürülebilir ve yenilenebilir enerji ihtiyacını da beraberinde getirmektedir.

Günümüzde enerjinin büyük çoğunluğu kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil kaynaklar tarafından karşılanmaktadır. Gelecekte de nüfus artışının beraberinde artan enerji arzının yaklaşık %84'ünün fosil kaynaklardan, %6'sının nükleer kaynaklardan, %8'inin ise yenilenebilir kaynaklardan sağlanacağı öngörülmektedir [3, 4]. Fakat fosil kaynakların rezervlerinin sınırlı olması, yakıt fiyat artışları, nüfus artışı, endüstrileşme ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri daha temiz, bol ve daha ucuz olan bir yakıt alternatifi arayışını ortaya çıkarmıştır [5, 6].

Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrotermal ve jeotermal enerji gibi alternatif yenilenebilir kaynakları ise son dönemlerde büyük ilgi gören enerji kaynaklarıdır. Ancak kaynakların düzensiz oluşu, gaz veya sıvı ulaşım yakıtı üretilmemesi gibi sebeplerden dolayı gerekli enerji ihtiyacını karşılamada yetersiz kalmaktadır [1]. Tüm bu dezavantajlar nedeniyle alternatif yakıt arayışı, hem endüstrinin hem de akademinin önem verdiği bir konu olmuştur. Literatürde bu konuya yönelik birçok çalışma yer almakla birlikte, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek dönüşüm, yenilenebilirlik, sıfır emisyon gibi özellikleriyle hidrojen, tüm enerji sistemleri için temiz ve ideal bir yakıt olarak öne çıkmaktadır [7-9].

Hidrojen, mevcut yakıtlar arasında birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip doğada en çok bulunan elementtir [10, 11]. Enerji olarak hidrojen kullanılması, fosil yakıtların kullanımının aksine sera gazı emisyonu oluşturmaz, dolayısıyla temiz ve çevre dostudur. Yirmi birinci yüzyılın en çevre dostu ve gelecek vaat eden enerji taşıyıcısı olarak kabul edilen hidrojen, kimya ve petrol endüstrilerinde, amonyak üretimi, yakıt pili

uygulamaları, su gazı yer değiştirme reaksiyonları gibi birçok endüstriyel uygulamanın merkezinde yer almaktadır.

Hidrojenin üretimi için gazlaştırma, yeniden yapılandırma (reforming), elektroliz gibi çok çeşitli yöntemler olmasına rağmen [12], birim maliyetinin yüksek olması, yaygınlaşmasının önüne geçen en büyük problemdir. Konvansiyonel hidrojen üretim sistemi olan ve yaygın olarak kullanılan suyun elektrolizi yöntemiyle %100 saflıkta hidrojen üretilmektedir. Gazlaştırma ve doğalgazın yeniden yapılandırılması yöntemleri ile kıyaslandığında suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi, daha temiz, daha yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilmesi ve daha ılımlı işletme koşullarında gerçekleştirilebilmesi gibi avantajlara sahiptir [13, 14]. Bu yolla üretilen saf hidrojen sanayinin çeşitli alanlarında ve özellikle gelişmekte olan yakıt pili sistemlerinde kullanımı için önem arz etmektedir. Fakat hidrojen üretim sistemleri arasında suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminin en büyük dezavantajı yöntemin yüksek enerji tüketimine sahip olmasıdır [15, 16]. Teorik olarak suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi için gereken enerji 39,4 kWh/kg H₂ iken, bu değer gerçek ticari bir elektrolizörde 50-55 kWh/kg H₂ olmaktadır [17]. Bu sebeple elektroliz yönteminde farklı kaynakların kullanımı ile maliyetin düşürülmesi ve bu sayede %100 saflıkta hidrojenin daha ekonomik üretimi için yenilikçi ve özgün teknolojilerin geliştirilmesi ve araştırılması önemli bir çalışma konusu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Hidrojen doğal bir enerji kaynağı olmayıp, üretilmesi için birincil enerji kaynağı gerekmektedir. Kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil enerji kaynakları, nükleer enerji ve biyokütle, güneş, rüzgar, jeotermal gibi yenilenebilir kaynaklar gibi çeşitli birincil enerji kaynakları kullanılarak üretilmektedir [18, 19]. Hidrojenin elde edilebileceği kaynaklar arasında kömür ise, düşük maliyeti ve büyük arz nedeniyle cazip bir seçenektir [20]. Kaynak olarak kömürün kullanıldığı hidrojen üretim yöntemleri ele alındığında piroliz, gazlaştırma, ısı ayrıştırma gibi bir çok yöntem mevcuttur. Bu yöntemler içerisinde en yaygın yöntem gazlaştırma olup, yüksek işletim sıcaklığı ve basıncı, SO_x, NO_x gibi zararlı emisyonların salınımı, ürün gazlarını ayırma ve saflaştırma gereğinin maliyeti artırıcı etkileri gibi birtakım dezavantajları mevcuttur [21]. Saflaştırma maliyetleri de dahil olmak üzere kömürün elektrolizi ile hidrojen eldesi, nükleer enerjiden elde edilen enerjinin kullanıldığı termokimyasal yöntem ve konvansiyonel suyun elektrolizi yöntemi ile hidrojen üretimine göre çok daha ekonomiktir [22]. Ekonomik getirisinin yanı sıra kömür; düşük maliyeti, yaygın olarak bulunabilirliği, diğer yenilenebilir kaynaklar (güneş, rüzgar enerjisi) gibi hava

ve iklim koşullarına bağlı olmayışı, uzun ön işlemler gerektirmeden enerjiye dönüşebilirliği, yüksek arzı ve uzun rezerv ömrü bakımından değerli bir yakıt olup, hidrojen gazının ekonomik bir şekilde elde edilebileceği önemli bir kaynaktır. Hidrojen üretiminde kaynak olarak kömürün kullanılarak elektrokimyasal yöntemler ile diğer hidrojen üretim yöntemlerinde görülen dezavantajlı durumlar ortadan kaldırılabilir.

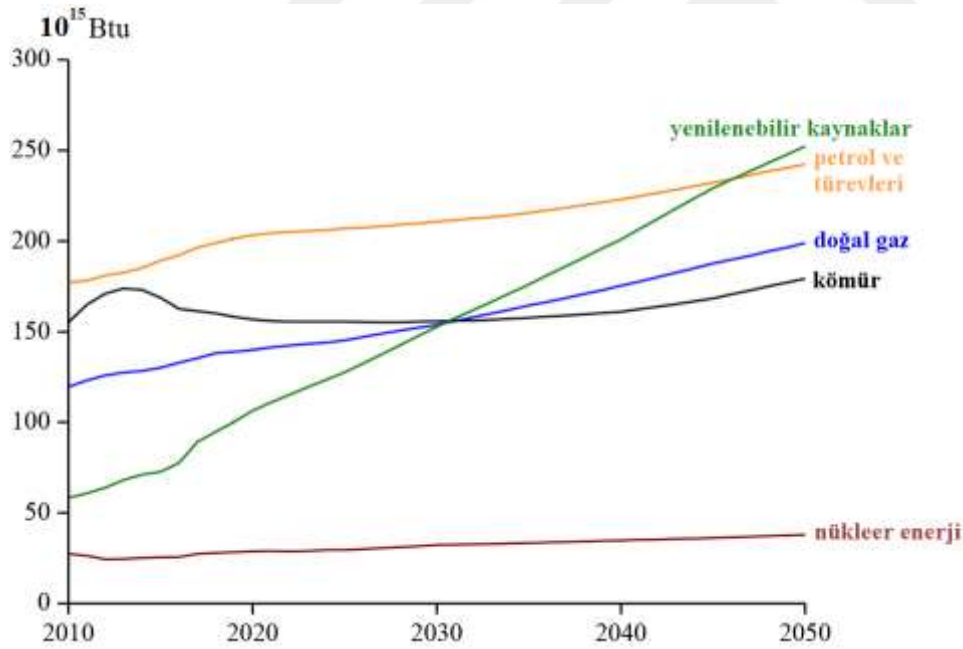
Elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde kaynak olarak kömür kullanılması, konvansiyonel suyun elektrolizi yöntemine göre daha az enerji gerektirmesi nedeniyle termodinamik olarak daha tercih edilebilir bir yöntemdir. Konvansiyel yöntem suyun elektrolizi için gereken potansiyel teorik olarak 1,23 V iken [23], kömür elektrolizinde teorik potansiyel 0,21 V olmaktadır [24]. 0,21 V işlem için gerekli teorik potansiyel değeri olup, kömür elektrolizi ile ilgili deneysel çalışmalar incelendiğinde işlemin gerçekleştiği hücre potansiyelinin 0,75-1,00 V aralığında olduğu belirtilmektedir [25]. Ancak yine de işlemin konvansiyel yöntem suyun elektrolizine göre oldukça düşük enerji tüketimi ile gerçekleştirilebildiği görülmektedir. Elektroliz işleminde kömür kullanıldığında, kömürün anot yüzeyinde oksidasyonu gerçekleşir ve elektroliz işlemi için gereken enerjinin bir kısmı, kömürün yapısındaki karbonun yüksek kimyasal enerjisi ile sağlanır [26]. Bu durum hidrojen üretiminde gereken enerji ihtiyacını azalttığından hidrojenin yaygınlaşmasının önüne geçen maliyet sorununa çözüm getirmektedir. Daha az enerji tüketilerek elde edilebilen %100 saf hidrojen sayesinde birim maliyeti daha ekonomik hidrojen üretimi mümkün olmaktadır. Kömür elektrolizi ile hidrojen üretiminin daha az enerji ihtiyacı ve maliyeti azaltıcı etkisinin yanı sıra konvansiyonel yöntem suyun elektrolizine göre daha yüksek verime sahip olduğu [27, 28], demineralizasyon ve desülfürizasyon gibi kömürün saflaştırılmasına yönelik etkisinin olduğu da bilinmektedir [29, 30].

Bu bilgiler ışığında doktora çalışmasında %100 saf hidrojen elde edilebilmesi açısından en güvenilir ve en iyi bilinen yöntem olan elektrolize, ulusal kaynağımız olan kömür entegre edilerek, yenilikçi bir yöntem olan kömür elektroliziyle hidrojen üretimi gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda öncelikle literatürde benzer süreçlerde eksikliği fark edilen kömürün yapısındaki farklı fonksiyonel grupların hidrojen üretimine etkisini incelemek amacıyla farklı kömür/karbon içerikli kaynaklar ile çalışılmıştır. Ülkemizin jeolojik yapısına bağlı olarak en gençten en kömürleşmişine kadar dikkate alınmak suretiyle değişik yörelerden değişik farklı grup içeriklerinin bulunduğu kömürler ve karbon içerikli diğer maddelerin elektroliz işleminde hammadde olarak belirlenmesi amacıyla fonksiyonel grup

içeriklerine göre değerlendirmeler yapılmıştır. İlk olarak fonksiyonel grup yapılarına göre seçilen hammaddeler ile iki elektrotlu elektroliz hücresinde, elektroliz davranışlarını incelemek ve uygun elektroliz ortamını belirlemek amacıyla parametre çalışmaları yürütülmüştür. Bu aşamada iki elektrotlu elektroliz hücresi ile hidrojen oluşumu gözleme dayalı olarak incelenmiş, farklı çalışma koşullarındaki akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Sıcaklık, karıştırma hızı, kömür partikül boyutu, elektrolit tipi, katalitik etkili katkı maddeleri, elektrot tipi gibi farklı parametrelerin hidrojen oluşumuna ve akım yoğunluğuna etkisi incelenmiştir. İki elektrotlu elektroliz hücresi deneyleri sonrasında iki bölmeli, bölmeleri membran ile ayrılabilen bir elektroliz ünitesi kurulmuş ve parametre deneylerine devam edilmiştir. Ayrıca iki bölmeli elektroliz hücresinde gaz ölçümleri ve analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın devamında iki bölmeli elektroliz hücresindeki bazı sınırlamalar nedeniyle sistemin iyileştirilmesi ve endüstriye uyarlanabilir güncel membran elektrot takımı (MET) çalışmalarının yürütülmesi amacıyla kübik elektroliz hücresi tasarımına geçilmiştir. Yeni hücrede kullanılmak üzere elektrotların membran üzerine yüklenmesiyle membran elektrot takımının (MET) oluşturulmuş, hazırlanan sistem, performansı belirlenen en uygun koşullar altında incelenmiştir. Deneyler sonucu ürün gazlarının analizlerinin yapılmış ve en iyi şartlar için hidrojen üretim miktarları belirlenmiştir.

2. ENERJİ

Dünya nüfusunun ve ekonominin sürekli büyümesi, hızlı kentleşme ve modernleşme sonucu dünyada enerji tüketimi büyük bir artış göstermesine sebep olmaktadır [31-33]. Artan dünya nüfusunun beraberinde gelişen küresel enerji tüketiminin, 2040 yılına kadar %28 artacağı tahmin edilmektedir [34]. Artan bu enerji talebinin %85'i günümüzde fosil yakıt kaynaklarından (petrol, doğal gaz, kömür) karşılanmaktadır [35-37], ve 2050'ye kadar en baskın enerji kaynağı olarak bu kaynakların kullanımına devam edileceği beklenmektedir [38, 39] (Şekil 2.1.). Ancak sınırlı fosil yakıt kaynaklarının devam eden kullanımı, dünyanın gelecekteki enerji senaryosuna yönelik düşünceleri değiştirmektedir. Bu süreçte, fosil yakıtların tüketimi sonucu insanlık önemli bir enerji krizi ve çevresel bozulmalarla karşı karşıya kalmaktadır. Özellikle gaz emisyonlarının ve fosil yakıtların yanma sonucu ortaya çıkan kirleticilerinin aşırı salınımı, küresel ısınma ve hava kirliliği gibi önemli sonuçlara yol açarak insan toplumunun uzun vadeli gelişimini tehdit etmektedir.



Şekil 2.1. Dünya enerji tüketiminin enerji kaynaklarına göre dağılımı [37]

Uluslararası Enerji Ajansı istatistiklerine göre, dünyanın artan enerji talebini karşılamak için yaklaşık olarak her yıl 36 milyar ton CO₂ atmosfere salınmaktadır [37, 40]. Bu emisyonların %90'ından fazlası fosil yakıtlardan kaynaklanmakta ve gelecek yıllarda daha da artması beklenmektedir. Günümüzde kuraklık, sıcak hava dalgaları, sel ve kasırgalar gibi gerçekleşen çeşitli doğa olayları da doğanın insanları iklim değişikliği konusunda uyardığı

açık bir işarettir. Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Hükümetlerarası Paneli (IPCC) Dördüncü Değerlendirme Raporu (AR4) temel alınarak yapılan çalışmalara göre, beşeri kaynaklı sera gazı emisyonları, 20. yüzyılın ortalarından bu yana küresel sıcaklık artmasının sebebi olarak gösterilmektedir [40]. Bu nedenlerden dolayı, hızlanan küresel ısınma endişesi, dünyanın enerji açısından odak noktasını temiz ve yenilenebilir enerjilere kaydırmaktadır.

Artan çevresel sorunlardan dolayı, yenilenebilir enerji kaynakları geleneksel fosil enerji kaynaklarının yerini almak için en umut verici adaylar arasında görülmektedir. Artan sera gazı emisyonları, çevresel sorunlar ve küresel sıcaklık artışı, fosil kaynaklardan yenilenebilir enerji kaynaklarına küresel bir geçiş için gereklilik oluşturmaktadır. Güneş, rüzgar, hidroelektrik, jeotermal ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtların yerini almak için en uygun adaylar olarak görülmektedir [41]. Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarının da düzenli kullanılabilirliğinde belli dezavantajlar mevcuttur. Pek çok yenilenebilir enerji kaynağı kullanım için önemli bir başlangıç yatırımı gerektirmekte ve bu sebeple kaynağın kullanılarak elde edilen elektriğin üretim maliyeti yüksek olmaktadır. Maliyet faktörünün yanı sıra, yenilenebilir enerji kaynaklarının doğal olmaları bakımından düzensiz olmaları, aralıklı dönemlerde yeterli miktarda bulunabilmeleri, çevresel koşullara bağımlılıkları ve büyük ölçekli depolama çözümlerine olan ihtiyaç yaygınlaşmasındaki en büyük sorunlar olarak görülmektedir [20].

Yenilenebilir enerji kaynaklarındaki dezavantajlar nedeniyle alternatif yakıt arayışı, hem endüstrinin hem de akademinin önem verdiği bir konu olmuştur. Literatürde bu konuya yönelik birçok çalışma yer almakla birlikte, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek dönüşüm, yenilenebilirlik, sıfır emisyon gibi özellikleriyle hidrojen, tüm enerji sistemleri için temiz ve ideal bir yakıt olarak öne çıkmaktadır [7-9].

2.1. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen, doğada serbest halde bulunmayan, bilinen en hafif kimyasal elementtir. Hidrojen, çok yönlü kullanılabilirliği, yakıtın taşınması, enerji yoğunluğu, çevreye etkileri, efektif maliyet gibi alternatif enerji kaynaklarının genel özelliklerine tümü ile uyan tek enerji formudur [42]. Birincil enerji kaynaklarından üretilebilen ikincil bir enerji kaynağı, bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir [40].

Hidrojen, depolanabilir, taşınabilir, yenilenebilir, temiz, ekonomik ve güvenilir bir yakıt kaynağıdır [43]. Özellikle yenilenebilir enerji kaynakları yanında nükleer ve fosil temelli enerji kaynaklarının tamamından elde edilebilir ve başka enerjilere kolaylıkla dönüştürülebilir. Bu nedenle, hidrojen, geleceğin en önemli enerji taşıyıcısı ve yakıtı olarak konumlandırılmaktadır.

Hidrojen, küresel ısınma ve geleneksel enerji sistemleri ile ilgili diğer sorunlarla mücadele etmek için kritik öneme sahip olan enerji dönüşümünün temel direğidir [44]. Hidrojen sistemleri enerji dönüşümü sırasında potansiyel olarak sekiz önemli rol oynamaktadır. Bunlar; mevcut enerji altyapısına büyük ölçekli yenilenebilir enerji entegrasyonu, tüm sektörler ve bölgelere erişilebilir, güvenilir, güvenli, temiz ve uygun maliyetli enerji, yüksek dirençli enerji sistemleri, minimal kayıpla birçok değerli ürün sunmak için enerji sistemlerine entegrasyon, yakıt hücreleri ve hidrojenle çalışan içten yanmalı motorlar aracılığıyla daha temiz taşımacılık, endüstri, konut uygulamaları, binalar vb. için daha temiz enerji sağlayıcısı, enerji sektörünün tüm son kullanıcılarına daha temiz ısıtma, soğutma, kurutma ve güç sağlama ve daha temiz endüstriyel hammadde olması şeklinde sıralanmaktadır [45].

Hidrojenin temiz, verimli, güvenilir ve ekonomik çözümler sunma potansiyeli tüm bu uygulama alanlarında önemli faydalar sağlamaktadır . Literatürde, hidrojenin yenilenebilir enerji kaynaklarının geniş kullanımını ve tam piyasa penetrasyonunu mümkün kılabileceği bildirilmektedir [46, 47]. Kullanıcı (hizmet) tarafında hidrojen, enerji sistemlerinin yeşilleştirilmesi için büyük bir adım olan aralıklı yenilenebilir kaynakların depolanması için elektriğin kritik bir tamamlayıcısı olarak görülmektedir [48].

Fiziksel özellikleri bakımından hidrojen, $0,09 \text{ kg/m}^3$ yoğunluğu ile havadan ($1,2 \text{ kg/m}^3$) çok daha hafiftir. Gazlar arasında hidrojenin en yüksek ısı kapasitesine ($14,4 \text{ kJ/kg.K}$) sahip olduğu bilinmektedir. Yüksek difüzyon katsayısı, açık ortamda çabuk yayılabilme özelliğini beraberinde getirmekte, böylelikle açık ortamlarda yanma patlama riski çok düşüktür. Bu sebeple güvenli bir yakıttır. Hidrojenin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1 ile gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin fiziksel özellikleri [49, 50]

Özellik	Değer
Erime noktası (°C)	-259,20
Kaynama noktası (1 atm) (°C)	-252,77
Yoğunluk, sıvı (kg/m ³)	0,071
Yoğunluk, gaz (0°C, 1 atm) (kg/m ³)	0,0899
Isıl kapasite (kJ/kg.K)	14,4
Kritik sıcaklık (°C)	-239,90
Kritik basınç (atm)	12,80
Gaz ısı iletkenlik (20°C, 1 atm) (W/m.K)	0,1825
Difüzyon katsayısı (0°C, 1 atm) (cm ² /s)	0,61

Hidrojeni ideal bir enerji taşıyıcısı olarak görülmesini sağlayan bir diğer özelliği ise yüksek enerji içeriğine sahip olmasıdır [51]. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Hidrojenin diğer yakıtlarla enerjilerinin karşılaştırılması [50]

Yakıt	Alt ısı değeri (MJ/kg)	Üst ısı değeri (MJ/kg)
Hidrojen	119,9	141,6
Metan	50	55,5
Propan	45,6	50,3
Metanol	18,0	22,7
Benzin	44,5	47,3
Dizel	42,5	44,8

Kütlesel olarak hidrojen (141,6 MJ/kg) benzinden (47,3 MJ/kg) üç kat daha fazla enerji içeriğine sahiptir. Ancak hidrojenin birim hacim başına enerji içeriği çok düşüktür. Sıvı hidrojenin hacimsel enerji içeriği (8451 MJ/m³) benzine (31150 MJ/m³) oranla çok düşüktür [50]. 1 kg H₂, 2,6 kg doğal gaz (metan) ya da 3 kg benzin ile eşit enerjiye sahiptir [52]. Düşük yoğunluk ve yüksek difüzyon katsayısı özelliği hidrojenin sızıntı durumunda daha hızlı yayılmasını sağlamakta, bu durumdan dolayı güvenilir bir yakıt olarak kabul edilebilmektedir.

Bir yakıtın ideal enerji olarak kabul edilebilmesi için sağlaması gereken belli koşullar vardır. İdeal yakıt; her yere kolay ve güvenli bir şekilde taşınabilir, taşıma sırasında enerji kaybı minimum olmalı veya hiç olmamalı, endüstri, konutlar, taşıtlar gibi her yerde kullanılabilir, depolanabilir, yenilenebilir ve temiz olmalı, birim kül başına kalori değeri yüksek ve doğrudan yakma veya kimyasal işlemler gibi çeşitli şekillerde kullanılabilir, güvenli, kolaylıkla ısı, elektrik veya mekanik enerjiye dönüştürülebilir, çevreye zarar vermemeli, hafif olmalı, çok yüksek verimle enerji üretebilir, karbon içermemeli ve ekonomik olmalıdır [53].

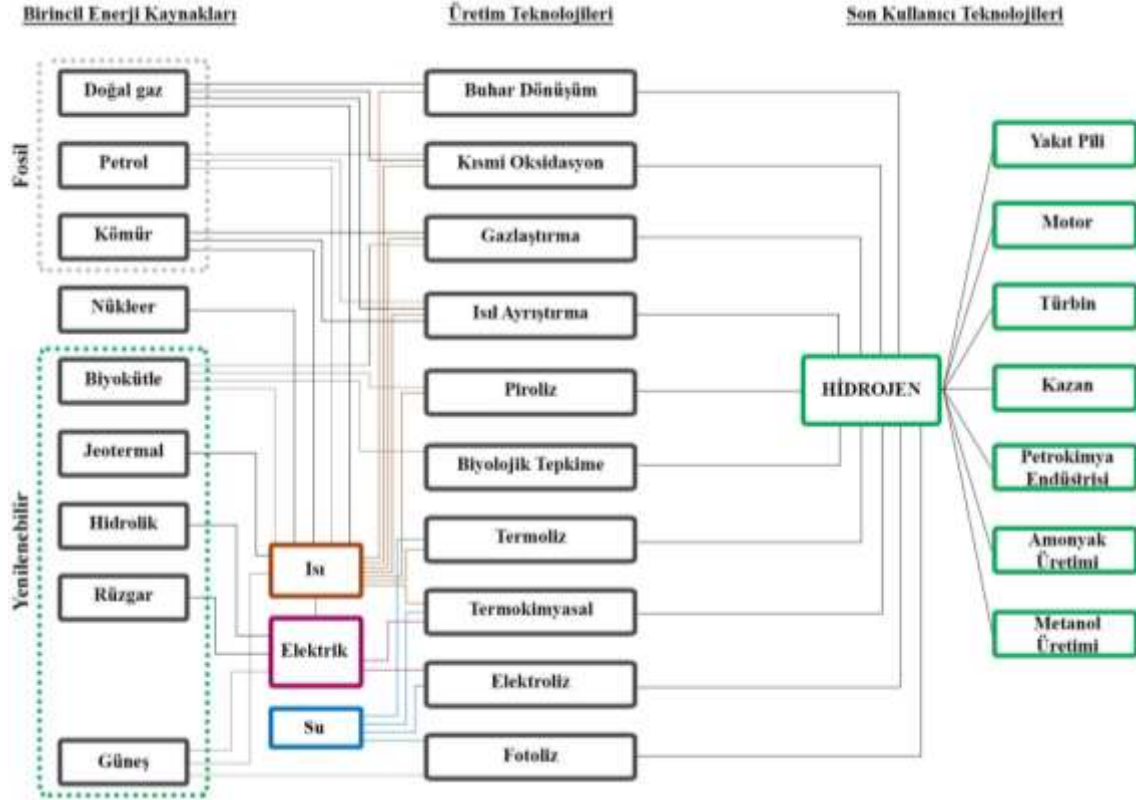
Hidrojen, depolanabilir, taşınabilir, yakıt olarak çeşitli şekillerde kullanılabilir, yenilenebilir, temiz, ekonomik, güvenilir ve yenilenebilir enerji kaynaklarının yanı sıra nükleer ve fosil temelli birincil enerji kaynaklarından da elde edilebilir ve diğer enerji türlerine kolayca dönüştürülebilir niteliktedir. İdeal yakıt için gerekli tüm özellikleri sağlaması bakımından, hidrojen geleceğin en önemli enerji taşıyıcısı ve yakıtı olarak görülmektedir [43].

2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Depolanabilir, taşınabilir, yenilenebilir, temiz, ekonomik, güvenilir, yakıt olarak kullanılabilir nitelikte olan hidrojen, doğal bir enerji kaynağı olmadığı için üretilmesinde bir başka enerji kaynağı gereklidir. Birçok hammaddeden hidrojen üretimi mümkün olmakla birlikte temel olarak üretiminde fosil (kömür, petrol, doğalgaz vb.), nükleer, yenilenebilir (güneş, rüzgar, jeotermal, biyokütle, hidrolik vb.) enerji kaynakları kullanılmaktadır [19]. Üretilmesi aşamasında buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, fotosüreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur. Her prosesin kendine göre farklı gelişimleri, opsiyonları, zorlukları ve yararları vardır. Hammaddelerin yerel mevcudiyeti, teknolojinin olgunlaşması, piyasa

uygulamaları, talep, politika ve maliyetler hidrojen üretimi için bu seçeneklerin seçimini ve zamanlamasını etkileyecektir.

Hidrojen üretiminde kullanılan enerji kaynakları, üretim teknolojileri ve son kullanıcı teknolojileri genel hatlarıyla şematik olarak Şekil 2.2 ile gösterilmiştir.

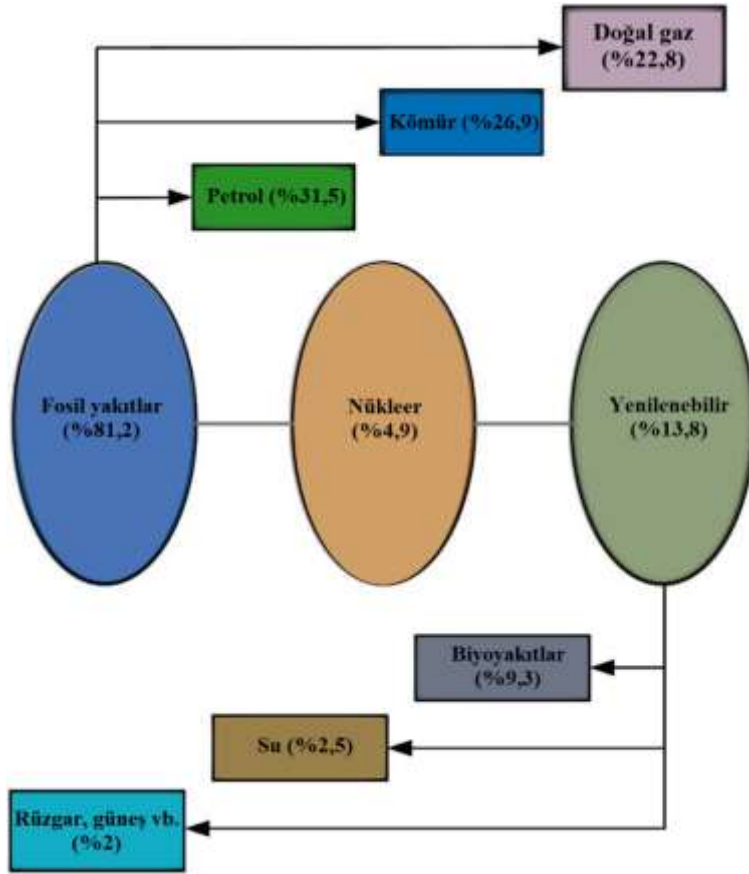


Şekil 2.2. Hidrojen üretim yöntemleri [19, 54]

Hidrojen üretiminde kullanılan birincil enerji kaynakları temelde ikiye ayrılmaktadır. Bunlar fosil enerji kaynakları ve yenilenebilir enerji kaynakları şeklindedir.

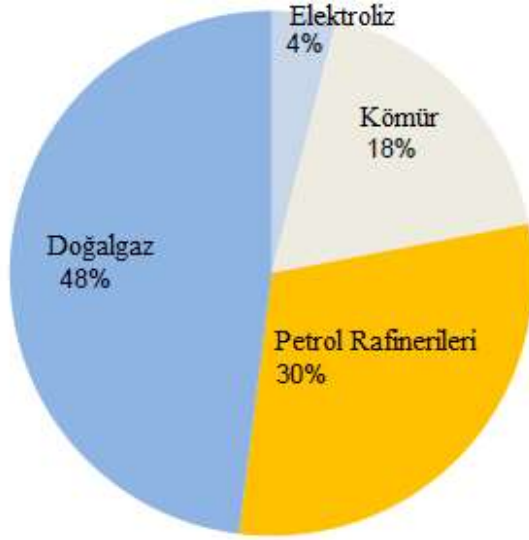
2.2.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Uluslararası Enerji Ajansı 2020 verilerine göre fosil yakıtlar, küresel enerji arzının %81,2'sini oluşturarak büyük bir paya sahiptir [41]. Bunu, %13,8 payı olan yenilenebilir enerji kaynakları (biyoyakıtlardan %9,3, rüzgar/güneş gibi kaynaklardan %2,0 ve hidroelektrikten %2,5) ve %4,9 nükleer enerjisi izlemektedir. Küresel enerji arzının dağılımının şematik gösterimi Şekil 2.3 ile verilmiştir.



Şekil 2.3. Küresel enerji arzının kaynaklara göre dağılımı [41]

Hidrojen, çevre ve insan sağlığı açısından en temiz enerji taşıyıcı olarak kabul edilmesine rağmen, üretiminde en çok kullanılan ve en ekonomik yöntemler küresel enerji arzına paralel şekilde fosil yakıtların dönüşümüdür. Fosil yakıtlar, üretim maliyetleri yakıt fiyatlarıyla güçlü bir şekilde ilişkili olduğu için, küresel hidrojen arzında da egemen konumdadır. Günümüzde de hidrojen üretimi en çok fosil enerji kaynakları ile gerçekleştirilmektedir [55]. Şekil 2.4'te günümüzde hidrojen üretim kaynaklarının dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Günümüzde küresel hidrojen üretim kaynaklarının dağılımı [56]

Uluslararası Enerji Ajansı'nın 2015 Raporu'na göre günümüzde hidrojen üretiminde kullanılan en yaygın kaynak %48'lik oranıyla doğal gazdır. Doğal gazı sırasıyla petrol (%30) ve kömür (%18) izlemektedir. Fosil kaynaklardan hidrojen eldesinde buhar dönüşüm (steam reforming), kısmi oksidasyon, ısı ayrıştırma (cracking), gazlaştırma, piroliz, termoliz, termo-elektrokimyasal, elektroliz, fotokimyasal, foto-elektrokimyasal, fotoliz teknolojileri gibi yöntemler kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan buhar dönüşüm, kısmi oksidasyon, ototermal dönüşüm, gazlaştırma ve piroliz yöntemleri aşağıda ayrıntılarıyla açıklanmıştır.

Buhar Dönüşüm (Buhar Yapılandırılması)

Buhar dönüşüm (steam reforming), fosil kaynaklardan hidrojen üretimi için kullanılan en eski ve en çok uygulanmış yöntemdir. Bu yöntemde genellikle yakıt olarak doğal gaz ve diğer hafif hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Yöntemde hidrokarbon yakıt kaynağı buharla reaksiyona girerek katalitik yolla sentez gazına (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) dönüştürülmektedir. İşlemde öncelikle metan (CH_4) ve su buharı reaksiyona girerek karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H_2) oluşturur (Eş. 2.1).



Sonrasında su gazı yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşir ve CO , CO_2 ve H_2 'ye dönüşür (Eş. 2.2) [57].



Net olarak metan buhar dönüşümü reaksiyonu aşağıdaki gibi olmaktadır.



Buhar yapılandırılması reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur ve yüksek miktarda ısı gerektiren bir işlemdir. Bu nedenle, buhar dönüşüm işlemi endüstride 800-1000°C aralığında gerçekleşirler [58]. Metanın hidrojene dönüştürülmesi için gereken yüksek sıcaklıklar, yüksek alaşımlı nikel-krom çelik gibi termal olarak dayanıklı malzemelerin kullanımını gerektirmektedir [59]. Katalizör yatağında kok oluşumu ve sıcaklık profillerinin ortaya çıkması da gibi durumlar yöntem için dezavantaj oluşturmaktadır [60].

Metan buharı reformasyonundaki dezavantajların üstesinden gelmek için ve hidrojen üretimini en yüksek düzeye çıkarmak için, seramik oksitler veya hidrolik çimento ile stabilize edilmiş oksit destekli nikel gibi yüksek performanslı katalizörler gerekmektedir [61]. Bununla birlikte, bu yönler dikkate alındıktan ve dezavantajlar minimums indirildikten sonra, metan buharı reformasyonu, hidrojen açısından zengin bir gaz ve daha az miktarda karbon dioksit, karbon monoksit ve metan üretimi için elverişli bir yöntemdir. Ancak bu yöntemle üretilen hidrojen diğer bileşiklerle karıştığı için saflaştırma için bir ayırma adımı gerekmektedir. Endüstride, basınç salınlı adsorpsiyon sistemi aracılığıyla %70-95'lik bir geri kazanımla hidrojen %99,999'a kadar saf olarak elde edilebilmektedir [62].

Kısmi oksidasyon

Kısmi oksidasyon, hidrokarbon yakıtları hidrojen, karbon monoksit ve diğer kısmen oksitlenmiş türlerin bir karışımına dönüştürmek için kullanılan ekzotermik bir işlemdir [63]. Kısmi oksidasyon, buhar reforming reaksiyonlarına alternatif bir yaklaşımdır. Yöntemde metandan ağır akaryakıt ve kömüre kadar farklı hammaddelerle çalışabilmektedir. [19, 64]. Kısmi oksidasyon, ağır fuel-oil ve kömürden hidrojen elde etmek için uygun bir teknolojidir [65].

Yöntemin avantajlarından biri, oksijenle reaksiyonların herhangi bir dış enerji kaynağına ihtiyaç duymadan ekzotermik olarak gerçekleşmesidir [63]. Kısmi oksidasyon

reaksiyonlarının ürün dağılımı, C/O oranına bağlıdır ve yüksek reaksiyon sıcaklıkları ($>1000^{\circ}\text{C}$) ile sınırlıdır; bu nedenle, kısmi oksidasyon reaksiyonları genellikle daha düşük sıcaklıklarda heterojen katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Soy metallerden daha ucuz olan geçiş metali bazlı katalizörler, oksidasyon durumlarını değiştirebilmeleri ve reaktanları ve ara maddeleri yüzeylerine adsorbe edebilmeleri nedeniyle kısmi oksidasyon reaksiyonları için uygundur [66].

Kısmi oksidasyon yöntemi için net reaksiyon aşağıdaki gibi olmaktadır:



Termodinamik olarak kısmi oksidasyon prosesinde, 550°C 'nin üzerinde H_2 ve CO en çok bulunan ürünlerdir [67]. Ancak CO , kok oluşumunda büyük rol oynamaktadır. Oluşan CO , CO_2 'e oksidasyonu veya H_2 üretimini artırmak için su gazı yer değiştirme reaksiyonu ile giderilebilmektedir.

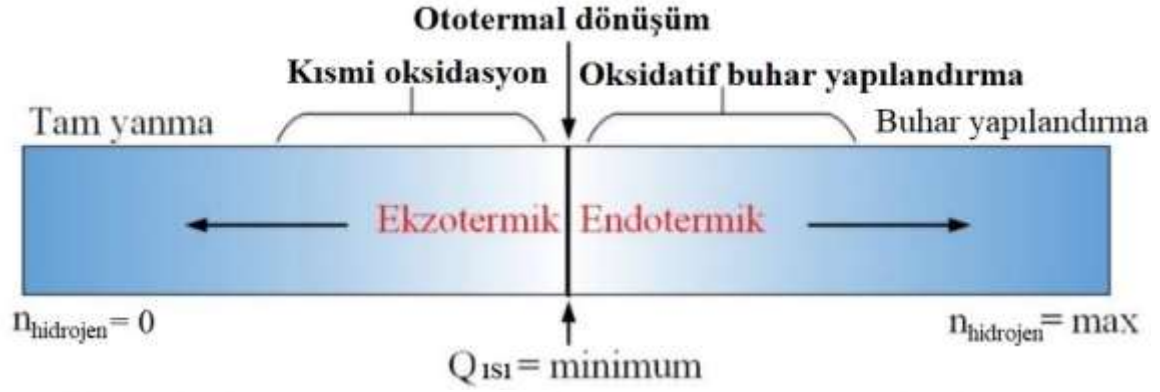
Kısmi oksidasyon yönteminin, basit kullanım, daha düşük enerji tüketimi ve esnek hammadde kullanımı gibi çeşitli avantajları vardır. Bununla birlikte, yüksek reaksiyon ekzotermikliği nedeniyle sıcak noktalar oluşturması bakımından kullanılan reaktörün ömrünün kısılması ve beraberinde sinterleşmeden kaynaklı kullanılan katalizörün deaktive olması gibi endüstriyel uygulamalarında dezavantajları mevcuttur [68-70].

Ototermal dönüşüm

Ototermal dönüşüm, endotermik buhar dönüşüm ve ekzotermik kısmi oksidasyon reaksiyonlarının kombinasyonu şeklinde yürüyen bir yöntemdir. Ototermal dönüşüm yönteminde, kısmi oksidasyon ve yeniden yapılandırma reaksiyonları çakıştığı için adyabatik dönüştürücüye buhar ve oksijen beslenmektedir [71]. İşlemden, düşük karbon monoksit içeriği ile hidrojen üretim oranını artırmak hedeflenmektedir.

Buhar yapılandırma ve kısmi oksidasyon yönteminde olduğu gibi, katalizör seçimi önemli bir rol oynamaktadır. Nikel bazlı katalizörler etkinlikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle yöntemde sıklıkla kullanılırlar [72]. Hidrojen üretimi için kullanılan buhar yapılandırma,

ototermal dönüşüm ve kısmi oksidasyon teknolojileri için egzotermik ve endotermik çalışma aralığını gösteren şematik görsel Şekil 2.5 ile gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Buhar yapilandırma, ototermal dönüşüm ve kısmi oksidasyon çalışma aralıkları

Ototermal dönüşüm yönteminde harici bir ısı gerekmemektedir. Buhar yapilandırma yöntemi daha yüksek verimliliğe ve düşük CO içeriğine sahip olmasına rağmen, endotermik olması nedeniyle gerekli enerjinin dışarıdan aktarılması gerektiğinden buhar dönüşüm yöntemine göre daha basit ve ekonomik bir yöntemdir [11]. Ayrıca ototermal dönüşüm yöntemi ile, tek başına kısmi oksidasyon yönteminden daha yüksek miktarda hidrojen üretilmektedir. İşlem dışarıdan enerji ihtiyacı olmaması sebebiyle çok hızlı bir şekilde başlatılabilmekte ve kapatılabilmektedir. Yüksek termal verimliliği göz önüne alındığında, buhar yapilandırılması veya kısmi oksidasyondan daha düşük enerji gerektiren bir yöntemdir. Hidrojen verimi açısından kısmi oksidasyondan yüksek ancak buhar dönüştürme işleminden daha düşük bir hidrojen verimi elde edilmektedir [72].

Gazlaştırma

Gazlaştırma, kömür, petrol atıkları ve biyokütle dahil olmak üzere yoğun sıvı veya katı yakıtların, sentez gazı oluşturmak üzere bir gazlaştırıcı reaktörde yüksek sıcaklık ve basınç altında oksijen ve buharla kısmen oksitlendiği bir teknolojidir [73].

Gazlaştırma işleminde zararlı emisyonları azaltmak ve yakıtın enerji yoğunluğunu artırmak için kömür yakmaya bir alternatif olması amaçlanmaktadır [74]. Hammadde olarak kömür kullanıldığında, yüksek sıcaklık ve basınçlarda buhar ve oksijen veya hava varlığında kömür, sentez gazına dönüştürülür [22, 75, 76]. Ana reaksiyonlar dışında, kömürün oksijen

veya buharla değil, Boudouard reaksiyonu yoluyla CO₂ gibi diğer reaksiyon ürünleriyle reaksiyona girerek ek CO ürettiği başka ikincil reaksiyonlar da gerçekleşebilmektedir [77]. Fosil kaynakların gazlaştırma yoluyla hidrojen üretimi ile ilgili temel dezavantaj, yüksek karbon içeriği göz önüne alındığında daha yüksek CO₂ emisyonları açığa çıkarması olmaktadır. Bu nedenle gazlaştırmanın karbon tutulmasına dayalı teknolojilerle birleştirilmesi dezavantajı azaltmaya yönelik bir adım olarak görülmektedir [37].

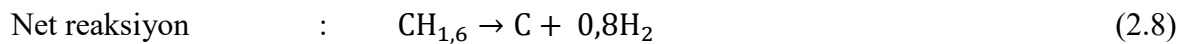
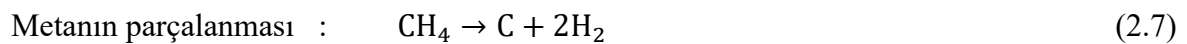
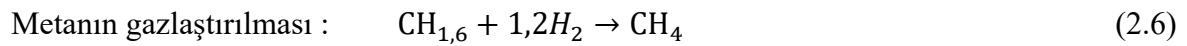
Gazlaştırma yöntemi ekonomik açıdan fosil yakıtların hammadde olarak kullanıldığı diğer hidrojen üretim teknolojileri ile karşılaştırıldığında, daha düşük hammadde maliyetleri açısından uygun ancak, sermaye maliyeti açısından diğer uygulamalara göre daha yüksektir [78].

Piroliz

Piroliz, farklı hafif sıvı hidrokarbonları oksijensiz ortamda elemental karbon ve hidrojene dönüştüren bir termal ayrışma işlemidir [79]. Piroliz işleminde gerçekleşen temel reaksiyon aşağıda verilmiştir [19].



Eş. 2.5'te olduğu gibi, 50-200°C aralığında kaynama noktalarına sahip hafif hidrokarbonların termokatalitik ayrışması boyunca elemental karbon ve hidrojen oluşumu gözlemlenirken, daha yüksek kaynama noktalarına (350°C üzeri) sahip ağır hidrokarbonların kullanıldığı piroliz işlemlerinde hidrojen üretimi iki adımda (metanın gazlaştırılması ve parçalanması) gerçekleşmektedir (Eş. 2.6, 2.7, 2.8) [19, 80].

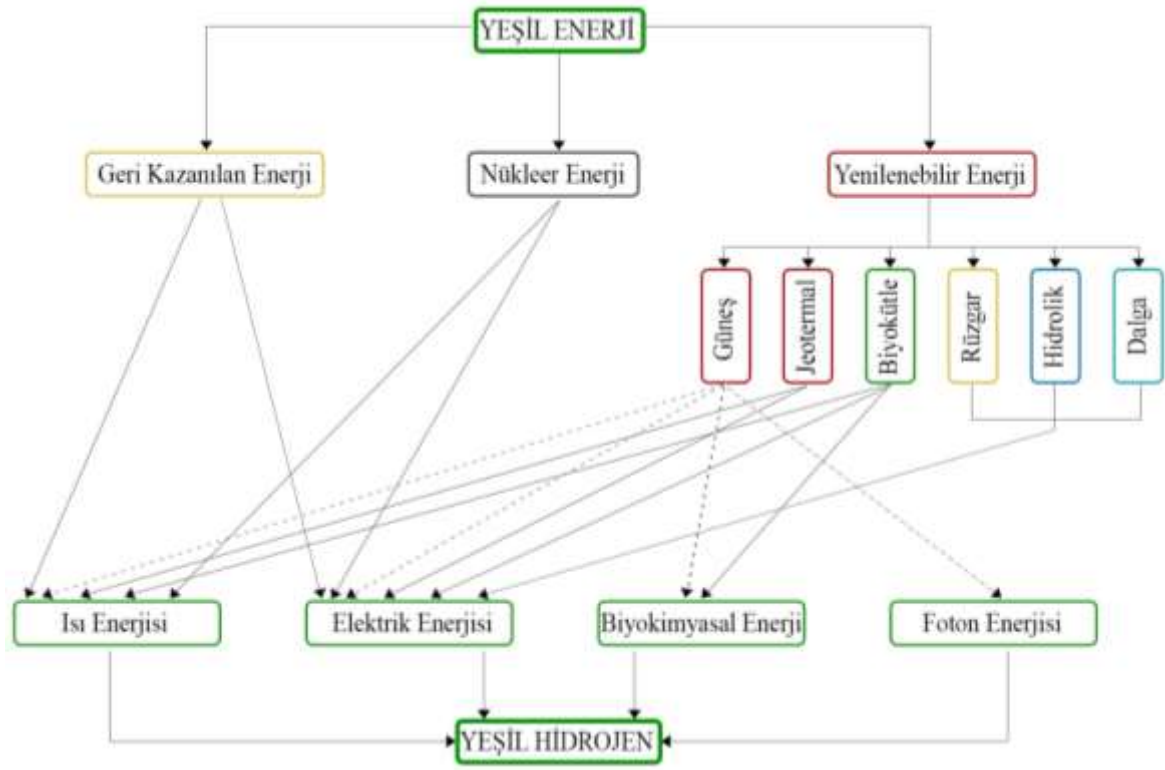


Enerji açısından buhar dönüşümü (steam reforming) işlemi ile piroliz işlemi karşılaştırılacak olursa, buhar dönüşümü işleminde hidrojen üretimi için 63,3 kJ/mol enerjiye ihtiyaç varken hidrokarbon piroliz işleminde hidrojen üretimi için gereken enerji 37,6 kJ/mol'dür [81]. Daha az enerji harcanması açısından hidrokarbon pirolizi hidrokarbonlardan hidrojen üretmek için buhar dönüşümü yöntemine göre daha iyi bir seçenektir. Ayrıca piroliz işlemi oksijensiz ortamda gerçekleştiği için CO₂ meydana gelmemekte, dolayısıyla elde edilen üründen CO₂ tutulması işlemine ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu durum da, hidrokarbon piroliz işleminde hidrojen üretim maliyetini buhar dönüşüm veya kısmi oksidasyon yöntemlerine kıyasla %25-30 azaltmaktadır [82]. Ancak piroliz işleminde hidrojenin kısmi basıncının tepkime karışımında düşük olması ve bu nedenle hidrojenin ayrılma verimliliği düşmesi yöntemin dezavantajı olmaktadır [19, 80].

2.2.2. Yenilenebilir Kaynaklardan Hidrojen Üretimi

Fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve fosil yakıt kullanımına bağlı sera gazı emisyonları ve etkileri nedeniyle, hidrojen üretimi için yenilenebilir kaynakların kullanılması önem arz etmektedir [83, 84]. Hidrojen; güneş, jeotermal, rüzgar, gel-git, dalga, biyokütle (hayvan atıkları, ekin artıkları, tarımsal atıklar, kereste atıkları, su bitkileri, belediye katı atıkları vb.) ve hidroelektrik enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklardan farklı üretim teknikleri kullanılarak üretilmektedir [19, 80].

Çevreci hidrojen üretiminde gerekli enerji dört ana kategoride sınıflandırılmaktadır. Bunlar ısı enerjisi, elektrik enerjisi, foton enerjisi ve biyokimyasal enerjidir. Şekil 2.6'da hidrojen üretiminde kullanılan yenilenebilir enerjilerin üretim yolları şematik olarak gösterilmiştir [85].



Şekil 2.6. Hidrojen üretiminde kullanılan yenilenebilir enerjilerin üretim yolları [85]

Hidrojen üretiminde kaynak olarak yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, elektrik, ısı, biyokimyasal ve foton enerjisi kullanılabilir. Foton enerjisi, yalnızca güneş enerjisinden sağlanan bir enerji çeşididir. Biyokimyasal enerji, karbonhidrat, glikoz ve şeker gibi organik maddelerde depolanan bir enerji türü olup, belirli mikroorganizmalar tarafından hidrojen üretmek için veya kimyasal olarak ısı enerjisine dönüştürecek şekilde üretilmektedir. Nükleer enerji de, kullanımı sonucu sera gazı emisyonu gerçekleşmediğinden yeşil enerji kapsamına değerlendirilmektedir [85]. Hidrojen üretiminde doğrudan tek bir enerji kaynağının kullanımının yanı sıra bu kaynakların ikili birleşimleri de kullanılabilir. Hidrojen üretimi için kullanılan yenilenebilir enerji çeşitleri, üretim yöntemleri ve hidrojen kaynakları Çizelge 2.3 ile gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Hidrojen üretimi için kullanılan yenilenebilir enerji çeşitleri, üretim yöntemleri ve hidrojen kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynağı	Üretim yöntemi	Hidrojen kaynağı
Elektrik	Elektroliz Plazma arkı ile ayrıştırma	Su Doğalgaz Biyogaz
Isı	Termoliz Termokataliz Termokimyasal prosesler	Su Biyokütle Hidrojen sülfür Biyoyakıt
Foton	Fotovoltaik elektroliz Fotokataliz Biyofotoliz	Su
Biyokimyasal	Karanlık fermentasyon Enzimatik	Biyokütle Su
Elektrik + ısı	Yüksek sıcaklık elektroliz Kömür gazlaştırma Buhar dönüşüm Termokimyasal prosesler	Su Fosil yakıtlar Biyoyakıt
Elektrik + foton	Fotoelektroliz	Su
Biyokimyasal + ısı	Termofilik çürüme	Biyokütle
Foton + biyokimyasal	Biyofotoliz Fotofermentasyon Yapay fotosentez	Su Biyokütle

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanıldığı düşük maliyetli hidrojenin üretilmesi, hidrojen ekonomisinde önemli rol oynamaktadır. Günümüzde hidrojen, üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle, fosil yakıtların yerini tamamen alabilecek duruma ulaşmasa da üretim aşamasında karbon içermemesi, sera gazı etkileri oluşturmaması gibi olumlu nedenlerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi de önemli bir çalışma konusu olmaktadır.

Hidrojen jeotermal, biyokütle, rüzgar, güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretildiğinde sıfır karbon içerikli enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan sıfır karbon salınımı olan daha çevreci hidrojen üretimi temelde dört başlık altında toplanmaktadır.

Bunlar;

- Güneş enerjilerinden hidrojen üretimi
- Rüzgar enerjilerinden hidrojen üretimi

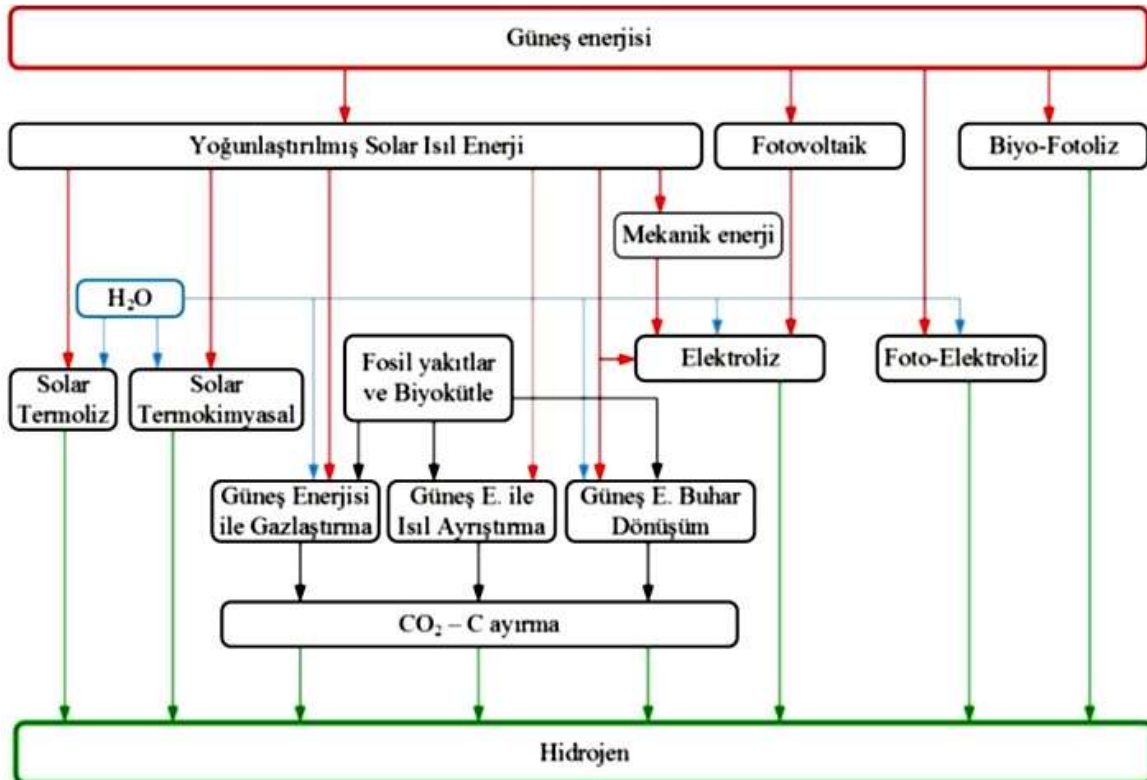
- Biyokütleyle dayalı termokimyasal yöntemlerle hidrojen üretimi
- Biyokütleyle dayalı biyolojik yöntemlerle hidrojen üretimidir.

Güneş Enerjisinden Hidrojen Üretimi

Hidrojenin güneş enerjisi kullanımı ile üretilmesi hem çevre yönünden hem de ekonomik yönden büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Fosil yakıtların sınırlı ömrü ve sera gazı emisyonu gerçeği göz önüne alındığında, son yıllarda güneş-hidrojen sistemi üzerinde çalışmalar artmaktadır. Güneş enerjisi ile hidrojen üretiminde dört temel sınıflandırma vardır. Bunlar:

- Fotovoltaik
- Fotoelektrokimyasal
- Fotobiyolojik
- Güneş termal enerjidir [86].

Güneş enerjisinden hidrojen üretim yöntemleri için Şekil 2.7’de şematik gösterim verilmektedir.



Şekil 2.7. Güneş enerjisinden hidrojen üretim yöntemlerinin şematik gösterimi [85]

Güneş enerjisi, ısı veya elektrik enerjilerine dönüştürülebilir ve depolanabilir. Bu amaç doğrultusunda fotovoltaik paneller, merkezi solar güç sistemleri, düz ve parabolik güneş kollektörleri, heliostatlar kullanılmaktadır [87].

Güneş enerjisi kullanılarak sağlanan termal enerji, düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık uygulamaları şeklinde iki ayrı sınıflandırma altında kullanılabilir. Fotovoltaik, fotoelektrokimyasal ve fotobiyolojik hidrojen üretim sistemleri düşük sıcaklık uygulamaları olarak sınıflandırılırken, güneş termoliz, güneş termokimyasal çevrimler, güneş enerjili gazlaştırma, güneş reformasyon ve güneşli kraklama yoğunlaştırılmış güneş enerjisinin yüksek sıcaklık uygulamasıdır [86].

Güneş enerjisinden hidrojen üretimi temelde, hidrojenin farklı yöntemlerle elde edilmesi için gerekli olan enerjinin güneş kaynağından sağlanmasına dayanmaktadır. Fotovoltaik sistemlerde serbest güneş enerjisi kullanılarak fotovoltaik gözelerden elektrik üretilmektedir. Fotovoltaik gözelerden üretilen elektrik enerjisi kullanılarak elektroliz yöntemi ile hidrojen üretimi sağlanmaktadır [88].

Fotoelektrokimyasal sistemler de hidrojen üretimi için güneş enerjisinin kullanıldığı bir diğer sistemlerdir. Temel prensibi hidrojen üretimi için suyun elektrolizi yönteminde gerekli gücü sağlayan fotoelektrokimyasal hücreler yardımıyla ışık toplanmasına dayanır [86]. İşlemden elektrolizde kullanılan elektrolitler içerisine yerleştirilen yarı iletken fotoelektrotlar güneş enerjisi ile aydınlatılmaya başlanmakta ve bu sayede fotoelektrokimyasal hücreler (PEC) tarafından elektroliz işleminin gerçekleşmesi ve su moleküllerinin ayrışması için gerekli voltaj üretilmektedir [89]. Birçok yarı iletken madde hidrojen üretimi için fotokataliz işlemlerinde kullanılabilir ancak CdS, SiC gibi yarıiletkenlerin çoğu fotokorozyon özelliklerinden dolayı uygun olmamaktadır. Fotokatalitik işlemlerde güçlü katalitik aktivite, yüksek kimyasal kararlılık gibi özelliklerinden dolayı en çok kullanılan fotokataliz TiO_2 olmaktadır [86].

Günümüzde fotovoltaik sistemler yaygınlaşmasına rağmen, kullanımlarındaki en önemli sınırlamalardan biri üretilen elektrik enerjisinin depolanmasında yaşanan zorluklardır. Fotovoltaik sistemler bu sınırlama nedeniyle, güneş enerjisi potansiyeli zayıf bölgelerde sadece yaz mevsimlerinde ve güneşli saatlerde kullanılabilir [90].

Fotobiyolojik yöntemler ile hidrojen üretiminde ise bitki ve alglerin fotosentezi şeklinde ilerleyen bir süreç mevcuttur. Biyolojik hidrojen üretimi temelde ışığa bağlı ve ışıktan bağımsız olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Işığa bağlı süreçlerde doğrudan veya dolaylı biyofotoliz ve fotofermantasyon gerçekleşirken, ışıktan bağımsız süreçlerde karanlık fermentasyon gerçekleşmektedir [91]. Bitkiler ve alglerden hidrojen üretimi, yenilenebilir bir kaynak olarak su kullanımı ve hava kirleticilerinden biri olan CO₂ tüketimi açısından ekonomik ve sürdürülebilir bir yöntem olarak değerlendirilebilir. Ancak düşük H₂ üretim potansiyeli, yeterli ışığı toplamak için önemli yüzey alanı gerekliliği ve atık kullanımının olmaması, biyo-hidrojen üretim yönteminin ana dezavantajlarıdır [80, 86, 92].

Yüksek sıcaklık güneş enerjisi uygulamalarında ise güneş termoliz, güneş termokimyasal çevrimler, güneş enerjili gazlaştırma, güneş reformasyon gibi yöntemler bulunmaktadır. Termoliz yöntemi, suyun yüksek sıcaklıkta termal olarak parçalanması sonucu hidrojen üretilmesi işlemidir. Termoliz işleminde 1400°C veya daha yüksek sıcaklıklara çıkarıldığında buhar molekülleri hidrojen ve oksijene ayrılarak parçalanmaya başlamaktadır. Su moleküllerinin parçalanması için gerekli enerji güneş ışınlarını toplayan güneş kulelerinden sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklıkların işletme maliyetini artırması, üretilen hidrojenin yüksek sıcaklıklarda saflaştırma ihtiyacı yöntemin dezavantajları olarak görülmektedir [86].

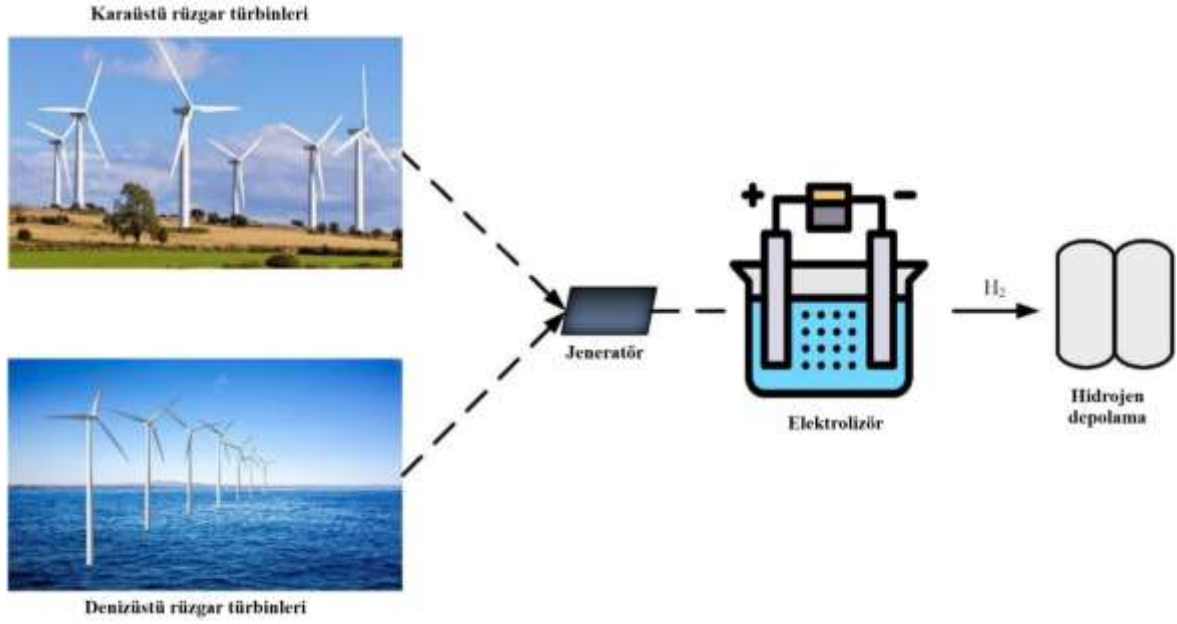
Termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretimi, su ve reaktantların yüksek sıcaklıklarda kimyasal değişime uğramasına dayanmaktadır. Kimyasal değişim sonucunda bazı bileşiklerle birlikte hidrojen ve oksijen gazları da elde edilmektedir. H₂/O₂ ayırma ihtiyacı olmadığından ve 1000°C'ye kadar düşük çalışma sıcaklıklarında çalışılabildiğinden termoliz yöntemine kıyasla daha uygulanabilir bir yöntemdir [86, 93].

Rüzgar enerjisinden hidrojen üretimi

Rüzgar enerjisi, temelde rüzgar enerjisini kullanarak elektrik üretme sürecini tanımlamaktadır. Rüzgar enerjisini elde etmek için rüzgar türbinleri kullanılmaktadır. Rüzgar, kinetik enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren türbinleri döndürmekte ve jeneratör mekanik enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Rüzgar enerjisi kaynağından çekilen elektrik enerjisi alternatif akım olup, doğru akım elektrik gücünü hidrojen üretimi için

elektrolizöre beslemek için alternatif akım/doğru akım dönüştürücüler kullanılmaktadır [94-96].

Rüzgar türbinleri temel olarak kurulum ve coğrafi konuma göre karaüstü ve denizüstü rüzgar türbinleri olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Rüzgar enerjisi temelli hidrojen üretim süreci

Rüzgar enerjisi kaynağından elde edilen elektrik enerjisi alternatif akımdan doğru akıma dönüştürülmekte ve suyu oksijen ve hidrojene ayıran elektrolizörde kullanılmaktadır. Rüzgar bazlı elektrik, elektrolizör tarafından hidrojen üretimi için kullanılmaktadır. Düşük rüzgar hızı aralıklarında yükü karşılamak için hidrojen de depolanabilmektedir [41].

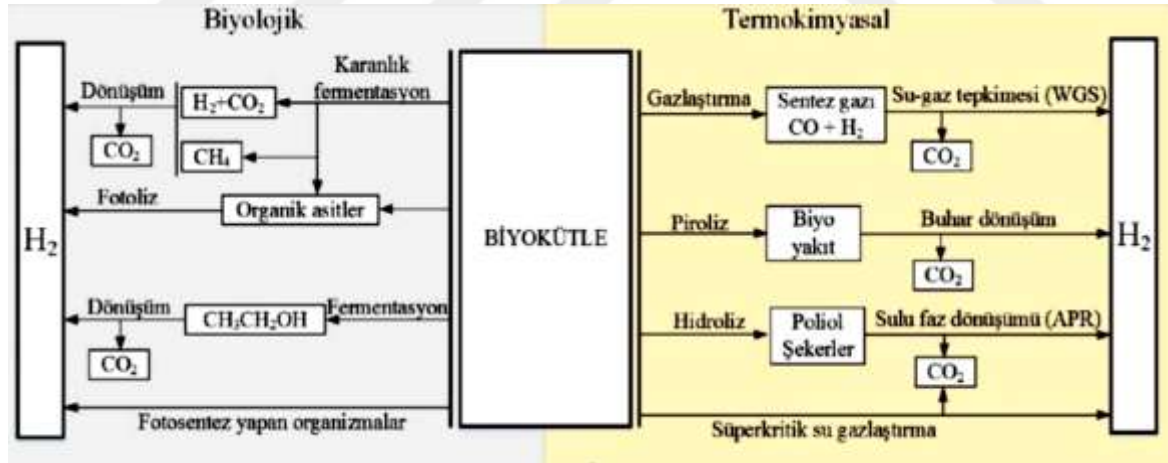
Rüzgar enerjisi sistemleri dünya çapında büyük bir potansiyele sahiptir. Ancak güneş enerjisinin sınırlamalarına benzer şekilde, rüzgar enerjisi üretimi de rüzgar hızının aralıklı doğasından etkilenmektedir. Rüzgar enerjisinin öngörülemez ve dağıtılamaz olması, yaygınlaşmasını engellemektedir [97].

Biyokütleden hidrojen üretimi

Biyokütle, petrolün en olası yenilenebilir organik alternatifidir. Biyokütle, hayvansal atıklar, katı belediye atıkları, mahsul kalıntıları, odunsu ürünler, tarımsal atıklar, su bitkileri, otsu türler, atık kağıtlar ve bunun gibi birçok maddeyi içermektedir [80].

Biyokütleden enerji üretim prosesleri temelde ikiye ayrılmaktadır. Bunlar termokimyasal ve biyolojik proseslerdir. Biyokütleden termokimyasal olarak hidrojen dönüşümünde gazlaştırma, piroliz ve süperkritik su gazlaştırma olmak üzere üç temel yöntem uygulanmaktadır. Endüstride termokimyasal yöntemler içerisinde en yaygın kullanılanları gazlaştırma ve piroliz yöntemleridir [98].

Biyokütleden biyolojik olarak hidrojen üretiminde ise doğrudan biyofotoliz, dolaylı biyofotoliz, biyolojik su-gazı reaksiyonu, foto-fermantasyon ve karanlık fermentasyon olmak üzere beş temel yöntem uygulanmaktadır [99]. Biyokütleden hidrojen üretimi için termokimyasal ve biyolojik yöntemlerin şematik gösterimi Şekil 2.9 ile verilmiştir.



Şekil 2.9. Biyokütleden hidrojen üretimi için termokimyasal ve biyolojik yöntemlerin şematik gösterimi [100]

Piroliz yönteminde biyokütle oksijensiz ortamda 0,1-0,5 MPa basınç ve 377-527°C sıcaklıkta gaz bileşiklere dönüştürülmektedir [101]. Diğer bir yöntem olan gazlaştırma işleminde ise genellikle nem içeriği %35'in altındaki biyokütller kullanılmaktadır [98]. Biyokütle yüksek sıcaklıklarda (727°C üzerinde) gazlaştırılır. Biyokütle parçacıklarının

kısmi oksidasyonu sonucunda gaz ve odun kömürü elde edilir. Odun kömürü son olarak H_2 , CO, CO_2 ve CH_4 oluşturmak için indirgenir. [102].

Süperkritik su gazlaşma işleminde ise reaksiyon $600^\circ C$ ve suyun kritik basıncının üzerinde gerçekleşir. $600^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, su güçlü oksitleyici özelliğe sahip olur ve suyun içerdiği oksijenin biyokütlenin karbon atomuna transfer olur. Yüksek yoğunluk nedeniyle karbon öncelikle CO_2 'e okside olur. Aynı zamanda az miktarda CO oluşur. Su ve biyokütledeki hidrojen atomları serbest kalarak H_2 elde edilir [99].

Biyokütleden biyolojik olarak hidrojen üretiminde kullanılan yöntemlerden doğrudan biyofotolizde mikroalg fotosentetik sistemler kullanılır ve güneş enerjisini kimyasal enerjiye çevirerek hidrojen üretilir [80, 99].

Dolaylı biyofotoliz, doğrudan biyofotolizde gözlenen O_2 'in engelleyici etkisinden kaçmak amacıyla uygulanan bir işlemdir. Fotosentezle biyokütle üretimi, biyokütle zenginleşmesi, karanlık fermentasyon ve hidrojene dönüşümü şeklinde adımlardan oluşmaktadır [103].

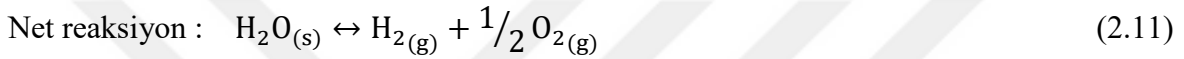
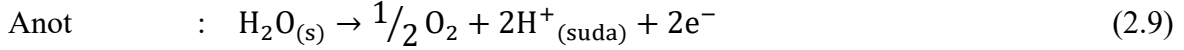
Biyolojik su-gazı reaksiyonunda *Rhodospirillum rubrum* gibi bazı bakteriler H^{++} 'nın H_2 'e indirgenmesi ve CO oksitlenmesi reaksiyonlarını birleştirerek ATP üretmek için tek karbon kaynağı olarak CO kullanarak H_2 ve CO_2 oluşturabilir. CO'nin oksidasyon reaksiyonu ile CO_2 'e dönüşümü ve H_2 açığa çıkması su gazı reaksiyonu olarak adlandırılır [103, 104].

Foto-fermantasyon yöntemi ise temel olarak fotosentetik bakterilerin güneş enerjisi ve organik asit ya da biyokütle kullanarak nitrojenaz aktivitesi ile hidrojen üretmesine dayanmaktadır [103, 105].

Suyun elektrolizi

Su, evrendeki en bol ve tükenmez hammaddelerden biridir ve elektroliz, termoliz ve foto-elektroliz gibi su ayrıştırma prosesleri yoluyla H_2 üretimi için önem arz etmektedir [106]. Birçok hidrojen üretim yöntemi arasında, saf hidrojen ve oksijen üretmek için suyun elektrolizinden çevre dostu ve yüksek saflıkta (%99,999) hidrojenin elde edilebildiği yöntem elektroliz yöntemidir [107]. Elektroliz yöntemi, suyun parçalanması için en etkili tekniği oluşturan yerleşik ve iyi bilinen bir yöntemdir [108].

Elektroliz işleminde gerçekleşen reaksiyon endotermiktir, bu nedenle gerekli enerji girişi elektrik enerjisi ile sağlanmaktadır [109]. Tipik bir elektroliz ünitesi (elektrolizör), elektrolit içine daldırılmış bir katot ve bir anottan oluşmaktadır. Elektrik akımı uygulandığında, su parçalanmakta ve katotta hidrojen üretilirken, anot tarafından oksijen elde edilmektedir. Suyun elektrolizinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir [110].



Suyun 25°C’de tersinir ayrışma gerilimi 1,23 V’tur. Teorik olarak elektroliz işleminin gerçekleşebilmesi için sisteme 1,23 V potansiyel uygulanması gerekmektedir. Fakat gerçek durumda sistemdeki aşırı gerilimlerden dolayı (aktivasyon aşırı gerilimi, difüzyon aşırı gerilimi, çözelti aşırı gerilimi vb.) 1,23 V’tan daha yüksek potansiyellerde gerçekleşmektedir [111].

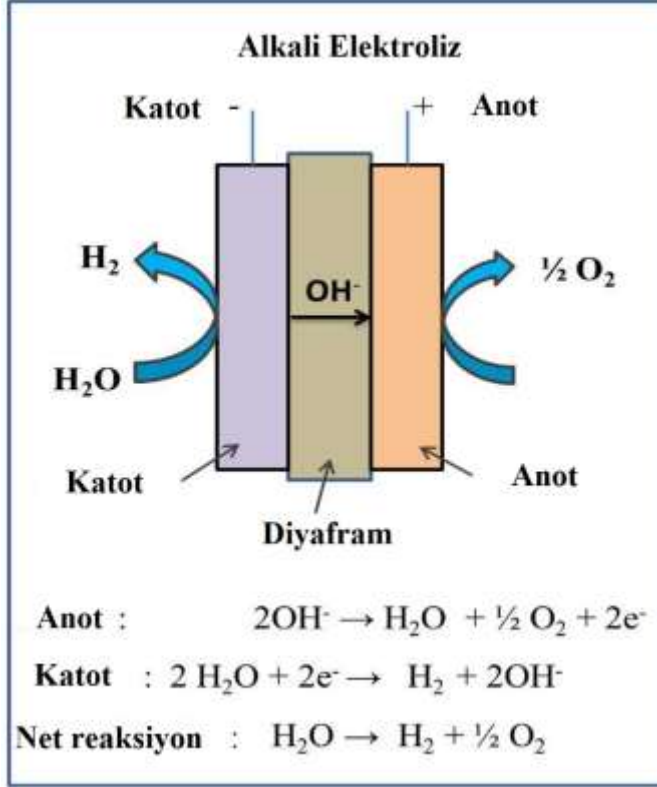
Su elektrolizi, elektrolitlerine, çalışma koşullarına ve iyonik madde türlerine (OH⁻, H⁺, O₂) göre dört tipte sınıflandırmaktadır. Ancak tüm elektroliz tiplerinde çalışma prensipleri aynıdır.

Alkali elektroliz

Alkali su elektrolizi ile hidrojen üretimi, dünya çapında ticari düzeyde megavat derecesine kadar iyi kurulmuş bir teknoloji olup ve ilk kez 1789’da Troostwijk ve Diemann tarafından tanıtılan bir elektroliz çeşididir [112-114].

Alkali su elektroliz işleminde başlangıçta katot tarafında iki molekül alkali çözelti (KOH/NaOH) bir molekül hidrojene indirgenmekte ve iki hidroksil iyonu (OH⁻) üretilmektedir. Üretilen hidrojen, katot yüzeyinden ayrılarak gaz halinde açığa çıkmaktadır. Hidroksil iyonları (OH⁻) ise, anot ve katot arasındaki elektrik devresinin etkisi altında gözenekli diyafram yoluyla anot tarafına aktarılmakta, burada oksijen ve suya

dönüşmektedir. Alkali elektroliz işleminde gerçekleşen mekanizmanın şematik gösterimi Şekil 2.10 ile gösterilmiştir.



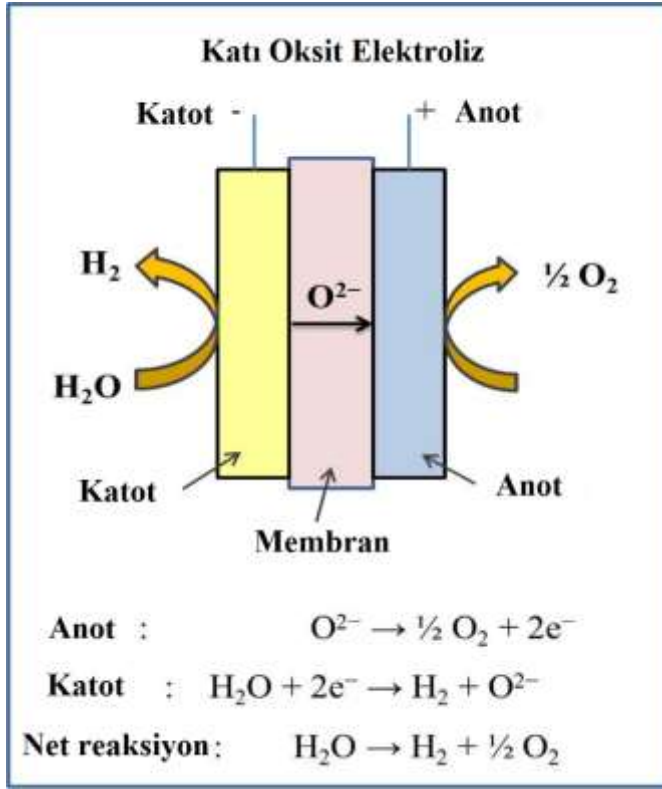
Şekil 2.10. Alkali elektroliz şematik gösterimi [110]

Hücresinin ortasında bulunan diyafram katot ve anodu ayırmakta, ayrıca üretilen gazların biribiri ile karışmasını önlemektedir. Alkali elektroliz işlemlerinde elektrolit olarak KOH/NaOH bazik sulu çözeltiler kullanılmaktadır. Elektrolit konsantrasyonu %20-30 aralığında olmaktadır. Çalışma sıcaklıkları ise 30-80°C gibi daha düşük sıcaklık aralığındadır [15, 115, 116]. Sınırlı akım yoğunlukları (400 mA/cm²'nin altında), düşük çalışma basıncı ve düşük enerji verimliliği gibi olumsuz yönleri vardır [15, 117].

Katı oksit elektroliz

Katı oksit elektroliz ilk kez 1980'lerde Donitz ve Erdle tarafından bulunan bir elektroliz çeşididir [114, 118]. Katı oksit elektrolizi, elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşmesi ve daha yüksek verimlilikle ultra saf hidrojen üretmesi nedeniyle büyük ilgi çekmiştir [119, 120].

Katı oksit elektroliz işleminde, yüksek basınçta ve 500-850°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Elektrolit olarak, Y_2O_3 katkılı ZrO_2 'den oluşan yoğun bir iyonik iletken kullanılmaktadır. Zirkonyum dioksit, yüksek mukavemeti, yüksek erime sıcaklığı (yaklaşık 2700°C) ve yüksek korozyon direnci nedeniyle kullanılmaktadır [121]. Katı oksit elektroliz işlemi mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 2.11 ile verilmiştir.



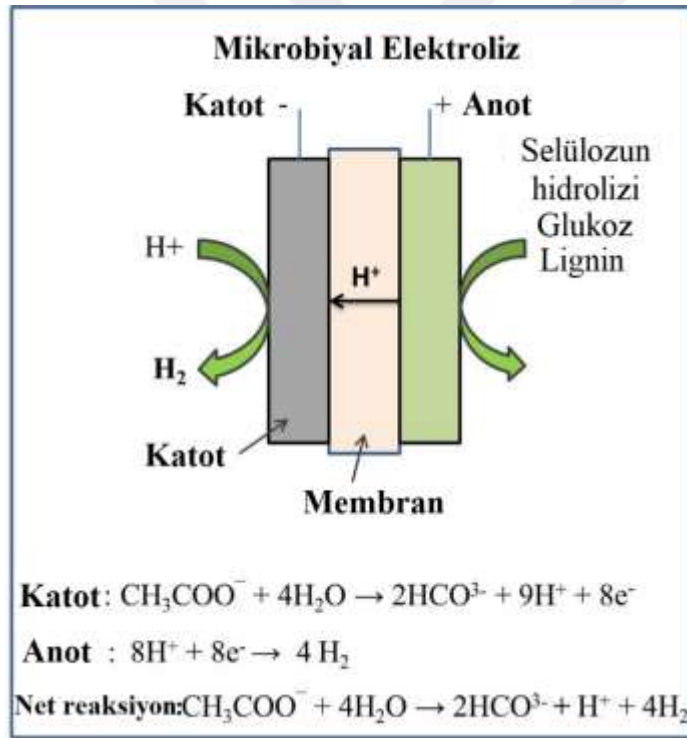
Şekil 2.11. Katı oksit elektroliz şematik gösterimi [110]

Yöntemin başlıca avantajları, düşük voltajlarda yüksek akım yoğunlukları ile yüksek verimlilikleridir (950°C'de 1,48 V'ta 3,6 A/cm²) [122]. Ancak katı elektrolit bulunduran sistem tasarımı, dayanıklılık ve maliyet problemleri gibi bazı dezavantajları mevcuttur [123].

Mikrobiyal elektroliz

Mikrobiyal elektroliz teknolojisi ile hidrojen üretimi yenilenebilir biyokütle ve atık sular dahil olmak üzere organik maddelerle gerçekleştirilebilen bir teknolojidir. Mikrobiyal elektroliz teknolojisi mikrobiyal yakıt hücreleri ile benzer işleyişe sahip ancak çalışma prensibi mikrobiyal yakıt hücrelerinin tam tersidir [124].

Mikrobiyal elektroliz hücrelerinde, elektrik enerjisi kimyasal enerjiye dönüştürülmektedir. Mikrobiyal elektroliz hücreleri, elektrik akımının etkisiyle organik maddelerden hidrojen üretmektedir. İşlemde başlangıçta anot tarafında substrat, mikroplar tarafından oksitlenmekte ve daha sonra CO₂, protonlar ve elektron üretilmektedir. Elektronlar dış devre boyunca katot tarafına hareket etmekte ve protonlar proton iletken membrandan katoda taşınırken, protonlar ve elektronlar ile birleşerek hidrojen üretilmektedir (Şekil 2.12). Mikrobiyal elektroliz işleminde, anot tarafında oksidasyon sırasında bir miktar elektrokimyasal potansiyel üretilmektedir ancak katot tarafında hidrojen oluşum reaksiyonu için gerekli olan voltajı vermek için yetersizdir, bu nedenle ekstra voltaj (0,2 V-1,0 V) gerektiren bir işlemdir. Bu nedenle suyun elektrolizinden bir miktar daha fazla voltaj gerektiren bir işlemdir [125].



Şekil 2.12. Mikrobiyal elektroliz şematik görseli [110]

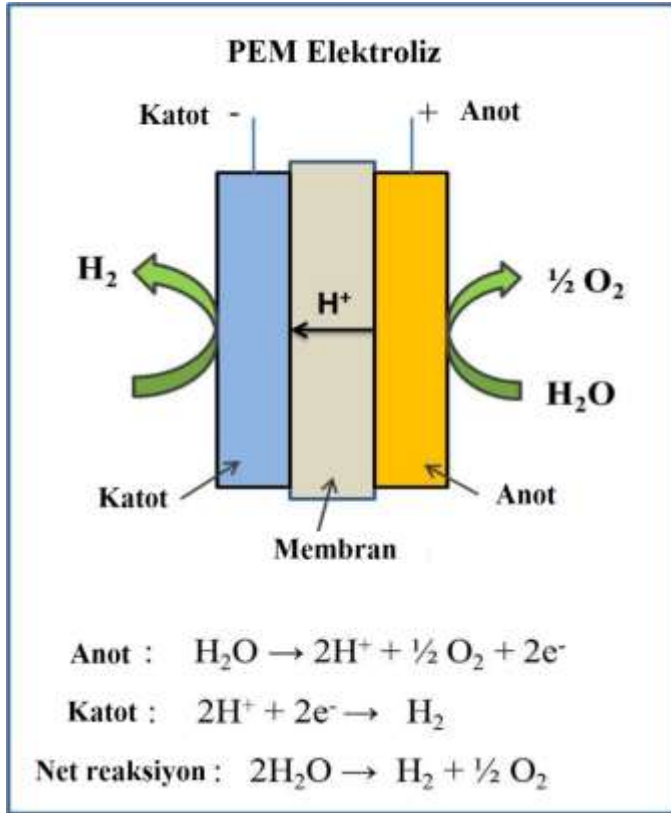
Bununla birlikte, bu mikrobiyal elektroliz teknolojisi hala geliştirilme aşamasındadır ve hidrojen üretim hızı, yüksek iç direnç, elektrot malzemeleri ve karmaşık tasarımına yönelik çeşitli zorluklara sahiptir [126].

Proton değişim membran elektrolizi (PEM)

PEM elektrolizi, alkali su elektrolizindeki dezavantajların üstesinden gelmek için 1966'da geliştirilen bir yöntemdir [127, 128]. PEM su elektroliz teknolojisi, elektrolit (proton iletkeni) olarak katı polisülfonlanmış membranların (Nafion, fumapem) kullanıldığı PEM yakıt hücresi teknolojisine benzer bir teknolojidir [20, 119, 129]. Proton değişim membranları daha düşük gaz geçirgenliği, yüksek proton iletkenliği, daha düşük kalınlık ve yüksek basınçta çalışabilme gibi birçok avantaja sahiptirler.

Sürdürülebilirlik ve çevresel etki açısından, PEM su elektrolizi, yenilenebilir enerjinin yüksek saflıkta hidrojene dönüştürülmesi için uygun yöntemlerden biridir. Kompakt tasarım, yüksek akım yoğunluğu (2 A/cm^2 'nin üzerinde), yüksek verimlilik, hızlı yanıt, daha düşük sıcaklıklarda çalışılabilmesi ($20\text{-}80^\circ\text{C}$) ve saf hidrojen üretilebilmesi gibi büyük avantajları vardır [20, 130, 131].

PEM su elektrolizinde, su elektrokimyasal olarak katotta hidrojen anotda oksijen oluşacak şekilde parçalara ayrılmaktadır. PEM su elektrolizinde anot bölgesine beslenen su, oksijene, protonlara ve elektronlara dönüşmektedir. Oluşan protonlar, proton ileten membran yoluyla katot tarafına taşınmaktadır. Elektronlar, reaksiyon için itici gücü (hücre voltajı) sağlayan harici güç devresi aracılığıyla anottan taşınmaktadır. Katot tarafında, protonlar ve elektronlar, Şekil 2.13'te mekanizmada gösterildiği gibi, hidrojeni üretmek için yeniden birleşmektedir [110].



Şekil 2.13. PEM elektrolizi şematik görseli

PEM elektrolizörlerin alkali elektrolizörlere kıyasla bazı avantajları bulunmaktadır. PEM elektrolizörlerde bazik elektrolit kullanılmamasından dolayı daha stabil ve güvenli çalışma koşulları bulunmaktadır. Ayrıca PEM elektrolizörlerde daha yüksek basınçta hidrojen gazı elde etmek mümkündür. Bunun yanı sıra kullanılan elektrolitin inceliğinden dolayı reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Alkali elektrolizörlerde ise elektrolizörün devreye alınması ve stabil çalışma koşullarına ulaşılması PEM elektrolizörlere göre daha uzun sürmektedir [132].

PEM elektrolizörlerde kullanılan katalizör malzemelerinin maliyeti, membran teknolojilerindeki mekanik ve iyonik iletkenlikten kaynaklanan sorunlar, yığının oluşturulması için gerekli bileşenlere ait problemler yaygınlaşmasında karşılaşılan sorunlardır [132, 133].

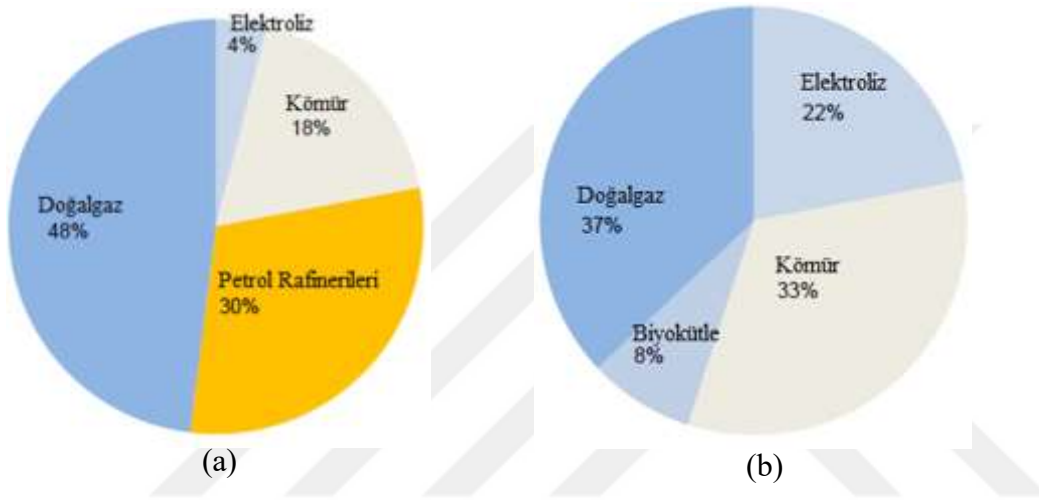
PEM elektrolizörlerde asidik ortam, anot ve katotta soy metallerin katalizör olarak kullanım zorunluluğunu oluşturmaktadır. Anot katalizörü olarak genellikle IrO_2 , RuO_2 gibi soy metal oksitler kullanılırken, katot katalizörü olarak platin, paladyum gibi daha stabil soy metaller kullanılmaktadır. Kullanılan katalizörlerin yüksek maliyeti önemli bir sorun getirmekte,

maliyetlerin düşürülmesi için soy metallerle beraber geçiş metallerinin kullanımına yönelik çalışmalar önem arz etmektedir [133]. PEM elektrolizörlerde karşılaşılan bir diğer sorun da kullanılan membranların yüksek maliyetidir. Kullanılan membranların iyi proton iletkenliği, kimyasal stabilizasyonu ve mekanik kararlılığı yüksek, istenmeyen gaz geçirgenliği düşük ve yüksek sıcaklıklarda da çalışabilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Belirtilen özellikleri karşılaması bakımından PEM elektrolizörlerde sıklıkla Nafion membranlar kullanılmakta ancak maliyetleri yüksek olduğu için dezavantaj yaratmaktadır [134].

PEM elektrolizörlerde diğer hücre bileşenleri de bipolar plakalar, akım toplayıcılar ve membran elektrot yapısıdır. Hücre bileşenleri içerisinde en büyük maliyeti oluşturan bipolar plakalar olmaktadır. Bipolar plakalar sıkıştırma görevlerinin yanı sıra bileşenlerin hücre içerisinde ve dışında transferlerinin düzenli bir biçimde gerçekleştirilmesi ile daha homojen bir termal kontrol oluşmasını sağlamaktadırlar. Bu nedenle kullanılacak bipolar plakaların elektriksel ve termal iletkenliği yüksek, gaz geçirgenliği düşük, korozyon direnci yüksek malzemelerden imal edilmesi gerekmektedir. Bu yüzden daha çok titanyum, grafit ve özel kaplamalarla üretilmiş paslanmaz çelik malzemelerden imal edilmektedir [135].

3. KÖMÜR ELEKTROLİZİ

Uluslararası Enerji Ajansı'nın 2015 Raporu'na göre günümüzde hidrojen üretiminde kullanılan en yaygın kaynak %48'lik oranıyla doğal gazdır. Doğal gazı sırasıyla petrol (%30) ve kömür (%18) izlemektedir. Elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminin günümüzdeki payı %4 olmasına rağmen 2050 yılına kadar olan bu yöntemin payının %22'ye artacağı öngörülmektedir (Şekil 3.1) [56].



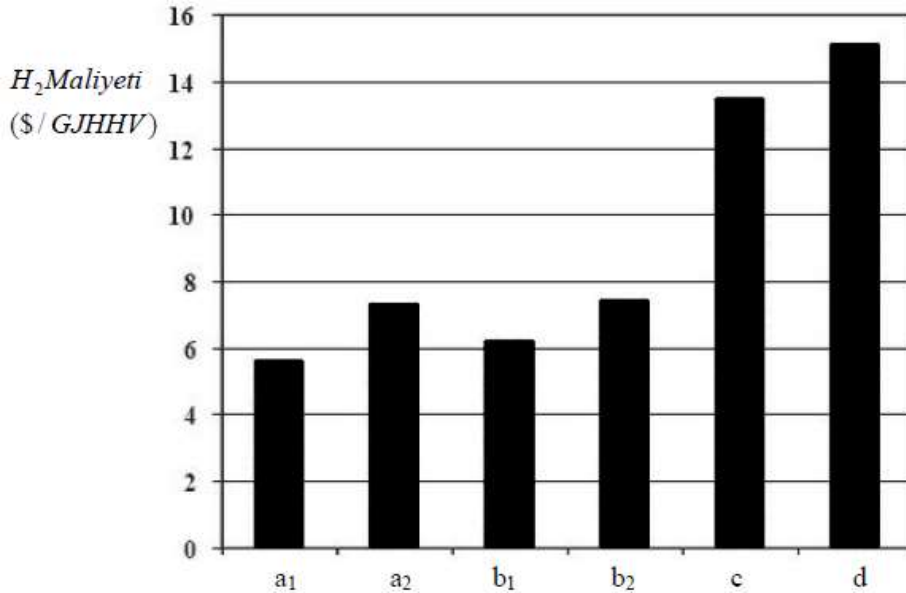
Şekil 3.1. (a) Günümüzde hidrojen üretiminin dağılımı (b) 2050 yılına kadar hidrojen üretimi ile ilgili öngörü [56]

Mevcut hidrojen üretim teknolojilerinden elektroliz yöntemi, gazlaştırma ve doğal gaz reforming ile karşılaştırıldığında daha temiz, daha yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilmesi ve işletme koşullarının daha ılımlı olması gibi pek çok avantaja sahiptir [13, 14]. Ancak yöntemin en büyük dezavantajı yüksek enerji tüketimidir [15]. Bu nedenle elektroliz yönteminde farklı kaynaklar kullanılarak yüksek enerji tüketiminden kaynaklanan maliyetin düşürülmesi ve böylelikle yüksek saflıkta hidrojenin daha ekonomik üretimi için yenilikçi ve özgün teknolojilerin geliştirilmesi ve araştırılması önem arz etmektedir. Bu kapsamda hidrojenin elde edilebileceği birçok kaynak arasında kömür, düşük maliyeti ve büyük arz nedeniyle cazip bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kömürden hidrojen üretiminde birçok yöntem olmakla birlikte en çok kullanılan yöntem gazlaştırmadır. Fakat gazlaştırma yönteminde çok yüksek çalışma sıcaklıkları (yaklaşık 800°C) ve basınç (1-100 atm), SO_x ve NO_x gibi zararlı kirleticilerin ortaya çıkması, ürün gazları ayırma ve saflaştırma ihtiyacı gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu gibi dezavantajlar,

yenilikçi bir yöntem olan kömür elektrolizi yöntemiyle aşılabilmektedir. Kömür-su karışımlarının elektrolizi ile kullanılacağı yerde istenilen miktarda ve daha düşük teorik gerilimde (suyun elektrolizinden) hidrojen üretilebilmektedir [25].

Hidrojen üretim süreçlerinde saflaştırma maliyetleri de dahil olmak üzere kömürden hidrojen eldesi, nükleer enerjiden elde edilen enerjinin kullanıldığı termokimyasal yöntem ve konvansiyonel elektroliz yöntemiyle hidrojen üretimine göre çok daha ekonomiktir [22]. Hidrojen üretim sistemlerinde uygulama açısından ekonomi oldukça önemlidir. Bunun için Şekil 3.2’de verilen H₂ üretim maliyetlerinin karşılaştırılması dikkate alınabilir.

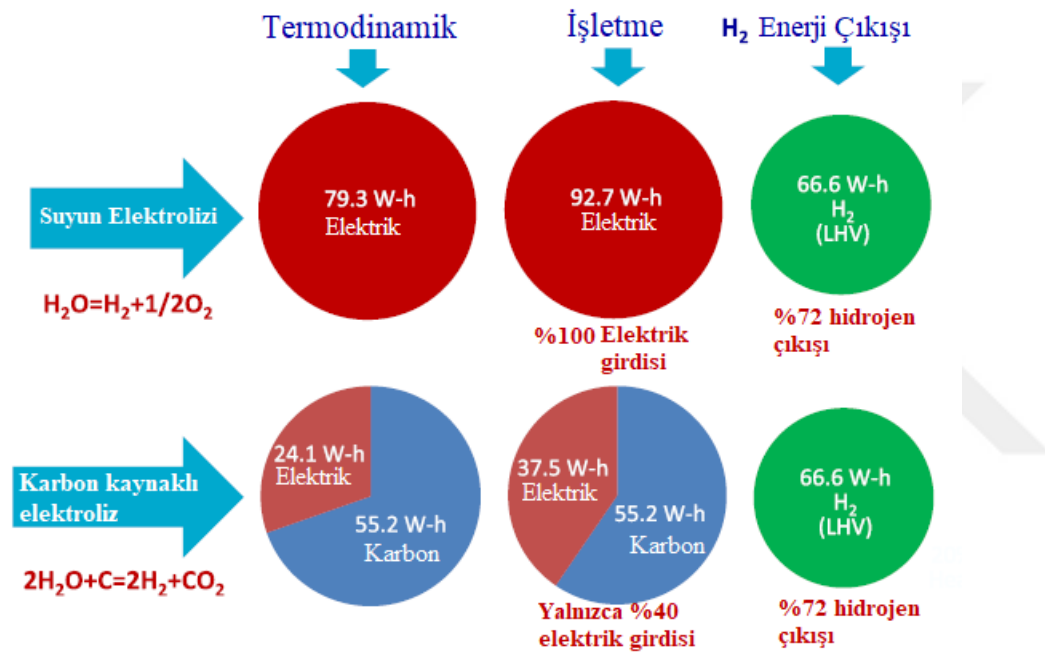


Şekil 3.2. H₂ elde etme maliyetleri (a₁: buhar Reformlama ile doğalgazdan H₂ eldesi, a₂: buhar reformlama ile doğalgazdan H₂ eldesi (CO₂ ayırma maliyeti dahil), b₁: kömürden H₂ eldesi, b₂: kömürden H₂ eldesi (CO₂ ayırma maliyeti dahil), c: nükleer enerji kullanımı ile H₂ eldesi (termokimyasal), d: suyun konvansiyonel yöntemle elektrolizi ile H₂ eldesi) [22]

Şekil 3.2’den görüldüğü üzere CO₂ ayırma maliyetleri de dahil olmak üzere doğal gaz ve kömürden H₂ eldesi, nükleer enerjiden elde edilen enerjinin kullanıldığı termokimyasal yöntem ve konvansiyonel elektroliz yöntemiyle hidrojen üretimine göre çok daha ekonomiktir. Ayrıca kömür rezervlerinin 150 yıldan fazla ömrü olduğu ve uzun vadede fiyat kararlılığı da dikkate alındığında hidrojen gazının ekonomik bir şekilde kömürden elde edilebileceği açıkça görülmekte, bu durum yöntem için büyük avantaj oluşturmaktadır [21]. Yatırım maliyeti açısından gazlaştırma, nükleer enerji kullanımı gibi diğer hidrojen üretim sistemleriyle karşılaştırıldığında, kömür elektrolizinde yatırım maliyeti diğerlerine göre çok

daha düşüktür, bu nedenle diğer sistemlere göre çok daha ekonomik hidrojen üretimi mevcuttur.

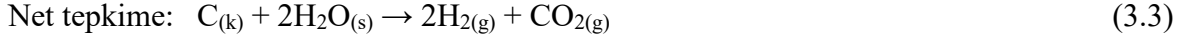
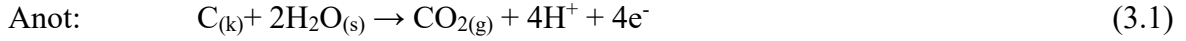
Karbon destekli elektroliz ile suyun elektrolizi arasında enerji gereksinimi bakımından kıyaslama yapıldığında, karbon destekli elektrolizde gerekli enerjinin bir kısmının karbonun kimyasal enerjisinden karşılandığı bilinmektedir. Şekil 3.3'te karbon kaynaklı elektroliz ile suyun elektrolizi arasında eşit miktarda hidrojen üretimi için gerekli enerji bakımından bir kıyaslama görseli şematik olarak verilmiştir.



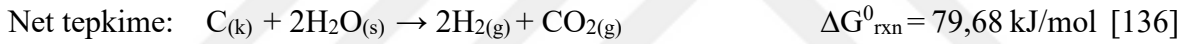
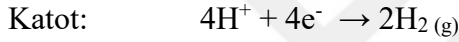
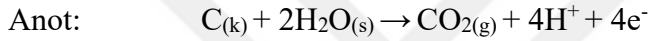
Şekil 3.3. Karbon kaynaklı elektroliz ile suyun elektrolizin enerji gereksinimi bakımından karşılaştırması [26]

Şekil 3.3'ten görülebileceği gibi, eşit miktarda hidrojen üretimi için suyun elektrolizinde gereken enerjinin yaklaşık %60'ının karbon kaynağından sağlanabileceği, böylelikle daha ekonomik hidrojen üretiminin mümkün olabileceği görülmektedir [26].

Hidrojen üretimi için asidik ortamda katı karbon destekli su elektrolizi kavramı ilk olarak 1979 yılında Coughlin ve Farooque tarafından önerilen bir yöntemdir [27]. Kömür elektrolizinde temel olarak, kömür içerisindeki karbonun suyun oksijeni ile oksidasyonu, bu esnada suyun hidrojeninin kazanılması şeklinde elektrokimyasal bir süreç gerçekleşmektedir. Kömür-su karışımlarına 1 V'luk potansiyel uygulandığında anot ve katot bölgesinde redoks mekanizması aşağıdaki gibi olmaktadır [25].



Coughlin ve Farooque tarafından önerilen çalışmada net reaksiyonun teorik hücre geriliminin -0,21 V olduğu belirtilmiştir. Aşağıda gösterildiği gibi, yapılan basit termodinamik hesap da teorik hücre geriliminin -0,206 V olduğunu göstermektedir. Bu değer çoğu literatürle uyumluluk göstermektedir. Teorik hücre potansiyelinin hesaplanmasıyla ilgili yapılan ön çalışma aşağıda gösterilmektedir.



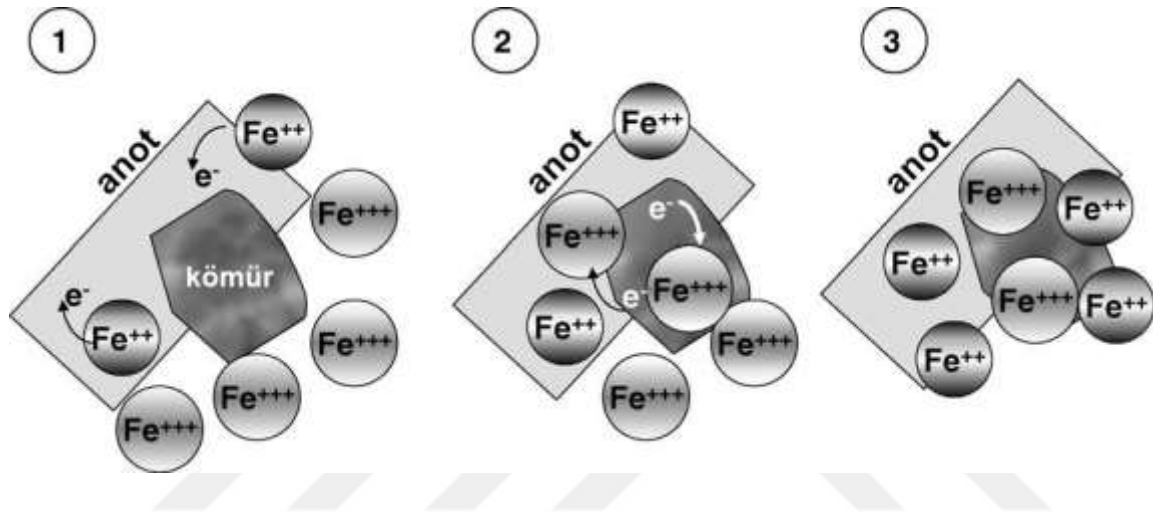
$\Delta G^0_{\text{rxn}} = -n F E^0_{\text{hücre}}$ (n: transfer edilen elektronun mol sayısı; F: Faraday sabiti (C/mol e⁻), $E^0_{\text{hücre}}$: hücre gerilimi (V))

$$E^0_{\text{hücre}} = \frac{\Delta G^0_{\text{rxn}}}{-nF} = \frac{79,68 \times 10^3 \text{ J/mol}}{-(4 \text{ e}^-) \times (96485 \frac{\text{Coulomb}}{\text{mol} \times \text{e}^-})} = -0,206 \text{ V}$$

Yapılan çalışmalar incelendiğinde gerçek hücre potansiyelinin teorik potansiyele göre daha yüksek gerilimlerde olduğu, ama yine de suyun elektrolizine göre (gerçek hücre potansiyeli -2 ile -2,5 V civarında) daha düşük gerilim gerektirdiği belirtilmiştir [25].

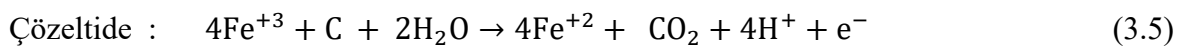
Kömür elektrolizi işlemi 0,21 V teorik voltaj değerine sahip düşük voltajda gerçekleşen bir süreçtir. Düşük voltaj, gerçekleşmesi beklenen oksidasyon reaksiyonunun hızının da yavaş ilerlemesiyle sonuçlanmaktadır. Yüksek voltajlarda çalışılmadan düşük voltajlarda oksidasyon hızının artırılabilmesi için kömür elektrolizinde çeşitli katalitik etkili katkı malzemelerinin desteğinden yararlanılmaktadır. $\text{Mn}^{+3/+2}$, $\text{Ce}^{+4/+3}$, $\text{Fe}^{+3/+2}$, $\text{I}^{-3/-}$, $\text{V}^{+5/+3}$ gibi farklı katalitik etkili katkı malzemelerinin kullanılabilirliği söz konusudur [137]. Kömür

elektrolizinde kullanılan katalitik etkili katkı malzemeleri, kömür ve anot yüzeyi arasındaki iyonların taşınmasını sağlamaktadır. Sürece katılan katalitik etkili katkı malzemesi anot tarafında yükseltgenmekte ve yükseltgenmiş haliyle ana reaksiyona katılarak oksidasyon hızını artırmaktadır [24]. Kömür elektrolizi çalışmalarında en yaygın kullanılan katalitik etkili katkı malzemesi $\text{Fe}^{+3/+2}$ iyonları kullanımıdır [17,18,23]. Katalitik etkili katkı malzemesi olarak $\text{Fe}^{+3/+2}$ iyonu bulunan ortamda kömür elektrolizinde gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi Şekil 3.4 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Kömür elektrolizinde $\text{Fe}^{+3/+2}$ iyonu varlığında gerçekleşen reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi (1) Fe^{+2} yükseltgenmesi (2) kömür yüzeyinde Fe^{+3} iyonlarının indirgenmesi (3) $\text{Fe}^{+3/+2}$ iyonlarının indirgenme-yükseltgenmesi ve kömürün oksidasyonu

$\text{Fe}^{+3/+2}$ iyonları kömür-su karışımı içeren çözeltiye eklendiğinde öncelikle anot yüzeyinde Fe^{+2} iyonlarının yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Sonrasında kömür yüzeyinde Fe^{+3} iyonlarının Fe^{+2} 'ye indirgenmesi ve kömürün oksidasyonuna katılması şeklinde bir reaksiyon mekanizması gerçekleşmektedir. Fe iyonlarının katkısıyla kömür elektrolizinde anotta ve çözeltide gerçekleşen reaksiyonlar sırasıyla Eş 3.4 ve 3.5 ile verilmiştir.



Kömür, suyun elektrolizine alternatif bir kaynak olmak için en belirgin ve düşük maliyetli bir seçenek olmasına rağmen, farklı kömürler için önemli ölçüde değişen çok çeşitli türler içeren inorganik bileşenlere sahip karmaşık aromatik kümelerden oluşan bir yapıya sahiptir

[20]. Tipik bir kömürün yapısı organik ve inorganik kısım olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır. Kömürün yapısını oluşturan organik bileşenler çeşitli maseraller halinde, inorganik bileşenler ise mineral yapılar halinde bulunmaktadır.

Kömürün yapısı makromoleküler olarak incelenecek olursa temelini karbon elementi oluşturmaktadır. Yapıdaki karbon elementine doğrudan veya dolaylı olarak, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt elementleri bağlıdır. Bir kömürün yapısında en fazla bulunan element karbon olup, karbondan sonra yapıda miktarca en fazla hidrojen bulunmaktadır. Karbon ve hidrojenden sonra ise oksijen bulunmakta, değişkenlik göstermekle birlikte devamında kükürt ve azot bulunan bir yapıya sahiptir. Kömür yapısında bulunan karbon hem alifatik, hem de aromatik yapılarda olabilmektedir. Oksijen ise hem organik fonksiyonel gruplarda, hem de inorganik yapıda bulunabilmektedir [53].

Organik bir madde olan kömürün yapısında çok çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bu bağlamda farklı kömürlerin yapısındaki farklı fonksiyonel grupların elektroliz sürecinde oksidasyona uğramalarının hidrojen oluşumuna etkileri de farklılık göstermektedir. Ayrıca karbonlu bileşiklerin haricinde kullanılacak kömürün yapısında bulunan diğer bileşiklerden kaynaklı farklı ürünler de oluşabilmektedir. Voltaj değişikliğine bağlı olarak gerçekleşebilecek reaksiyonlar, reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri ve teorik hücre potansiyelleri Çizelge 3.1 ile verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kömür elektrolizinde voltaj değişikliğine bağlı olarak gerçekleşebilecek reaksiyonlar, reaksiyonların Gibbs serbest enerjileri ve teorik hücre potansiyelleri

Reaksiyon	Serbest enerji, ΔG (kJ/mol)	Teorik hücre potansiyeli, $E_{\text{hücre}}$ (V)
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	99,74	0,52
$2H_2O + S \rightarrow SO_2 + 2H_2$	173,88	0,45
$2H_2O + N \rightarrow NO_2 + 2H_2$	525,54	1,36
$2H_2O + N \rightarrow NO + \frac{1}{2} O_2 + 2H_2$	561,03	1,45

Kömür elektrolizinde anot bölgesinde voltaj değişikliğine bağlı olarak reaksiyonlarda belirtilen ürün gazlarının çıkma durumu söz konusudur.

Kömür/karbon destekli elektroliz, hammadde olarak kullanılan ürünün yapısından oldukça etkilenen ve sistemin performansını belirleyen pek çok farklı parametreye sahip bir Kömürün bolca bulunabilmesi ve kolay temin edilebilmesinin yanı sıra esasen yapısındaki karbon elementinin sahip olduğu kimyasal enerji ve elektriksel olarak sahip olduğu özellikler, elektrokimyasal proseslerde önem arz etmektedir. Yapılan çalışmalarda kömür-su karışımlarının elektrolizi ile hidrojen üretiminin mümkün olduğu görülmektedir. Fakat kömür-su karışımlarının elektrolizi ile ilgili çalışmaların genelinden de anlaşılabileceği üzere hidrojen üretim sürecini etkileyen birçok parametre mevcuttur. Elektrot malzemesi, sıcaklık, pH, elektroliz ortamına eklenen katalitik etkili katkı maddelerinin etkisi, çözelti konsantrasyonu, yapılan çalışmalarda etkisi incelenen parametrelerden birkaçıdır. Parametrelerin fazla olması sebebiyle konu çok geniş kapsamlı olup, hala araştırılması ve açığa çıkarılması gereken birçok etkenden dolayı oldukça önemli bir çalışma konusudur.



4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kömür/karbon destekli elektroliz ile ilgili literatür incelendiğinde, kömür elektrolizinin hidrojen üretiminde suyun elektrolizine ekonomik açıdan bir alternatif olarak 1980'lerden günümüze kadar araştırıldığı görülmektedir. Kömür elektrolizi ile hidrojen üretimi için birçok farklı kaynak ve sistem kullanıldığı, farklı parametrelerin sisteme etkisinin incelendiği çalışmalar mevcuttur. Yapılan bu çalışmalardan birkaçı bu bölümde özetlenmiştir.

Kömür elektrolizi ile ilgili literatürde yer alan ilk çalışmalar Coughlin ve Farooque (1979) tarafından yürütülmüştür. Elektrot materyali olarak katotta Pt, anotta ise grafit kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalarında anotta Pt kullanılmış olup, grafit ve Pt anotun etkisi kıyaslanmıştır [138]. Oksidasyon potansiyeli bakımından aralarında çok büyük bir fark gözlenmemiş, benzer sonuçlar elde edilmiştir. Elektrolit olarak H_2SO_4 kullanılmış, yüksek sıcaklıklar için H_3PO_4 kullanımı önerilmiş fakat H_2SO_4 'e göre performansının az olduğu belirtilmiştir. Bu iki elektrolitin yanı sıra metanol elektrooksidasyonunda kullanılan triflorometan-sülfonik asit (TFMSA) elektroliti arasında karşılaştırma yapılmış, $40^\circ C$ 'de kütlece %40'luk konsantrasyonda en yüksek iletkenliğin H_2SO_4 'e ait olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada ayrıca sıcaklığın, kömür partikül büyüklüğünün ve konsantrasyonun etkisi incelenmiştir. Partikül boyutu küçük olan kömürle yapılan çalışmaların veriminin daha iyi olduğu belirtilmiştir. Kömür su karışımlarının konsantrasyonundaki artışın oksidasyon hızının artırdığı görülmüş, en yüksek oksidasyon hızı $70^\circ C$ 'de görülmüştür ($40^\circ C$ - $70^\circ C$). Ayrıca konsantrasyon artışının potansiyeli de artırdığını ($-0,85$ V'tan $-1,15$ V'a) bildirmişlerdir. Anottaki gaz bileşimi gaz kromatografi cihazıyla analiz edilmiş, CO ve CO_2 içerdiği belirlenmiştir. SO_2 oluşumundan bahsedilmemiştir [25].

Abreu vd (2006) tarafından yapılan çalışmada, potansiyostatik yöntemle kömür-su karışımlarının elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Elektrot olarak Pt, Pt-Rh, Pt-Ru, Pt-Ir ve Ti folyo üzerine yüklenmiş Pt kullanılmıştır. Pt-Ir hariç diğer elektrotlar arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. $40^\circ C$ 'de yürütülen çalışmada, Pt-Ir (80:20)'de yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir. Demir(III) ve demir(II) eklentisinin elektrooksidasyon üzerine etkisi incelenmiş, kömür-su karışımının içerisinde demir(III) ve demir(II) bulunmasının elektroliz hücresindeki ortalama akım yoğunluğunu önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir.

Kömür elektrolizi ile aynı şartlarda Pt-Ir elektrot kullanılarak grafit elektrolizi de gerçekleştirilmiş, kömür elektrolizinde akım yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmüştür. Sadece karbonun değil, diğer kimyasal grupların etkisinin de elektrolize etkisi olduğu belirlenmiştir. Kömür elektroliziyle 0,8 V'da 22 W·h/g-H₂ enerji tüketimiyle, H₂ üretiminin mümkün olduğu belirlenmiş, suyun elektrolizine göre %52 daha az enerji tüketimi olduğu belirtilmiştir [139].

Hesenova vd (2010) yaptıkları çalışmada kömür-su karışımının elektrooksidasyonunda Fe(II) ve Fe(III) iyonları varlığının etkisi test edilmiştir. Bu iyonların varlığında ortalama akım yoğunluğunun önemli derece de arttığı, kömürün elektrooksidasyonunda hidrojen açısından en iyi performansın Platin/İridyum yüklenmiş karbon keçe elektrot kullanımı ile sağlandığı, en fazla hidrojen gazının ise Tunçbilek kömürlerinden elde edildiği raporlanmıştır [140].

Abreu vd (2006), SEM, EDX, XRD ve XPS yöntemleri kullanılarak 1,5 M H₂SO₄, 100mM Fe⁺² ve 100 mM Fe⁺³ ortamında Pittsburgh No 8 kömürünün elektrolizinden sonra kömürün yapısını incelemişlerdir. Farklı elektrotlarla (Pt-Ir-Rh/Pt-Ir alaşımları kaplanmış karbon fiber elektrot) ve farklı sıcaklıklarda (40, 60 ve 80°C) kömürün elektrolizi yapılmıştır. Sıcaklığın artışı ile kömürün etkinliğinin arttığı gözlenmiştir. Karşı elektrot olarak platin kaplamalı karbon fiber kullanılmıştır. En iyi sonuç veren Pt/Ir kaplamalı elektrot olduğu ve karbon fiberin elektrota uygun yüzey alanı ve mükemmel kimyasal ve mekanik kararlılık sağladığı saptanmıştır. Kömürün elektrolizinde yapı bilgisi ve mineral bileşimi SEM-EDX analizi ile bulunmuştur. Orijinal kömür örneğindeki minerallerin kimliği XPS ve XRD yöntemleriyle bulunmuştur. Bunlar kuvars, kaolinit, hematit olarak belirtilmiştir. Elektrooksidasyondan sonra kömürün yüzeyinde illit ve siderit saptanmıştır [141].

Ahn vd (1995), 1 V'da, oda sıcaklığında ve bazik ortamda kömürün elektrokimyasal oksidasyonunu incelemişlerdir. Bazik ortamda kömür taneciklerinin elektrot yüzeyine daha hızlı ulaştığı gözlenmiştir. Platinin ve farklı nikel kaplamalı elektrotlarının etkinliği karşılaştırılmıştır. 14,3 g/L kömür içeren karışım 0,23 A/cm² başlangıç akımında ilk 300-400 C/g kömürde kömürün OH⁻ radikalleri ile çoğunlukla reaksiyona girdiğini göstermiştir. 400 C/g düzeyinden sonra kömür oksidasyon oranı düşmeye başlamış, 900 C/g kömürden daha fazlasına kadar kömür oksidasyonu devam etmiştir. Kömürün oksidasyonunda aynı potansiyelde nikel platinden altı kat daha yüksek etkinlik gösterdiği belirtilmiştir [142].

Botte vd. (2006), hidrojen üretimi için farklı elektrotlar (Pt, Rh, Pt-Ir, Pt-Ru ve Pt-Rh, Ir-Rh) kullanımının kömür karışımının elektrooksidasyonunu nasıl etkilediği incelenmiştir. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (SCE), karşı elektrot olarak da platin elektrot kullanılarak yapılan çalışmada asit ortamında kömür-su karışımının elektrolizi yapılmıştır. 5 mg/cm fiber bant üzerine eşit miktarda yüklenen Pt, Rh, Pt-Rh, Pt-Ir ve Pt-Ir-Rh elektrot çiftleri arasında Pt ve Pt-Ir elektrotlar ile en yüksek CO₂ Faradaik verime ulaşıldığı belirtilmiştir. Kullanılan elektrotlar arasında asidik ortamda aşınmanın etkisinin belirlenmesi amacıyla ağırlık ölçümü yapılmış; Pt ve Pt-Rh elektrotlarında %10'un üzerinde ağırlık kaybı görülürken, diğer elektrot çiftlerinde yaklaşık %2 ağırlık kaybı belirlenmiştir. Kömürün yanı sıra kömür-su karışımına grafit desteği ile karşılaştırma yapılmış, grafit varlığının kömür-su karışımında kömürün elektrooksidasyonu üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Kömür elektrolizi ile hidrojen üretimi için enerji tüketimi belirlenmiş, test edilen tüm elektrotlar için yaklaşık 22 Wh/g H₂ olarak belirlenmiştir. Elde ettikleri sonucun benzer çalışma koşulları altında suyun elektrolizi yoluyla hidrojen üretiminden %50 daha düşük olduğu ifade edilmiştir [143].

Badwal vd. (2015) tarafından yürütülen bir başka çalışmada, karbon destekli elektroliz ile suyun elektrolizi arasında enerji gereksinimi bakımından kıyaslaması yapılmış, karbon destekli elektrolizde gerekli enerjinin bir kısmının karbonun kimyasal enerjisinden karşılandığı belirtilmiştir. Suyun elektrolizi için gereken enerjinin yaklaşık %60'ının karbon kaynağından sağlanabileceği, böylelikle daha ekonomik hidrojen üretiminin mümkün olabileceği belirtilmiştir [26].

Botte (2014) çalışmasında kömür su karışımının elektroliz mekanizmasını vermiştir. Hücre voltajının 0,7 ile 1,0 V arasında değiştiğini, 100 mA/cm² akım yoğunluğu ve 25-110°C sıcaklık aralığında reaksiyonun yürütülebileceği belirtilmiştir. Elektroliz veriminin %75-85 oranında kömür cinslerine bağlı olduğu ifade edilmiştir [144].

Kınık vd. (2008) tarafından yürütülen bir çalışmada dört farklı kömür örneğinin (Tunçbilek, Çayırhan, Dakota ve Pittsburg) su ile karışımlarının 1 V sabit potansiyelde ve 480 dakika süreyle elektrolizi incelenmiştir. Elektroliz deneylerinde Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının kullanılmasıyla ortalama akım yoğunluğunda ve katotta oluşan hidrojen gazının miktarında önemli oranda (30 mL'den 80 mL'ye) artış gözlenmiştir. Kömür-su karışımının elektrokimyasal davranışı potansiyostatik yöntemle titanyum (titanyuma Pt/Ir kaplanarak),

karbon keçe ve karbon keçe üzerine elektrolitik olarak yüklenen Pt, Pd ve Pt/Ir elektrotları kullanılarak incelenen çalışmada kömürün elektrooksidasyonunda hidrojen oluşumu açısından en iyi performansı Pt/Ir yüklenmiş karbon keçe elektrotlar ile elde edildiği belirtilmiştir [53].

Erdoğan ve ark. (2008) tarafından yürütülen bir başka çalışmada kömür-su karışımlarının elektrooksidasyonuna Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının varlığının etkisi test edilmiştir. Kömür karışımında Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonlarının varlığının kömür elektrolizinde ortalama akım yoğunluğu değerlerini önemli bir şekilde arttırdığı bulunmuştur. Tunçbilek, Çayırhan, Pittsburg ve Dakota kömürleriyle yapılan elektroliz deneyleri 1 V sabit potansiyel altında 40°C sıcaklıkta sürekli karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolizi yapılan kömür örnekleri arasında hidrojen gazı açısından en iyi sonuç Tunçbilek ve Pittsburg kömürlerinde elde edilmiştir [145].

Jin (2009) tarafından yapılan bir başka çalışmada kömür elektrolizine sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Elektrolit olarak konsantre H_2SO_4 kullanılan çalışmalarda kömür karışımına eklenen Fe^{+3} iyonunun oksidasyon reaksiyonunda katalizör görevi gördüğü belirtilmiştir. 40-108°C arasında yürütülen deneylerde sıcaklıktaki artışın kömür elektrolizin kinetiğini geliştirdiğini, CO_2 Faraday veriminin 40°C'de %2,1'den 108°C'de %57,3'e çıkardığı belirtilmiştir [146].

Chen vd. (2021) tarafından yapılan bir çalışmada, kömür destekli su elektrolizi sonucu kullanılan kömürdeki karbon yapısının değişimi incelenmiştir. Farklı kömürleşme derecelerine sahip Huolinhe linyiti (HL), Zhundong alt-bitümlü kömürü (ZS), and Jixi bitümlü kömür (JX) ile H-tipi elektroliz hücresinde elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak 1 M H_2SO_4 , katalitik etkili katkı malzemesi olarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, anot ve katot elektrodu olarak Pt kullanılmıştır. Sınırlayıcı akım yoğunluğu değerlerinin sırasıyla HL, ZS ve JX olmak üzere azaldığı gözlenmiştir. Kömürleşme derecesi arttıkça sınırlayıcı akım yoğunluğunun azaldığı belirtilmiştir. Elektroliz işlemine uğramış kömürlerin karbon yapısındaki değişimi belirlemek amacıyla çalışmanın devamında $\text{C}13$ nükleer manyetik rezonans (NMR) ile örnekler analiz edilmiş, kömür elektrolizinin karbonu azaltma ve oksijeni artırma süreci olduğunu ve oksijen içeren grupların birikmesinin esas olarak oksijen alifatik karbonları ve oksijen aromatik karbonlarının artmasından kaynaklandığı belirtilmiştir [147].

Olukayode vd. (2022) tarafından, önce kömür bulamacının 120-160°C sıcaklıkta bir hidrotermal reaktörde demir (III) iyonları tarafından oksidasyonu ve hidrojen üretmek için elektrokimyasal hücrede demir (II) iyonlarının elektrooksidasyonu şeklinde iki aşamalı bir çalışma yürütülmüştür. Katı-katı reaksiyon yerine katı-sıvı reaksiyonlarından oluşan iki aşamalı bir süreci benimseyerek, geleneksel kömür-su karışımlarının elektroliz işleminde yaşanan sorunları ortadan kaldırmaya yönelik yürütülen çalışmada, dolaylı oksidasyon işlemi ile, oda sıcaklığında 1 V altında 120 mA/cm²'lik bir akım yoğunluğu elde edilmiştir. Oksidasyon mekanizmasının incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi ve element analiz gerçekleştirilen çalışmada, kömürün demir iyonları ile oksidasyonunun, kömür partiküllerinin yüzeyinden iç kısımlarına doğru aşamalı olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca ortamdaki demir iyonlarının hem kömür parçacıklarında hem de anot elektrodunda aktif arayüzlerini arttırdığı belirtilmiştir [148].



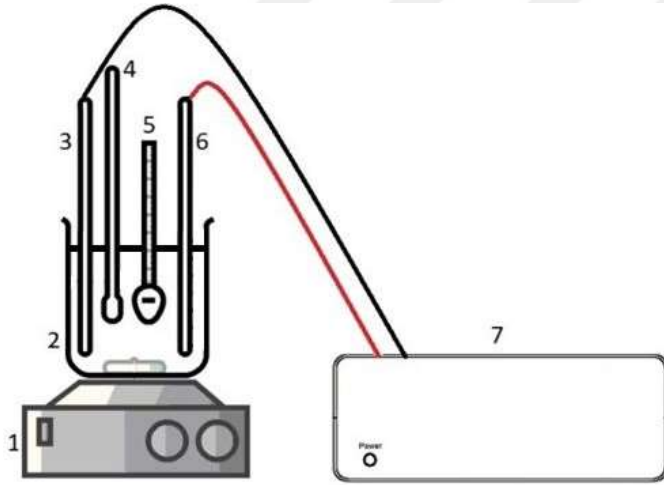
5. MATERYAL VE METOD

5.1. Deney Sistemleri

Tez kapsamında yürütülen çalışmalarda kömür/karbon kaynaklı maddelerden elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminin incelenmesi için üç farklı elektroliz hücresi kullanılmıştır.

5.1.1. İki Elektrotlu Elektroliz Hücresi

Yürütülen tez çalışması kapsamında kömür/karbon içerikli maddelerin elektroliz davranışlarını incelemek ve uygun elektroliz ortamını belirlemek amacıyla iki elektrotlu elektroliz hücresi ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elektroliz hücresi borosilikat camdan yapılmış olup toplam sıvı hacmi 250 mL'dir. Deney sisteminin şematik görseli Şekil 5.1 ile gösterilmiştir.



Şekil 5.1. İki elektrotlu elektroliz hücresi deney sistemi (1:ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, 2: elektroliz hücresi, 3: katot elektrodu, 4:pH metre, 5:termometre, 6: anot elektrodu, 7:güç kaynağı)

İki elektrotlu elektroliz hücresinde yürütülen deneylerde hidrojen oluşumu gözleme dayalı olarak incelenmiş, farklı çalışma koşullarındaki akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Sıcaklık, karıştırma hızı, kömür partikül boyutu, elektrolit ortamı, katalitik etkili katkı maddeleri, elektrot malzemesi gibi farklı parametrelerin hidrojen oluşumuna ve akım yoğunluğuna etkisi incelenmiştir.

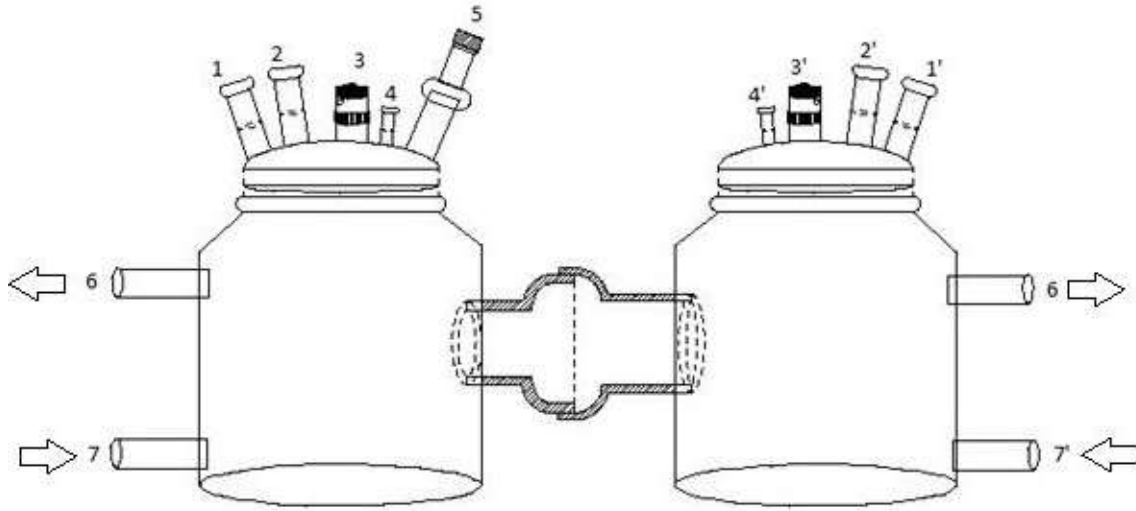
İki elektrotlu elektroliz hücresi ile gerçekleştirilen tüm deneylerde Çanakkale Çan yöresine ait linyit türü kullanılmıştır. Çan linyiti deneylerde kullanılmadan önce çeneli kırıcıda kırılarak boyut küçültme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra boyut küçültme işlemi yapılan Çan linyiti, partikül boyutunun ayarlanması amacıyla farklı boyutlarda eleklerden geçirilmiştir. Partikül boyutu parametresinin incelenmesi amacıyla 1,0-0,5 mm, 0,50-0,25 mm ve 0,25-0,125 mm gözenek çapına sahip elekler kullanılmıştır.

Karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin incelenmesi amacıyla VELP Scientifica marka ARE model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Sıcaklık 20-80°C aralığında, karıştırma hızı 0-480 rpm aralığında değiştirilmiştir. Sıcaklık ve pH ölçümleri Ohaus marka ST-300 model portatif pH metre ile ve laboratuvar tipi civalı termometre ile yapılmıştır.

Elektrolit ortam parametresi deneylerinde asit ortamı 0,04 M H_2SO_4 (Merck, %95-97 H_2SO_4) ile bazik ortam ise 0,04 M NaOH (Sigma-Aldrich, %98-100,5 pelet) kullanılarak sağlanmıştır. Katalitik etkili katkı malzemesi olarak deneylerde $Fe^{+2/+3}$ iyon sağlayıcısı olarak 0,002 M $FeSO_4$ çözeltisi (Chem Pure, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), $Mn^{3+/2+}$ iyon sağlayıcısı olarak 0,002 M $MnSO_4$ çözeltisi (Merck, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$), $V^{5+/4+}$ iyon sağlayıcısı olarak 0,002 M VO_2 çözeltisi (Sigma-Aldrich, VO_2) kullanılmıştır. Elektrot malzemesinin akım yoğunluğuna etkisini belirleyebilmek adına kullanılan tüm anot-katot elektrotları plaka formunda saf halleri ile kullanılmıştır. Gerçekleştirilen tüm parametre deneyleri elektrotların uçlarına bağlanan güç kaynağı (GW Instek, PSP-405) ile uygulanan voltaja karşı akım yoğunluğu ölçülerek potansiyostatik yöntem ile yürütülmüştür.

5.1.2. İki Bölmeli Elektroliz Hücresi

İki elektrotlu elektroliz hücresi parametre çalışmalarının devamında, farklı kömürlerin elektrolizi sonucu elde edilen ürün gazlarının incelenmesi amacıyla deneylere tasarlanan iki bölmeli elektroliz hücresinde devam edilmiştir. İki bölmeli elektroliz hücresi, anot ve katot bölmeleri olmak üzere, bölmeler birbirinden membranla ayrılabilen, pyrex camdan tasarlanmış özgün bir elektroliz hücresidir. Deney sistemi şematik olarak Şekil 5.2 ile gösterilmiştir.



Şekil 5.2. İki bölmeli cam elektroliz hücresi (1/1': pH metre girişi, 2/2': elektrot girişi, 3/3': gaz çıkışı, 4/4': termometre girişi, 5: referans elektrot girişi, 6/6': çözelti çıkışı, 7/7': çözelti girişi)

Her bir bölmenin sıvı hacmi 750 mL'dir. Toplam 1500 mL sıvı hacmine sahip bir elektroliz hücresidir. Bölmelerde homojen çözelti sağlanabilmesi için sürekli karıştırma ve sıcaklık ayarlaması VELP Scientifica marka ARE model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Anot ve katot bölmeleri, çözelti besleme, çözelti çıkışı, gaz çıkışı, pH kontrol probu, sıcaklık kontrol probu içermektedir. Buna ek olarak anot bölgesinde referans elektrot girişi de bulunmaktadır. Sistemde iki elektrot arasına güç kaynağı (GW Instek, PSP-405) kullanılarak elektriksel potansiyel uygulanmaktadır. Uygulanan potansiyele karşı akım değerleri ölçülmekte, sistem potansiyostatik olarak çalıştırılmaktadır.

İki bölmeli elektroliz hücresinde anot ve katot bölmeleri, birbirinden ayrılabilir küresel, şilifli bir boyun ile bağlanmıştır. Boyunla bağlanması, sistemin hem membransız hem membranlı çalıştırılabilmesini sağlamaktadır. Membransız çalışma aşamasında anot ve katot bölmeleri birleşerek tek bir hücre davranışı sergilemektedir. Bu aşamada elektrot olarak plaka formundaki elektrotlar kullanılmıştır.

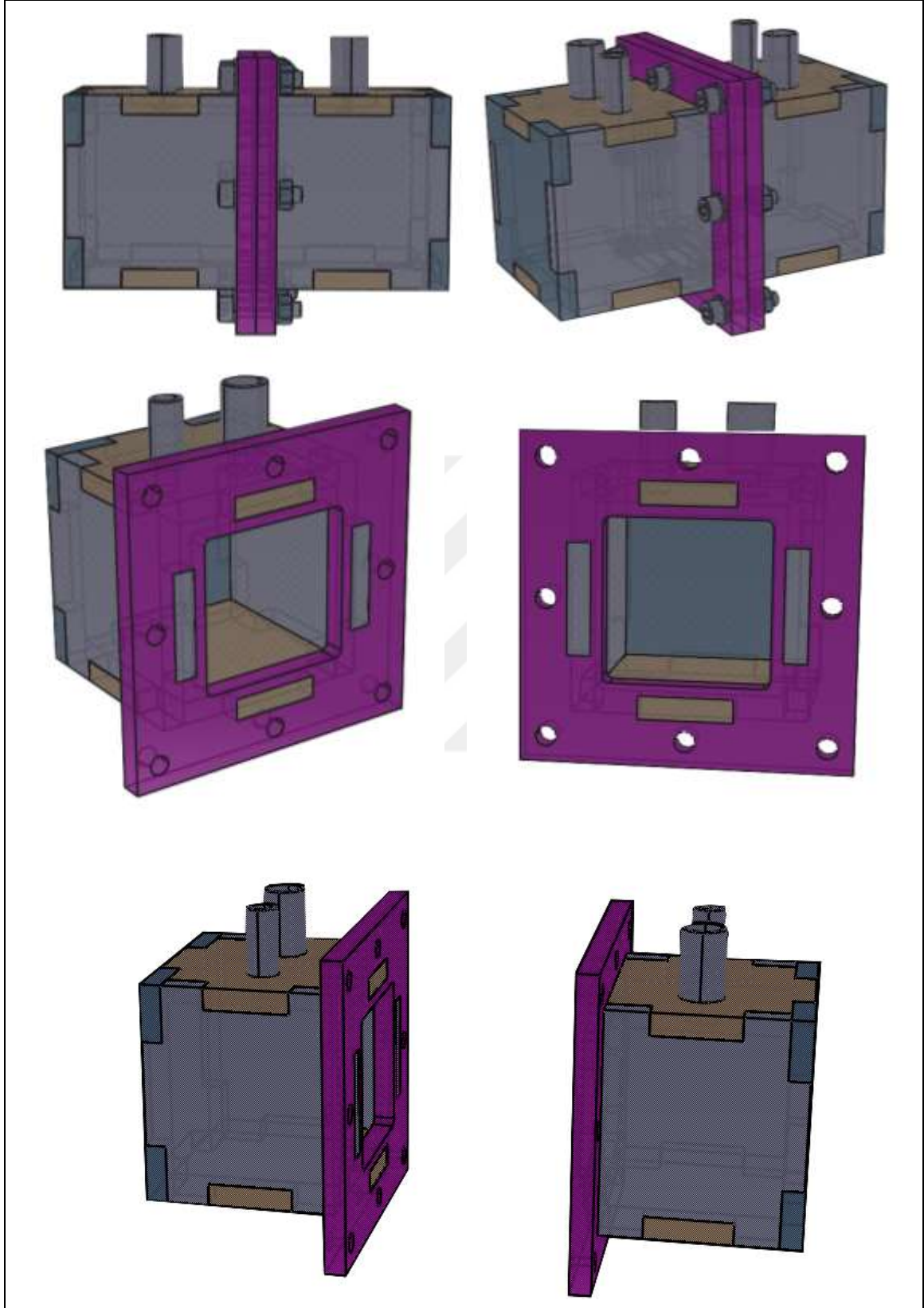
İkinci durumda ise anot ve katot bölmeleri birbirinden membran yardımıyla ayrılmıştır. Bu sayede katot bölgesi temiz çözelti bölgesi olmaktadır. Anot bölgesine kömür-su karışımı, elektrolit ve katalitik etkili katkı malzemesi beslenmiş, katot bölgesinde ise sadece su ve asidik elektrolit kullanılmıştır. Membran kullanıldığı durumda sistemde anot elektrotu

üzerinde kömürün elektrooksidasyonu gerçekleşmektedir. Anotta oluşan protonlar seçici geçirgen membran üzerinden katot bölümüne geçecek, dış devreden ilerleyen elektronlarla birleşerek katotta H_2 meydana gelmektedir. Sistemde membran olarak çoğu uygulamada yüksek performans gösteren ve düşük sıcaklık elektroliz hücrelerinde referans olarak kabul edilen Florinli Teflon (Perflorosulfonik asit-PFSA, Nafion) çeşitlerinden Nafion 112, Nafion 117 ve Nafion XL kullanılmıştır.

Membranlı sistemlerde elektrotların yerleşimi ile ilgili iki durum mevcuttur. Birinci durumda doğrudan plaka şeklindeki elektrot kullanımıdır. İkinci durum ise elektrotların toz formda membran üzerine yüklenerek membran elektrot takımı (MET) oluşturulmasıdır. Anot ve katot elektrotlarının toz formdaki hallerinin doğrudan membran üzerine yüklenmesiyle hücredeki iç dirençler minimize edilerek daha yüksek performans elde edilebilmektedir. Ancak mevcut iki bölmeli elektroliz hücresinde boyun kısmında farklı kalınlıkta membran kullanımında sızıntı problemi gerçekleşmektedir. Bu nedenle MET kullanım aşamasında daha verimli sonuçlar elde edebilmek adına daha küçük hacimli, endüstriyel kullanıma daha uygun bir elektroliz hücresi tasarımına geçilmiş ve kübik elektroliz hücresi tasarlanmıştır.

5.1.3. Kübik Elektroliz Hücresi

Mevcut iki bölmeli elektroliz hücresindeki kısıtlamalar nedeniyle (elektrotlar arası mesafenin fazla oluşu, sistemin membran-elektrot takımı (MET) kullanımına elverişsiz olması, akım toplayıcı aksam bulunmaması, Nafion XL dışında Nafion 117 ve 112 gibi daha kalın membranların sızdırma problemi dolayısıyla denemeye elverişsiz olması gibi) sistem iyileştirilmesi ve yeni sistem tasarımıyla bu olumsuzlukların ortadan kaldırılması hedeflenmiş kübik elektroliz hücresi tasarlanmıştır. Kübik elektroliz hücresi tasarım görselleri Şekil 5.3 ile gösterilmiştir.



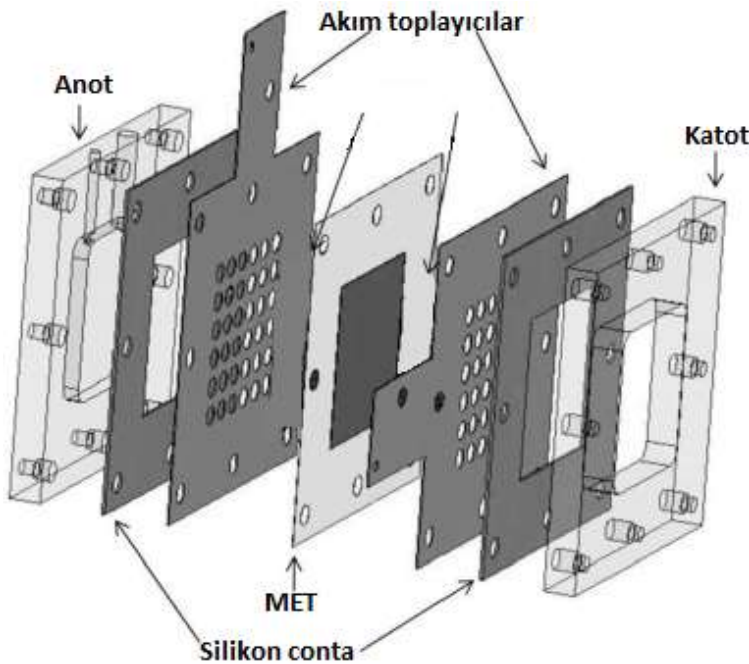
Şekil 5.3. Kübik elektroliz hücresi tasarım görselleri

Şekil 5.3 ile gösterilen kübik elektroliz hücresinin özellikleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Hücre 10 mm kalınlığında pleksiglass malzemeden yapılmıştır.
- İki bölmeden oluşmaktadır. Her bölme içten içe 8 x 8 x 8 cm boyutundadır.
- Bir bölme hacmi yaklaşık 500 mL'dir.
- Sistemin toplam taban uzunluğu 20 cm'dir.
- Her bölmenin üst kısmında sıcaklık ölçümü ve gaz toplanması amacıyla iki adet çıkış mevcuttur.
- Bölmeleri birbirine bağlayan boyun kısmı vidalar ile dıştan birbirine bağlanmaktadır.
- Boyun kısmında kullanılacak membranın stabil kalabilmesi ve sızdırmazlık sorununu ortadan kaldırmak adına silikon conta bulunmaktadır.

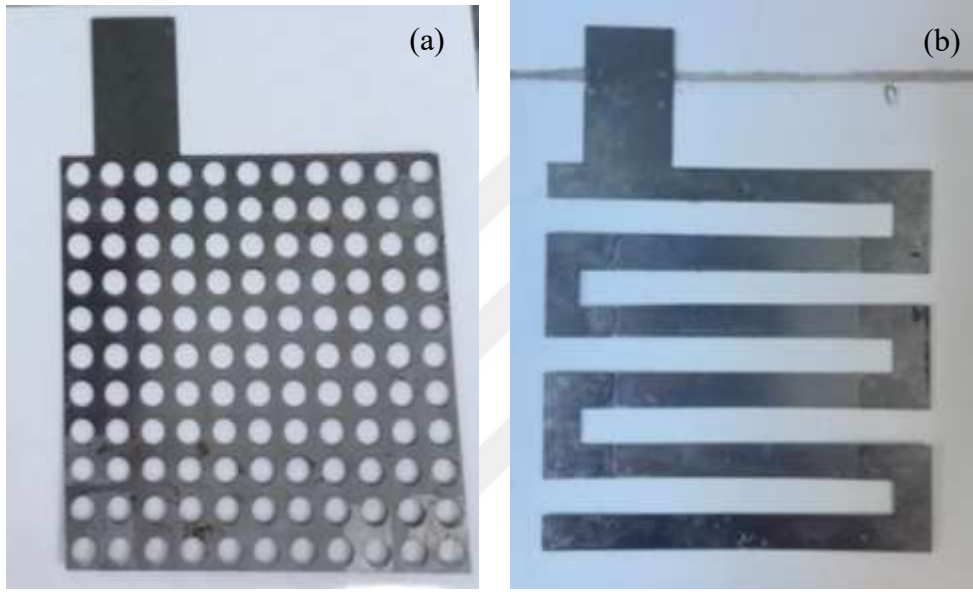
Kübik elektroliz hücresi öncelikli fonksiyonu olan MET kullanımına uygun olmasının yanı sıra plaka elektrot kullanımı için de elverişli olarak tasarlanmıştır.

Sistemde boyun kısmında sırasıyla, silikon conta, akım toplayıcı, MET, akım toplayıcı, silikon conta şeklinde bir yerleşim izlenmiştir. Şematik görsel Şekil 5.4 ile gösterilmiştir.



Şekil 5.4. MET kullanımını içeren elektroliz hücresi boyun kısmı şematik gösterimi

Sistemde sızdırmazlığı önlemek ve yığın sıkıştırmayı artırmak adına, yakıt hücresi uygulamalarında da sıklıkla tercih edilen ve iyi sıkıştırılabilirlik, yüksek sızdırmazlık, düşük yüzey pürüzlülüğü özelliklerinden dolayı silikon conta tercih edilmiştir. Akım toplayıcı olarak paslanmaz çelikten yapılmış daire tipi (Resim 5.1(a)) ve serpantin kanallı (Resim 5.1(b)) akım toplayıcılar kullanılmıştır. Elektroliz uygulamalarında çoğu asit ve alkali elektrolitte ve çoğu organik çözücünde korozyona dayanıklılığı açısından paslanmaz çelik akım toplayıcı tercih edilmiştir.

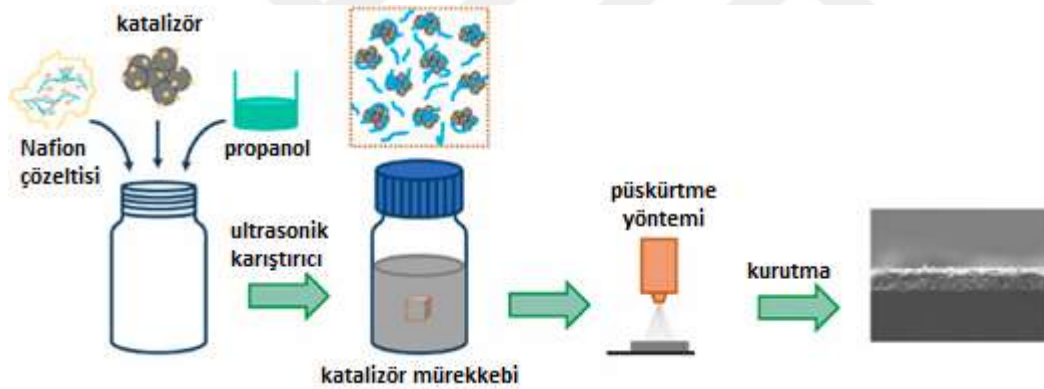


Resim 5.1. Akım toplayıcılar (a) Daire tipi (b) Serpantin kanallı

Membran-Elektrot Takımı Hazırlanması

Membran elektrot takımı (MET) oluşturulması için birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerde hazırlanan katalizör çözeltisi, fırça ile, püskürtme veya emdirme yöntemi ile elektrot gaz difüzyon tabakası üzerine yüklenmektedir. Daha sonra sıcak presleme yöntemi ile membran ile birleştirilerek MET oluşturulmaktadır [149]. MET oluşturulmasında homojen bir katalizör tabakası elde edilmesi ve elektrokimyasal reaksiyon için katalizörün difüzyon tabakası içerisinde iyi bir dağılıma sahip olması istenmektedir [150]. Bu nedenle çalışma için yürütülen MET oluşturulmasında homojen dağılımın sağlanabilmesi adına püskürtme yöntemi kullanılmıştır.

Küçük hücre deneylerinde kullanılmak üzere karbon kumaş üzerine anot yüzeyinde Zn katalizör, katot yüzeyinde ise Pt katalizör yüklenmesi yapılarak MET hazırlanmıştır. Zn katalizör olarak %100 saf çinko tozu, Pt katalizör için %10 Pt/C (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Katalizör mürekkebinin hazırlanmasında, $7 \times 7 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip karbon kumaş için, anot ve katot yüzleri için sırasıyla yükleme oranı 0.5 mg Zn/cm^2 ve 0.5 mg Pt/cm^2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Mürekkep içerisinde toplam katı yüzdesi %6 olacak şekilde, %5'lik Nafion çözeltisi ve 10/1 oranında propanol/distile su içeren bir çözelti hazırlanıp ultrasonik homojenizerde homojen bir karışım elde edilmiştir. Elde edilen katalizör mürekkebi püskürtme yöntemi ile gaz difüzyon tabakası karbon kumaş üzerine yüklenmiştir. Püskürtme işlemi 80°C sıcaklıkta tabla üzerinde Lotus marka hava pompalı mini püskürtme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İstenilen katalizör ağırlığı elde edilene kadar işlem tekrarlanmıştır. Katalizör mürekkebinin hazırlanmasındaki aşamalar Şekil 5.5 ile gösterilmiştir.



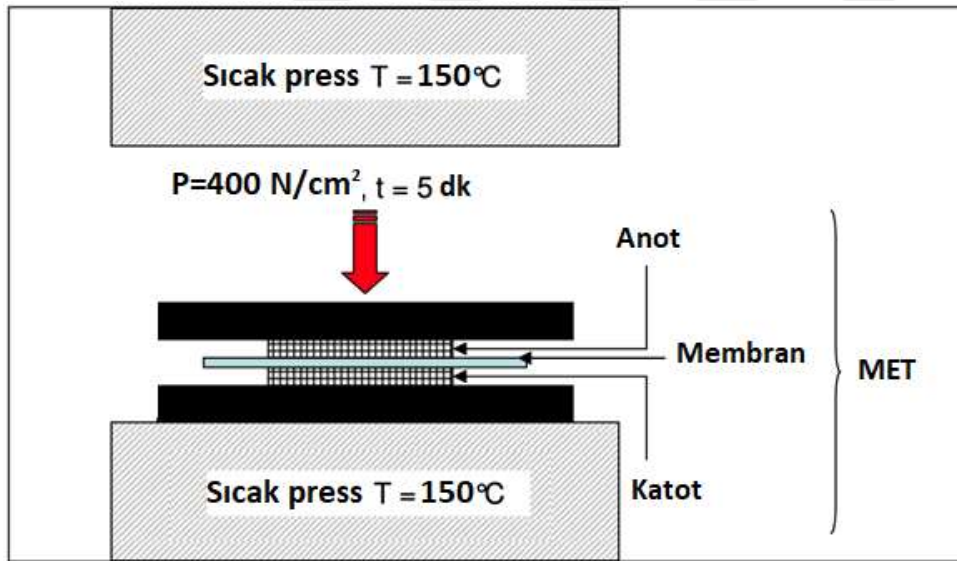
Şekil 5.5. Katalizör mürekkebinin hazırlanma aşamaları

Yükleme gerçekleştirildikten sonra katalizör emdirilmiş karbon kumaşlar arasına, katalizör yüklenmiş yüzeyler dış tarafta kalacak şekilde Nafion 117 membran yerleştirilip 150°C 'de 400 N/cm^2 basınç altında 5 dakika sürede sıcak presleme işlemine tabi tutulmuş ve membran elektrot düzenekleri hazırlanmıştır (Resim 5.2).



Resim 5.2. Hazırlanan membran elektrot takımı

Membran elektrot düzeneğinin hazırlanması aşağıdaki Şekil 5.6’da özetlenmiştir.



Şekil 5.6. Membran elektrot düzeneğinin hazırlanma görseli

5.2. Karakterizasyon Yöntemleri

Deneylerde kullanılmak üzere temin edilen kömür/karbon içerikli örneklerin fonksiyonel grup yapılarını tanımlamak amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, yapısındaki karbon, hidrojen ve azot yüzdelерinin belirlenmesi amacıyla elementel analiz, mineral madde içeriklerinin belirlenmesi amacıyla X-Işını Floresans Spektroskopisi (XRF)

analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışılan plaka elektrotların aktifleştirmesi amacıyla elektrot yüzeylerinin modifikasyonunda döngüsel voltametri tekniği kullanılmıştır. Zn elektrodun çözelti içerisinde çözünme miktarını belirlemek amacıyla Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılmıştır. Hazırlanan membran elektrot takımında (MET) anot ve katot yüzeylerine gerçekleştirilen katalizör yüklemesinin yüzdesinin ve yüzey dağılımının belirlenmesi amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) analizleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen gaz ürünlerin belirlenmesi amacıyla gaz kromatografi cihazı (GC) kullanılmıştır.

5.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR)

Deneylerde hammadde olarak kullanılacak değişik saha/yörelere değişik farklı grup içeriklerinin bulunduğu kömürler ve karbon içerikli diğer maddelerin fonksiyonel grup içeriklerinin belirlenmesi amacıyla Thermo Scientific Nicolet IS5 cihazı ile FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunelere analiz öncesinde yapılarındaki nemi de belirleyebilmek amacıyla kurutma ön işlemi uygulanmamıştır. $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda gerçekleştirilen analizler sonrasında absorbanza karşı dalga boyu grafikleri elde edilmiştir. Elde edilen piklerden incelenen örneklerin fonksiyonel grup yapıları belirlenmiştir.

5.2.2. Elementel Analiz

Elementel analiz, numunenin yüksek sıcaklıklarda yanması esasına dayanan ve örneklerde bulunan organik ve inorganik maddelerin yapısındaki karbon (C), hidrojen (H), azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O)'ın belirlenmesine yönelik bir analiz yöntemidir. Yapılan tez çalışması kapsamında Çan linyiti, Tunçbilek linyiti, Kahramanmaraş yöresine ait leonardit ve grafit örneklerinin C, H, N ve nem miktarlarının belirlenmesi amacıyla elementel analiz yöntemi kullanılmıştır. Analizler, Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü'ne bağlı Merkez Laboratuvarı tarafından yapılmıştır.

5.2.3. X-Işını Floresans Spektroskopisi (XRF)

X-ışını floresans spektroskopisi, periyodik cetvelde bor (B)'dan uranyum (U)'a kadar bütün elementlerin kantitatif ve kalitatif analizlerinin yapılabileceği doğru ve hassas sonuçlar alınan enstrümental analiz yöntemidir. Yürütülen tez çalışmasında deneylerde kullanılan

Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, leonardit ve grafit orijinal numunelerin yapısındaki mineral içeriğinin belirlenmesi amacıyla XRF yöntemi ile analizleri yapılmıştır. Analizler, Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü'ne bağlı Ege Linyitleri İşletmesi Müdürlüğü Laboratuvar Şube Müdürlüğü Kömür Deney Laboratuvarı tarafından yapılmıştır.

5.2.4. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri, moleküler türlerin indirgenme ve yükseltgenme süreçlerini araştırmak için yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal bir tekniktir. Elektroanalitik çalışmalarda analitin elektrokimyasal davranışının incelenmesi için genellikle ilk olarak uygulanan deneysel basamaktır. Döngüsel voltametri tekniği ile elektrotlara belirli tarama hızlarında potansiyel uygulanır ve uygulanan potansiyel değişimi ile elektrot yüzeyindeki davranışları incelenir.

Yürütülen tez çalışması kapsamında deneylerde kullanılacak plaka formundaki elektrotların aktifleştirilmesi için her birine ön işlem uygulanmıştır. Aktifleştirme işlemi ile sülfürik asit varlığında 0 V ile +1 V aralığında CV'ler alınarak yüzeyinde kararlı oksijenli fonksiyonel gruplar elde edilmek istenmiştir. CH Instruments Marka 660C model elektrokimyasal ölçüm cihazında 10 dakika boyunca 0,01 V tarama hızında üç döngü sonucunda aktifleştirme işlemi tamamlanmıştır. Aktifleştirme işlemi anot ve katotta kullanılmak üzere iki elektrot için ayrı ayrı yapılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır.

5.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektrometri (AAS), metallerin kantitatif miktarlarının belirlenmesinde kullanılan analitik bir yöntemdir. Yürütülen tez çalışmasında deneylerde kullanılan plaka Zn elektrodun çözelti içerisinde çözünme durumunu belirlemek ve çözeltiye ne kadar Zn geçişi olduğunu belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. AAS analizi Varian (Australia) Spectra AA240FS Zeeman zemin düzeltmeli Alevli AAS cihazı ile yapılmıştır.

5.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyinin taranması ile görüntü elde edilen bir elektron mikroskobudur. SEM ile numunenin yüzey

yapısı ve bileşimi ile ilgili bilgileri içeren farklı sinyaller üretilmektedir. Elde edilen sinyaller dedektörler tarafından toplanarak bilgisayara aktarılmakta ve görüntü elde edilmektedir. Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) dedektörü aracılığıyla element ve bileşiklerin göreceli miktarları yüzdelik oranlar şeklinde elde edilmekte ve haritalama yöntemiyle, SEM görüntüsü üzerindeki hedef bölgede elementlerin yoğunlaştığı bölgeler tespit edilebilmektedir.

Yürütülen tez kapsamında hazırlanan membran elektrot takımında (MET) anot ve katot yüzeylerine gerçekleştirilen katalizör yüklemesinin yüzdesinin ve yüzey dağılımının belirlenmesi amacıyla SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM-EDX analizleri Carl Zeiss marka Sigma 300 VP model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

5.2.7. Gaz Kromatografi

Gaz kromatografisi (GC), bir gaz karışımında bulunan bileşenlerin adsorbsiyon ve dağılım farkına göre birbirlerinden ayrılması ve analiz edilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Deneylerde elde edilen ürün gazlarının analizi TCD dedektörlü SRI-310C model gaz kromatografi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazda 3' boy ve 1/8" çap ölçülerine sahip silika jel kolon kullanılmış, Argon (Ar) taşıyıcı gazı geçirilmiştir. Analiz için cihazda kullanılan sıcaklık programının gösterimi EK-1'de verilmiştir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yürütülen doktora tez çalışması kapsamında hidrojen üretiminde kaynak olarak yerli kömürler kullanılarak elektroliz işleminde kullanılan enerji miktarının düşürülmesi ve bu sayede maliyetlerin azaltılması, verimin artırılması ve suyun elektrolizine alternatif endüstriye uygun bir sistem geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Kömürün moleküler yapısı incelendiğinde kömürün ranklaşmasına (kömürleşme derecesine) bağlı olarak kömürün yapısında farklı birçok fonksiyonel grup bulunmaktadır. Yapıdaki bu farklı grupların sahip oldukları enerji ile elektroliz işlemi için dışarıdan sağlanacak enerji ihtiyacının büyük bir kısmı karşılanarak hidrojen üretimi için gerekli olan enerji miktarı da düşecektir. Ayrıca farklı kömürlerin yapısındaki farklı fonksiyonel grupların elektroliz sürecinde oksidasyona uğramalarının hidrojen oluşumuna etkileri de farklılık gösterecektir. Bu öngörü bağlamında tez çalışması kapsamında öncelikle deneylerde hammadde olarak kullanılacak, Türkiye'nin jeolojik yapısına bağlı olarak en gençten en kömürleşmişine kadar dikkate alınmak suretiyle değişik yörelerden farklı grup içeriklerinin bulunduğu kömürler ve karbon içerikli diğer maddelerin belirlenmesi ile ilgili çalışma yürütülmüştür. Seçilen hammaddelerin Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FT-IR) analizleri yapılarak yapılarındaki fonksiyonel gruplar belirlenmiş, belirlenen fonksiyonel grup içeriklerine göre maddeler değerlendirilerek karboksili grup ve OH- yapılarını bünyesinde fazla bulunduran üç farklı kömür elektroliz denemeleri için seçilmiştir.

Çalışmanın devamında fonksiyonel grup yapılarına göre seçilen hammaddeler ile iki elektrotlu elektroliz hücresinde parametre çalışmaları yürütülmüştür. Bu aşamada temel amaç, iki bölmeli elektroliz hücresinde deneyler öncesinde seçilen hammaddelerin elektroliz davranışlarını incelemek ve uygun elektroliz ortamını belirlemektir. İki elektrotlu elektroliz hücresinde yürütülen deneylerde hidrojen oluşumu gözleme dayalı olarak incelenmiş, farklı çalışma koşullarındaki akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Sıcaklık, karıştırma hızı, kömür partikül boyutu, elektrolit ortamı, katalitik etkili katkı maddeleri, elektrot malzemesi gibi farklı parametrelerin hidrojen oluşumuna ve akım yoğunluğuna etkisi çalışılmıştır.

İki elektrotlu elektroliz hücresi parametre çalışmalarının devamında, farklı kömürlerin elektrolizi sonucu elde edilen ürün gazlarının incelenmesi amacıyla deneylere tasarlanan iki bölmeli elektroliz hücresinde devam edilmiştir. İki bölmeli elektroliz hücresinde sistem membranlı ve membransız durumda çalışılmış, deneylerde membran kullanıldığı durumda daha yüksek akım yoğunluğu elde edildiği görülmüştür. Çalışmalara membranlı sistemde devam edilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen gaz ürünlerin analizi gaz kromatografi (GC) ile gerçekleştirilmiş ve kütle akış ölçer ile hidrojen akış hızı ölçülmüştür.

Tez çalışmasının bir sonraki aşamasında mevcut iki bölmeli elektroliz hücresindeki kısıtlamalar nedeniyle (elektrotlar arası mesafenin fazla oluşu, sistemin membran-elektrot takımı (MET) kurulmasına elverişsiz olması, akım toplayıcı aksam bulunmaması, Nafion XL dışında Nafion 117 ve 112 gibi daha kalın membranların sızdırma problemi dolayısıyla denemeye elverişsiz olması gibi) sistem iyileştirilmesi ve yeni sistem tasarımıyla bu olumsuzlukların ortadan kaldırılması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda endüstriye uygun membran-elektrot takımı (MET) kullanımına elverişli kübik hücre tasarımı gerçekleştirilmiş ve imal ettirilmiştir. Çalışmalara kübik elektroliz hücresinde devam edilmiştir. Kübik elektroliz hücresinde öncelikle membranlı/membransız, plaka elektrotlar kullanılarak elektroliz çalışmaları yürütülmüş, ürün gazlarının analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın devamında membran elektrot takımı (MET) oluşturma çalışması yürütülmüştür. Hazırlanan membran elektrot takımında (MET) anot ve katot yüzeylerine gerçekleştirilen katalizör yüklemesinin yüzdesinin ve yüzey dağılımının belirlenmesi amacıyla SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Akım toplayıcı tipinin akım yoğunluğuna etkisinin belirlenmesi amacıyla paslanmaz çelik serpantin kanallı ve daire kanallı akım toplayıcı ile parametre çalışmalarına devam edilmiş, kütle akış ölçer ile ölçüm yapılarak hidrojen miktarı belirlenmiştir. Anot ve katot bölmelerinden toplanan gaz numuneler gaz kromatografi cihazı ile analizler yapılmış ve gaz bileşimleri elde edilmiştir.

Doktora tezi kapsamında yürütülen çalışma basamakları aşağıda detaylıca verilmiştir.

6.1. Karbon İçerikli Malzemenin Seçimi, Analizi ve Değerlendirilmesi

Deneylerde hammadde olarak kullanılacak, Türkiye'nin jeolojik yapısına bağlı olarak farklı kömürleşme derecelerinde değişik yörelerden değişik farklı grup içeriklerinin bulunduğu kömürler ve karbon içerikli diğer maddelerin belirlenmesini kapsamaktadır. Seçilen

hammadelerin Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FT-IR) analizleri yapılarak yapılarındaki fonksiyonel gruplar belirlenmiş, belirlenen fonksiyonel grup içeriklerine göre maddeler değerlendirilerek karboksili grup ve OH- yapılarını bünyesinde fazla bulunduran üç farklı kömür elektroliz denemeleri için seçilmiştir.

Tez kapsamında bu aşamada amaç, deneylerde hidrojen üretiminde hammadde olarak kullanılacak ülkemizin jeolojik yapısına bağlı olarak değişik yörelerden değişik farklı grup içeriklerinin bulunduğu kömürler ve karbon içerikli diğer maddelerin belirlenmesidir. Bu kapsamda analizleri gerçekleştirilen numuneler aşağıda listelenmiştir.

- 2 farklı leonardit (Kahramanmaraş yöresine ait)
- 2 farklı lavvar tüvenan kömür numunesi (Ömerler)
- 2 farklı linyit (Tunçbilek x2, Çan x2 ; yüksek ve düşük kalorili)
- 1 adet Kütahya yöresine ait kömür çeşidi
- 3 adet Tekirdağ-Malkara yöresine ait linyit çeşidi
- 11 farklı kömür çeşidi (Bartın, Zonguldak, Kastamonu yöresine ait)
- 4 farklı Soma linyit çeşidi (2 tuvenan, 2 lavvar)

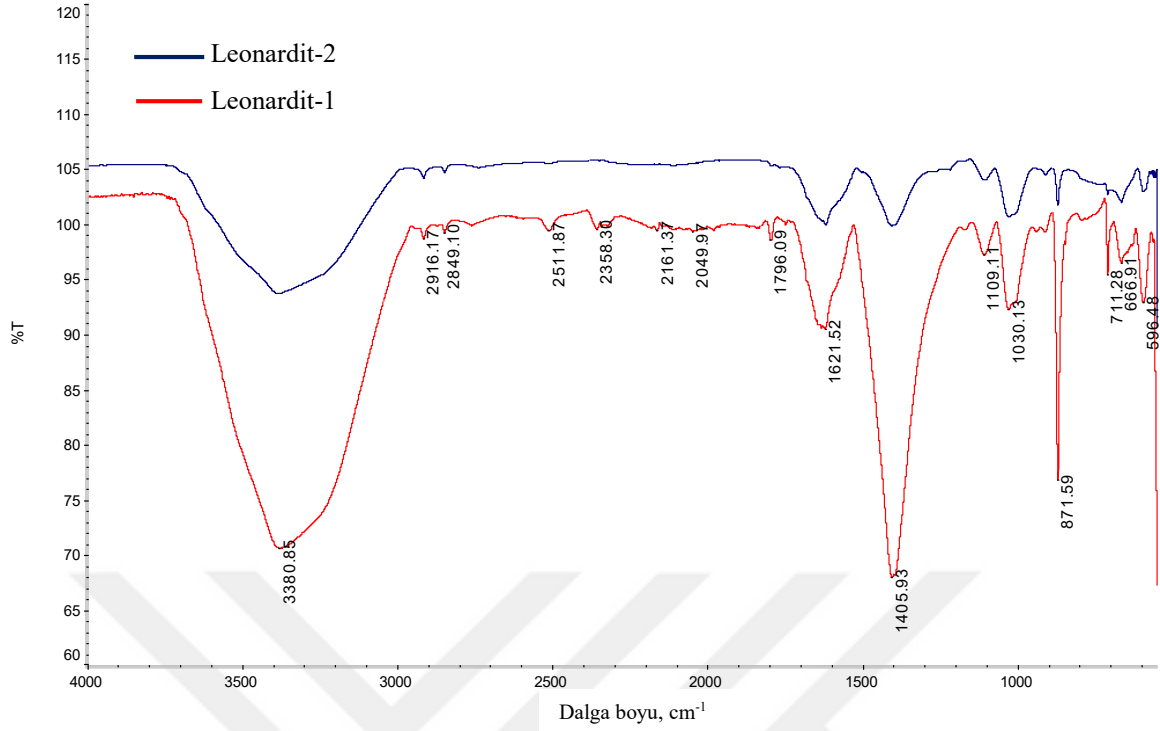
Yapılan analizler ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

6.1.1. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FT-IR) Analizleri

Tüm numunelerin FT-IR spektrumları Üniversitemizin Kimya Bölümü'nde bulunan Thermo Scientific Nicolet IS5 model cihazı ile çekilmiştir. Tüm analizler $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında incelenmiştir. Numunelere analiz öncesinde kurutma ön işlemi uygulanmamıştır.

Leonardit FT-IR Analizi

Kahramanmaraş yöresine ait iki farklı leonardit numunesinin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 6.1 ile gösterilmiştir.

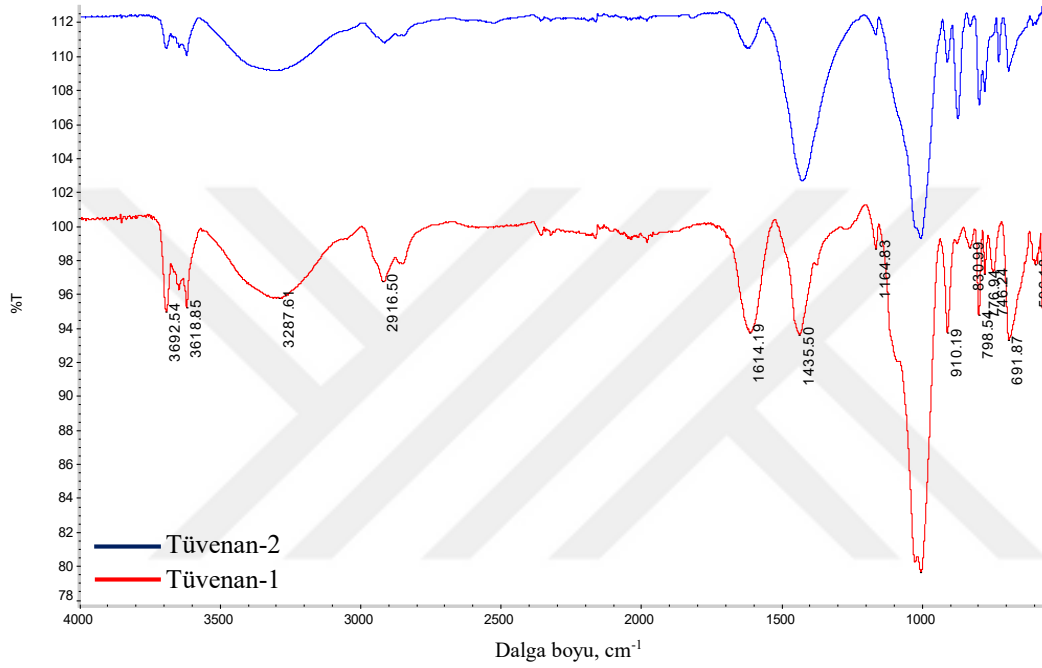


Şekil 6.1. Kahramanmaraş yöresine ait leonardit numunelerinin FT-IR spektrumları

Kahramanmaraş yöresine ait iki farklı leonardite ait FT-IR spektrumu incelendiğinde 1621-3380 cm^{-1} arasında birçok pik gözlenmiştir. Özellikle 1 numaralı leonardit numunesinde bu bölgede diğer numuneye nazaran pik sayısında belirgin bir fark vardır. Bu bölgedeki leonardit FT-IR bantları aromatik C=C, COO-, H-bağlı C=O ve H-bağlı OH gruplarını temsil etmektedir [151]. Ayrıca bu bölgedeki grupların karboksilik asit, fenolik hidroksi, enolik, alkolik fonksiyonel gruplara ait olduğu bilinmektedir [152]. Elde edilen spektrumda 400-800 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen piklerin leonardit yapısındaki minerallere ait olduğu belirlenmiştir [153]. 1030 ve 1100 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler ise C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır [154, 155]. Bu pikler yapıdaki alkol/fenol, eter ve esterleri içeren C-O titreşimlerinin absorpsiyonudur [156, 157]. 1405 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin yapıdaki metil ve metilen gruplarını işaret ettiği belirtilmektedir [157, 158]. Metil ve metilen gruplarının yanı sıra 1405 cm^{-1} dalga boylu pik yapıdaki karboksili asit ve alkol/fenol gruplarını içeren O-H eğilme titreşimini ve yapıdaki azotlu bileşiklere ait -NO₃ gerilme titreşimini gösterdiği tespit edilmiştir [156]. Her iki leonardit örneğinde büyük oranda ortak bölgelerde pikler görülmekle birlikte, en büyük fark 1621-3380 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. Bu bölgede karboksilik asit, fenolik hidroksi, enolik, alkolik fonksiyonel gruplara ait pikler olduğu bilindiğinden, 1 numaralı numunenin fonksiyonel grup içeriğinin daha etkin olduğu söylenebilir.

Ömerler Tuvenan Numunesi FT-IR Analizi

Tuvenan kömür, bir kömür ocağından tabii olarak çıkarılıp hiçbir işleme tabi tutulmayan ham kömür olup, yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Tuvenan kömür numunesi ile gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 6.2 ile gösterilmiştir.

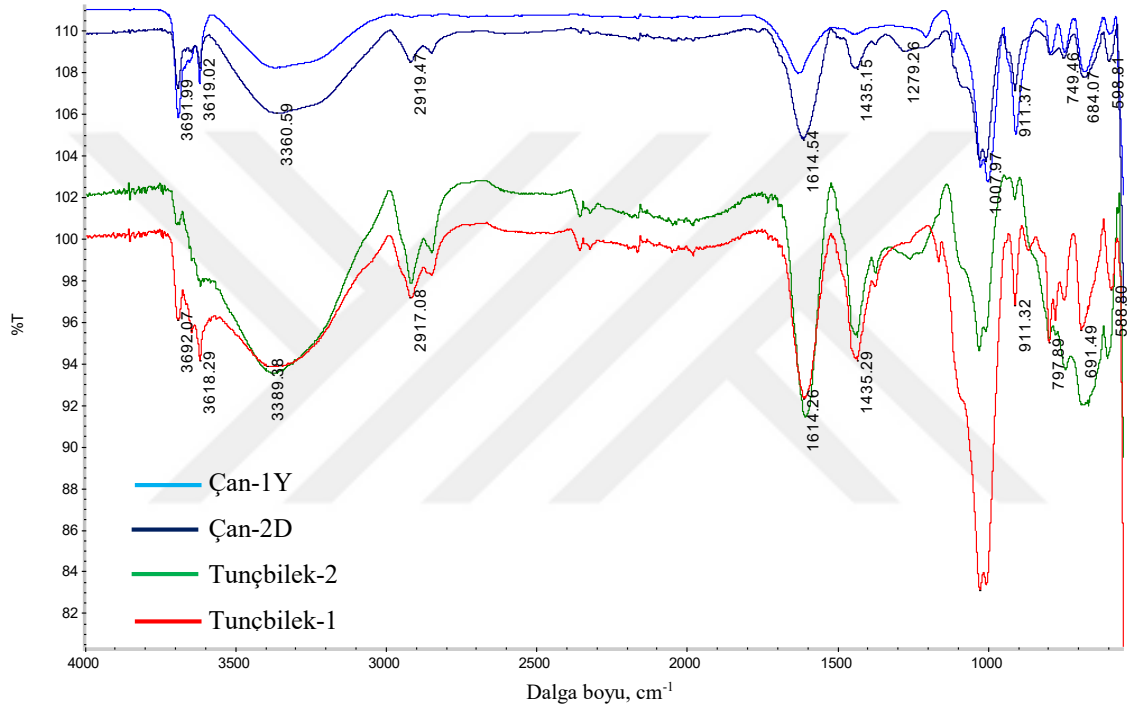


Şekil 6.2. Tuvenan kömürlerine ait FT-IR spektrumu

Tuvenan kömürlerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde diğer kömür numunelerine benzer şekilde 400-800 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen piklerin yapıda bulunan Si, Al gibi minerallerin varlığına işaret etmektedir [159]. 1000-1100 cm^{-1} dalga boylarında görülen pikler yapıdaki alkol/fenol, eter ve esterlerin C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır [153, 156]. 1435 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin alifatik CH gerilmesine, 1600 cm^{-1} pikin C=C bağına ait olduğu belirtilmektedir [159]. 3000-3700 cm^{-1} dalga boyları arası -OH bölgesi olup, 3400-3700 cm^{-1} dalga boyları arası minerallerden kaynaklanan -OH bağına aittir [159]. FT-IR analizi yapılan iki numune arasında fonksiyonel grup zenginliği açısından belirgin bir fark gözlenmemiş olup, iki numune de oldukça benzer yapıya sahiptir.

Linyit Çeşitleri FT-IR Analizi

Kütahya-Tunçbilek ve Çanakkale-Çan bölgesine ait linyit numunelerinin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz edilen iki Çan linyitinin biri yüksek kalorifik değere (3800-3600 kcal/kg), diğeri düşük kalorifik değere sahiptir (1800-1900 kcal/kg). Gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 6.3 ile gösterilmiştir.

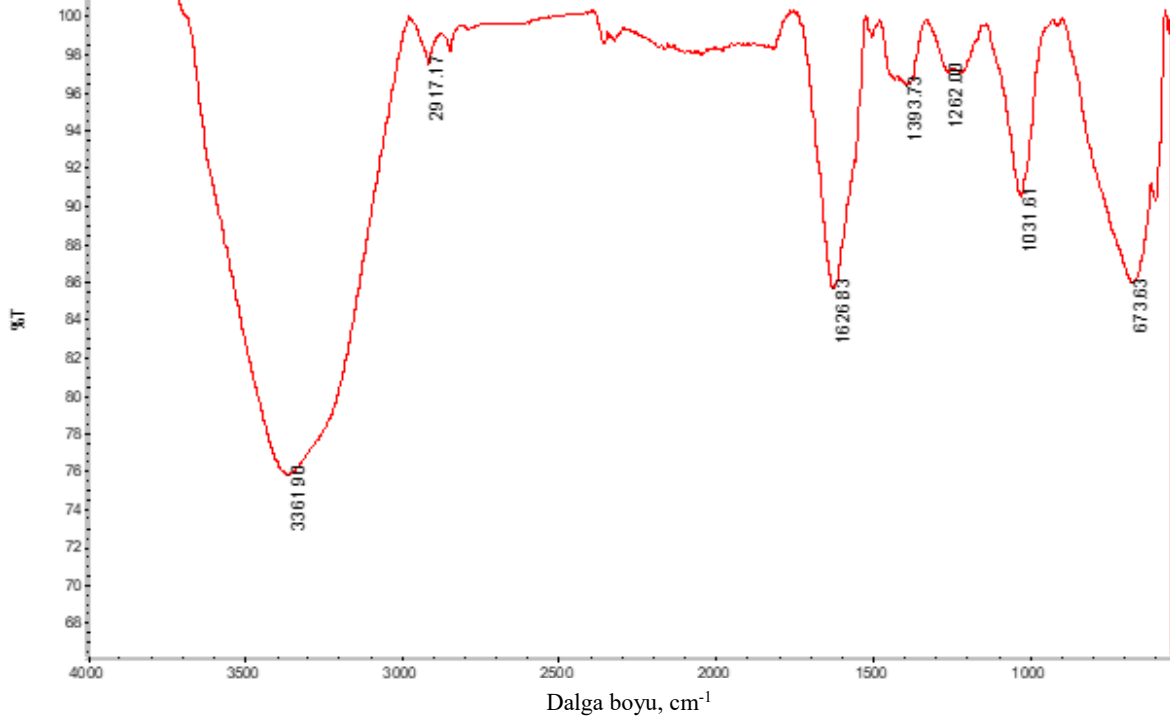


Şekil 6.3. Tunçbilek ve Çan linyitleri FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu incelendiğinde dört linyit numunesinin de çok yakın bölgelerde piklere sahip olduğu görülmüştür. Genel anlamda birbirleri arasında çok belirgin farklar olmamakla birlikte, kendi içlerinde farklılık gösterdikleri bölgeler mevcuttur. Örneğin Çan linyiti numunelerinde yüksek kalorifik değere sahip olan numunenin spektrumunda düşük kalorifik değerli numuneden tek farkı 2900 ve 1200 cm⁻¹ bölgesinde görülmüştür. 2900 cm⁻¹ dalga boyundaki pik, yapıdaki alifatik grupların varlığını gösteren –CH gerilme piki olarak tanımlanmaktadır [159]. 1200 cm⁻¹ dalga boyuna ait pikin ise C-O-C bağına ait olduğu bilinmektedir [159].

Kütahya Kömür Numunesi FT-IR Analizi

Kütahya yöresine ait kömür numunesinin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 6.4 ile gösterilmiştir.

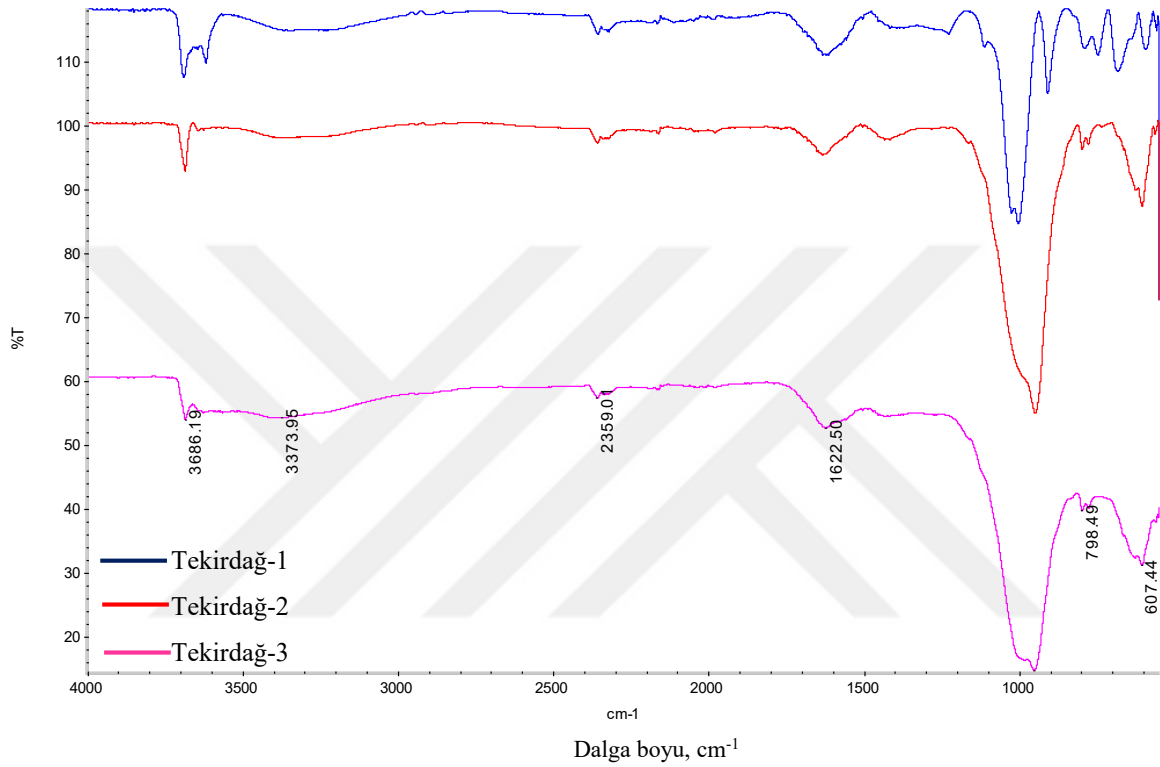


Şekil 6.4. Kütahya kömür numunesinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu incelendiğinde diğer örneklerle kıyasla 400-800 cm^{-1} bölgesinde yapıdaki mineral varlığını gösteren piklerin eksikliği görülmektedir. Daha az mineral içeriğine sahip bir kömür çeşidi olan numunenin FT-IR spektrumundaki diğer pik bölgeleri önceki numunelerle benzerlik göstermektedir. Mineral varlığının az olmasıyla da desteklenebilecek şekilde, 1600 cm^{-1} bölgesindeki C=C bağı temsil eden pik şiddeti diğer örneklerin spektrumlarıyla kıyaslandığında, numunenin daha kömürleşmiş olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra diğer örneklerle benzer şekilde spektrumdaki 1000-1100 cm^{-1} dalga boylarında görülen pik C-O gerilmesinden [153, 156], 1400 cm^{-1} dalga boylarında görülen pik yapıdaki karboksili asit ve alkol/fenol gruplarını içeren O-H eğilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [156].

Tekirdağ-Malkara Linyitleri FT-IR Analizi

Tekirdağ Malkara yöresine ait üç farklı linyit numunesinin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 6.5 ile gösterilmiştir.

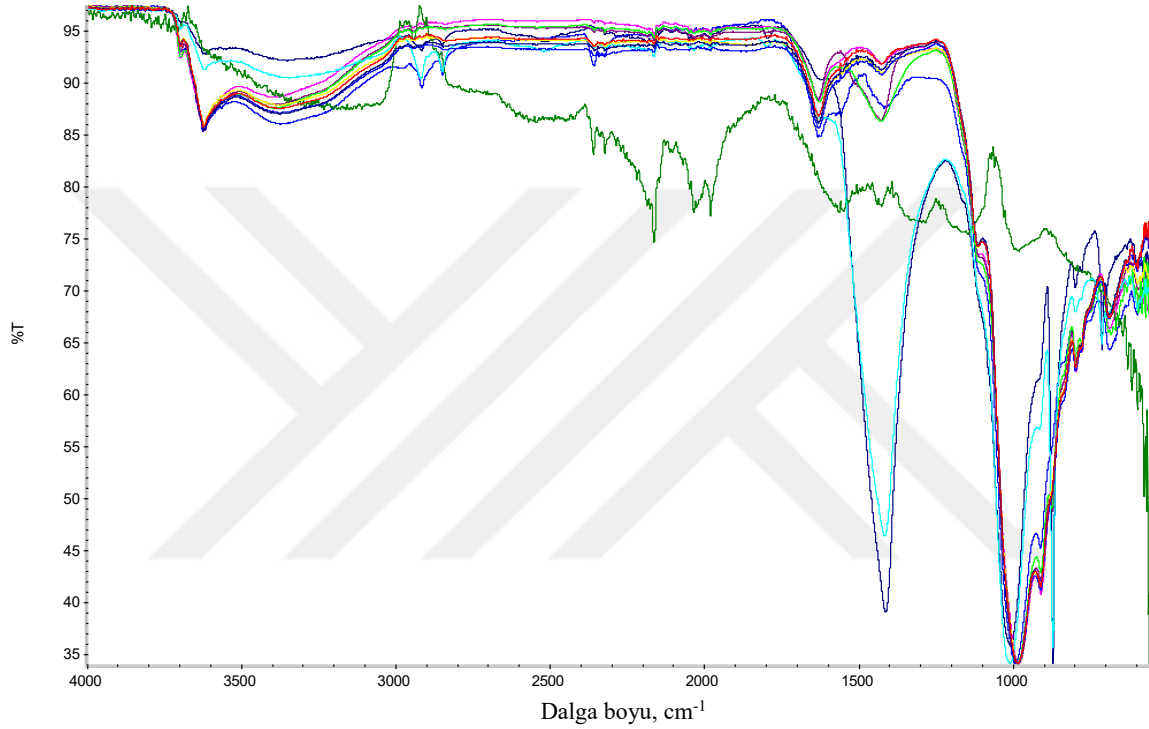


Şekil 6.5. Tekirdağ Malkara linyitleri FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu incelendiğinde özellikle Tekirdağ-1 numaralı numunede 400-800 cm^{-1} bölgesindeki yapıdaki mineral varlığını gösteren piklerin daha yoğun olduğu görülmektedir. Tekirdağ-1 numunesinin EK-2’de verilen elementel analiz sonuçlarına göre orijinal numunede %11,83 toplam kükürt içeriğine sahip olduğu bilinmektedir. Diğer numunelerin ise toplam kükürt içeriği %1 dolaylarındadır. FT-IR spektrumu sonuçları doğrular niteliktedir. Tekirdağ-1 numunesinin 500-1000 cm^{-1} dalga boyları arasındaki pikleri kükürt içeriklerini temsil etmektedir ve diğer örneklerle kıyasla bu bölgede Tekirdağ-1 numunesinin daha yoğun pikleri bulunmaktadır. Sırasıyla 530-700 cm^{-1} dalga boyları arası yapıdaki C-S bağı, 700-900 cm^{-1} S-S bağı, 1000-1050 cm^{-1} S=O bağı göstermektedir [160]. Bunun haricinde 1600 cm^{-1} bölgesinde C=C bağı ve 3500 cm^{-1} civarında yapıda diğer kömür örneklerinde göre daha zayıf -OH bandı bulunmaktadır.

Bartın-Zonguldak-Kastamonu Kömürleri FT-IR Analizi

MTA Karadeniz çalışmalarından temin ettiğimiz Bartın, Zonguldak ve Kastamonu yörelerine ait 11 adet kömür numunesinin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen FT-IR analizleri sonucu elde edilen spektrumlar Şekil 6.6 ile gösterilmiştir.

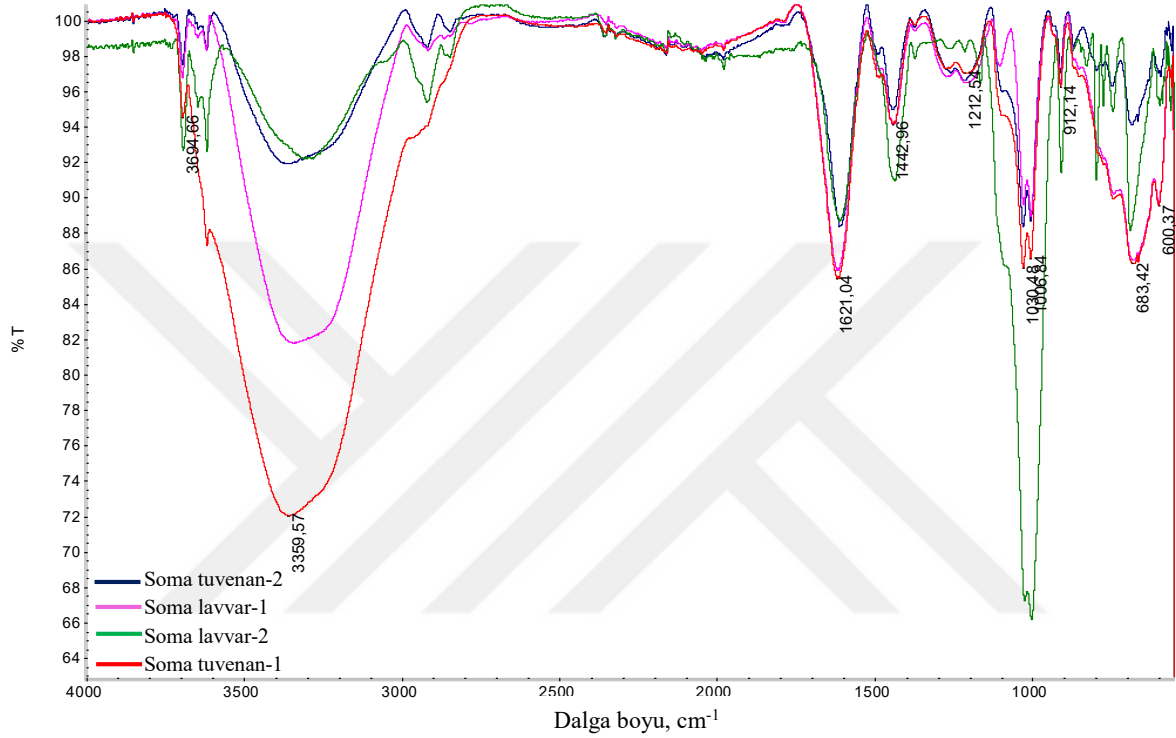


Şekil 6.6. Bartın-Zonguldak-Kastamonu kömür numunelerinin FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu incelendiğinde 10 kömür numunesinin de 1500-3000 cm^{-1} dalga boylarında birbirlerine çok benzer eğilim gösterdiği görülmektedir. Ancak Şekil 6.6'dan görülebileceği gibi en altta spektrumu yeşil renk ile gösterilen Bartın numunesinde bu bölgede çok fazla ve diğerlerinden farklı pikler görülmüştür. Bu bölgedeki FT-IR bantları aromatik C=C, COO-, H-bağlı C=O ve H-bağlı OH gruplarını temsil etmektedir [151]. Ayrıca bu bölgedeki grupların karboksilik asit, fenolik hidroksi, enolik, alkolik fonksiyonel gruplara ait olduğu bilinmektedir [152]. Bunun yanı sıra mineral varlığı açısından numuneler birbirine benzerlik göstermektedir.

Soma Linyitleri FT-IR Analizi

Manisa-Soma yöresine ait dört farklı linyit numunesinin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 6.7 ile gösterilmiştir.



Şekil 6.7. Soma Linyitleri FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumu incelendiğinde dört linyit numunesinde de benzer fonksiyonel yapıları olduğu görülmektedir. Dört numunede de yapıdaki mineral varlığını gösteren 400-800 cm^{-1} bölgesinde piklerin varlığı görülmektedir. Bunun yanı sıra 1030 cm^{-1} dalga boylarında dört numunede de ortak olan ancak lavvar-2 numunesinde daha yüksek şiddete sahip çatallı pik mevcuttur. Bu bölgedeki pikler yapıdaki alkol/fenoller içerir C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır [156, 157]. Lavvar-2 numunesinde bu pik şiddetinin daha yüksek oluşundan yapısında diğer örneklerle nazaran alkol/fenol içeriğinin baskın görülmektedir. Yanı sıra dört numunede de ortak, ancak şiddeti lavvar-2 numunesinde diğerlerinden daha fazla olan 1400 cm^{-1} merkezli karboksili asit ve alkol/fenol gruplarını içerir O-H eğilme titreşim bandı mevcuttur. Bunun haricinde C=C bağı temsil eden 1600 cm^{-1} dalga boyu merkezli pik lavvar-1 ve tuvenan-1 numunelerinde nispeten daha şiddetli bir pik vermiştir. Bu iki numune için benzer davranış 3000-3700 cm^{-1} dalga boyları arası -OH bölgesinde de

mevcuttur. Buradan hareketle lavvar-1 ve tuvenan-1 numunelerinin yapısında diğer numunelere kıyasla daha yüksek miktarda nem bulundurduğu yorumu yapılabilir. Sonuç olarak spektrum incelendiğinde fonksiyonel grup içeriği olarak dört numune de benzer davranışı göstermekte ancak yapıda alkol/fenol, eter ve ester gruplarını içeren C-O gerilme şiddeti fazla olduğu için lavvar-2 numunesinin daha baskın olduğu görülmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde, 400-800 cm^{-1} dalga boyunda mineral bölgesini gösteren pikler tüm örneklerde mevcuttur. Ancak Tekirdağ-Malkara ve Kütahya örneklerinde bu bölgede pikler diğer örneklerdekilere kıyasla oldukça az yoğunluktadır. Bunun yanı sıra örnekler fonksiyonel grup içeriği bakımından değerlendirilecek olursa, 1400 cm^{-1} ve 1621-3380 cm^{-1} bölgelerindeki pikler incelenmelidir. 1400 cm^{-1} bölgesinde karboksili asit ve alkol/fenol gruplarını içeren O-H eğilme titreşimi bandı belirgin bir pik olduğundan numunelerdeki karboksili asit ve alkol/fenol fonksiyonel grup içeriği hakkında bilgi vermektedir. Özellikle Tekirdağ-Malkara linyit numunesinde ve diğer numunelerden daha az şiddetli bir pik verdiği için Kütahya numunesinde karboksili asit ve alkol/fenol fonksiyonel grup içeriği açısından zayıf numuneler olduğu yorumu yapılabilir. Fonksiyonel grup içeriği ile ilgili 1621-3380 cm^{-1} bölgesi incelendiğinde diğer örneklerle nazaran Tekirdağ-Malkara linyit numunesi daha zayıf bir spektruma sahiptir.

Tüm kömür/karbon içerikli numuneler fonksiyonel grup yapılarına göre değerlendirildiğinde, fonksiyonel grup içeriklerinin elektroliz ile hidrojen üretiminde farklı etkileri olacağı öngörüsü ile incelenen örnekler arasından, daha az kömürleşmiş, yüksek mineral ve fonksiyonel grup çeşitliliği açısından leonardit, linyit çeşitlerinden düşük kalorifik değere sahip Çan linyiti ve Tunçbilek linyiti elektroliz çalışmaları için seçilmiştir.

6.2. İki Elektrotlu Elektroliz Hücresi ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

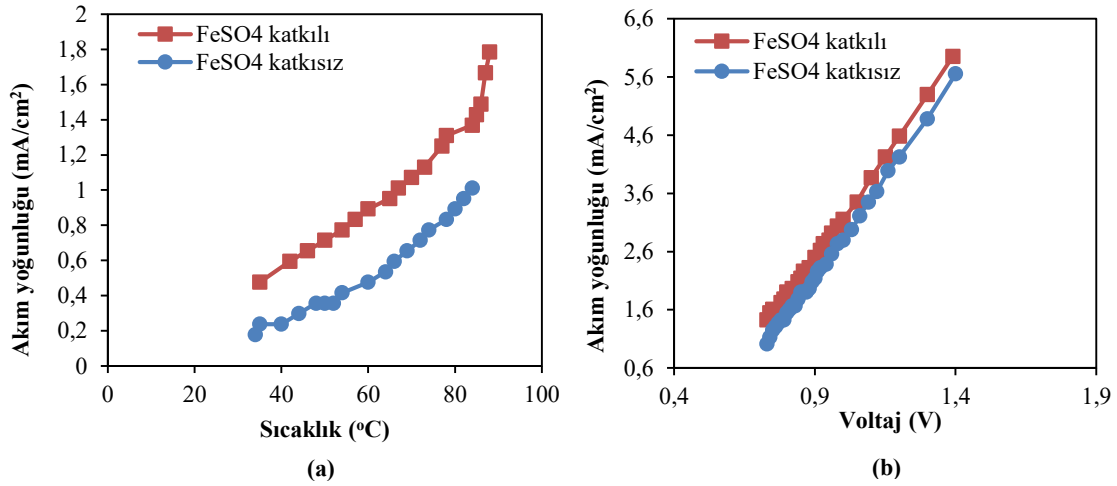
Çalışmanın bu aşamasında iki bölmeli elektroliz hücresindeki denemeler öncesinde fonksiyonel grup yapılarına göre seçilen hammaddeler ile iki elektrotlu elektroliz hücresinde parametre çalışmaları yürütülmüştür. Bu aşamada temel amaç, iki bölmeli elektroliz hücresinde denemeler öncesinde seçilen hammaddelerin elektroliz davranışlarını incelemek ve uygun elektroliz ortamını belirlemektir. Parametre çalışmaları Şekil 5.1 ile gösterilen iki elektrotlu elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir.

İki elektrotlu elektroliz hücresinde yürütülen deneylerde hidrojen oluşumu gözleme dayalı olarak incelenmiş, farklı çalışma koşullarındaki akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalarda olduğu gibi, akım yoğunluğu değerleri hidrojen oluşumuyla doğrudan bağlantılı olduğundan, elde edilen akım yoğunluğu sonuçları hidrojen üretimi ile ilişkilendirilmiştir [17]. Sıcaklık, karıştırma hızı, kömür partikül boyutu, kömür/sıvı oranı (kömür konsantrasyonu), elektrolit ortamı, katalitik etkili katkı maddeleri, elektrot malzemesi ve elektrotlar arası mesafe gibi farklı parametrelerin hidrojen oluşumuna ve akım yoğunluğuna etkisi incelenmiştir. İki elektrotlu elektroliz hücresi ile gerçekleştirilen deneylerde, farklı deneysel parametrelerin akım yoğunluğuna ve dolayısıyla hidrojen oluşumuna etkisinin belirlenmesi amaçlandığından, bu aşamada tüm parametre deneyleri FT-IR analizleri sonucu seçilen üç kömür/karbon içerikli malzemeden Çanakkale/Çan linyiti ile yürütülmüştür. İncelenen parametreler ışığında iki bölmeli elektroliz hücresi için yürütülecek çalışmalara parametrik açıdan bir yaklaşım elde edilmiştir. İncelenen tüm parametre deneyleri aşağıda detaylıca açıklanmıştır.

6.2.1. Katalitik Etkili Katkı Maddesinin ve Sıcaklığın Etkisi

Kömür elektrolizinde işlemi etkilediği bilinen bir parametre olan katalitik etkili katkı maddesinin etkisi incelenmiştir. Katalitik etkili katkı maddesi olarak literatürde kömür elektrolizinde sıklıkla karşılaşılan Fe^{+2} iyonlarının etkisi incelenmiştir.

$\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ kullanımının akım yoğunluğuna etkisini belirleyebilmek amacıyla kömür-su karışımına 5 mL 0,1 M FeSO_4 çözeltisi eklenmiştir. Elektrolit olarak kömür elektrolizinde etkinliği bilinen H_2SO_4 ile çalışılmıştır. Anot ve katotta elektrot malzemesi olarak Cu plaka kullanılmış olup, aktif elektrot yüzey alanı $16,8 \text{ cm}^2$ 'dir. Kömür-su karışımlarına 0,73 V sabit voltaj uygulanmıştır. Elektrotların uçlarına bağlanan güç kaynağı (GW Instek, PSP-405) ile uygulanan voltaja karşı akım yoğunluğu ölçülmüştür. Sabit voltaj altında sıcaklık artışına bağlı elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin değişimi (Şekil 6.8 (a)) ve 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi (Şekil 6.8 (b)), $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ katkılı sistemdeki verilerle birlikte gösterilmiştir. Buharlaştırmanın önüne geçmek amacıyla 80°C 'nin üzerinde çalışılmamıştır.



Şekil 6.8. (a) FeSO₄ katkılı/katkısız kömür-su karışımlarının 0,73 V’da sıcaklık artışına bağlı akım değerlerinin değişimi, (b) FeSO₄ katkılı/katkısız karışımın 80°C’de voltaj artışına bağlı akım değerlerinin değişimi

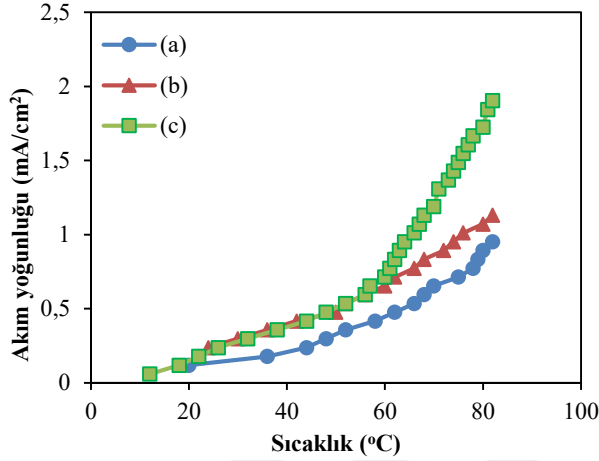
Şekil 6.8’den görülebileceği gibi kömür-su karışımının elektrolizinde Fe⁺²/Fe⁺³ iyon eklentisinin akım yoğunluğunu artırıcı yönde etkisi olduğu açıktır. 0,73 V sabit voltajda 80°C’de Fe⁺²/Fe⁺³ katkısı ile akım yoğunluğu %33 artmıştır. Bu anlamda elde edilen sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir [53]. Ayrıca her iki durumda da sıcaklık arttıkça akım yoğunluğunun arttığı görülmektedir.

Çalışmanın devamında incelenen diğer parametreler (kömür partikül büyüklüğü, karıştırma hızı, elektrot malzemesi) için Fe⁺²/Fe⁺³ iyonunun akım yoğunluğuna pozitif etkisi kanıtlandığından diğer parametre deneyleri kömür-su karışımına FeSO₄ katkısı ile yürütülmüştür.

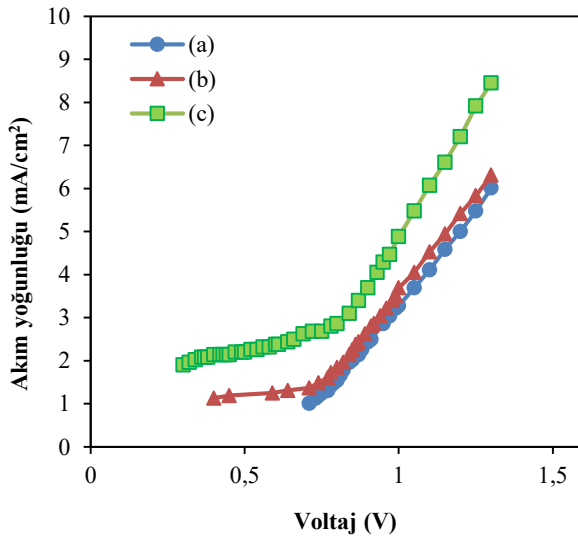
6.2.2. Partikül Boyutunun Etkisi

Kömür partikül boyutunun akım yoğunluğuna etkisini belirleyebilmek amacıyla üç farklı boyutta (1,0-0,5 mm, 0,50-0,25 mm, <0,25 mm) kömür parçacıkları kullanılmıştır. Anot ve katot elektrot malzemesi olarak Cu kullanılan deneyler, kömür elektrolizinde akım yoğunluğuna pozitif etkisi olduğu bilinen katalitik etkili FeSO₄ katkısı eklenerek yürütülmüştür. Deneylerde, harcanan enerjiyi minimumda tutabilmek için akım elde edilebilen en düşük potansiyelde çalışılmıştır. Farklı partikül boyutları için akım elde edilebilen potansiyel değeri değişmektedir. Partikül boyutu arttıkça uygulanması gereken potansiyel değerinin de arttığı görülmüştür. 1,0-0,5 mm partikül boyutu için 0,7 V, 0,50-

0,25 mm partikül boyutu için 0,4 V, <0,25 mm partikül boyutu için 0,3 V sabit voltajda çalışılmıştır. Üç farklı partikül boyutunda sabit voltaj altında sıcaklık artışına bağlı elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin değişimi Şekil 6.9’da, 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi ise Şekil 6.10’da gösterilmektedir.



Şekil 6.9. Farklı partikül boyutlarına göre sabit voltajda sıcaklık artışına bağlı akım değerlerinin değişimi, (a) Partikül boyutu: 1-0,5 mm, 0,7 V, (b) Partikül boyutu: 0,5-0,25 mm, 0,4 V, (c) Partikül boyutu: <0,25 mm, 0,3 V



Şekil 6.10. Farklı partikül boyutlarına göre 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi, (a) Partikül boyutu: 1-0,5 mm, (b) Partikül boyutu: 0,5-0,25 mm, (c) Partikül boyutu: <0,25 mm

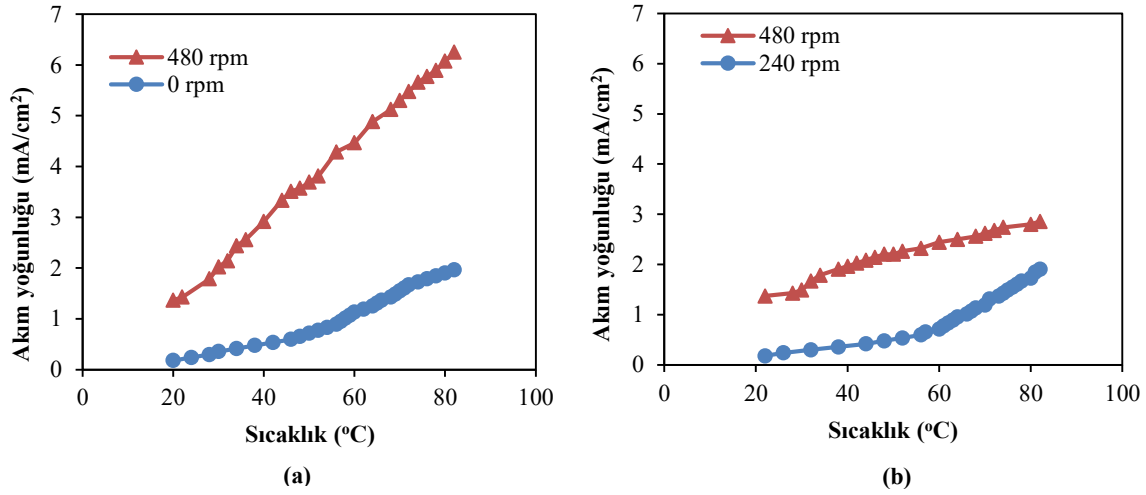
Şekil 6.9’dan görülebileceği gibi amaç, partikül boyutunun sabit voltajda sıcaklık artışına bağlı akım yoğunluğuna etkisini eğilim olarak incelemek olmuştur. Yüksek voltajlar ekonomik açıdan tercih edilmediği için her bir partikül boyutu için akım elde edilebilen en

düşük voltajda çalışılmıştır (Şekil 6.9). Partikül boyutu küçüldükçe daha düşük voltajda akım elde edilebilmektedir ve bu durum literatürle uyumludur [25]. Örneğin; 1,0-0,5 mm partikül boyutu için akım elde edilebilen voltaj 0,7 V iken, 0,50-0,25 mm partikül boyutu için akım elde edilebilen voltaj 0,4 V olmaktadır. Bu nedenle her bir partikül boyutu için çalışılan voltajlar da farklı olmuştur.

Kömür partikül boyutunun küçük olmasının elektroliz verimini artırıcı etkisi olduğu bilinmektedir [25]. Yapılan deneyler de küçük partikül boyutunun akım yoğunluğunu artırıcı etkisi olduğunu gösterir niteliktedir. Partikül boyutunun küçülmesi ile daha geniş bir yüzey alanı elde edilmesi ve hücrede oluşan dirençlerin azalmasına bağlı olarak akım yoğunluğu artış göstermiştir.

6.2.3. Karıştırma Etkisinin ve Karıştırma Hızının Etkisi

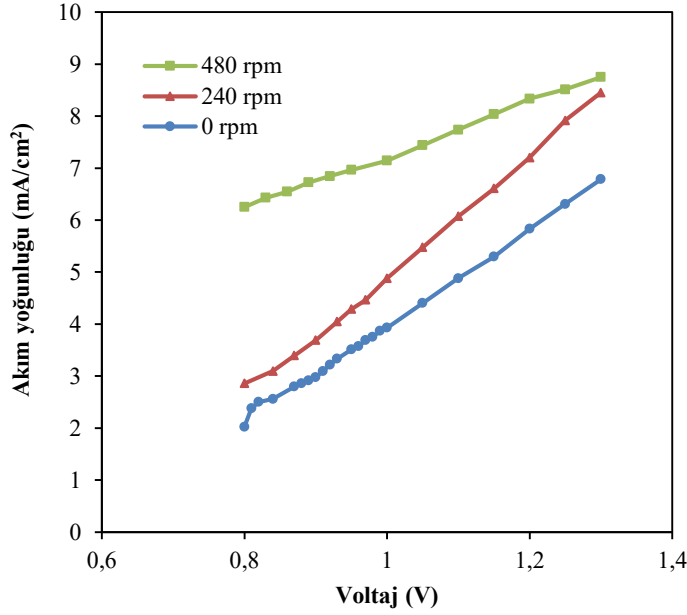
Karıştırmanın ve karıştırma hızının kömür elektrolizinde akım yoğunluğuna etkisini belirlemek amacıyla kömür-su karışımı hiç karıştırmanın olmadığı, 240 ve 480 rpm karıştırma hızlarında elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Anot ve katotta $16,8 \text{ cm}^2$ aktif yüzey alanlı Cu elektrot kullanılmış ve katkı maddesi olarak FeSO_4 eklenmiştir. Partikül boyutu ile ilgili yapılan deney sonuçlarına dayanarak karıştırma hızının etkisi $<0,25 \text{ mm}$ partikül boyutundaki kömür parçacıkları ile yürütülmüştür. Sabit voltaj altında farklı karıştırma hızlarında sıcaklık artışına bağlı elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin değişimi Şekil 6.11'de verilmiştir. Şekil 6.11a'da karıştırma etkisinin belirlenmesi amacıyla hiç karıştırma olmaksızın (0 rpm) ve 480 rpm hızında akım değerleri ölçülerek hesaplanan akım yoğunluğu değerleri görülmektedir. Şekil 6.11b'de ise karıştırma hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla 240 ve 480 rpm hızlarında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar verilmiştir.



Şekil 6.11. Sabit voltaj altında farklı karıştırma hızlarında sıcaklık artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi, (a) 0 rpm-480 rpm, 0,8 V, (b) 240-480 rpm, 0,3 V

Kömür partikülleri su ile homojen bir karışım oluşturmadığından karıştırma yapılmadığında hücrede kütle aktarım direnci meydana gelmektedir [161]. Karıştırma sağlanması ile hücrede meydana gelen bu dirençler olabildiğince azaltılmaktadır. Şekil 6.11(a) söz konusu durumu destekler nitelikte bir sonuçtur. Karıştırma hızının artmasıyla ise dirençler minimize edilebilir ve hızın artmasıyla hücre içi direnç azaldığı için akım yoğunluğunun arttığı görülmüştür (Şekil 6.11b). Ancak 480 rpm üzerinde hücrede girdap oluşumu gözlemlendiğinden daha yüksek karıştırma hızları tercih edilmemiştir.

80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi ise Şekil 6.12'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, karıştırma hızının artmasıyla elde edilen akım yoğunluğu değerleri de artış göstermiştir. Bu durum, elektroliz hücresindeki kömür-su karışımının karıştırma hızının artmasıyla kütle aktarım direncinde meydana gelen azalmadan dolayı, kömür partikülleri ile anot yüzeyi arasındaki etkileşimin artmasının bir sonucudur. Bu etkileşimin artması ise karıştırma hızına bağlı olarak akım yoğunluğunun artmasıyla sonuçlanmaktadır [161].



Şekil 6.12. Farklı karıştırma hızlarına göre 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin değişimi

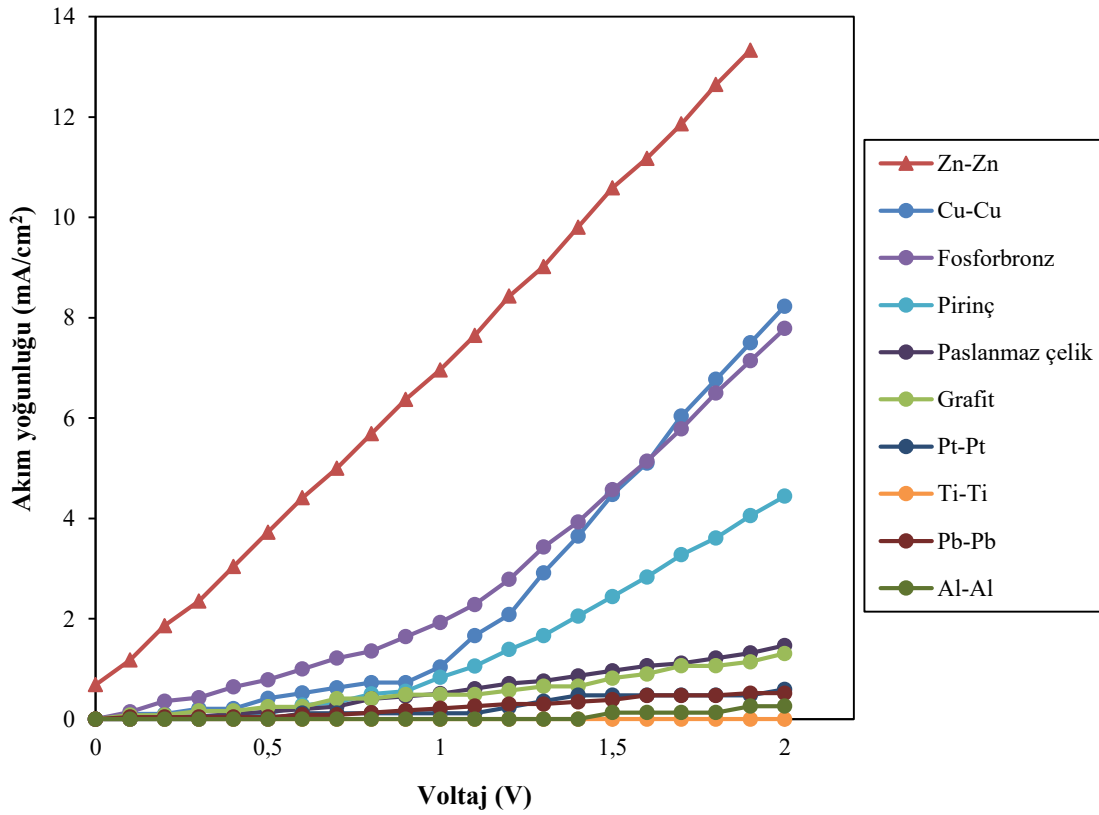
Şekil 6.12'den görülebileceği gibi 0 rpm ve 240 rpm karıştırma hızlarında 80°C sabit sıcaklıkta voltaj artışına bağlı akım yoğunluğu değerlerinin artışı 480 rpm'e göre daha yüksek bir eğilim göstermektedir. Ancak çalışmanın amacına uygun olarak kullanılan enerjiyi minimumda tutabilmek adına mümkün olan en düşük voltajda çalışmak tercih edilmiştir. Yapılan işlem suyun elektrolizi ile kıyaslandığında; suyun elektrolizinde teorik voltaj olan 1,23 V değerinin aşılması, enerji verimliliği açısından istenen bir durum değildir. Bu bağlamda Şekil 6.12 incelendiğinde, 0 ve 240 rpm karıştırma hızlarındaki akım yoğunluğu eğrileri, voltaj artışına bağlı daha dik bir eğilim göstermesine rağmen, suyun elektrolizi için gerekli teorik voltaj değeri olan 1,23 V altındaki değerlerde 480 rpm karıştırma hızında elde edilen değerlerin enerji verimliliği bakımından daha uygun olduğu görülmektedir.

6.2.4. Elektrot Malzemesinin ve Elektrot Aktifleştirme İşleminin Etkisi

Anot ve katot elektrodu olarak Cu elektrot kullanılarak gerçekleştirilen parametre deneylerinde ($\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ katkısı, partikül boyutu, karıştırma hızı) en yüksek akım yoğunluğu değerleri $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ katkılı ortamda, <0,25 mm partikül boyutunda ve 480 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Bu şartlarda elektrolizde akım yoğunluğuna elektrot malzemesinin etkisinin belirlenebilmesi için Cu/Cu elektrot çiftinin yanı sıra aynı koşullarda 10 farklı

elektrot çifti ile deneyler yapılmıştır. Denenen elektrot çiftleri Zn, fosforbronz, pirinç, paslanmaz çelik, grafit, Pt, Ti, Pb ve Al elektrotlardır.

Kullanılan elektrot malzemelerinin aktivitelerini artırmak adına elektroliz deneylerinden önce tüm elektrotlara ön işlem uygulanmıştır. Aktifleştirme işlemi, elektrot yüzeylerinde kararlı oksijenli fonksiyonel gruplar elde edilmek amacıyla sülfürik asit varlığında 0 ile +1V aralığında CV'ler alınarak yapılmıştır. Tüm elektrotlarda 10 dakika boyunca 0,01 V tarama hızında üç döngü sonucunda aktifleştirme işlemi tamamlanmıştır. Aktifleştirme işlemi anot ve katotta kullanılmak üzere iki elektrot için ayrı ayrı yapılmıştır. Örnek olarak aktifleştirme işlemi uygulanmış grafit elektrot için elde edilen CV görüntüsü EK-3'te verilmiştir. Tüm deneyler bu zamana kadar elde edilen en iyi şartlar sabit tutularak (Fe^{+2} katkısı, 480 rpm karıştırma hızı, <0,25 mm partikül boyutu, H_2SO_4 elektrolit ortamı) sadece elektrotlar değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Çan linyiti kullanılmıştır. İncelenen tüm elektrot çiftleri için yapılan deney sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 6.13'te verilmiştir.

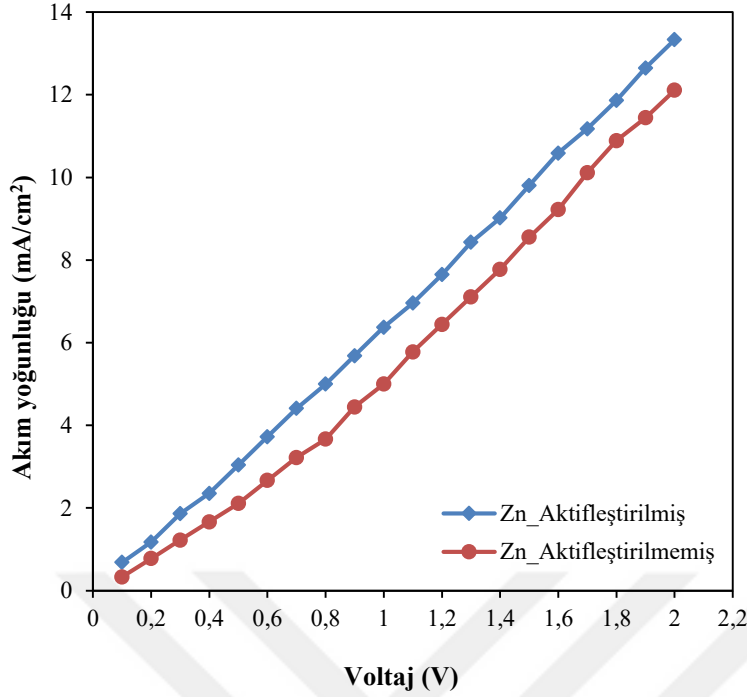


Şekil 6.13. Aktifleştirilmiş farklı elektrot çiftlerinin voltaj taraması karşılaştırması

Şekil 6.13 incelendiğinde denenen tüm voltaj aralığında en yüksek akım yoğunluğu değerleri Zn/Zn elektrot çiftinden görülmüştür. 1 V sabit voltaj için akım yoğunluğu değerleri sırasıyla en yüksekten en düşüğe $Zn > Cu > P-Cu-Sn > Cu-Zn(\text{pirinç}) > \text{Paslanmaz çelik} > \text{Grafit} > Pb > Pt > Al > Ti$ şeklindedir.

Hidrojen oluşum reaksiyonlarında enerji bariyerinin aşılabilmesi için etkili elektrokatalizörlerin ve elektrot malzemelerinin kullanımı elektroliz uygulamaları için oldukça önemlidir. Yapılan çalışmada Zn elektrotunun yüksek performansı, diğer elektrot malzemelerine kıyasla yüksek elektronegatifliği ile açıklanabilir. Ayrıca geçiş metallerinin hidrojen oluşum reaksiyonlarında kullanımının uygun hidrojen aktivasyon enerjileri nedeniyle olumlu sonuçlar verdiği bilinmektedir [162]. Bu nedenle bir geçiş metali olan Zn elektrodun yapılan çalışma sonucu yüksek akım yoğunluğu değeri vermesi ekonomik açıdan da önemli bir sonuçtur. Pahalı elektrotlar kullanmak yerine daha düşük fiyatlı elektrotlarla yüksek akım yoğunluğunun elde edilebileceğini göstermektedir. En yüksek akım yoğunluğu değerlerine Zn elektrot çifti ile ulaşıldığından parametrik çalışmalara Zn elektrot çifti kullanılarak devam edilmiştir.

Elektroda uygulanan aktifleştirme işleminin etkisini görmek amacıyla, en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin elde edildiği Zn/Zn elektrot çifti için aktifleştirme işlemi yapılmaksızın ve aktifleştirilmiş hali ile voltaj taraması yapılmıştır. Yapılan tarama bu zamana kadar elde edilen en iyi şartlar sabit tutularak sadece elektrotlar değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 6.14 ile gösterilmiştir.



Şekil 6.14. Zn/Zn elektrot çiftinin performansına aktifleştirmenin etkisi

Şekil 6.14'ten görülebileceği gibi Zn elektrot üzerinde aktifleştirme işleminin etkisi olduğu açıktır. 1 V sabit voltaj için değerler karşılaştırılacak olursa aktifleştirilmiş Zn elektrot çifti ile aynı şartlarda %27 daha fazla akım yoğunluğu elde edilebilmektedir. Bu sonuçtan hareketle diğer tüm parametre deneylerinde elektrotlar aktifleştirilmiş halleri ile kullanılmıştır.

6.2.5. Elektrolit Ortamının Etkisi

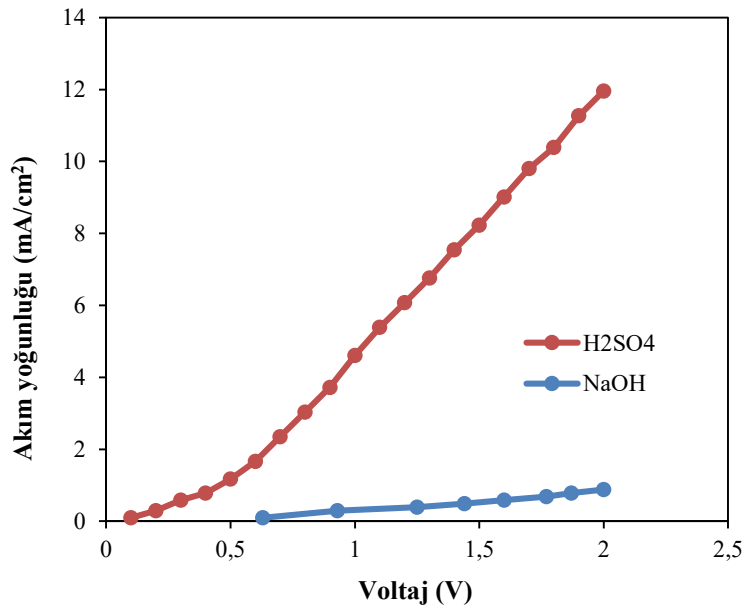
İki elektrotlu hücrede elektroliz işleminde yalnızca elektrolit ortam değişikliği yapılarak bir çalışma yürütülmüştür. Asidik ve bazik elektrolit ortamının elektroliz işleminde akım yoğunluğuna etkisi incelenmek istenmiştir. Asidik elektrolit ortam olarak kömür/karbon destekli elektroliz işlemlerinde literatürde sıklıkla kullanıldığı bilinen ve deneylerde kullanılan H_2SO_4 kullanımının yanı sıra, bazik elektrolit ortam sağlayıcısı olarak NaOH kullanılmıştır. Parametre deneylerinde en iyi sonuçların elde edildiği şartlar (partikül boyutu, katalitik etkili katkı maddesi ve miktarı, karıştırma hızı, elektrot malzemesi) sabit tutularak yalnızca elektrolit ortam değişikliği yapılarak bir çalışma yürütülmüştür. Deneylerde Çanakkale/Çan linyiti kullanılmış olup, partikül boyutu <0,25 mm olarak kullanılmıştır. Elektrot malzemesi olarak anotta ve katotta Zn elektrot çifti kullanılmıştır. 480 rpm

karıştırma hızında yapılan deneylerde öncelikle oda sıcaklığında ilk akım değerinin alınabildiği voltaj değeri belirlenmiş, sonuçlar bu zamana kadar en iyi sonuçların alındığı H_2SO_4 ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Oda sıcaklığında asidik ve bazik ortamda ilk akım değerinin alındığı voltaj değerlerinin karşılaştırılması

	H_2SO_4	NaOH
İlk akım değerinin alındığı voltaj (V)	0,10	0,63

Çizelge 6.1’den görülebileceği gibi NaOH ortamında elektrolizin başlaması için H_2SO_4 kullanımına göre 6 kat fazla voltaj gerekmektedir. Kömür elektrolizi ile ilgili literatür araştırmalarında da en çok kullanılan asit olan H_2SO_4 ile bizim çalışmamızda da bazik ortama göre daha düşük voltajlarda akım elde edilebilmektedir. Çalışmanın devamında oda sıcaklığında voltaj taraması yapılmış, sonuçlar H_2SO_4 ortamı ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6.15’te verilmiştir.



Şekil 6.15. Asidik ve bazik ortamda oda sıcaklığında yapılan voltaj taraması sonuçları

Şekil 6.15’ten görülebileceği gibi oda sıcaklığında her iki elektrolit ortamında da voltajın artması ile akım yoğunluğu artması beklenen bir sonuçtur. Ancak bu artış H_2SO_4 ortamında çok daha keskin bir şekilde gerçekleşmektedir. Ayrıca H_2SO_4 ortamında NaOH kullanımına

göre çok daha yüksek akım yoğunluğu elde edilebilmektedir. Örneğin 1 V sabit potansiyel altında H_2SO_4 kullanıldığında NaOH'e göre 11 kat daha fazla akım yoğunluğu elde edilmektedir. Bu bağlamda yüksek veya düşük tüm voltajlarda H_2SO_4 kullanımının bazik ortama göre daha iyi sonuçlar verdiği açıktır.

Oda sıcaklığının yanı sıra sabit voltajda sıcaklık artışına bağlı sistemin performansı incelenmiştir. 1 V sabit potansiyel altında NaOH ortamında sıcaklık artışı ile akım yoğunluğu artmıştır. Ancak maksimum $80^\circ C$ 'de bile $0,39 \text{ mA/cm}^2$ elde edilebilmiştir.

Diğer sonuçlara benzer şekilde $80^\circ C$ sabit sıcaklıkta yapılan voltaj taraması sonucunda da NaOH ortamında H_2SO_4 'e göre çok düşük sonuçlar elde edilmiştir. 1 V sabit voltajda $80^\circ C$ 'de H_2SO_4 ile elde edilen akım yoğunluğu $9,64 \text{ mA/cm}^2$ iken, NaOH ile bu değer $0,39 \text{ mA/cm}^2$ olmuştur.

6.2.6. Kömür Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Etkisi

Gerçekleştirilen parametre incelemelerinde iki elektrotlu elektroliz hücresinde $0,04 \text{ g kömür} \cdot \text{mL}^{-1}$ elektrolit konsantrasyonu ile çalışılmıştır. Bu konsantrasyonun değişiminin sistemi nasıl etkilediğini incelemek adına $0,02$, $0,03$, $0,04$ ve $0,06 \text{ g kömür} \cdot \text{mL}^{-1}$ elektrolit olacak şekilde farklı konsantrasyonlarda elektroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. İki elektrotlu hücrede elektroliz işleminde önceki parametre deneylerinde en iyi sonuçların elde edildiği haller (elektrolitik ortam ve konsantrasyonu, elektrot malzemesi, katalitik etkili katkı maddesi ve miktarı, elektrotlar arası mesafe ve karıştırma hızı) sabit tutularak yalnızca kömür konsantrasyonunda değişiklik yapılmıştır.

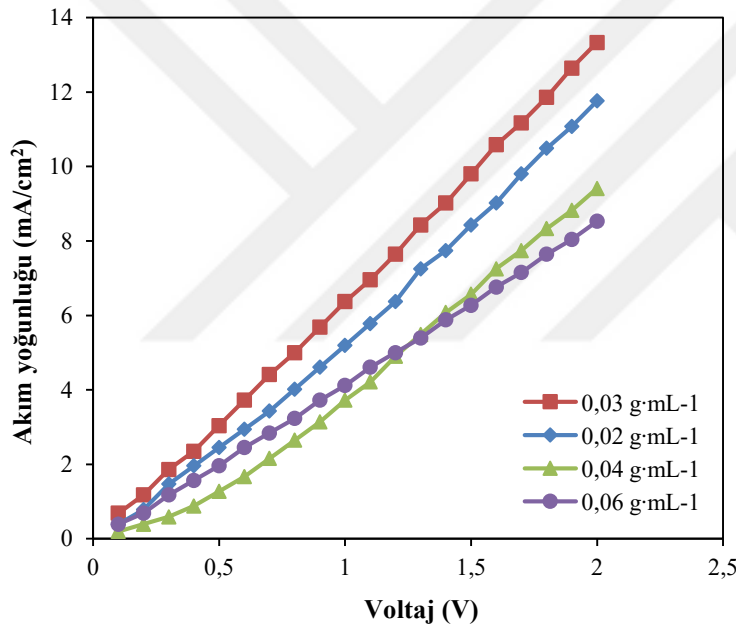
Öncelikle oda sıcaklığında farklı kömür konsantrasyonlarında ilk akım değerinin alınabildiği voltaj değeri belirlenmiş, sonuçlar karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Oda sıcaklığında farklı kömür konsantrasyonlarında ilk akım değerinin alındığı voltaj değerlerinin karşılaştırılması

Konsantrasyon ($\text{g kömür} \cdot \text{mL}^{-1}$ elektrolit)	0,02	0,03	0,04	0,06
İlk akım değerinin alındığı voltaj (V)	0,04	0,04	0,08	0,10

Çizelge 6.2’den görülebileceği gibi çözeltideki kömür miktarı arttıkça akım alınabilen voltaj değeri artmaktadır. Çözelti içerisinde kömür miktarı arttıkça karıştırma işlemi zorlaşmakta ve uniform bir dağılım sağlanamamaktadır. Yüksek kömür konsantrasyonlarında uniform dağılım sağlanamaması sonucu elektrot yüzeyinde oluşan kabarcıkların sistemi kolayca terk edememesi birikime yol açmakta ve iç direnci yükseltmektedir [163]. Bu nedenle elektroliz işlemi için gereken voltaj miktarı artmaktadır.

Farklı kömür konsantrasyonlarında oda sıcaklığında voltaj taraması da yapılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan voltaj taraması sonuçları seçilen tüm konsantrasyonlar karşılaştırma grafiği Şekil 6.16 ile gösterilmiştir.

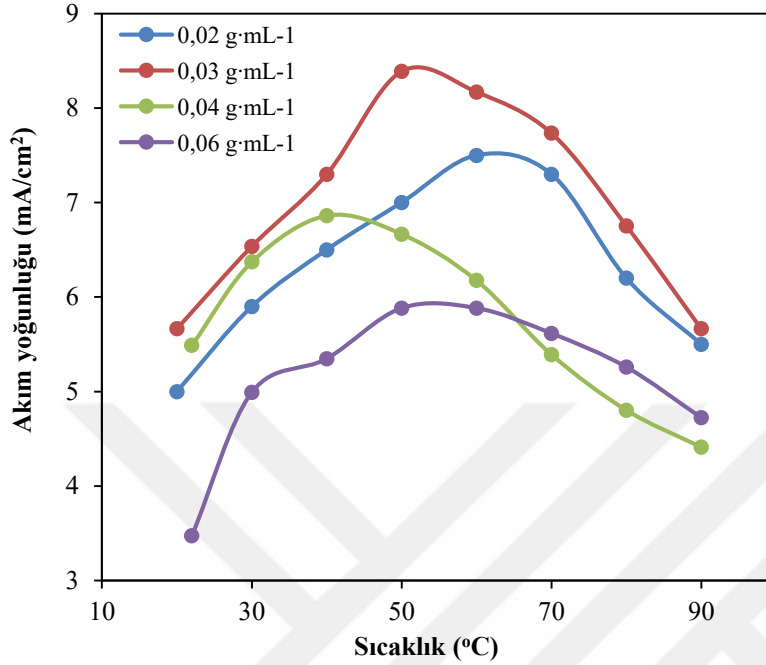


Şekil 6.16. Farklı kömür konsantrasyonlarında oda sıcaklığında yapılan voltaj taraması sonuçları

En yüksek akım yoğunluğu $0,03 \text{ g kömür} \cdot \text{mL}^{-1}$ elektrolit konsantrasyonunda gözlenmiştir. Şekil 6.16’dan görülebileceği gibi düşük kömür konsantrasyonları daha etkin bir karıştırma ve homojenlik sağladığından elektroliz işleminde daha etkili olmaktadır. Çözelti içerisindeki kömür miktarı arttıkça aynı voltajda elde edilen akım yoğunluğu daha düşük olmaktadır.

Oda sıcaklığının yanı sıra farklı kömür konsantrasyonlarında elektroliz işlemi için sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla 1 V sabit voltaj altında akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiş, denenen tüm konsantrasyonlar için sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 6.17 ile

gösterilmiştir. Üç tekrar yapılan deneyde Şekil 6.17'deki veriler ortalama alınarak oluşturulmuştur.



Şekil 6.17. Farklı kömür konsantrasyonlarında voltaj taraması sonuçları

Şekil 6.17'den, kömür konsantrasyonları arasında lineer bir artıştan ziyade optimum bir kömür konsantrasyonunun olduğu tespit edilmiştir. 0,03 g·mL⁻¹'lik bir kömür konsantrasyonu, tüm sıcaklıklarda diğer konsantrasyonlara kıyasla en yüksek akım yoğunluğu değerlerini vermiştir. Bu sonuç, belirli bir değerin üzerindeki kömür miktarının sistemde ekstra bir direnç oluşturduğunun göstergesidir. 0,03 g·mL⁻¹ kömür konsantrasyonunun üzerinde daha düşük akım yoğunluğu değerleri, en düşük akım yoğunluğu değerleri ise 0,06 g·mL⁻¹ en yüksek kömür konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu da sistemdeki fazla kömürün neden olduğu direnci kanıtlamaktadır. Artan kömür konsantrasyonu anot yüzeyinde kütle transfer direnci oluşturmuştur. Bu nedenle, 0,03 g·mL⁻¹'den daha yüksek kömür konsantrasyonlarında akım yoğunluğu azalmıştır.

Sıcaklık artışında da benzer bir eğilim gözlenmiştir. Kömür miktarı ile sıcaklık arasında tamamlayıcı bir ilişki söz konusudur. Sıcaklık artışı ile reaksiyon hızı artmakta ve hızlanan reaksiyon sonucunda elde edilen akım yoğunluğu artmaktadır. Sıcaklığın reaksiyonu hızlandırarak sağladığı akım yoğunluğundaki artış, benzer şekilde kömür elektrolizi için gereken elektrik enerjisinin bir kısmını karşılayarak sisteme enerji sağlayan kömürün

yapısındaki karbon içeriğinden sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda işlemin gerçekleşmesi daha az kömür girdisi ile sağlanabilirken, daha fazla kömür kullanıldığında daha düşük sıcaklıklarda işlemin gerçekleşebileceği söylenebilir. Daha az kömür eklemenin ve sıcaklığın elektroliz işlemine enerji ve maliyet açısından kabaca bir kıyaslaması yapılacak olunursa, düşük sıcaklık önemli bir faktör olarak öne çıkmaktadır. Buradan hareketle Şekil 6.17'ye göre en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin elde edildiği 50°C sıcaklıkta ve 0,03 g kömür·mL⁻¹ elektrolit konsantrasyonu ile çalışmaların devamına karar verilmiştir.

6.2.7. Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisi

İki elektrotlu hücrede elektroliz işleminde önceki parametre deneylerinde en iyi sonuçların elde edildiği (elektrot malzemesi, katalitik etkili katkı maddesi ve miktarı ve karıştırma hızı) sabit tutularak yalnızca çözeltideki H₂SO₄ konsantrasyonunda değişiklik yapılmıştır. Ön deneylerde H₂SO₄ konsantrasyonu çözeltide 0,04 M olarak çalışılmıştır. Yapılan çalışmada asit konsantrasyonu 0,02, 0,04 ve 0,08 M olacak şekilde üç farklı asit konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. Ayrıca, kömürün etkisini görebilmek adına 0,04 M asit konsantrasyonu sabit kalacak şekilde kömür eklemesi yapılmaksızın bir çalışma da yürütülmüştür. Kömür eklenen deneylerde, kömür konsantrasyonu denemelerinde düşük sıcaklıklarda en iyi sonuçların elde edildiği 0,03 g·mL⁻¹ kömür konsantrasyonunda çalışılmıştır.

Öncelikle oda sıcaklığında farklı asit konsantrasyonlarında ilk akım değerinin alınabildiği voltaj değeri belirlenmiş, sonuçlar karşılaştırmalı olarak Çizelge 6.3'de verilmiştir.

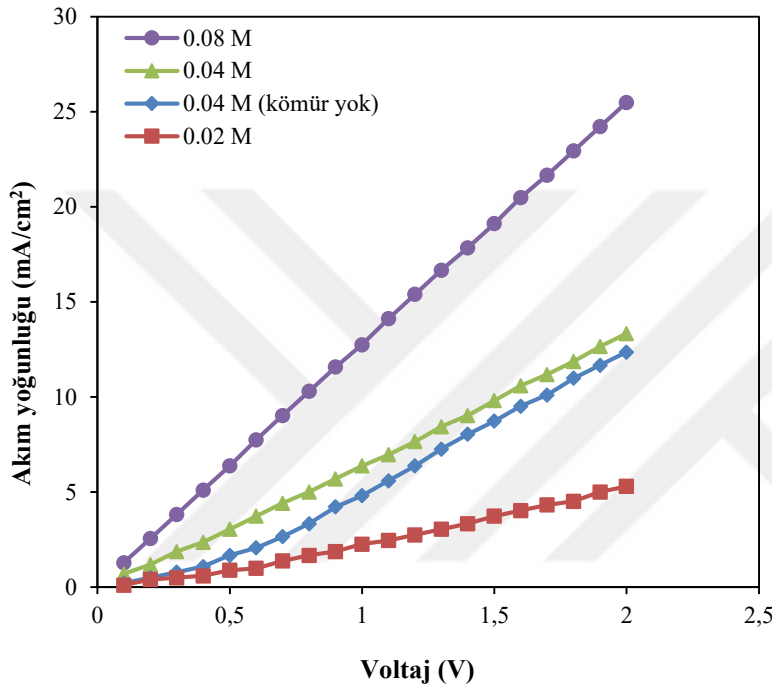
Çizelge 6.3. Oda sıcaklığında ilk akım değerinin alındığı voltaj değerlerinin karşılaştırılması

Asit Konsantrasyonu	0,02 M	0,04 M (kömür yok)	0,04 M	0,08 M
İlk akım değerinin alındığı voltaj (V)	0,06	0,05	0,04	0,02

Çizelge 6.3 incelendiğinde asit konsantrasyonu arttıkça akım alınabilen voltaj değerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca çözeltide kömür bulunmasının eşit miktarda asit

konsantrasyonuna sahip örneklerde daha düşük voltajda akım alınabilme anlamında etkisinin olduğu görülmüştür.

Farklı asit konsantrasyonlarında oda sıcaklığında voltaj taraması da yapılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan voltaj taraması sonuçları denenen tüm konsantrasyonlar karşılaştırmalı olarak Şekil 6.18 ile gösterilmiştir.



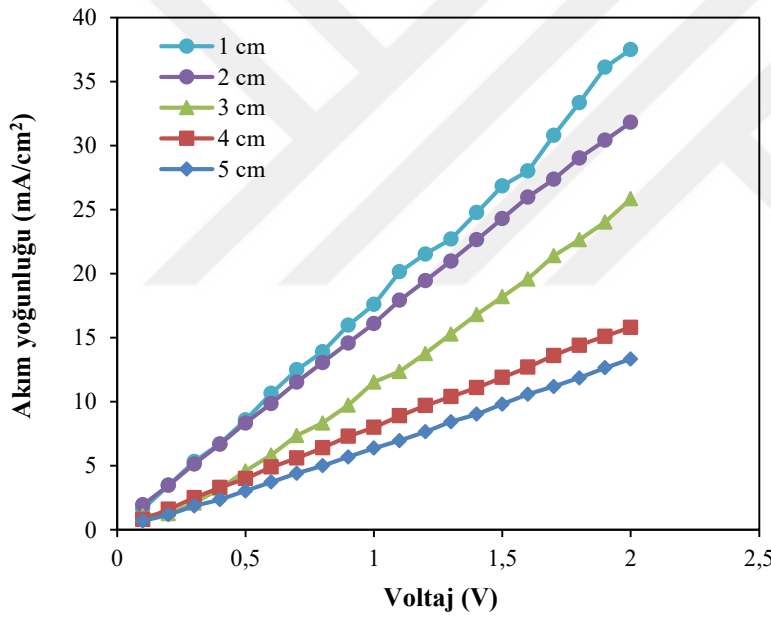
Şekil 6.18. Farklı asit konsantrasyonlarında oda sıcaklığında yapılan voltaj taraması sonuçları

Şekil 6.18 incelendiğinde beklenildiği gibi en yüksek asit konsantrasyonunda en yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Bu durum çözeltideki iyon miktarının artmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.18'den görülebilen bir diğer sonuç da kömürün etkisidir. Eşit konsantrasyonda asit içeren su ve kömür-su karışımlarının elektrolizinde kömürün etkisi açıkça görülmektedir. 1 V sabit voltajda kömür bulunan çözelti ile %25 daha fazla akım yoğunluğu elde edilmektedir. Diğer bir deyişle, sadece su ve asit içeren çözeltide 1 V potansiyel uygulandığında elde edilen akım yoğunluğu, kömür ilavesi olduğunda 0,7 V civarında elde edilebilmektedir. Bu durum kömür elektrolizinin su elektrolizine göre enerji açısından daha verimli olduğunu kanıtlar nitelikte bir sonuçtur.

6.2.8. Elektrotlar Arası Mesafenin Etkisi

İki elektrotlu elektroliz hücresinde elektrotlar arası mesafe değiştirilerek deneysel çalışma yapılmıştır. İki elektrotlu hücrede elektroliz işleminde önceki parametre deneylerinde en iyi sonuçların elde edildiği haller (elektrot malzemesi, katalitik etkili katkı maddesi ve miktarı ve karıştırma hızı) sabit tutulmuştur. Kömür konsantrasyonu denemelerinde en iyi sonuçların elde edildiği $0,03 \text{ g kömür mL}^{-1}$ elektrolit ve 50°C 'de deneyler gerçekleştirilmiş, daha yüksek sıcaklıklara çıkılmamıştır. Elektrotlar arası mesafe 5, 4, 3, 2 ve 1 cm olacak şekilde ayarlanarak deneyler yürütülmüştür.

Öncelikle oda sıcaklığında voltaj taraması yapılmış, sonuçlar Şekil 6.19 ile gösterilmiştir.



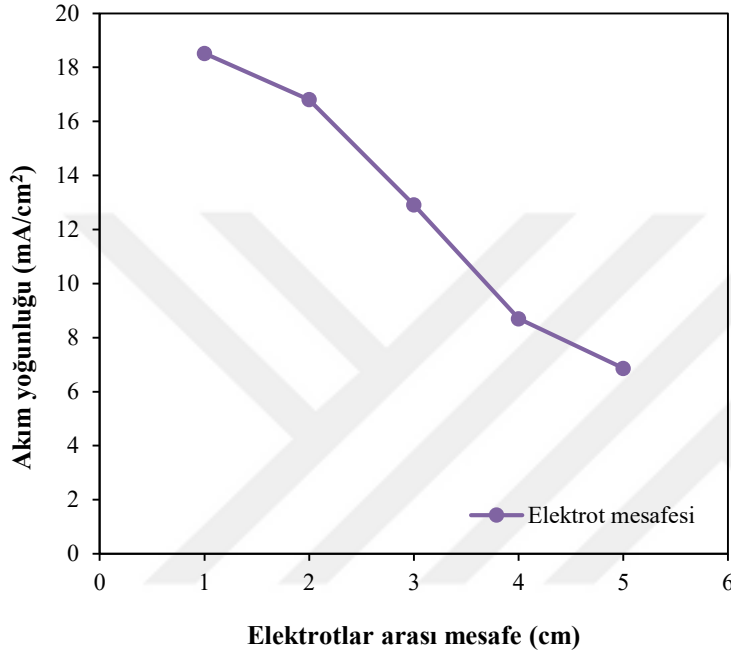
Şekil 6.19. Farklı elektrotlar arası mesafelerde oda sıcaklığında voltaj taraması

Şekil 6.19 incelendiğinde elektrotlar arası mesafenin elde edilen akım yoğunluğuyla ilişkisi açıkça görülmektedir. Elektrotların birbirine en yakın tutulabildiği mesafede hücredeki omik direnç de minimize edildiğinden en yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir [164].

Voltaj taramasının sonrasında 1 V sabit voltaj ve 50°C sabit sıcaklıkta farklı elektrot mesafelerinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.4 ve Şekil 6.20'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Farklı elektrot mesafelerinde 1 V sabit voltajda 50°C sabit sıcaklıkta akım yoğunluğu değerleri

Elektrotlar arası mesafe (cm)	5	4	3	2	1
Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	6,86	8,70	12,92	16,81	18,52



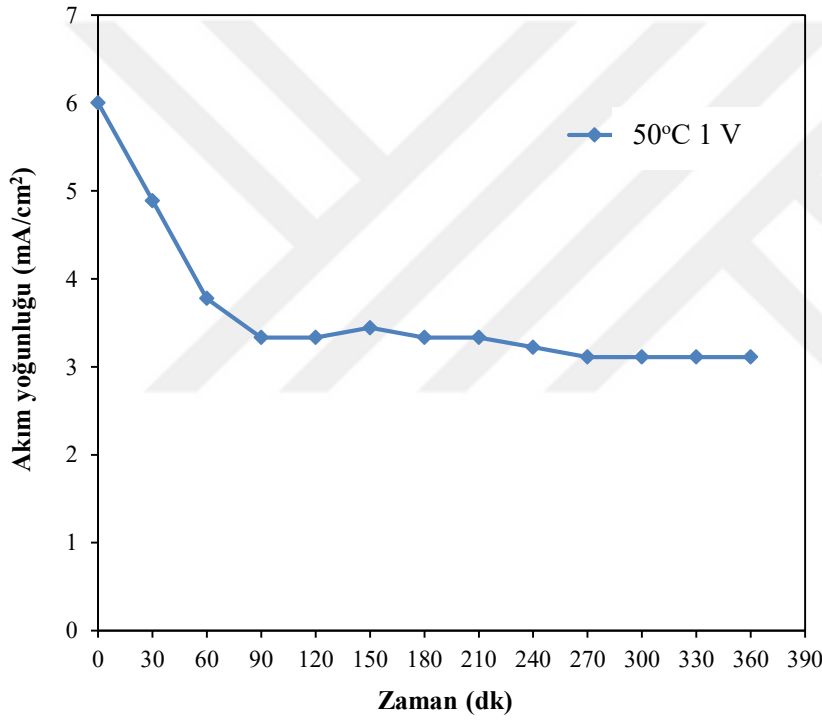
Şekil 6.20. Elektrotlar arası mesafenin 1 V sabit voltajda 50°C sabit sıcaklıkta akım yoğunluğuna etkisi

Çizelge 6.4 ve Şekil 6.20'ye bakıldığında Şekil 6.19'a benzer sonuçlar görülmüştür. Elektrotlar birbirine yaklaştıkça akım yoğunluğu değerleri artmaktadır. Bu sonuç doğrultusunda elektroliz hücre modelinde elektrotların birbirine en yakın mesafede tutulması gerekmektedir. Bu bağlamda tez çalışmasının ilerleyen aşamasında oluşturulan hücre modelinde elektrotlar arası mesafenin ve dolayısıyla dirençlerin minimuma indirilmesi amacıyla membran-elektrot takımı (MET) oluşturulmuştur.

Bunun yanı sıra hidrojen oluşum reaksiyonu için referans kabul edilen 10 mA/cm² değerinin [165-167] 1 V sabit voltaj ve 50°C sabit sıcaklıkta 3 cm ve daha yakın mesafelerde elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle ilerleyen çalışmalarda bu mesafe göz önüne alınarak çalışılmasına karar verilmiştir.

6.2.9. Kronoamperometrik Yöntem ile Uzun Süreli Performans Deneyi

Denenen elektrotlar içerisinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin elde edildiği Zn elektrot çiftinin elektroliz işlemine uzun süreli performansının test edilmesi amacıyla iki elektrotlu elektroliz hücresinde 6 saatlik deney gerçekleştirilmiştir. Performans deneyi, şimdiye kadar yapılan parametre deneylerinde belirlenen en iyi koşullarda yürütülmüştür. 50°C sıcaklık, <0,25 mm partikül boyutlu Çan linyiti, 0,03 g·mL⁻¹ kömür konsantrasyonu, 0,04 M H₂SO₄ elektrolit ortamı ve 0,002 M Fe^{+2/+3} ortamı ile gerçekleştirilen deneyde 1 V sabit voltaj altında elde edilen eğri Şekil 6.21 ile gösterilmiştir.

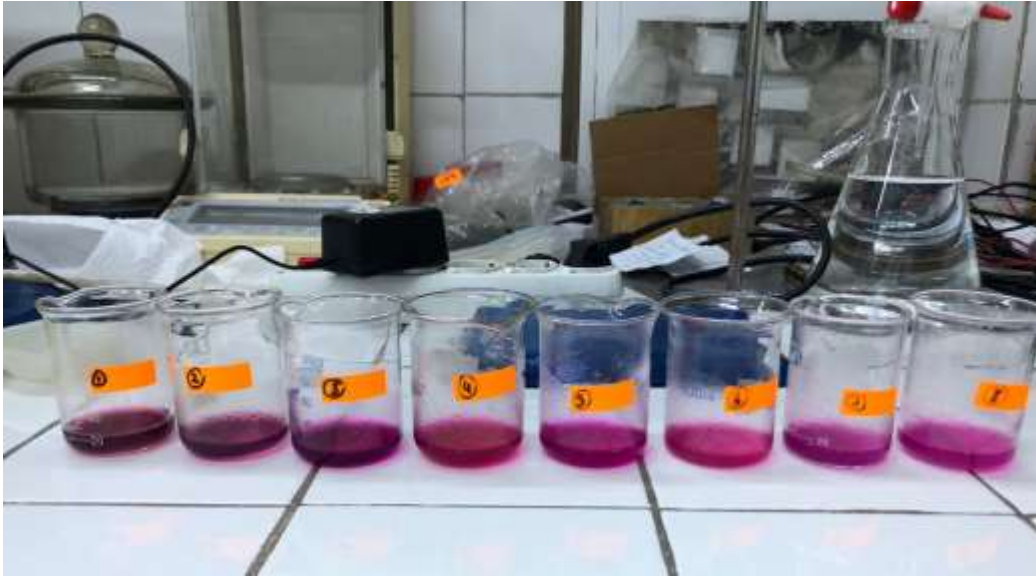


Şekil 6.21. Zn elektrot çifti performans eğrisi

Şekil 6.21 incelendiğinde akım yoğunluğu değerlerinde 90 dk sonunda %55'lik bir performans düşüşü gözlenmiştir. 90-360 dk arası ise sistem stabil hale gelmiş ve performansta belirgin bir değişiklik görülmemiştir. İlk 90 dk'lık periyottaki performans düşüşü, elektrot yüzeyinin zamanla aktif yüzey alanının azalmasından kaynaklanmıştır. Deney sonunda alınan elektrotlarda anot elektrodunda yüzeyde çamurlaşma görülmüştür. Kömür partiküllerinin reaksiyonun gerçekleştiği anot elektrotundaki çamurlaşma sonucu zamanla aktif yüzeylerinin kapandığı ve performansın bu nedenle düştüğü görülmüştür.

6.2.10. H⁺ Geçişinin Belirlenmesi

Uzun süreli performans testinin yanı sıra iki bölmeli elektroliz hücresi deneylerinden önce çözelti içerisindeki H⁺ iyon geçişinin belirlenebilmesi amacıyla yaklaşık 6 saatlik bir deney daha gerçekleştirilmiştir. H⁺ iyon geçişinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deney süresince 50 dk aralıklarla her biri 10 ml olacak şekilde 8 sıvı örneği alınmıştır. Alınan örnekler sentrifüj edildikten sonra homojen sıvı kısmına 1 M NaOH kullanılarak fenolftalein indikatörü ile titrasyon işlemi yapılmıştır. Titrasyon görüntüleri Resim 6.1 ile gösterilmiştir.



Resim 6.1. Numunelerin titrasyon görüntüsü

Titrasyon sonucu elde edilen örneklerde zamanla rengin berraklaştığı görülmüştür.

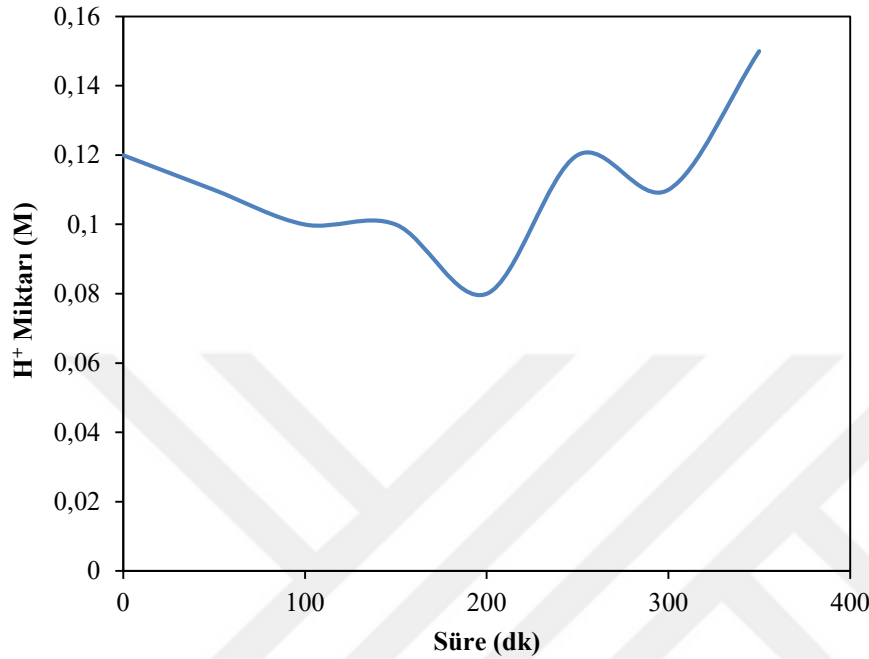
Titrasyon sonucu hesaplanan H⁺ miktarları ise

Çizelge 6.5 ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.5. Hesaplanan H⁺ miktarları

Süre (dk)	Numune Numarası	H ⁺ Miktarı (M)
0	1	0,12
50	2	0,11
100	3	0,10
150	4	0,10
200	5	0,08
250	6	0,12
300	7	0,11
350	8	0,15

Titrasyon hesaplarına göre hazırlanan zamanla H^+ iyon miktarı değişimini veren eğri Şekil 6.22 ile gösterilmiştir.



Şekil 6.22. Çözelti içerisindeki H^+ iyon miktarının zamanla değişimi

Kömür elektrolizinin gerçekleştirildiği çözelti ortamı içerisinde elektrolit olarak bulunan H_2SO_4 'ten kaynaklı H^+ miktarı 0,08 M olup, titrasyon sonucu elde edilen veriler incelendiğinde değerlerin 0,08 M'dan büyük çıkması, çözeltide elektrolitten gelenin yanı sıra ek H^+ iyonu üretildiğini göstermektedir. Performans testindeki ilk 90 dk boyunca akım yoğunluğunda gözlenen düşüş, akım yoğunluğu ile hidrojen üretimi doğrudan ilişkili olduğundan Şekil 6.22 ile desteklenmektedir. Şekil 6.22'den görülebileceği gibi ilk 100 dk sonunda çözeltideki H^+ miktarında düşüş gözlenmiştir. Ancak titrasyon ile belirlenen miktarlar çözelti içerisinde çözünmüş H^+ miktarını göstermektedir ve üretilen hidrojenin bir kısmı gaz halinde sistemden ayrılmaktadır. Bu nedenle aslında Şekil 6.22'de ilk 100 dk için üretilen hidrojenin çözelti içerisinde çözünmeden gaz formunda sistemden ayrılabilirdiğini göstermektedir. Bunun yanı sıra Şekil 6.22'de 100. dakikadan sonra gerçekleşen dalgalanmalar ve genel artış, performans testine benzer şekilde elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin zamanla kapanmasından dolayı elektrot yüzeyinde oluşması beklenen hidrojenin gaz olarak sistemi terk edemeden çözelti içerisinde kaldığını göstermektedir.

6.2.11. AAS Analizi

Yapılan tüm elektrot malzemesi denemelerinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin elde edildiği Zn elektrodun zamanla çözelti içerisinde çözünmesi söz konusu olabileceğinden uzun süreli performans testi sonucu çözeltiden örnek alınarak AAS analizi gerçekleştirilmiştir. AAS analizi sonucu 10 ml çözelti numunesi içerisinde 1662 ± 9 ppm Zn tespit edilmiştir. Sonuç, Zn elektrodun çözelti içerisinde çözündüğünü ve verilen numunede yaklaşık 16,62 mg Zn olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuç tüm deney sistemi için hesaplanacak olursa 250 ml'lik iki elektrotlu elektroliz sisteminde 6 saatlik deney sonucu 415,5 mg Zn çözündüğü belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan Zn elektrotların her biri yaklaşık 2 gramdır. Bu sonuçtan hareketle 6 saatlik deney sonucunda elektrotlardan toplam %10 kütle kaybı olduğu görülmüştür. Ancak AAS analizi sonucu belirlenen Zn miktarının tamamının yalnızca elektrotlardan değil, kömürün yapısında mineral formda bulunan sfalerit adı verilen Zn bileşiminden de gelebileceği göz önünde bulundurulmalıdır [168].

İki elektrotlu elektroliz hücresi ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucu Çanakkale/Çan linyitinin elektrolizi ile hidrojen üretimine yönelik çeşitli parametrelerin (katalitik etkili katkı malzemesinin etkisi, kömür partikül boyutu, karıştırma hızı, kömür/sıvı konsantrasyonu, sıcaklık, elektrolit ortamı, elektrolit konsantrasyonu, elektrotlar arası mesafe ve farklı elektrot malzemeleri) akım yoğunluğuna etkileri incelenmiş ve hidrojen üretimi için belirtilen parametrelere bağlı, çalışılan koşullardaki optimum hidrojen üretim şartlarıyla ilgili bir yaklaşım elde edilmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen en iyi koşullar $\text{Fe}^{+2/+3}$ katkılı ortamda, <0,25 mm partikül boyutunda, 480 rpm karıştırma hızında, aktifleştirilmiş Zn/Zn elektrot varlığında, asidik 0,04 M H_2SO_4 elektrolit ortamında, $0,03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ kömür konsantrasyonunda, 50°C sıcaklıkta ve 3 cm'den daha düşük elektrotlar arası mesafe olmuştur. Edinilen bu sonuçlar ışığında Çan linyitinin yanı sıra FT-IR sonuçlarına göre seçilen diğer iki kömür/karbon içerikli malzeme örneğinin (Tunçbilek linyiti ve leonardit) iki bölmeli elektroliz hücresinde performanslarının incelenmesi çalışmalarına geçilmiştir.

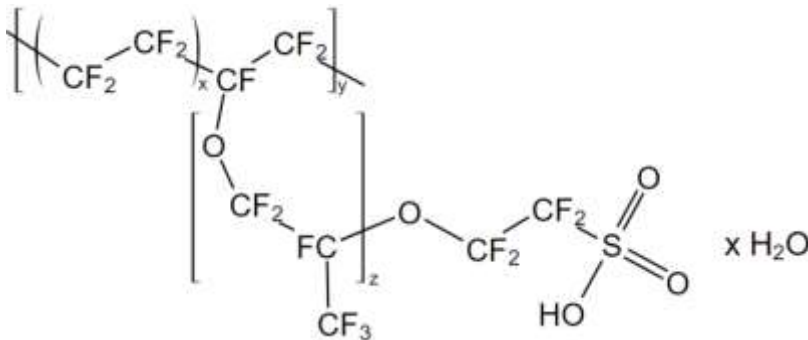
6.3. İki Bölmeli Elektroliz Hücresi İle Gerçekleştirilen Çalışmalar

FT-IR sonuçlarına göre seçilen Çan linyiti, Tunçbilek linyiti ve leonardit örneklerinin elektrolizi sonucu elde edilen ürün gazlarının incelenmesi amacıyla deneylere tasarlanan iki bölmeli elektroliz hücresinde devam edilmiştir. Bu aşamada temel amaç, farklı kömür/karbon içerikli maddelerin farklı bir hücrede elektroliz davranışlarını incelemek, membran ile ayrılabilen hücre kullanımı ile ayrılan ürün gazlarının analizlerini gerçekleştirmek ve membran-elektrot takımı (MET) kullanımını içeren kübik hücre çalışmalarına yönelik uygun elektroliz ortamını belirlemektir. Parametre çalışmaları Şekil 5.2 ile gösterilen iki bölmeli elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen tüm çalışmalar aşağıda detaylıca açıklanmıştır.

6.3.1. Farklı Membranların Empedans Analizi

İki bölmeli elektroliz hücresi membranlı da çalıştırılabilir olduğundan öncelikle membranlar ile ilgili çalışma yürütülmüştür. Proton geçirgen özelliklerinden dolayı elektroliz ve yakıt pili uygulamalarında en çok tercih edilen Nafion membranlar ile ilgili bir çalışma yapılmıştır.

Nafion membranların birçok farklı çeşitleri mevcuttur. Nafion politetrafloretilen (PTFE) ana zinciri ve ucunda sülfonat grupları bulunan perflorovinil eter yan zincirlerinden oluşur. Farklı uygulamalar için farklı kalınlıklarda üretilen Nafion membranlar mevcuttur [169].



Resim 6.2. Nafion kimyasal yapısı

Membran üzerine etki edecek basınca, sistemin fiziksel kısıtlamalarına, çalışma ömrüne bağlı olarak sistem için uygun olan farklı kalınlıklardaki membranlar seçilebilmektedir.

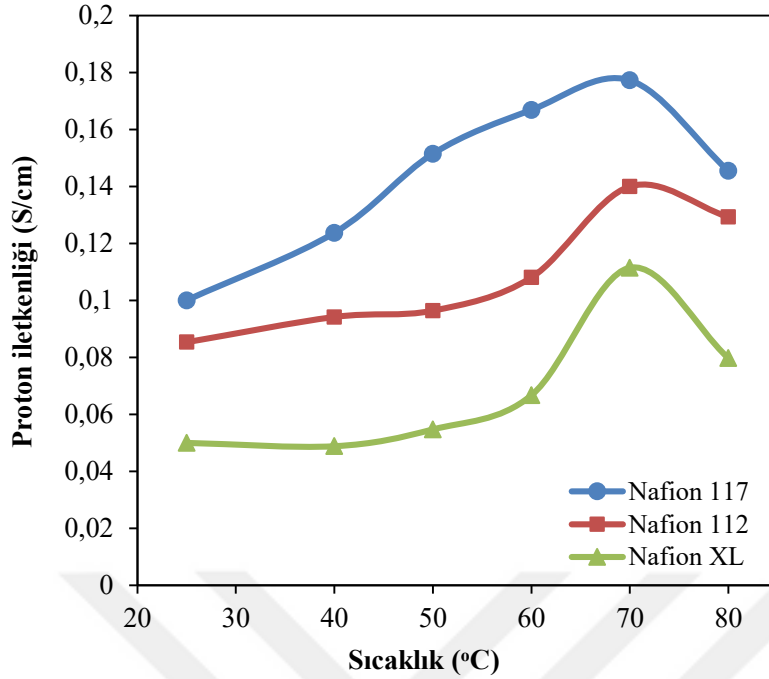
Kalın membranlar çok yüksek basınç uygulamaları (1000+ psi) veya çok uzun çalışma ömrü (100.000+ saat) için tercih edilmektedir [170]. İki bölmeli elektroliz hücresinde yapılacak deneylerde kullanılmadan önce Nafion 112, Nafion 117 ve Nafion XL için empedans analizi yapılarak proton iletkenliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Kullanılması planlanan Nafion 112, Nafion 117 ve Nafion XL membrana ait bazı özellikler Çizelge 6.6'da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 6.6. Nafion 112, Nafion 117 ve Nafion XL özelliklerinin karşılaştırması [171, 172]

Özellikler	Nafion 112	Nafion 117	Nafion XL
Kalınlık (μm)	51	183	27,5
Ağırlık (g/m^2)	100	360	55
Proton iletkenliği (S/cm)	0,083	0,10	0,072

Sistemde kullanılacak membranlarda kalınlığının azalmasıyla sistemdeki direnç ve omik kayıplar azalırken iyon geçirgenliği artmaktadır [173, 174] ancak kalınlık azaldıkça dayanıklılık da azalmaktadır [175]. Yüksek iyon değişim kapasitesi ve düşük direnç özelliği istenmektedir. Ayrıca membranlarda istenen en önemli özelliklerden biri olan proton iletkenliği de kullanılacak membran seçiminde belirleyicidir. Bu bilgiler ışığında kullanılması planlanan her üç membranın da farklı avantajlı durumları olduğu açıktır.

Nafion membranın kullanılmadan önce uygulanması gereken aktifleştirme ve protonlama denilen iki işlem bulunmaktadır. Ancak aktifleştirme işleminde kullanılan hidrojen peroksitin yapılan membranın gözeneklerini tıkadığı ve bu durumun proton geçirgenliğini azalttığı ile ilgili çalışmalara rastlanmıştır. Bu nedenle mevcut membranlara aktifleştirme değil, sadece protonlama işlemi yapılmıştır. Protonlama işleminde; membranlar 24 saat boyunca 2 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde tutulmuştur. Daha sonra yüzeydeki fazla asitliğin giderilmesi için 24 saat boyunca deiyonize su içerisinde tutulmuş ve empedans analizi gerçekleştirilmiştir. Ardından 0,05 M H_2SO_4 içerisinde empedans işlemi gerçekleştirilerek membranların proton iletkenlikleri incelenmiştir. Membranların proton iletkenlikleri Solartron (1260 FRA +1287 Electrochemical Interface) cihazında ölçülmüştür. Nafion XL, Nafion 117 ve Nafion 112 için proton iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.23'te verilmiştir.



Şekil 6.23. Farklı Nafion membranların sıcaklıkla proton iletkenliklerinin değişimi

Şekil 6.23 incelendiğinde tüm sıcaklıklarda en yüksek proton iletkenlik değeri Nafion 117 membranda görülmüştür. Membranlarda proton iletim mekanizması iki yolla gerçekleşmektedir. Bunlar Grothus ve Vehicular mekanizmalarıdır. Bu her iki mekanizma da proton iletimi su molekülleri yardımı ile gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda membran yapısında bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklı, proton iletkenliğinin düşmesi beklenmektedir. Proton iletkenlik değerinin 70°C'den sonra düşmesinin sebebi olarak membran bünyesinde yer alan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumla ilişkili olarak Şekil 6.23'ten de görülebileceği gibi tüm Nafion tiplerinde proton iletkenlik değeri 80°C'de düşmektedir. Sonuç olarak, yapılacak elektroliz işleminde kullanılması düşünülen Nafion membranlar içerisinde en yüksek proton iletkenlik değerinin elde edildiği Nafion 117'nin kullanılmasının uygun olduğu çıkarımı yapılmıştır. Ancak Nafion 117 ve 112 kullanıldığı durumda mevcut iki bölmeli sistemimizin tasarımı nedeniyle membran kalınlığından kaynaklı sistemin boyun kısmında anot ve katot bölmesi arasında sızıntı meydana gelmiştir. Farklı bağlantı elemanlarıyla sızıntı önlenmeye çalışılmış ancak başarılı olunamamıştır. Bu sebepten iki bölmeli hücre deneylerinde yalnızca Nafion XL ile çalışılabilmektedir.

6.3.2. Membran Ön İşlem Uygulaması

Nafion membranlar, bünyesinde negatif yüklü aktif siteler bulunduran katyon değişim membranlarıdır. Bu nedenle kendileriyle zıt yüklü olan H^+ iyonlarının iletiminde rol oynamaktadırlar. Yapılarındaki perflorosülfonik polimerler, perflorlanmış omurganın hidrofobikliğinden ve sülfonik asit fonksiyonel gruplarının hidrofilikliğinden oluşur. Yapıdaki hidrofilik alan, protonların ve suyun taşınmasından sorumluyken, hidrofobik alan polimere yapısal dayanıklılık ve polimerin suda çözünmemesi özelliği sağlamaktadır [176]. Nafion membran bünyesindeki su molekülleri, proton ile zayıf bağlar oluşturarak hidrojen iyonunun anot bölmesinden katot bölmesine ilerlemesini sağlamaktadır. Ancak Nafion membranların bu özellikleri yerine getirebilmesi için kullanılmadan önce ön işlem uygulanarak aktifleştirilmesi gerekmektedir. Membranlar aktifleştirme işlemi ile sülfonik grup başına su molekülü miktarını artırmak için asit ile muamele edilmektedir. Ön işlem sonrası membranın su içeriği ve iletkenliği artmaktadır [177]. Literatürde Nafion membranı aktifleştirmek için farklı prosedürler mevcuttur. Aktifleştirme işlemi Nafion membranın yüzey morfolojisini ve fonksiyonel gruplarını etkilemeyip, proton geçirgenliğini artırmaktadır [178]. Bu bilgiler ışığında Nafion XL membrana deneyde kullanılmadan önce aktifleştirme işlemi uygulanmıştır. Ayrıca ön işlemin etkisinin belirlenmesi amacıyla aktifleştirilmemiş membran ile de deney yapılmıştır. Aktifleştirme işleminin prosedürü aşağıda verilmiştir [179].

- Membran 2 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 24 saat bekletilmiştir.
- Membran saf su içinde 24 saat bekletilmiştir.

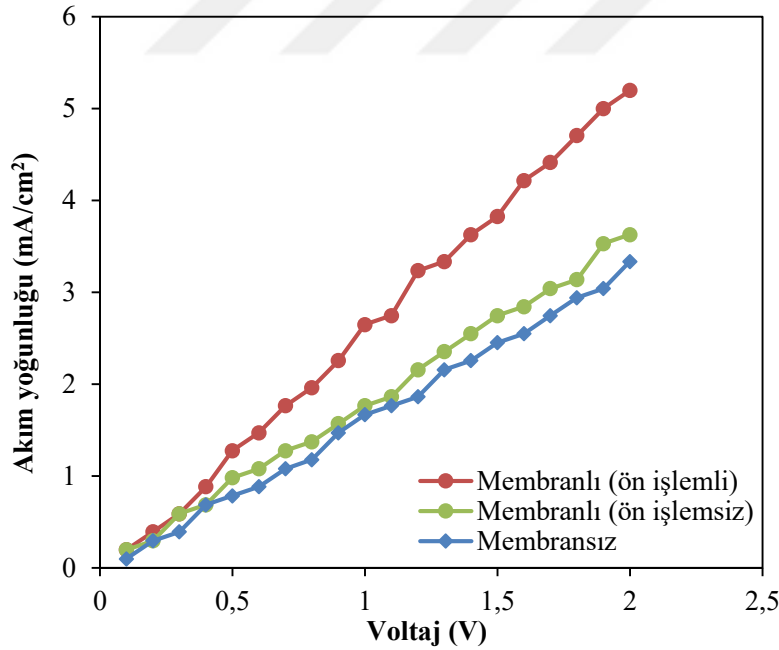
6.3.3. Membranın Kullanımının Akım Yoğunluğuna Etkisi

Öncelikle iki bölmeli elektroliz sisteminde membranın ve membrana uygulanan ön işlemin belirlenmesi amacıyla deneyler membransız, ön işlemsiz membranlı, ön işlemli membranlı ve olarak çalıştırılarak sistem performansı karşılaştırılmıştır. İki elektrotlu elektroliz hücresinde en iyi sonuçların elde edildiği parametreler sabit tutularak, kullanılan kömür ve kimyasal miktarları iki bölmeli elektroliz hücresine entegre edilmiştir. Kullanılan kömür miktarının ve kimyasalların karşılaştırması Çizelge 6.7 ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.7. İki farklı elektroliz hücresinde kullanılan kömür ve kimyasal miktarları

	İki elektrotlu elektroliz hücresi	İki bölmeli elektroliz hücresi (membransız)	İki bölmeli elektroliz hücresi (membranlı)	
			Anot	Katot
Toplam hacim (mL)	250	1500	750	750
Kullanılan kömür konsantrasyonu (g/mL)	0,03	0,03	0,03	-
Elektrolit konsantrasyonu (M)	0,04	0,04	0,04	0,04
FeSO ₄ konsantrasyonu (M)	0,002	0,002	0,002	-

Membranlı sistemde çalışıldığı durumda anot ve katot bölmeleri Ion Power marka Nafion XL membran ile ayrılmıştır. Kömür kaynağı olarak Çan linyitinin kullanıldığı deneylerde 50°C sabit sıcaklıkta membransız ve membranlı yapılan voltaj taramasının karşılaştırması Şekil 6.24 ile gösterilmiştir.



Şekil 6.24. İki bölmeli elektroliz hücresinde membranlı(ön işlemlili), membranlı (ön işlemsiz) ve membransız deneylerin karşılaştırması

Şekil 6.24'ten görülebileceği gibi sistemde membran kullanımının etkisinin olduğu açıktır. Bölmelerin birbirinden membran ile ayrılması temiz çözelti bölgeleri sağlayarak katot bölgesinden hidrojenin diğer gazlarla karışmadan saf olarak elde edilebilmesinin dışında

akım yoğunluğu değerlerinde de artış sağlamıştır. Bunun yanı sıra membrana uygulanan ön işlemin de akım yoğunluğunu artırıcı etkisi olduğu görülmektedir. 1 V sabit voltaj için ön işlemlili membran kullanıldığı durumda membransız duruma göre yaklaşık %60 daha fazla akım yoğunluğu elde edilmiştir. Kullanılan membranın proton geçirgen özelliği sayesinde anottan katoda H^+ iyonlarının geçişini yönlendirmesi sistemimizde akım yoğunluğunu artırıcı etki yapmıştır. Elektroliz işlemlerinde H_2 oluşumu ile akım yoğunluğu değerleri doğrudan ilişkili olduğundan [17] ön işlemlili membranlı sistem kullanımı avantajlı bulunmuş ve diğer iki kömür/karbon örneği için membransız sistemde çalışılmamış ve kullanılan membran bir önceki başlıktaki prosedüre göre aktifleştirilerek kullanılmıştır.

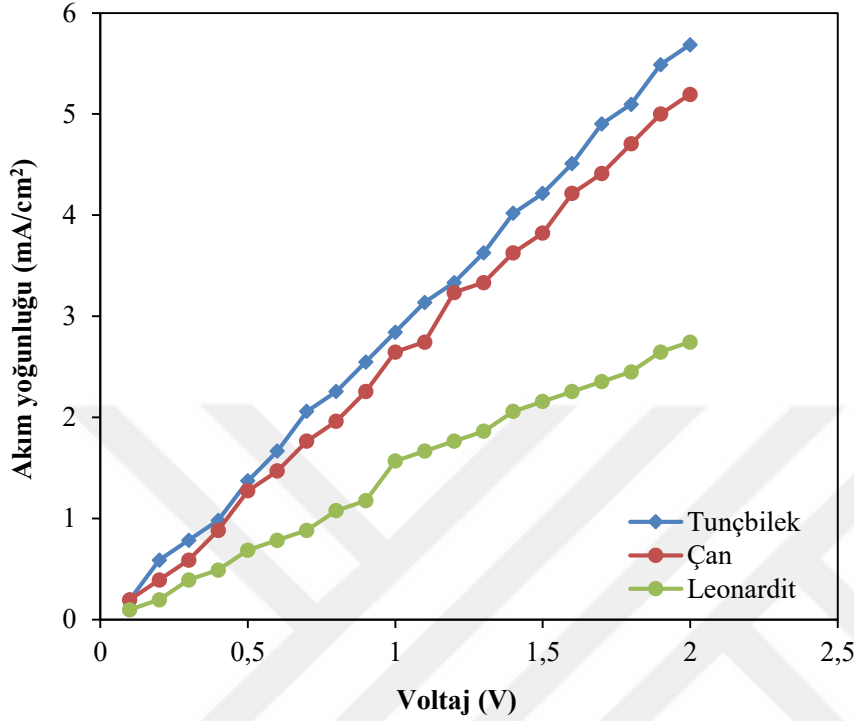
6.3.4. Membranlı Sistem Deneyleri ve Gaz Analizleri

İki bölmeli elektroliz hücresinde Çan linyiti, Tunçbilek linyiti ve leonardit ile membranlı olarak yapılan tüm deneylerde aynı prodesüre göre hazırlanmış Nafion XL kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı hammaddelerin akım yoğunluğu değerlerine, performansa ve elde edilen gaz ürünlere etkisi incelenerek karşılaştırılmıştır. Tüm deneyler Şekil 6.25 ile verilen iki bölmeli elektroliz hücresinde gerçekleştirilmiştir. Membranlı iki bölmeli elektroliz hücresinde deneyler, anotta $0,03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ kömür konsantrasyonunda, $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve $0,002 \text{ M FeSO}_4$ varlığında, katotta ise $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ varlığında, Zn/Zn elektrot çifti ile 50°C sıcaklıkta, 480 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Membranlı iki bölmeli elektroliz sisteminin deney görseli Resim 6.3 ile gösterilmiştir.



Resim 6.3. Membranlı iki bölmeli elektroliz sistemi

50°C sıcaklıkta gerçekleşen deneyler sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.25’de verilmiştir.

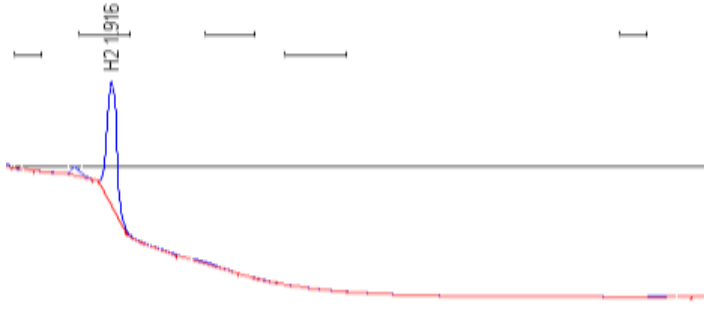


Şekil 6.25. Çan linyiti, Tunçbilek linyiti ve leonardit ile gerçekleştirilen deney sonucu sabit sıcaklıkta (50°C) elde edilen polarizasyon eğrileri

Şekil 6.25’ten görülebileceği gibi incelenen voltaj aralıklarında en yüksek akım yoğunluğu değerleri Tunçbilek linyiti ile yapılan deneyde kaydedilmiştir. 1 V sabit voltaj altında karşılaştırma yapılacak olunursa sırasıyla akım yoğunlukları Tunçbilek linyiti 2,84 mA/cm², Çan linyiti 2,65 mA/cm² ve leonardit 1,57 mA/cm² olarak okunmuştur.

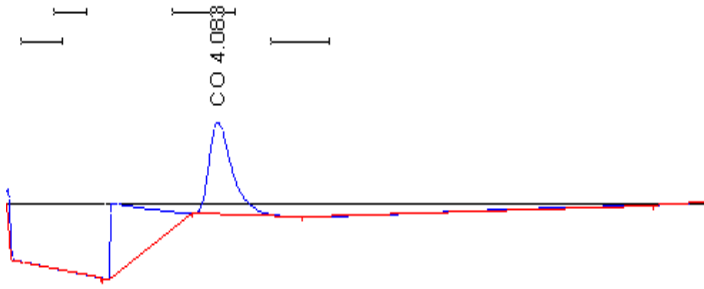
Her üç örnek için deney esnasında kütle akış ölçer ile hidrojen oluşum hızı ölçülmüştür. Kullanılan kütle akış ölçer virgülden sonra tek haneli hassasiyete sahip olup, katot bölmesinden okunan değerler üç deney için de 0,3 ml/dk H₂ olmuştur.

Polarizasyon eğrilerinin yanı sıra ürün gazlarının analizi için 50°C sıcaklıkta yaklaşık 2 saat boyunca 1 V sabit potansiyelde sistem çalıştırılarak oluşan ürünler gaz numune toplama poşetlerinde biriktirilmiş ve GC’de analiz edilmiştir. Çan linyiti için yapılan deney sonucu anottan ve katottan alınan gaz numune analiz görseli Resim 6.4 ve Resim 6.5 ile gösterilmiştir.



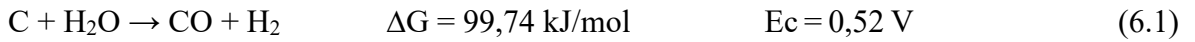
Resim 6.4. Çan linyiti katot bölgesi gaz analizi sonucu

Resim 6.4'ten görülebileceği gibi Çan linyiti ile iki bölmeli hücrede gerçekleştirilen deneyde gerçekleşmesi beklenen reaksiyona göre (Eş. 3.2) katot bölgesinden saf H₂ çıkışı görülmüştür.

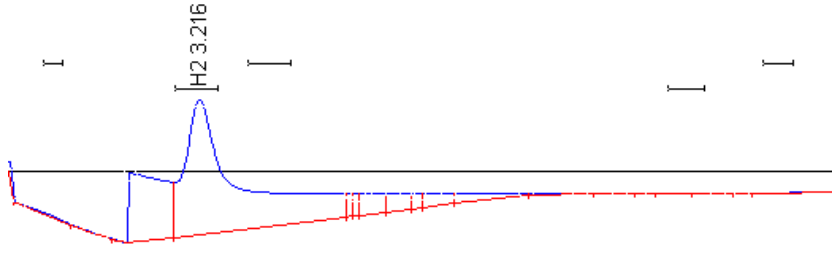


Resim 6.5. Çan linyiti anot bölgesi gaz analizi sonucu

Anot bölgesinde ise beklenenin aksine yalnızca CO çıkışı gözlenmiştir. Anotta gerçekleşmesi beklenen reaksiyona göre (Eş. 3.1) CO₂ beklenmektedir. Ancak oluşan ara reaksiyonlar nedeniyle CO oluşumu meydana geldiği görülmüştür.

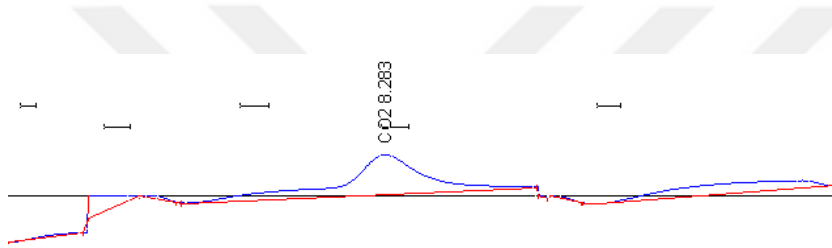


Tunçbilek linyiti ile yapılan deney sonucu anottan ve katottan alınan gaz numune analiz görseli Resim 6.6 ve Resim 6.7 ile gösterilmiştir.



Resim 6.6. Tunçbilek linyiti katot bölgesi gaz analizi sonucu

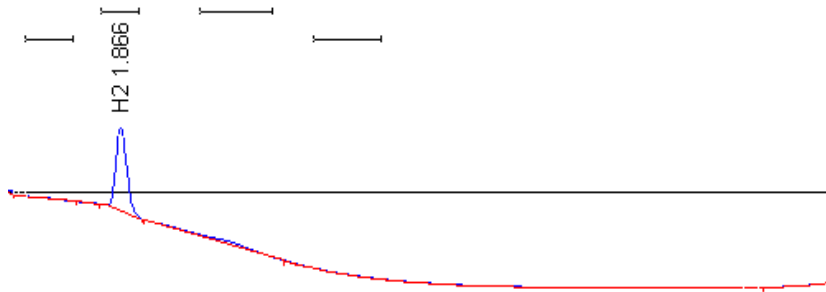
Resim 6.6'dan görülebileceği gibi Tunçbilek linyiti ile iki bölmeli hücrede gerçekleştirilen deneyde gerçekleşmesi beklenen reaksiyona göre (Eş. 3.2) katot bölgesinden saf H_2 çıkışı görülmüştür.



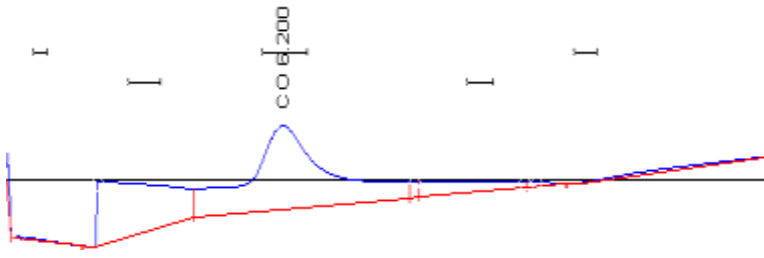
Resim 6.7. Tunçbilek linyiti anot bölgesi gaz analizi sonucu

Tunçbilek linyiti ile gerçekleştirilen deneyde anot bölgesinde beklenen reaksiyonun gerçekleştiği (Eş. 3.1) ve ürün gazı olarak CO_2 elde edildiği gözlenmiştir.

Leonardit ile yapılan deney sonucu anottan ve katottan alınan gaz numune analiz görseli Resim 6.8 ve Resim 6.9 ile gösterilmiştir.



Resim 6.8. Leonardit katot bölgesi gaz analizi sonucu



Resim 6.9. Leonardit anot bölmesi gaz analizi sonucu

Resim 6.8 ve Resim 6.9 incelendiğinde diğer örneklerle benzer şekilde leonardit örneği ile yapılan deneyde de katot bölgesinden saf H_2 oluşum gözlenmiş ancak anot bölgesinden beklenenin aksine yalnızca CO çıkışı gözlenmiştir (Eş. 6.1). Organik bir madde olan kömürün yapısında çok çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır ve bu bağlamda farklı kömürlerin yapısındaki farklı fonksiyonel grupların elektroliz sürecinde oksidasyona uğramalarının hidrojen oluşumuna etkileri de farklılık göstereceği bilinmektedir. Ayrıca karbonlu bileşiklerin haricinde kullanılacak kömürün yapısında bulunan diğer bileşiklerden kaynaklı farklı ürünler de oluşabilmektedir. Anot bölgesinde voltaj değişikliğine bağlı olarak reaksiyonlarda belirtilen ürün gazlarının çıkma olasılığı bulunmaktadır (Çizelge 3.1).

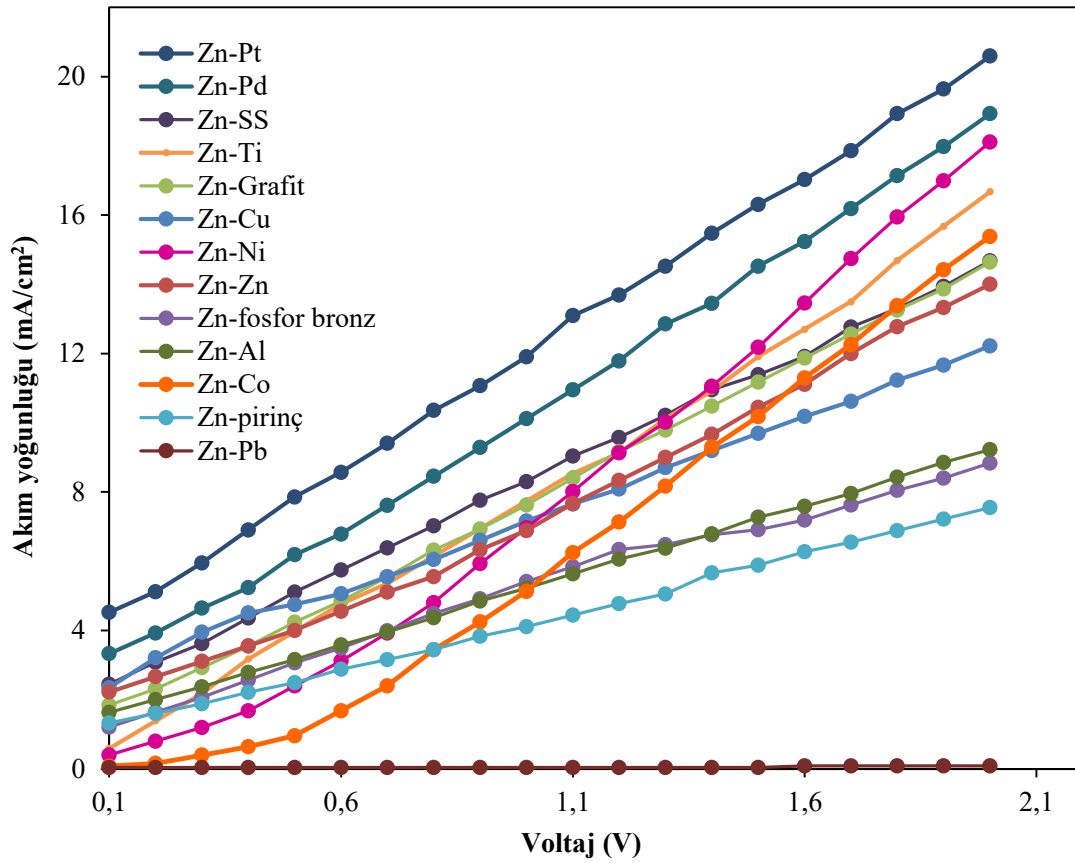
Çan ve leonardit örneklerinde anot bölgesinden beklenen reaksiyonun aksine CO gazının oluşumunun görülmesi Eş. 6.1 ile gösterilen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

İki bölmeli elektroliz hücresinde Çan linyiti, Tunçbilek linyiti ve leonardit ile Nafion XL membran kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda Eş. 3.2'ye gerçekleşmesi beklenen reaksiyona göre tüm örneklerin katot bölgesinden saf H_2 elde edilebildiği görülmüştür. Bu durum farklı fonksiyonel grup yapılarına sahip, farklı yapılardaki kömür/karbon içerikli numunelerden elektroliz yöntemi ile %100 saf H_2 elde edilebilirliği açısından önemli bir sonuçtur. Ayrıca gerçekleştirilen deneyler elektroliz işlemleri için nispeten düşük olarak kabul edilen 1 V gibi voltaj değerlerinde ve $50^\circ C$ sıcaklıkta hidrojen üretiminin mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak Eş. 3.1'e göre anot bölgesinden elde edilmesi beklenen CO_2 gazının ise sadece Tunçbilek linyitinde oluştuğu görülmektedir.

6.3.5. Farklı Katot Elektrodu Malzemelerinin Etkisi

Kübik elektroliz hücresinde elektroliz deneyleri öncesinde performansı daha da artırma öngörüsü ile farklı katot elektrodu malzemesi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bölüm 6.2.4'te detaylıca açıklandığı gibi elektrot malzemesi deneylerinde en yüksek akım yoğunluğu performansı Zn/Zn elektrot çifti ile edilmiştir. Ancak Bölüm 6.2.11'de verilen AAS analizi sonuçlarına göre Zn elektrodun çözelti içerisinde uzun süreli deneylerde çözünme durumundan kaynaklı yaşanabilecek performans düşüklüğünün önüne geçmek ve daha stabil bir elektrot kullanmak adına hidrojen çıkışının gerçekleştiği katot elektrodu için farklı elektrot malzemeleri üzerine bir çalışma yürütülmüştür. Anotta en yüksek akım yoğunluğu performansının elde edildiği Zn elektrot sabit kalacak şekilde, katotta toplam 10 farklı elektrot malzemesi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde amaç, farklı katot elektrodu çeşitlerinin akım yoğunluğu üzerine etkisi olduğundan gaz ölçümü yapılmadan iki elektrotlu elektroliz hücresinde yürütülmüştür. Tüm deneylerde anotta Zn elektrot kullanılmış olup, katotta Cu, Zn, fosfor-bronz, pirinç, paslanmaz çelik, grafit, Pb, Pt, Al, Ti, Ni, Co elektrotları kullanılarak elektroliz deneyleri yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elektrotlara uygulanan aktifleştirme işleminin sistemin akım yoğunluğuna pozitif etkisinin görülmesinden dolayı kullanılan tüm elektrot malzemelerinin aktivitelerini artırmak adına ön işlem uygulanmıştır. Deneylerde Bölüm 6.2.4'te verilen aktifleştirme prosedürü uygulanmış olup, elektrot yüzeylerinde kararlı oksijenli fonksiyonel gruplar elde edilmek amacıyla sülfürik asit varlığında 0 ile +1 V aralığında CV'ler alınmış ve kullanılan tüm elektrotlarda 10 dakika boyunca 0,01 V/s tarama hızında üç döngü sonucunda aktifleştirme işlemi tamamlanmıştır.

Öncelikle tüm elektrotların genel performansının belirlenmesi amacıyla oda sıcaklığında voltaj taraması yapılmıştır. Yapılan tarama bu zamana kadar elde edilen en iyi şartlar sabit tutularak (kömür konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, katalitik etkili katkı maddesi konsantrasyonu, karıştırma hızı) anotta Zn, katotta ise elektrotlar değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 6.26 ile gösterilmiştir.



Şekil 6.26. Farklı katot elektrotlarının polarizasyon eğrileri

Şekil 6.26'dan görülebileceği gibi genel performans değerlendirmesinde tüm voltaj değerlerinde en yüksek akım yoğunluğu Zn/Pt elektrot çiftinde görülmüştür. 1 V sabit voltaj için elde edilen akım yoğunlukları bakımından katot elektrotları karşılaştırılacak olursa sırasıyla Pt, Pd, paslanmaz çelik, Ti, grafit, Cu, Ni, Zn, fosfor-bronz(alaşım), Al, Co, pirinç(alaşım) ve Pb şeklindedir. Bu zamana kadar gerçekleştirilen tüm elektrot denemelerinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin elde edildiği Zn/Zn elektrot çiftine göre sistemde Zn/Pt kullanıldığı durumda 1 V sabit voltaj için %73 daha fazla akım yoğunluğu elde edilmiştir.

Voltaj taramasının yanı sıra 1 V sabit voltaj ve 50°C sıcaklıkta denenen katot elektrotlarından elde edilen akım yoğunluğu değerleri karşılaştırılmış, sonuçlar Çizelge 6.8 ile verilmiştir.

Çizelge 6.8. Katot elektrotlarının 1 V sabit voltaj ve 50°C sıcaklıkta akım yoğunluğu değerleri

Katot elektrodu	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)
Pt	13,57
Pd	12,02
Paslanmaz çelik	9,78
Ti	8,53
Grafit	8,47
Cu	8,43
Ni	8,41
Zn	8,11
Al	6,41
Co	6,41
Fosfor bronz	6,22
Pirinç	4,99
Pb	0,86

Çizelge 6.8 incelendiğinde denenen bütün elektrot malzemelerinin sıcaklık ile birlikte Şekil 6.26'da oda sıcaklığında yapılan deney sonuçlarına göre 1 V sabit voltaj altında akım yoğunluğu değerlerinin arttığı görülmektedir. Ancak Şekil 6.26'ya göre sıcaklık artışı ile akım yoğunluğu sıralamasında Al ve fosfor-bronz arasında sıralama değişikliği olmuştur. Şekil 6.26'nın aksine 50°C sıcaklıkta Al elektrot ile fosfor-bronza göre az da olsa daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir. Ancak genel olarak sonuçlar tutarlıdır. Şekil 6.26'da olduğu gibi şimdiye kadar yapılan deneyler sonucu elde edilen en iyi şartlar içerisinde en yüksek akım yoğunluğunu veren elektrot çifti Zn/Pt olmuştur. Elektroliz ve yakıt pili uygulamalarında katalitik aktivitesinin ve stabilitesininin yüksek olmasından dolayı çokça tercih edilen Pt elektrodun [25, 141, 180] Zn ile birlikte kullanımındaki yüksek performansı bu tez çalışması için de oldukça önemli bir bulgu olmuştur. Kübik hücre ile yapılan deneylerde bu sonuç doğrultusunda Zn/Pt elektrot ile de deneyler gerçekleştirilmiştir.

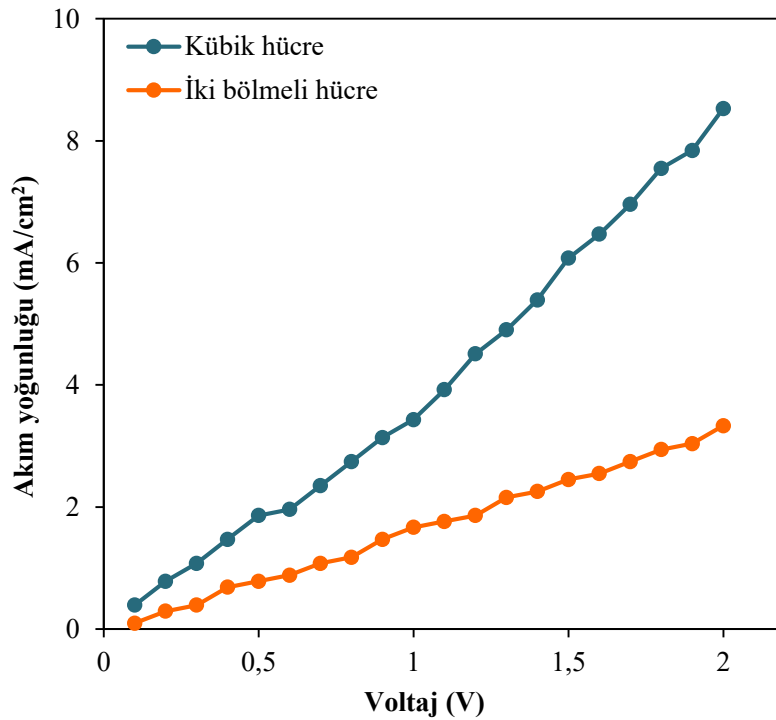
6.4. Kübik Elektroliz Hücresi ile Gerçekleştirilen Çalışmalar

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen iki elektrotlu elektroliz hücresi ve iki bölmeli elektroliz hücresi deneyleri, kömür elektrolizinde parametre çalışmalarının yapılarak en uygun koşulların belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Mevcut iki bölmeli elektroliz hücresindeki kısıtlamalar nedeniyle (elektrotlar arası mesafenin fazla oluşu, sistemin

membran-elektrot takımı (MET) kurulmasına elverişsiz olması, akım toplayıcı aksam bulunmaması, Nafion XL dışında Nafion 117 ve 112 gibi daha kalın membranların sızdırma problemi dolayısıyla denemeye elverişsiz olması gibi) sistem iyileştirilmesi ve yeni sistem tasarımıyla bu olumsuzlukların ortadan kaldırılması hedeflenmiş ve kübik hücre tasarımı gerçekleştirilmiştir. Kübik elektroliz hücresi ile ilgili bilgiler Bölüm 5.1.3'te verilmiştir. Planlanan çalışmalar ve diğer hücre deneylerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda çalışmalara kübik elektroliz hücresi ile devam edilmiştir. Sistemde membranlı ve membransız iki durumda da çalışılmıştır.

6.4.1. Membransız Kübik Elektroliz Hücresi Deneyleri

Membransız durumda iki bölmeli elektroliz hücresi ile gerçekleştirilen deney sonuçları ile karşılaştırma yapabilmek adına sistemde Çan linyiti kullanılmıştır. Toplamda $0,03 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ konsantrasyon sağlanacak şekilde Çan linyiti, $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve $0,002 \text{ M FeSO}_4$ varlığında, Zn/Zn elektrot çifti ile 50°C sıcaklıkta, 480 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen deney sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri iki bölmeli elektroliz hücresi ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6.27'de verilmiştir.



Şekil 6.27. İki bölmeli ve kübik hücrenin membransız durumda elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 6.27'den görüldüğü üzere kübik elektroliz hücresinde aynı şartlarda daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir. Bu durumun temel sebebi elektrotlar arası mesafenin azalmış olmasıdır. İki bölmeli hücrede elektrotlar arası en fazla 8 cm yakınlıkta tutulabilmektedir. Yeni kübik hücrede ise elektrot uçları 3 cm'e kadar yakınlaştırılabilir. Bu durum akım yoğunluğunda önemli ölçüde artış sağlamaktadır. 1 V sabit voltaj için her iki sistem karşılaştırılacak olursa, kübik hücreden elde edilen akım yoğunluğu iki bölmeli hücreye göre %106 daha fazla olmuştur (İki bölmeli hücre @1V : 1,67 mA/cm², kübik hücre @1V : 3,43 mA/cm²).

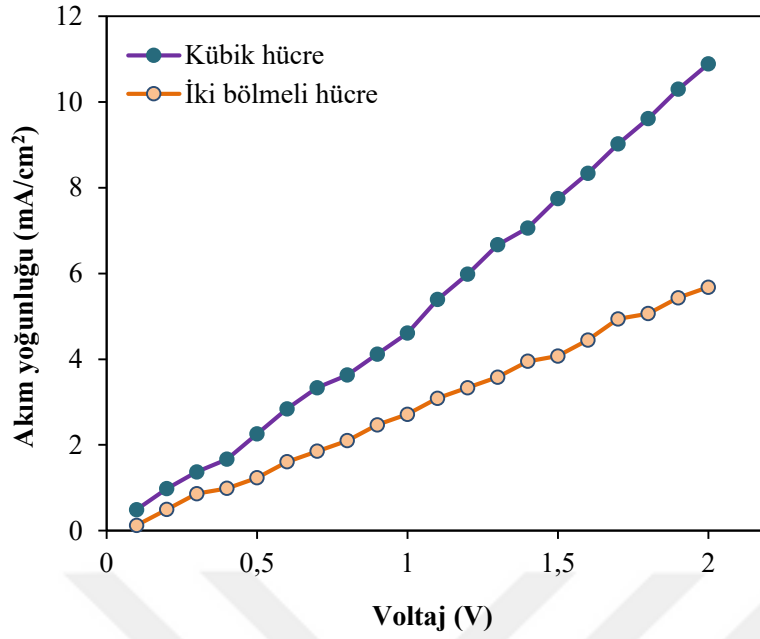
İki bölmeli elektroliz hücresi çalışmalarında membran kullanımının akım yoğunluğuna olumlu etkisi görüldüğünden ve gaz analizlerinin gerçekleştirilebilmesi için kübik elektroliz hücresinde çalışmalara membran kullanılarak devam edilmiştir.

6.4.2. Membranlı Plaka Elektrotlu Kübik Elektroliz Hücresi Deneyleri ve Gaz Analizleri

Kübik elektroliz hücresinin membran davranışını belirlemek ve gaz analizi gerçekleştirebilmek için sistemde Nafion XL ve Nafion 117 membran ile çalışılmıştır. Membrana uygulanan ön işlemin akım yoğunluğuna olumlu etkisi bilindiğinden deneylerde kullanılan her iki membran da Bölüm 6.3.2'de belirtilen ön işlem prosedürüne göre hazırlanmıştır.

Nafion XL Membran Deneyleri

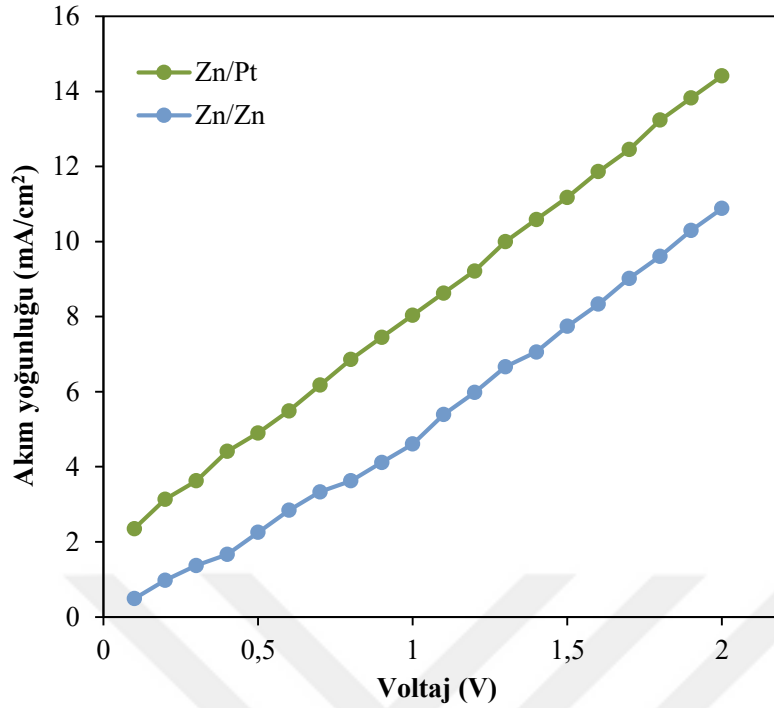
Kübik elektroliz hücresinde Nafion XL membran kullanılarak hem hücre performansı incelenmiş hem de iki bölmeli elektroliz hücresinde yalnızca Nafion XL membran kullanılabildiğinden her iki hücre arasında karşılaştırma yapılmıştır. Nafion XL ile yapılan kübik elektroliz hücresi deneylerinde iki bölmeli elektroliz hücresi ile karşılaştırma yapılabilmesi adına bu zamana kadar yapılan deneylerde belirlenen en iyi şartlar sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler, iki bölmeli elektroliz hücresinde membran kullanıldığı durumda en yüksek akım yoğunluğunun elde edildiği Tunçbilek linyiti ile gerçekleştirilmiştir. Elektrot olarak Zn/Zn elektrot çifti kullanılarak yapılan voltaj taraması sonucu iki bölmeli elektroliz hücresi deney sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6.28'de verilmiştir.



Şekil 6.28. Kübik ve iki bölmeli hücrede Tunçbilek linyitinin Nafion XL membran varlığında elde edilen polarizasyon eğrilerinin karşılaştırması

Şekil 6.28'den görüldüğü üzere aynı koşullarda kübik elektroliz hücresinden, Tunçbilek linyiti ve Nafion XL membran kullanıldığı durumda iki bölmeli elektroliz hücresine kıyasla daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmektedir. Bu sonuç elektrotlar arası mesafenin önemini tekrar göstermektedir. Elektrotların birbirine yaklaşık 2,7 kat yaklaştırılması durumunda (iki bölmeli hücre 8 cm, kübik hücre 3 cm olarak değerlendirilmiştir) 1 V sabit voltaj için kübik hücreden %70 daha fazla akım yoğunluğu elde edilmektedir.

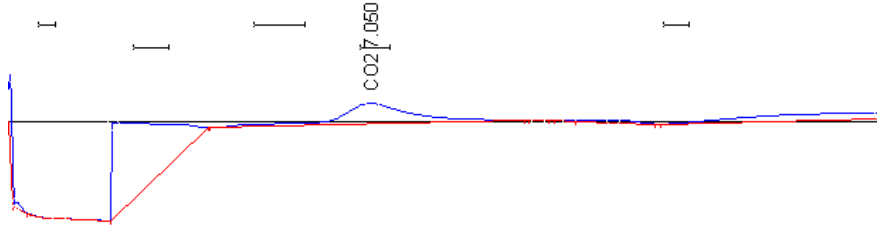
Sistem karşılaştırmasına ek olarak, kübik elektroliz hücresi içerisinde elektrot çiftinin sistem performansını nasıl etkilediğini incelemek amacıyla katot elektrodu deneylerinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin elde edildiği Zn/Pt ile de çalışma gerçekleştirilmiştir. Nafion XL membran varlığında tüm koşullar aynı tutularak yalnızca katot elektrodunun Pt olarak değiştirildiği deney sonuçları Zn/Zn elektrot çifti deney sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6.29'da verilmiştir.



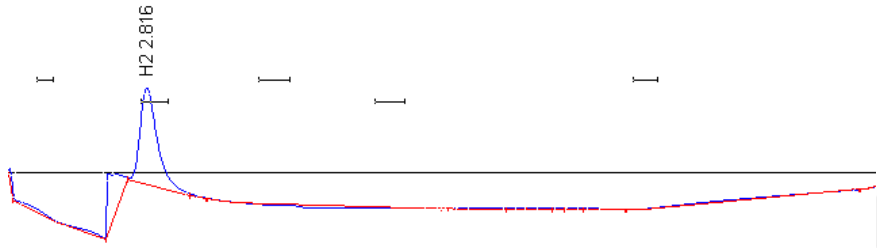
Şekil 6.29. Kübik elektroliz hücresi Nafion XL membran varlığında Zn/Zn ve Zn/Pt elektrot performanslarının karşılaştırması

İki elektrotlu elektroliz hücresinde katot elektrodu deneylerinden elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak katotta Pt elektrot kullanılması kübik hücrede de akım yoğunluğunun artışı sağlamıştır. Şekil 6.29 incelenecek olursa 1 V sabit voltaj için katotta Pt kullanılması durumunda akım yoğunluğunun %75 arttığı belirlenmiştir.

Yüksek akım yoğunluğu değerleri hidrojen oluşumu ile bağlantılı olduğundan, kübik elektroliz hücresinde Tunçbilek linyiti ile Nafion XL membran varlığında yapılan deneyin gaz analizi Zn/Pt elektrot çifti ile yapılan deneyden numune alınarak gerçekleştirilmiştir. Ürün gazlarının analizi için 50°C sıcaklıkta yaklaşık iki saat boyunca sistem 1 V sabit potansiyelde çalıştırılarak oluşan ürünler gaz numune toplama poşetlerinde biriktirilmiş ve GC’de analiz edilmiştir. Anottan ve katottan alınan gaz numune analiz görselleri sırasıyla Resim 6.10 ve Resim 6.11 ile, analiz sonucu elde edilen sayısal veriler ise Çizelge 6.9 ile gösterilmiştir.



Resim 6.10. Tunçbilek linyiti kübik hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion XL membran anot bölgesi gaz analizi sonucu



Resim 6.11. Tunçbilek linyiti kübik hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion XL membran katot bölgesi gaz analizi sonucu

Resim 6.10 ve Resim 6.11'den görülebileceği gibi Tunçbilek linyiti ile kübik elektroliz hücresinde Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion XL membran gerçekleştirilen deneyde gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlara göre (Eş. 6.1 ve Eş. 6.2) katot bölgesinden saf H₂ çıkışı, anot bölgesinden de saf CO₂ çıkışı belirlenmiştir.

Çizelge 6.9. Tunçbilek linyiti kübik hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion XL membran gaz analizi verileri

	Oluşan ürün ve içeriği	Alıkonma süresi	Pik alanı
Katot bölgesi	%100 H ₂	2,816	1530
Anot bölgesi	%100 CO ₂	7,583	2449

Çizelge 6.9'da verilen pik alanları akım yoğunluğu ile hidrojen oluşumu arasındaki bağlantıyı doğrular niteliktedir. Kübik hücrede elektrotlar arası mesafeden kaynaklı daha yüksek akım yoğunluğu elde edildiğinden buna bağlı olarak hidrojen oluşum miktarlarının da artması beklenmektedir. Tunçbilek linyiti ile iki bölmeli hücrede Nafion XL membran varlığında Zn/Zn elektrot çifti ile yapılan deney sonucu elde edilen akım yoğunlukları, kübik

hücrede Zn/Pt elektrot ile elde edilen akım yoğunluklarından düşüktür. Bu durum yüksek akım yoğunluğunun hidrojen oluşumu ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir.

Nafion 117 Membran Deneyleri

İki bölmeli elektroliz hücresinde kalınlıktan dolayı yaşanan sızıntı probleminden ötürü deney yapılamayan Nafion 117 membranın, kübik elektroliz hücresi ile herhangi bir sızıntı problemi yaşanmadan denemeleri yapılmıştır. Nafion 117 membran ile daha önce hiç deney yapılmadığı için diğer kömür çeşitlerinin de performansının incelenmesi amacıyla sadece Tunçbilek linyiti ile değil, Çan linyiti ve leonardit ile de deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her üç kömür örneği için hem Zn/Zn hem de Zn/Pt ile deneyler gerçekleştirilmiş, üç kömür örneğinin de en iyi sonuçları için gaz analizleri gerçekleştirilmiştir. Deney sisteminin görseli Resim 6.12 ile gösterilmiştir.

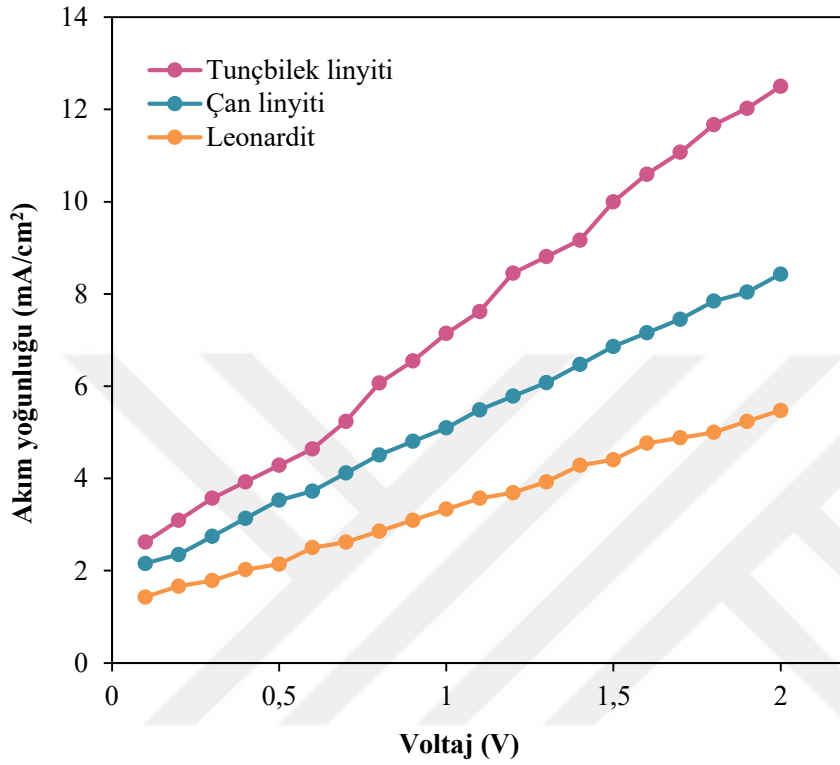


Resim 6.12. Kübik elektroliz hücresi membranlı deney görseli

Zn/Zn elektrot çifti polarizasyon eğrileri

Nafion 117 membranlı kübik elektroliz hücresinde gerçekleştirilen tüm kömür deneylerinde, anotta $0,03 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ kömür konsantrasyonunda, $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve $0,002 \text{ M FeSO}_4$ varlığında, katotta ise $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ varlığında, 50°C sıcaklıkta ve 480 rpm karıştırma hızında

çalışılmıştır. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti ve leonardit için belirtilen koşullarda Zn/Zn elektrot çifti ile elde edilen polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.30 ile gösterilmiştir.



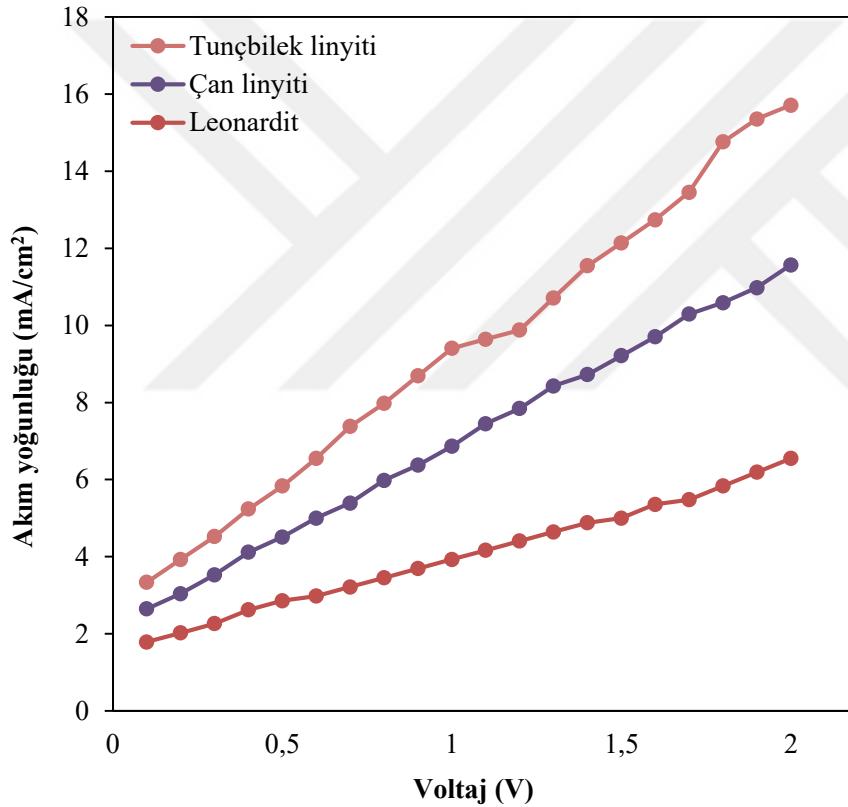
Şekil 6.30. Kübik hücrede Nafion 117 membran varlığında Zn/Zn elektrot varlığında Tunçbilek linyiti, Çan linyiti ve leonardit örneklerinin 50°C polarizasyon eğrileri

Şekil 6.30'dan görülebileceği gibi kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membran kullanıldığı durumda Zn/Zn elektrot çifti ile 50°C sabit sıcaklıkta en yüksek akım yoğunluğu değerlerine Tunçbilek linyiti ile ulaşılmıştır. 1 V sabit voltaj altında karşılaştırma yapılacak olursa sırasıyla akım yoğunlukları Tunçbilek linyiti 7,14 mA/cm², Çan linyiti 5,10 mA/cm² ve leonardit 3,33 mA/cm² olarak okunmuştur.

Zn/Zn elektrot kullanıldığı durumda kömürlerin karşılaştırması açısından bu sonuç iki bölmeli elektroliz hücresinde elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. İki bölmeli elektroliz hücresinde de her üç kömür numunesi içerisinde Zn/Zn elektrot varlığında en yüksek akım yoğunluğu değerlerine Tunçbilek linyiti ile ulaşılmıştır.

Zn/Pt elektrot çifti polarizasyon eğrileri

Kübik hücrede Nafion 117 membran deneylerine katot elektrodunun etkisinin incelenmesi amacıyla Zn/Pt elektrot çifti denemeleri ile devam edilmiştir. Gerçekleştirilen tüm deneylerde en iyi koşullar sabit kalacak şekilde, anotta $0,03 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ kömür konsantrasyonunda, $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve $0,002 \text{ M FeSO}_4$ varlığında, katotta ise $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ varlığında, 50°C sıcaklıkta ve 480 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti ve leonardit için belirtilen koşullarda Zn/Pt elektrot çifti ile elde edilen polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.31 ile gösterilmiştir.



Şekil 6.31. Kübik hücrede Nafion 117 membran varlığında Zn/Pt elektrot varlığında Tunçbilek linyiti, Çan linyiti ve leonardit örneklerinin 50°C polarizasyon eğrileri

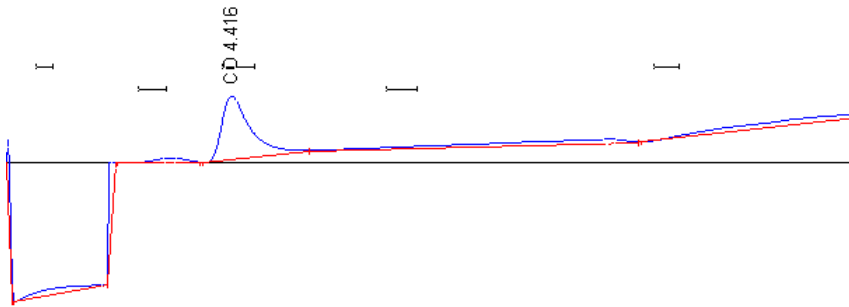
Zn/Pt elektrot varlığında gerçekleştirilen deneylerde de üç kömür numunesi içerisinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerine Tunçbilek linyiti ile ulaşılmıştır. 1 V sabit voltaj altında karşılaştırma yapılacak olursa sırasıyla akım yoğunlukları Tunçbilek linyiti $9,40 \text{ mA/cm}^2$, Çan linyiti $6,87 \text{ mA/cm}^2$ ve leonardit için $3,93 \text{ mA/cm}^2$ olarak okunmuştur. Şekil 6.30 ve Şekil 6.31 arasında katot elektrodu farklılığı açısından karşılaştırma yapıldığında önceki tüm

deneylerde olduğu gibi en yüksek akım yoğunluğu değerleri kömür örneği farketmeksizin katotta Pt kullanıldığı durumda elde edilmiştir.

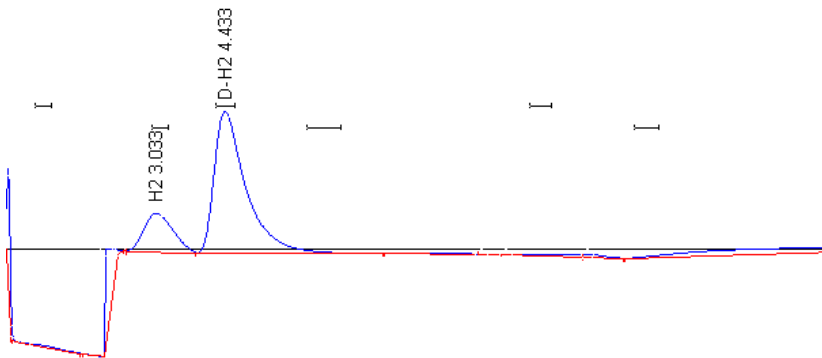
Akım yoğunluğundaki artışın hidrojen oluşumu ile doğrudan ilişkisi bilindiğinden Nafion 117 membran ile yapılan deneylerde gaz analizleri Zn/Pt elektrot kullanıldığı deneylerden alınan numuneler ile yapılmıştır.

Çan Linyiti Gaz Analizleri

Ürün gazlarının analizi için Nafion 117 membran varlığında ve Zn/Pt elektrot çifti ile 50°C sıcaklıkta yaklaşık 2 saat boyunca sistem 1 V sabit potansiyelde çalıştırılarak oluşan ürünler gaz numune toplama poşetlerinde toplanmış ve GC’de analiz edilmiştir. Gaz analizi her üç kömür örneği için ayrı ayrı yapılmıştır. Öncelikle Çan linyiti ile yapılan deney sonucu anottan ve katottan alınan gaz numune analiz görselleri sırasıyla Resim 6.13 ve Resim 6.14 ile, analiz sonucu elde edilen sayısal veriler ise Çizelge 6.10 ile gösterilmiştir.



Resim 6.13. Çan linyiti kübik elektroliz hücresi Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran anot bölmesi gaz analizi sonucu



Resim 6.14. Çan linyiti kübik elektroliz hücresi Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran katot bölmesi gaz analizi sonucu

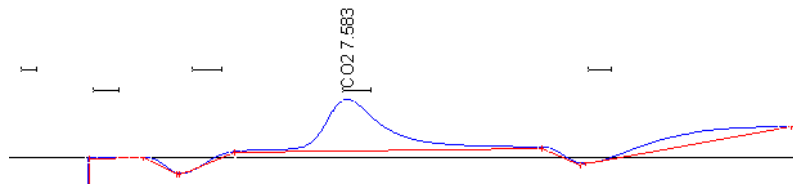
Resim 6.13'den görülebileceği gibi anot bölgesinden, oluşması beklenen CO₂ gazının aksine yalnızca CO gazı tespit edilmiştir. Oluşan ara reaksiyonlar nedeniyle CO oluşumu meydana geldiği görülmüştür. Resim 6.14, katot bölgesi gaz analiz görüntüsü incelendiğinde beklenildiği gibi hidrojen oluşumu görülmektedir.

Çizelge 6.10. Çan linyiti kübik hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran gaz analizi verileri

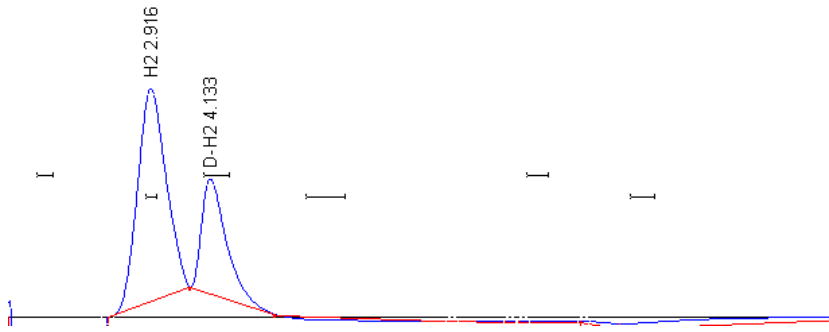
	Oluşan ürün ve içeriği	Alıkonma süresi	Pik alanı
Katot bölgesi	%100 H ₂ + D-H ₂	3,033 + 4,433	2598
Anot bölgesi	%100 CO	4,416	403

Tunçbilek Linyiti Gaz Analizleri

Ürün gazlarının analizi için Nafion 117 membran varlığında ve Zn/Pt elektrot çifti ile 50°C sıcaklıkta yaklaşık iki saat boyunca sistem 1 V sabit potansiyelde çalıştırılarak oluşan ürünler gaz numune toplama poşetlerinde toplanmış ve GC'de analiz edilmiştir. Tunçbilek linyiti ile yapılan deney sonucu anottan ve katottan alınan gaz numune analiz görselleri sırasıyla Resim 6.15 ve Resim 6.16 ile, analiz sonucu elde edilen sayısal veriler ise Çizelge 6.11 ile gösterilmiştir.



Resim 6.15. Tunçbilek linyiti kübik elektroliz hücresi Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran anot bölgesi gaz analizi sonucu



Resim 6.16. Tunçbilek linyiti kübik elektroliz hücresi Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran katot bölmesi gaz analizi sonucu

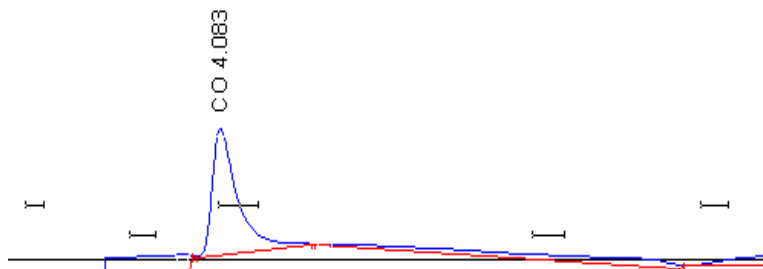
Çizelge 6.11. Tunçbilek linyiti kübik elektroliz hücresi Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran gaz analizi verileri

	Oluşan ürün ve içeriği	Alıkonma süresi	Pik alanı
Katot bölmesi	%100 H ₂ + D-H ₂	2,916 + 4,133	8592
Anot bölmesi	%100 CO ₂	7,583	858

Resim 6.15 ve Resim 6.16'dan görüldüğü üzere, Tunçbilek linyitinin kübik elektroliz hücresinde Nafion 117 membran ile gerçekleştirilen deneylerde beklenildiği üzere katotta H₂ anotta da CO₂ oluşumu gözlenmiştir.

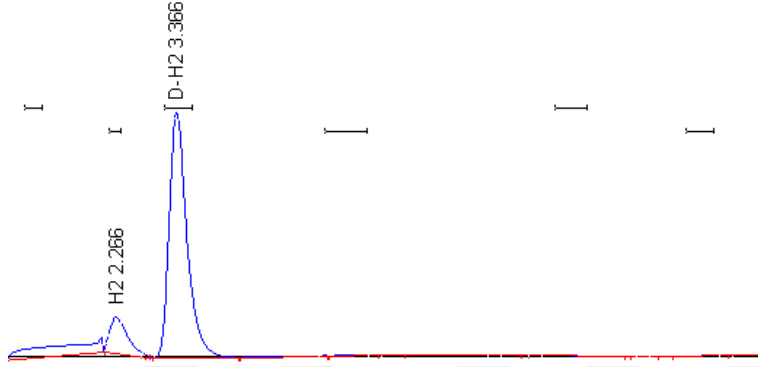
Leonardit Gaz Analizleri

Diğer örneklerle aynı koşullarda leonardit ile yapılan deney sonucu anottan ve katottan alınan gaz numune analiz görselleri sırasıyla Resim 6.17 ve Resim 6.18 ile, analiz sonucu elde edilen sayısal veriler ise Çizelge 6.12 ile gösterilmiştir.



Resim 6.17. Leonardit kübik elektroliz hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran anot bölmesi gaz analizi sonucu

Resim 6.17’den görülebileceği gibi leonardit deneylerinde anot bölmesinden, oluşması beklenen CO₂ gazının aksine yalnızca CO gazı tespit edilmiştir. Aynı durum incelenen üç kömür örneği içerisinde Çan linyitinde de görülmüştür. Yalnızca Tunçbilek linyiti ile gerçekleştirilen deneyde anotta CO oluşumu görülmemiştir.



Resim 6.18. Leonardit kübik elektroliz hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran katot bölmesi gaz analizi sonucu

Resim 6.18’den katot bölmesi sonuçları incelenecek olursa Çan linyiti ve Tunçbilek sonuçlarına benzer şekilde hidrojen oluşumu gözlenmiştir.

Çizelge 6.12. Leonardit kübik elektroliz hücre Zn/Pt elektrot çifti ve Nafion 117 membran gaz analizi verileri

	Oluşan ürün ve içeriği	Alıkonma süresi	Pik alanı
Katot bölmesi	%100 H ₂ + D-H ₂	2,266 + 3,366	1950
Anot bölmesi	%100 CO	4,083	238

Yüksek akım yoğunluğu ve hidrojen oluşumu arasındaki ilişki Nafion 117 kullanıldığı durumda da istenen sonuçları vermiştir. Nafion 117 membran Şekil 6.23’te verilen empedans sonuçlarına göre Nafion XL’e kıyasla daha yüksek proton iletkenliğine sahiptir ve yapılan deneylerden elde edilen akım yoğunluğu değerleri bunu doğrular niteliktedir. Tunçbilek linyiti ile kübik hücrede Zn/Pt elektrot çifti ile yapılan deneylerde 1 V sabit voltaj altında Nafion XL membran kullanıldığında 8,05 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilirken (Şekil 6.29), Nafion 117 için bu değer 9,40 mA/cm² olmuştur (Şekil 6.31). Ayrıca hidrojen oluşumu açısından Nafion XL’e kıyasla Nafion 117 membran ile daha yüksek hidrojen

oluşumu gözlenmiştir. Katot bölgesinde pik alanlarından karşılaştırma yapıldığında, Tunçbilek linyiti için Nafion XL membran kullanıldığı durumda elde edilen H_2 pik alanı 1530 iken, Nafion 117 kullanıldığında aynı şartlarda toplam H_2 pik alanı 8592 olarak kaydedilmiştir.

6.4.3. Hidrojen Miktarının Belirlenmesi

Kübik elektroliz hücresinde katot bölgesinde oluşan hidrojen miktarının belirlenmesi amacıyla öncelikle Tunçbilek linyiti ile en iyi şartlarda deney yapılmıştır. Sistemin anot ve katot bölmelerinin gaz çıkış noktalarına bağlanan borular su dolu bir kabın içerisinde mezür ile yerleştirilerek üretilen gazların hacminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ancak 1 V sabit voltajda 180 dk deney süresi boyunca istenilen gaz ölçümü elde edilememiştir. Deney sisteminin görseli Resim 6.19 ile gösterilmiştir.



Resim 6.19. Kübik hücrede hidrojen miktarının belirlenmesi için kurulan sistem

Kübik hücrede ölçüm yapılamama sebebi olarak üretilen gazların miktar olarak az olup sıvı basıncını yenememesi durumu söz konusudur. Deney boyunca elektrot yüzeylerinden gaz çıkışı gözlenmiş ancak üretilen gazlar boru hattıyla mezürlere ulaşamamış ve ölçüm alınamamıştır. Bu sebeple üretilen hidrojen miktarı ile ilgili bir yaklaşım elde etmek amacıyla Hoffman (H-tipi) elektroliz hücresine geçilmiş ve en iyi koşullarda deney gerçekleştirilmiştir. H-tipi elektroliz hücresi deney görseli Resim 6.20 ile gösterilmiştir.



Resim 6.20. H-tipi elektroliz hücresi deney görseli

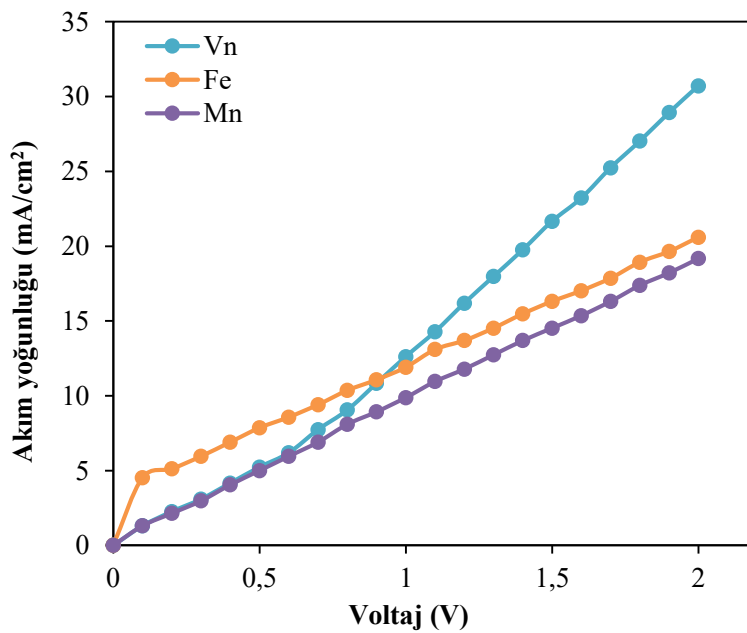
H-tipi elektroliz hücresinde gerçekleştirilen deneyde anotta Zn katotta Pt elektrot kullanılmış olup, kömür çeşidi olarak Tunçbilek linyiti kullanılmıştır. Sabit 1 V altında çalıştırılan sistemde 180 dakika sonunda katot bölmesinden 0,0089 mL/dk H_2 , anot bölmesinden ise 0,089 mL/dk CO_2 gaz çıkışı belirlenmiştir. Aynı deney, düşük voltajdan dolayı daha uzun sürede H_2 üretimi gözlemlendiğinden dolayı sabit 5 V altında da incelenmiştir. 180 dk deney sonucunda sabit 5 V altında ise katot bölmesinde 0,02 mL/dk H_2 gazı toplandığı belirlenmiştir.

Kübik hücre ve H-tipi elektroliz hücresi ile hidrojen üretim miktarının belirlenmesine yönelik gerçekleştirilen deneylere ek olarak, kübik hücrede en iyi koşullarda Cole-Parmer marka kütle akış ölçer ile katot bölmesinden ölçüm yapılmıştır. 1 V sabit potansiyelde $50^\circ C$ sıcaklıkta Zn/Pt elektrot ve Nafion 117 membran varlığında Tunçbilek linyiti ile gerçekleştirilen deneyde katot bölmesinden 0,3 mL/dk H_2 oluşumu belirlenmiştir.

6.4.4. Farklı Katalitik Etkili Katkı Malzemelerinin Etkisi

Kübik elektroliz hücresinde membran-elektrot takımı (MET) çalışmalarından önce performansı daha da artırma öngörüsü ile $Fe^{+2/+3}$ katkısının yanı sıra farklı katalitik etkili katkı malzemesi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Kömür elektrolizinde dikkat çeken bir parametre de reaksiyon üzerinde katalitik etkisi olan katıların kullanımudur. Kömür

elektrolizi düşük voltajda gerçekleşen bir süreç olduğu için, oksidasyon hızı düşük voltajdan dolayı azalmakta, bu durum gerçekleşmesi beklenen reaksiyonu yavaşlatmaktadır. Düşük voltajda oksidasyon hızını artırabilmek amacıyla çeşitli katalitik etkili katkı malzemeleri ($\text{Mn}^{+3/+2}$, $\text{Ce}^{+4/+3}$, $\text{Fe}^{+3/+2}$, $\text{I}^{-3}/\text{I}^{-}$, $\text{V}^{+5/+3}$) kullanılmaktadır [137]. Kullanılan katalitik etkili katkı malzemeleri, kömür ve anot yüzeyi arasındaki elektronların taşınmasını sağlamaktadır. Anot yüzeyinde yükseltgenen katalitik katı, yükseltgenmiş haliyle ana reaksiyona katılarak katalizör görevi görmekte, oksidasyon hızını artırmaktadır. Literatürde konuyla ilgili yapılan çalışmalarda katalitik etki çoğunlukla $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ iyonlarının çözeltiye ilavesi mevcuttur ve $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ iyonlarının çözeltiye eklenmesiyle elektroliz hücresindeki ortalama akım yoğunluğunu önemli ölçüde artırdığı bilinmektedir [53, 143, 181]. Şimdiye kadar gerçekleştirilen tüm deneylerde katalitik etkili katkı maddesi olarak Fe iyonları katkısı kullanılmıştır. Diğer katalitik etkili katkı malzemelerinin kübik elektroliz hücresi MET çalışmaları için etkinliğinin belirlenmesi amacıyla $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ katkısının yanı sıra $\text{V}^{5+/3+}$ ve $\text{Mn}^{3+/2+}$ iyonlarının etkisi incelenmiştir. Deneylerde amaç, farklı katalitik etkili katkı malzemelerinin akım yoğunluğu üzerine etkisi olduğundan gaz ölçümü yapılmadan en iyi şartlar sabit tutularak kömür/su karışımına katalitik etkili katkı malzemeleri eklenerek iki elektrotlu elektroliz hücresinde çalışma yürütülmüştür. Çan linyiti ile iki elektrotlu elektroliz hücresinde gerçekleştirilen deneylerde anotta Zn katotta ise Pt elektrot kullanılmış olup, elektrolit ortamı H_2SO_4 ile sağlanmıştır. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 6.32 ile gösterilmiştir.



Şekil 6.32. Farklı katalitik etkili katkı malzemelerinin akım yoğunluğuna etkisi

Farklı katalitik etkili katkı malzemelerinin etkinliğinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deney sonucu Şekil 6.32 incelendiğinde 1 V ve daha yüksek voltaj değerlerine en yüksek akım yoğunluğu değerlerine $V^{+5/+3}$ iyonlarının eklendiği durumda ulaşılmıştır. $V^{+5/+3}$ ortamında 1 V sabit voltaj altında $Fe^{+3/+2}$ iyonlarına göre %6 daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir.

6.4.5. Elementel Analiz Sonuçları

Yapılan parametrik çalışmalar sonucunda son aşama MET kullanımına yönelik çalışmaların öncesinde, fonksiyonel grup yapılarına göre deneyler için seçilen Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, leonardit örneklerinin yanı sıra, elektroliz işlemi için yüksek karbon içerikli düşük fonksiyonel grup çeşitliliği etkisinin belirlenebilmesi amacıyla grafit numunesi de kullanılarak elementel analiz gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz örneklerin yapısındaki karbon, hidrojen ve azot yüzdelerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, leonardit ve grafit örneklerine ait elementel analiz sonuçları tablo halinde Çizelge 6.13 ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.13. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, leonardit ve grafit örneklerine ait elementel analiz sonuçları

	Orijinal baz				Kuru baz		
	C (%)	H (%)	N (%)	Toplam nem (%)	C (%)	H (%)	N (%)
Tunçbilek	55,73	4,20	2,03	2,79	57,33	4,32	2,09
Çan	16,93	2,25	0,34	4,12	17,65	2,34	0,35
Leonardit	24,32	1,66	0,64	16,56	29,15	1,99	0,77
Grafit	79,01	0,31	0,31	1,43	80,15	0,31	0,32

Kömür/karbon içerikli örneklerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde en yüksek karbon içeriği beklenildiği üzere grafit ve sonrasında Tunçbilek linyitinde görülmektedir. Kömürleşme süreci ilerlerken karbon miktarı artmakta ve hidrojen/karbon oranı azalmaktadır. Bu bilgi ışığında incelenen numuneler arasında (grafit hariç) en kömürleşmiş yapıya sahip olan Tunçbilek linyiti olarak görülmektedir. Şimdiye kadar yürütülen deneylerde de üç örnek içerisinde en yüksek akım sonuçların elde edildiği numune ise

Tunçbilek linyiti olmuştur. Tunçbilek linyiti ile en iyi akım yoğunluğu değerlerinin elde edilmesi, karbon içeriğinin yüksek olması ile bağlantılıdır. Eş. 3.3, kömür elektrolizindeki net reaksiyon göz önüne alındığında ve deney sonuçları değerlendirilecek olursa yapıdaki karbonun gerçekleşen reaksiyon üzerinde daha baskın etkide olduğu görülmüştür.

6.4.6. X-ışını Flüoresans Spektrometre (XRF) Analizi Sonuçları

Deneylerde kullanılan kömür/karbon içerikli orijinal numunelerin ve grafit numunesinin yapıdaki mineral içeriğinin belirlenmesi amacıyla XRF yöntemi ile analizleri yapılmıştır. Tunçbilek linyiti, an linyiti, leonardit ve grafit örneklerine ait XRF analiz sonuçları tablo halinde izelge 6.14 ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.14. Tunçbilek linyiti, an linyiti, leonardit ve grafit örneklerine ait XRF analizi sonuçları

%	Tunçbilek	an	Leonardit	Grafit
Na ₂ O	0,01	0,01	0,01	0,01
P ₂ O ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
CaO	0,67	0,85	29,19	6,90
MnO	0,03	0,08	0,02	0,03
MgO	<0,01	<0,01	0,12	<0,01
SO ₃	5,31	8,34	6,27	1,16
TiO ₂	0,39	1,06	0,19	0,23
Fe ₂ O ₃	2,61	4,65	1,74	1,87
Al ₂ O ₃	6,45	23,51	2,41	2,64
Cl	<0,01	<0,01	0,01	0,04
V ₂ O ₅	0,02	0,05	0,02	0,01
CoO	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
SiO ₂	16,92	38,64	6,72	4,82
K ₂ O	0,41	0,43	0,04	0,44
Cr ₂ O ₃	0,06	0,01	0,02	0,01
NiO	0,10	0,01	0,01	<0,01

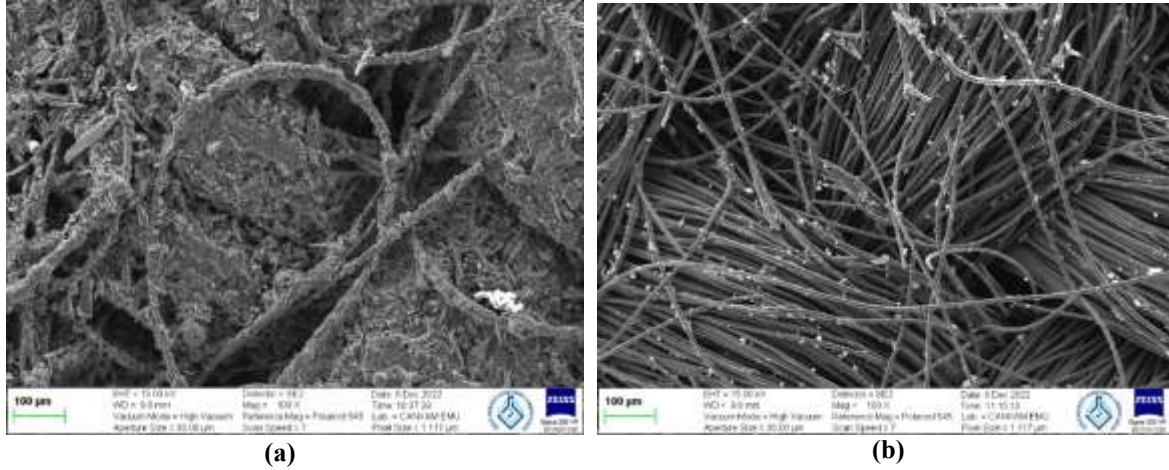
Kömürlerin kimyasal analizleri incelendiğinde, dikkat çekici bir nokta, leonardit örneğinde diğer numunelere göre CaO (kalsiyum oksit) miktarının daha yüksek olmasıdır. Diğer örneklerle göre yapıdaki yüksek CaO oranının elektroliz işlemine önemli bir etkisi olacağı öngörülerek deneylerden elde edilen sonuçlar bu durum göz önüne alınarak yorumlanmıştır.

Bunun yanı sıra Çizelge 6.14'te verilen XRF analizi sonuçlarına göre, diğer örneklerle kıyasla Çan linyitinde Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 içeriği oldukça fazladır. Kömür elektrolizinde katalitik etkinliği kanıtlanmış Fe iyonlarının Çan linyitinde diğer örneklerle göre daha fazla bulunması elektroliz işleminde katalitik etkiyi destekleyici etkisinin olacağını göstermektedir [53, 143, 181]. Bunun yanı sıra Al_2O_3 ve SiO_2 içeriklerinin kaolinin yapıtaşları olduğu bilinmekte ve Al_2O_3 ve SiO_2 içeriğinin de literatür incelendiğinde elektrolize katkısı olduğu görülmüştür [182]. Yapılan deneyler bu bilgiler ışığında değerlendirilerek yorumlanmıştır.

6.4.7. Membran Elektrot Takımı SEM ve EDX Analizleri

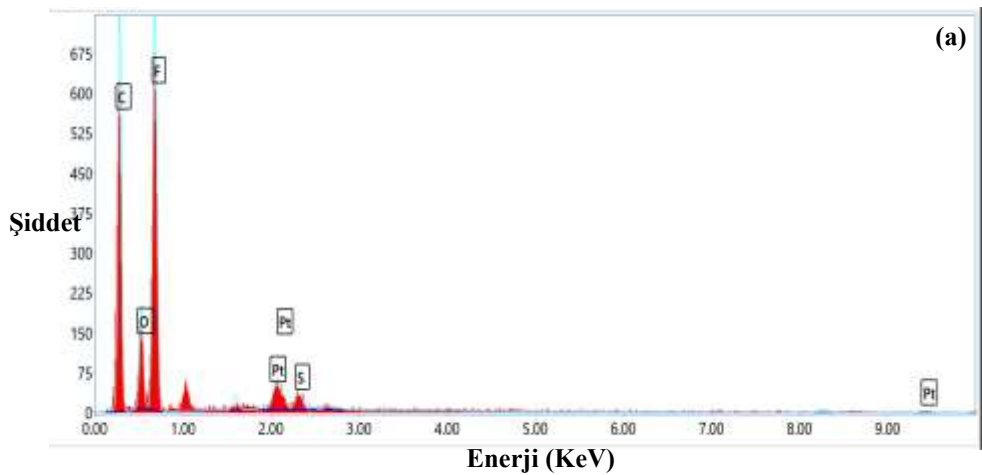
Kübik hücre deneylerinde kullanılmak üzere karbon kumaş üzerine anot yüzeyinde Zn katalizör, katot yüzeyinde ise Pt katalizör yüklenmesi yapılarak MET hazırlanmıştır. Katalizör mürekkebinin hazırlanmasında, $7 \times 7 \text{ cm}^2$ karbon kumaş yüzey alanı için, anot ve katot yüzleri için sırasıyla yükleme oranı $0,5 \text{ mg Zn/cm}^2$ ve $0,5 \text{ mg Pt/cm}^2$ olacak şekilde ayarlanmıştır. MET hazırlama prosedürü Bölüm 5.1.3 başlığı altında ayrıntılarıyla verilmiştir.

MET oluşturulmasında homojen bir katalizör tabakası elde edilmesi ve elektrokimyasal reaksiyon için katalizörün difüzyon tabakası içerisinde iyi bir dağılıma sahip olması istenmektedir [150]. Bu nedenle karbon kumaş üzerine yükleme yapılan katalizörlerin uniform bir dağılmayla yüklenip yüklenmediğinin belirlenmesi amacıyla SEM analizi, yüklenen katalizörlerin elementel bileşiminin belirlenmesi amacıyla EDX analizi gerçekleştirilmiştir. Pt katot ve Zn anot yüzeylerinin SEM görüntüleri Resim 6.21(a) ve (b)'de, EDX analiz sonuçları Şekil 6.34(a) ve (b)'de, yüzeylerdeki ağırlıkça element miktarları ise Çizelge 6.15'te verilmiştir.

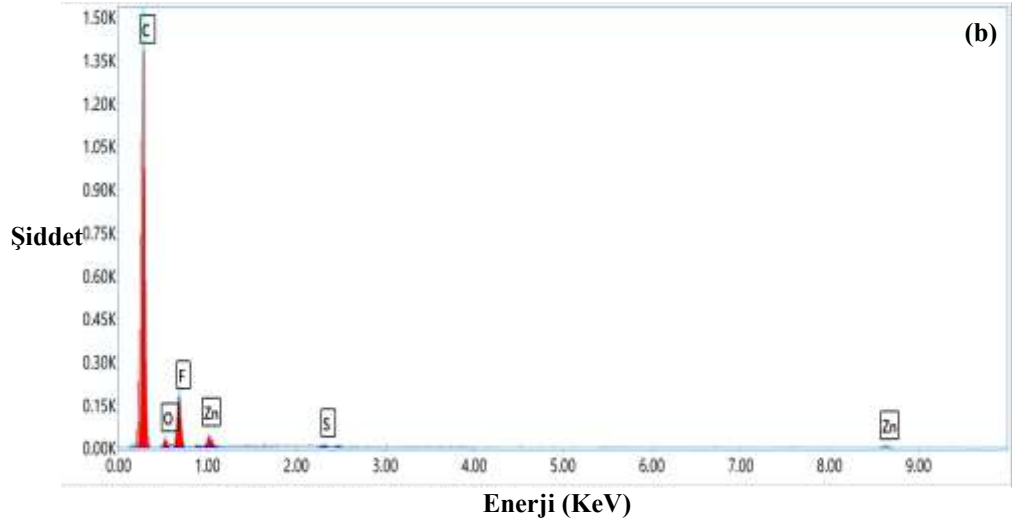


Resim 6.21. Karbon kumaş üzerine Pt(a) ve Zn(b) katalizör tabakası ile kaplanmış yüzeylerin SEM görüntüsü

Resim 6.21 görüntü açısından değerlendirilecek olursa, her iki görüntüde tüm yüzeyin katalizörle kaplandığı görülmektedir. Ancak Zn yüklenen yüzeyde Pt yüzeyine kıyasla karbon kumaşın fiber yapısı daha belirgin gözükmemektedir. Bu durum karbon kumaş yüzeyindeki makroskobik boşlukların tamamen Zn ile tamamen dolmadığının göstergesidir. Katalizör yüklemesinde kullanılan Zn katalizör saf toz halde kullanılmış olup karbon desteği bulunmamaktadır. Bu nedenle hazırlanan Zn katalizörünün karbon kumaşta bulunan makroskobik boşluklara girerek tamamen yüzeyi kaplamadığı söylenebilir. Pt yüklü yüzeyde benzer görüntünün olmaması ise yüklenen Pt katalizörün karbon destekli (Pt/C) malzeme olması ile ilgili bir durumdur. Pt/C katalizöründe yapıdaki karbon, uygulanan katalizör tabakasının karbon kumaş yüzeyinde bulunan makroskobik boşluklara girmesini önlemiş ve yüklenen katalizörün yüzeyde kalması sağlanmıştır [183].



Şekil 6.33. Karbon kumaş üzerine Pt(a) ve Zn(b) katalizör tabakası ile kaplanmış yüzeylerin EDX spektrumları



Şekil 6.34 (devam). Karbon kumaş üzerine Pt(a) ve Zn(b) katalizör tabakası ile kaplanmış yüzeylerin EDX spektrumları

Çizelge 6.15. Karbon kumaş üzerine Pt(a) ve Zn(b) katalizör tabakası ile kaplanmış yüzeylerin EDX sonuçları

Element	Kütlece %	
	Katot yüzeyi (Pt)	Anot yüzeyi (Zn)
C	53,71	79,81
O	12,74	4,02
F	28,04	10,30
S	0,59	0,40
Pt	4,92	-
Zn	-	5,47

Çizelge 6.15 ise karbon kumaş üzerine kaplanmış katalizör yüzeylerinin ağırlıkça bileşimini göstermektedir. EDX sonuçlarında yapıda bulunan C, O, F ve S elementleri katalizör mürekkebinde bulunan ve kimyasal formülü $C_7HF_{13}O_5S.C_2F_4$ olan Nafion'un moleküler yapısında bulunan elementlerdir (Resim 6.2).

Nafion yapısında en fazla bulunan element F olup, Pt yüklü katot yüzeyinde Zn yüzeyine göre daha yüksek F elementi görülmesi doğrudan Nafion varlığına işarettir. Her iki yüzey için eşit miktarlarda Nafion kullanılarak hazırlanan katalizör mürekkepleri arasındaki bu fark, püskürtme aşamasında daha fazla Nafion'un katot yüzeyinde kaldığının göstergesidir.

Anot yüzeyinde ise SEM görüntüsünde olduğu gibi Nafion'un da karbon kumaşta bulunan makroskobik boşluklara girerek tamamen yüzeyde kalmadığı görülmüştür.

Sonuçlar yüklenen katalizör miktarları açısından değerlendirilecek olursa %6 toplam katalizör kütlesi hedefine her iki yüzeyde de %5 katalizör ağırlığı ile yaklaşık olarak ulaşıldığı görülmektedir.

6.4.8. Membran-Elektrot Takımı (MET) Kullanılan Kübik Elektroliz Hücresi Deneyleri ve Gaz Analizleri

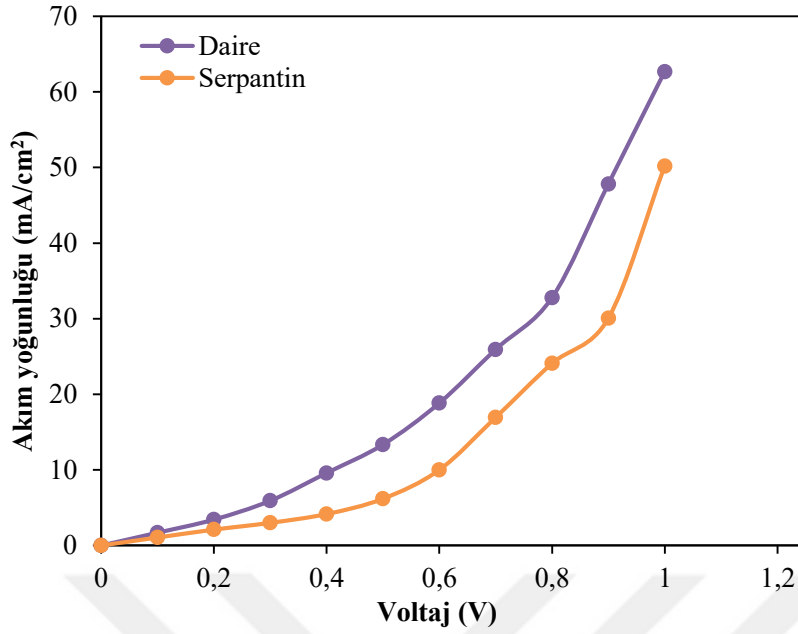
Sistemde boyun kısmında sırasıyla, silikon conta, akım toplayıcı, MET, akım toplayıcı, silikon conta şeklinde bir yerleşim izlenmiştir. Şematik görsel Şekil 5.4 ile gösterilmiştir.

Hazırlanan MET kullanılarak yapılan deneylerde öncelikle farklı iki tip akım toplayıcının akım yoğunluğu performansına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında en yüksek akım yoğunluğu veren akım toplayıcı ile tüm kömür/karbon içerikli malzemeler ile hem Fe iyonlarının hem de V iyonlarının katalitik etkinliğinin belirlenmesi adına çalışma yürütülmüştür. En yüksek akım yoğunluklarının elde edildiği katalitik etkili katkı malzemesi ortamında tüm kömür/karbon içerikli maddelerin elektrolizi sonucu hidrojen gazı ölçümleri ve gaz analizleri gerçekleştirilmiştir.

Farklı Tipte Akım Toplayıcıların Etkisi

Hazırlanan MET kullanılarak öncelikle farklı iki tip akım toplayıcının performansa etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneyde önceki deneylerden elde edilen en iyi koşullar sabit kalacak şekilde, anotta $0,03 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ kömür konsantrasyonunda, $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve $0,002 \text{ M FeSO}_4$ varlığında, katotta ise $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ varlığında, 50°C sıcaklıkta ve 480 rpm karıştırma hızında Tunçbilek linyiti ile çalışılmıştır. Akım toplayıcı olarak paslanmaz çelikten yapılmış daire tipi (Resim 5.1(a)) ve serpantin kanallı (Resim 5.1(b)) akım toplayıcıların performansları karşılaştırılmıştır.

Belirtilen koşullarda yürütülen deneyler sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.35 ile gösterilmiştir.



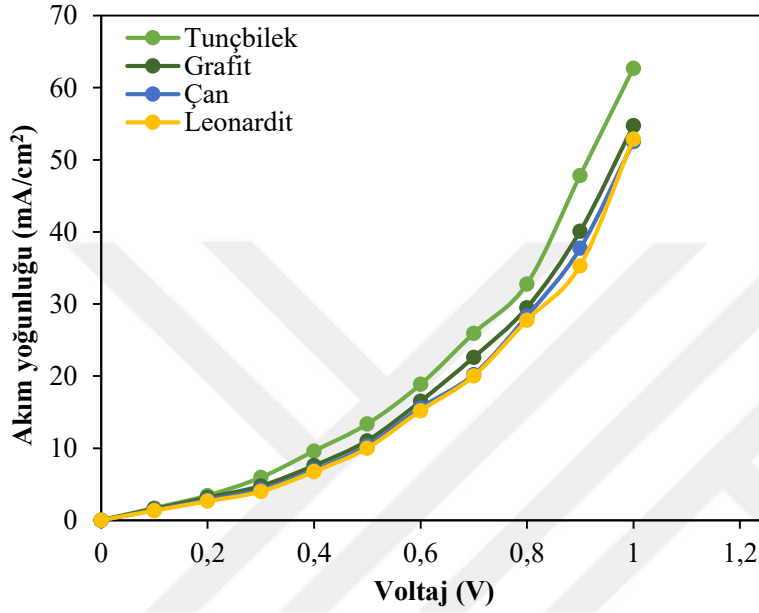
Şekil 6.35. Farklı akım toplayıcıların karşılaştırmalı polarizasyon eğrileri

Daire tipi ve serpantin kanallı akım toplayıcılar karşılaştırıldığında Şekil 6.35'ten görülebileceği gibi daire tipi akım toplayıcı ile daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Literatürde konuyla ilgili daire tipi delikli akım toplayıcı kullanılmasının MET ile daha iyi temas sağlandığı ve dolayısıyla temas direncini azalttığı ve dolayısıyla serpantin tipli akım toplayıcılara kıyasla daha iyi performans gösterdiğine dair çalışmalar mevcuttur [184, 185]. Bu bilgiler doğrultusunda ve deneylerden elde edilen sonuçlar doğrultusunda daire tipi akım toplayıcı ile deneylere devam edilmiştir.

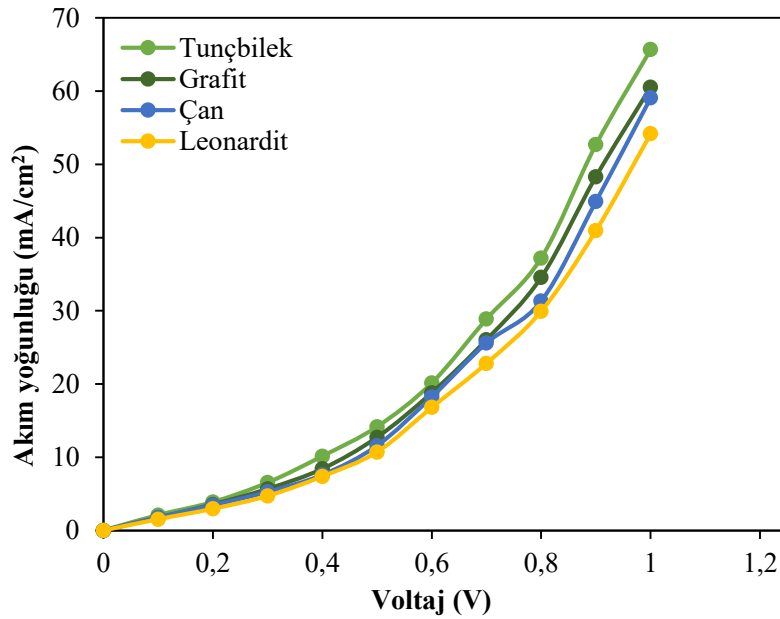
Katalitik Etkili Katkı Malzemesinin ($\text{Fe}^{+2/+3}$ ve $\text{V}^{+5/+3}$) Etkisi

Şimdiye kadar gerçekleştirilen tüm deneylerde katalitik etkili katkı maddesi olarak Fe iyonları kullanılmıştır. Bölüm 6.4.4'te anlatıldığı üzere Fe iyonlarının yanı sıra iki elektrotlu hücrede etkisi incelenen V katkı malzemesinin iki elektrotlu elektroliz hücresinde Fe iyonlarına kıyasla daha yüksek performans sağladığı görülmüştür. Bu sonuçtan hareketle kübik elektroliz hücresinde MET varlığında tüm kömür/karbon içerikli malzemeler ile hem Fe iyonlarının hem de V iyonlarının katalitik etkinliğinin belirlenmesi adına çalışma yürütülmüştür. Deneylerde en iyi koşullar sabit kalacak şekilde, anotta $0,03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ kömür konsantrasyonunda, $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve $0,002 \text{ M}$ katalitik etkili katkı malzemesi ($\text{Fe}^{+2/+3}/\text{V}^{+5/+3}$) varlığında, katotta ise $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ varlığında, 50°C sıcaklıkta ve 480 rpm karıştırma hızında çalışılmıştır. Daire tipi paslanmaz çelik akım toplayıcının kullanıldığı

deneylerde tüm kömür/karbon içerikli malzemeler (Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, leonardit ve grafit) üzerinde Fe ve V iyonlarının etkinliği incelenmiştir. Fe iyonları varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 6.36 ile, V iyonları varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen polarizasyon eğrileri ise Şekil 6.37 ile gösterilmiştir.



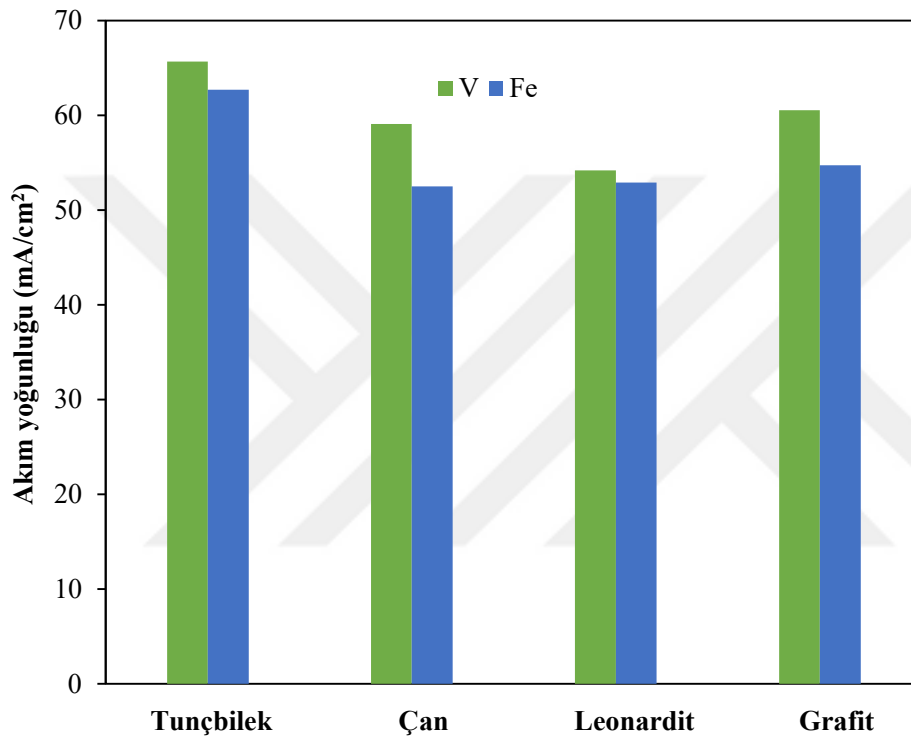
Şekil 6.36. Fe iyonları varlığında dört farklı kömür/karbon içerikli malzemesi için elde edilen polarizasyon eğrileri



Şekil 6.37. V iyonları varlığında dört farklı kömür/karbon içerikli malzemesi için elde edilen polarizasyon eğrileri

Şekil 6.36 ve Şekil 6.37 incelendiğinde her iki grafikte de kömür çeşitlerinde benzer artış eğilimi görülmektedir. Fe iyonlarına kıyasla V etkinliği daha yüksek olup, kömür çeşitleri arasında en yüksek akım yoğunluğu değerleri Tunçbilek linyiti ile elde edilmektedir.

Sabit 1 V potansiyel altında tüm kömür tipleri için Fe ve V iyonlarının akım yoğunluğu karşılaştırması da Şekil 6.38 ile gösterilmiştir.



Şekil 6.38. Sabit 1 V potansiyel altında tüm kömür tipleri için Fe ve V iyonlarının akım yoğunlukları karşılaştırması

Sabit 1 V potansiyel altında her iki katalitik etkili katkı malzemesi karşılaştırıldığında V kullanıldığı durumda tüm kömür çeşitlerinde daha yüksek akım yoğunluğu elde edildiği belirlenmiştir. V kullanıldığı durumda Fe kullanılan sonuçlara göre sırasıyla akım yoğunluğu Tunçbilek linyitinde %5, Çan linyitinde %11, leonarditte %2, grafitte ise %10 artış göstermiştir.

Hidrojen Miktarının Belirlenmesi

Katot bölmesinde oluşan hidrojen miktarının belirlenmesi amacıyla Bölüm 6.4.3'te ayrıntılı verilen farklı yöntemler uygulanmıştır. Sistemin anot ve katot bölmelerinin gaz çıkış

noktalarına bağlanan borular su dolu bir kabın içerisinde mezür ile yerleştirilerek ölçüm alınmaya çalışılmış ancak istenilen sonuç elde edilememiştir. Sonrasında H-tipi elektroliz hücresi anotta Zn katotta Pt plaka elektrot kullanılarak Tunçbilek linyiti ile sabit 1 V altında çalıştırılan sistemde 180 dakika sonunda katot bölmesinden 0,0089 mL/dk H_2 tespit edilmiştir. Ancak H tipi elektroliz hücresinde anot ve katot bölmelerini birbirinden ayıran membran olmayışı, elektrotlar arası mesafenin mevcut deney sistemlerimizle uyuşmaması ve plaka elektrot kullanılması gibi durumlar mevcut kübik elektroliz hücresi ile uyuşmamaktadır. Bu sebeple sistemi en doğru karşılayacak şekilde hidrojen ölçümü çalışmalarda doğrudan katot bölmesi gaz çıkış noktasına bağlanan Cole-Parmer marka kütle akış ölçer ile yapılmıştır. Sistem görseli Resim 6.22 ile gösterilmiştir.



Resim 6.22. Kübik hücre sistem görseli

Hidrojen ölçümleri MET kullanıldığı durumda V katalitik etkili katkı malzemesi varlığında 1 V sabit potansiyelde 50°C sıcaklıkta tüm kömür çeşitleri için incelenmiş, sonuçlar Çizelge 6.16 ile gösterilmiştir. Tunçbilek linyiti ile yapılan deneyde ölçüm esnasında kütle akış ölçer ekranı örnek olarak Resim 6.23 ile verilmiştir.

Çizelge 6.16. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, leonardit ve grafit numunelerinin elektrolizi ile 1 V sabit potansiyel altında elde edilen hidrojen miktarları

	Tunçbilek	Çan	Leonardit	Grafit
H ₂ (mL/dk)	0,5	0,3	0,3	0,4



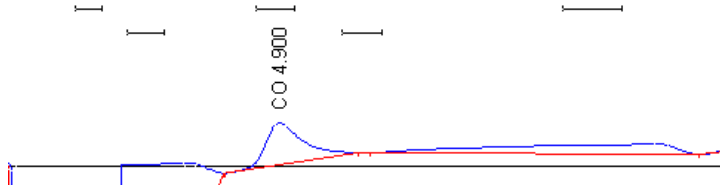
Resim 6.23. Tunçbilek linyiti elektrolizi sırasında katot bölmesine bağlanmış kütle akış ölçer ekranı

Çizelge 6.16 ve V iyonları varlığında dört farklı kömür/karbon içerikli malzemesi için elde edilen polarizasyon eğrilerini gösteren Şekil 6.38 birlikte incelendiğinde, akım yoğunluğu ile hidrojen üretimi arasında doğrudan bağlantı olduğu görülmektedir. Aynı şartlarda kömür/karbon içerikli malzemeler arasında sabit 1 V potansiyel altında en yüksek akım yoğunluğunun görüldüğü Tunçbilek linyiti ile en yüksek hidrojen üretim miktarına ulaşılmaktadır.

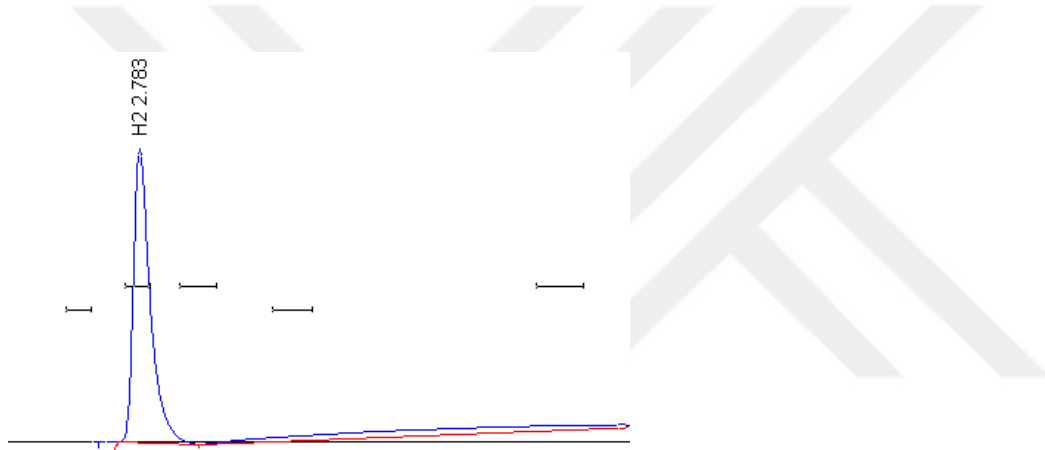
Gaz Bileşimlerinin Belirlenmesi (GC Analizleri)

Çalışmanın devamında hidrojen ölçümlerinin yanı sıra ürün gazlarının bileşimini belirleyebilmek amacıyla gaz kromatografi cihazı ile gaz analizi gerçekleştirilmiştir. GC analizleri, incelenen tüm parametreler içerisinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin elde edildiği V ortamında ve Tunçbilek linyiti ile yapılan deneyden alınan ürün gazları ile

gerçekleştirilmiştir. 50°C sıcaklıkta yaklaşık 2 saat boyunca sistem 1 V sabit potansiyelde çalıştırılarak oluşan ürünler gaz numune toplama poşetlerinde biriktirilmiş ve GC’de analiz edilmiştir. Anottan ve katottan alınan gaz numune analiz görselleri sırasıyla Resim 6.24 ve Resim 6.25 ile analizi sonucu elde edilen sayısal veriler ise Çizelge 6.17 ile gösterilmiştir.



Resim 6.24. Tunçbilek linyiti kübik hücre anot bölgesi gaz analizi sonucu



Resim 6.25. Tunçbilek linyiti kübik hücre katot bölgesi gaz analizi sonucu

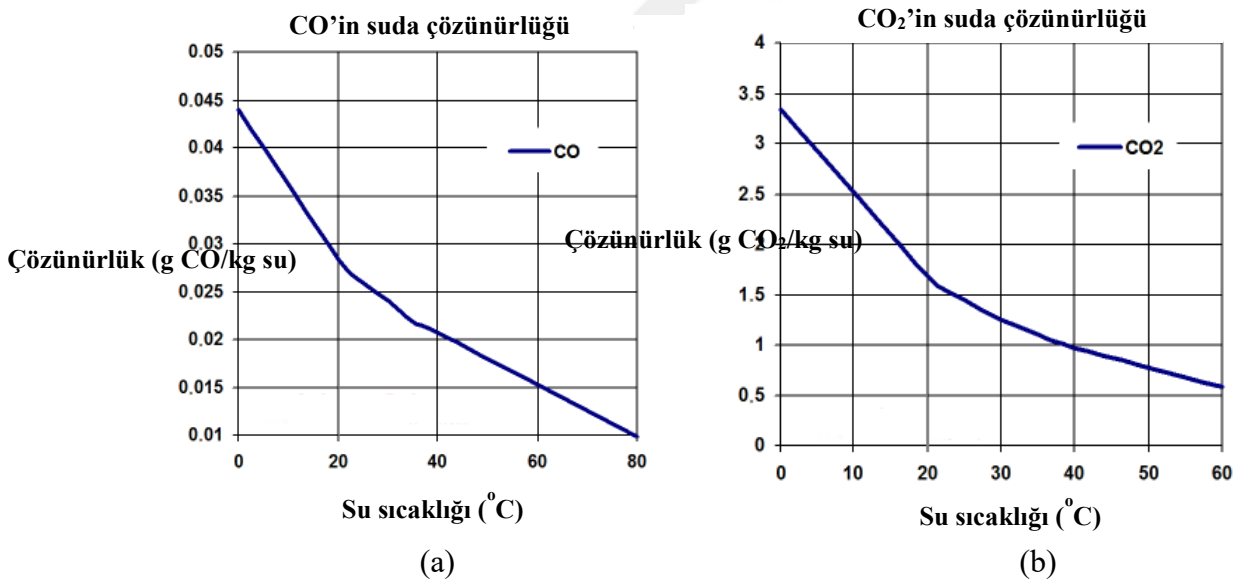
Çizelge 6.17. 1 V sabit potansiyel altında gerçekleşen Tunçbilek linyiti kübik hücre deneyinin gaz analizi verileri

	Oluşan ürün ve içeriği	Alıkonma süresi	Pik alanı
Katod bölgesi	%100 H ₂	2,783	1945
Anot bölgesi	%100 CO	4,900	596

Resim 6.24 ve Resim 6.25 incelendiğinde Tunçbilek linyiti ile kübik hücrede gerçekleştirilen deneyde gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlara göre katot bölgesinden saf H₂ çıkışı görülmesine karşın, anot bölgesinden de saf CO₂ yerine saf CO gazının çıktığı görülmüştür (Eş. 6.1). Anotta gerçekleşmesi beklenen reaksiyona göre (Eş. 3.1) CO₂ gazının oluşması beklenmektedir.

Organik bir madde olan kömürün yapısında çok çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır ve bu bağlamda farklı kömürlerin yapısındaki farklı fonksiyonel grupların elektroliz sürecinde oksidasyona uğramalarının hidrojen oluşumuna etkilerinin de farklılık göstereceği bilinmektedir. Ayrıca karbonlu bileşiklerin haricinde kullanılacak kömürün yapısında bulunan diğer bileşiklerden kaynaklı farklı ürünler de oluşabilmektedir. Anot bölgesinde Eş. 6.1 ile verilen reaksiyona göre CO gazının çıkma olasılığı bulunmaktadır. Deneyde anot bölmesinden beklenen reaksiyonun aksine CO gazının oluşumunun görülmesi Eş. 6.1 ile verilen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Bu sonucun yanı sıra, anot bölmesinden beklenen ana gaz ürün CO₂'nin analiz sonucunda görülememesi CO₂ gazının suda çözünürlüğünün CO gazına göre daha yüksek olması ile de açıklanabilir.



Şekil 6.39. CO (a) ve CO₂ (b) gazlarının suda çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişim eğrileri [186]

CO ve CO₂ gazlarının suda çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişim eğrileri sırasıyla Şekil 6.39(a) ve Şekil 6.39(b) ile gösterilmiş olup, çalışılan deney sıcaklığı 50°C'de CO₂ gazının suda çözünürlüğü CO gazına göre yaklaşık 40 kat daha fazladır. Bu veri doğrultusunda her iki reaksiyonun gerçekleşme durumunda CO₂ gazının çözeltide çözünmüş halde kalması beklenir, ve dolayısıyla gaz ürün olarak GC analizi sonucu CO gazı görülmektedir.

Genel değerlendirme yapılacak olursa, kömürlerin Çizelge 6.13’de verilen elementel analiz değerlerine göre yüksek karbon içeriğinden düşük karbon içeriğine doğru bir sıralama yapıldığında ve net reaksiyon dikkate alındığında, hidrojen üretiminin azalan sırada grafit, Tunçbilek linyiti, leonardit ve Çan linyiti olması beklenmektedir. Fakat Şekil 6.36, Şekil 6.37 ve Şekil 6.38 dikkate alındığında ve Çizelge 6.16’daki üretilen hidrojen hızı değerleri incelendiğinde, her koşulda Tunçbilek linyitinin yüksek akım yoğunluğu değerlerine ve hidrojen üretim hızına sahip olduğu görülmektedir. Elementel analiz göz önüne alındığında, bünyesindeki karbon muhteviyatından dolayı leonarditin Çan linyitinden daha yüksek akım yoğunluğu değerlerine sahip olması gerekirken, leonardit Çan linyitinden de düşük bir akım yoğunluğu vermiştir.

Doktora tezi kapsamında amaç, kalorifik değeri düşük yerli kömürlerin hidrojen eldesinde değerlendirilmesi olduğundan ve düşük kalite kömürlerin de yüksek fonksiyonel grup içeriklerine sahip olduklarından dolayı yapılan XRF analizi değerleri ve elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirilmiştir. XRF analizleri incelendiğinde dikkat çeken nokta, kullanılan leonarditte bulunan CaO değerinin diğer numuneler kıyasla çok yüksek olmasıdır. Çizelge 6.14 incelendiğinde leonardit CaO içeriği, grafitteki, Çan linyitindeki ve Tunçbilek linyitindeki CaO içeriklerinin sırasıyla 4 katı, 34 katı, 44 katıdır. CaO’ın varlığının, elektrolizi negatif etkiliyor olabileceği varsayımı ile bir deney yapılmıştır. Yapılan deneyde, iki elektrotlu hücrede ilk olarak en yüksek akım yoğunluğu elde edilen deney koşulları ortamında ($0,03 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ konsantrasyonunda Tunçbilek linyiti, $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve $0,002 \text{ M V}$ katkı malzemesi, 50°C sıcaklık, 480 rpm karıştırma hızı) akım değerleri elde edilmiştir. Daha sonra sisteme CaO, üçüncü adımda olarak da CaCO_3 eklenmiştir. Elde edilen akım değerleri ($11,4 \text{ mA/cm}^2$) CaO’ın hücreye eklenmesiyle yarıya düşmüş ($5,6 \text{ mA/cm}^2$), üzerine CaCO_3 eklenmesiyle de tekrar yarıya (yani ilk elde edilen akım değerlerinin dörtte birine, $2,8 \text{ mA/cm}^2$) düşmüştür. Bu da, kömür yapısındaki CaO içeriğinin elektrolize negatif yönde etkisi olduğunu göstermektedir.

CaO, suya eklendiğinde suyla reaksiyona girmekte ve Ca(OH)_2 oluşturmaktadır [187].



Aynı zamanda CaO'ın sulu çözeltisinin veya Ca(OH)₂'in CO₂ absorpsiyonunda kullanıldığı bilinmektedir. Elektroliz sırasında anotta meydana gelen reaksiyon sonucunda CO₂ açığa çıkmaktadır. Anotta açığa çıkan CO₂'in suda çözünürlüğü yüksek olduğundan dolayı, sıvıda çözünmüş CO₂ ile Ca(OH)₂'nin, CaCO₃'ı oluşturması muhtemeldir [188].



CaO ve/veya Ca(OH)₂'nin suda çözünmüş CO₂ ile reaksiyona girmesi sonucu oluşabilecek CaCO₃ tuzdur ve çözelti içerisindeki iyonları artırdığı için akım değerlerinde artış olması beklenir. Fakat yapılan deney sonucunda, elektroliz performansına oldukça negatif etkisi olduğu görülmüştür. Her iki bileşenin de varlıklarının elektroliz üzerine etkisi negatif olduğu yapılan deneyle ispatlanmıştır.

Leonarditteki yüksek CaO içeriğinin, elektroliz deneylerinde son sırada gelmesinin sebebi bu şekilde ispatlanmıştır. Düşük partikül boyutuyla çalışılan sistemde, leonardit yapısındaki CaO'ın bir miktarı suda çözünmektedir ve yukarıda verilen reaksiyonlarla elektrolizi negatif yönde etkilemektedir. Benzer şekilde, Tunçbilek linyiti ve grafit karşılaştırıldığında, grafit içerisindeki CaO, Tunçbilek linyitindeki CaO içeriğinden yaklaşık 10 kat daha fazladır. Grafitin yüksek C içeriğine rağmen Tunçbilek linyitinin elektroliz deneylerinde daha yüksek akım yoğunluğu değerleri vermesi ve dolayısıyla daha hızlı H₂ üretimine sahip olması anlamlı bir sonuçtur.

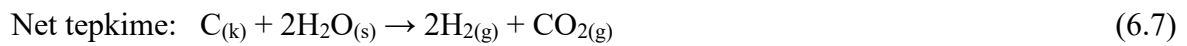
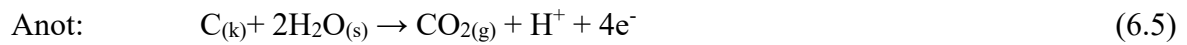
Benzer şekilde XRF analizi sonuçları incelendiğinde, Çan linyitinde Fe₂O₃, Al₂O₃ ve SiO₂ içeriği diğer numunelere göre oldukça fazladır. Yapıdaki Fe₂O₃ katalitik etkiyi desteklerken, kaolinin yapıtaşları olan Al₂O₃ ve SiO₂ içeriğinin de literatür incelendiğinde elektrolize katkısı olduğu görülmüştür [189]. Bu iki bileşenin Çan linyitinde fazlaca olması da, leonardite oranla düşük C içeriğine sahip olmasına rağmen elektroliz deneylerinde Çan linyitini leonarditin üzerine taşımıştır. Benzer şekilde V₂O₅ içeriği Çan linyitinde, diğer numunelere kıyasla yüksektir ve katalitik etkiyi sağlayarak yüksek C içerikli diğer numunelere yakın elektroliz performans sonuçları vermiştir. Grafit ve Tunçbilek linyitinde de bu içerikler incelendiğinde, katalitik etkiye sahip bu bileşenler, Tunçbilek linyitinde daha fazla olduğu için, Tunçbilek linyiti grafitten daha iyi sonuçlar vermiştir.

Diğer içeriklere de genel bakıldığında, CaO (ve sulu çözeltiye eklendiğinde oluşan $\text{Ca}(\text{OH})_2$), K_2O ve MgO bazik özellik göstermektedir. Metalik oksitler olan Al_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 ve Cr_2O_3 amfoteriktir; yani bazik veya asidik özellik göstermezler. SiO_2 ve SO_3 ise asidik özellik gösterir. Bu içeriklerin özellikleri ve nicelikleri dikkate alındığında ve elektrolizde meydana gelen reaksiyonun koşulları düşünüldüğünde, reaksiyonu bu içerikler moleküler yapıda etkilemektedir. Tüm parametrik çalışmaların sonucunda, kömür destekli elektrolizin asidik ortamda daha iyi sonuçlar verdiği kanıtlanmıştır. Bazik yapıda olan bileşenler, moleküler düzeyde düşünüldüğünde reaksiyonu kısmen inhibe etmektedir. Benzer şekilde, asidik yapıya sahip bileşenlerin de, elektroliz koşullarını pozitif yönde etkilediği ve ortam pH'ına asidik yapılarıyla destekleyici etkisi olduğu için bir direnç oluşturma durumu söz konusu olmamaktadır. Bunun yanı sıra, amfoterik içerikler çözeltinin pH'ında bir etkiye sahip değildir ve önceden yapılan deneylerle de etkinliği kanıtlanmış katalitik etkiye sahiptirler.

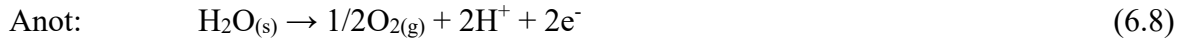
6.5. Ekonomik Değerlendirme

Yürütülen doktora tezinin bir amacı, saf hidrojen eldesi için en yaygın olarak kullanılan ancak yöntemin enerji maliyetinden ötürü üretilen hidrojenin ekonomik olmama durumu söz konusu olan suyun elektrolizine alternatif, kömür-su karışımlarının elektrolizi ile daha ekonomik hidrojen üretimi sağlayabilmektir. Bu amaç doğrultusunda kömür-su karışımlarının elektrolizi sonucu elde edilen hidrojen ile suyun elektrolizi ile elde edilen hidrojeni ekonomik açıdan kıyaslamak için teorik bir termodinamik ve ekonomik analiz çalışması gerçekleştirilmiştir.

Kömür-su karışımlarının elektrolizinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Suyun elektroliz reaksiyonları da aşağıda verilmiştir.



1 mol hidrojen gazının üretilmesi için gereken enerji miktarının belirlenmesinde net reaksiyonların serbest oluşum entalpilerinin (ΔG) bilinmesi gerekmektedir.

Çizelge 6.18. Elektroliz tepkimelerindeki maddelere ait standart oluşum ve serbest oluşum entalpi değerleri (298 K, 1 atm) [136]

Bileşen	Serbest Oluşum Enerjisi ΔG° (kJ/mol)	Standart Oluşum Entalpisi, ΔH° (kJ/mol)
$\text{H}_{2(g)}$	0	0
$\text{CO}_{2(g)}$	-394,6	-393,8
$\text{C}_{(k)}$	0	0
$\text{H}_2\text{O}_{(s)}$	-237,14	-285,83
$\text{O}_{2(g)}$	0	0

Suyun elektrolizinde net reaksiyonun serbest oluşum enerjisi;

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = (\Delta G^\circ_{\text{ürünler}}) - (\Delta G^\circ_{\text{girenler}})$$

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = (0 + 0) - (-237,14)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = 237,14 \text{ kJ/mol olarak bulunur.}$$

Kömür elektrolizinde net reaksiyonun serbest oluşum enerjisi;

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = (\Delta G^\circ_{\text{ürünler}}) - (\Delta G^\circ_{\text{girenler}})$$

$$\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = (0 - 394,6) - (-237,14 \times 2)$$

$\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} = 79,68 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunur.

Reaksiyon oluşum enerjilerinden yararlanılarak her iki reaksiyon için hücre potansiyelleri belirlenecek olursa;

$$\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}} = -n F E^{\circ}_{\text{hücre}}$$

(n:transfer edilen elektronun mol sayısı; F:Faraday sabiti (C/mol e^{-}), $E^{\circ}_{\text{hücre}}$: hücre potansiyeli (V))

Suyun elektroliz reaksiyonu için hücre potansiyeli;

$$E^{\circ}_{\text{hücre}} = \frac{\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}}}{-nF} = \frac{237,14 \times 10^3 \text{ J/mol}}{-(2 \text{ e}^{-}) \times (96485 \frac{\text{Coulomb}}{\text{mol} \times \text{e}^{-}})} = -1,23 \text{ V}$$

Kömür elektrolizi için teorik hücre potansiyeli;

$$E^{\circ}_{\text{hücre}} = \frac{\Delta G^{\circ}_{\text{rxn}}}{-nF} = \frac{79,68 \times 10^3 \text{ J/mol}}{-(4 \text{ e}^{-}) \times (96485 \frac{\text{Coulomb}}{\text{mol} \times \text{e}^{-}})} = -0,206 \text{ V}$$

olarak bulunmuştur.

Reaksiyon oluşum enerjilerinden 1 mol H_2 başına gerekli enerji miktarı belirlemek için gerekli dönüşümler yapılmıştır.

Suyun elektrolizi ile 1 mol H_2 üretimi için gerekli enerji =

$$\left(237,14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{1 \text{ kcal}}{4,184 \text{ kJ}}\right) \left(\frac{1 \text{ kWh}}{860,421 \text{ kcal}}\right) = 0,066 \frac{\text{kWh}}{\text{mol}} \text{H}_2$$

Kömür elektrolizi ile 1 mol H_2 üretimi için gerekli enerji =

$$\left(79,68 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{1 \text{ kcal}}{4,184 \text{ kJ}}\right) \left(\frac{1 \text{ kWh}}{860,421 \text{ kcal}}\right) = 0,022 \frac{\text{kWh}}{\text{mol}} \text{H}_2 \quad \text{olarak belirlenir.}$$

İdeal gaz varsayımı yapılarak 1 atm basınç ve 298 K sıcaklıkta 1 m³ hidrojen gazı oluşumu için gerekli enerji miktarı suyun elektrolizi için;

$$\left(0,066 \frac{\text{kWh}}{\text{mol}} \text{H}_2\right) \left(\frac{1 \text{ atm}}{(0,082 \frac{\text{L.atm}}{\text{mol K}})(298 \text{ K})}\right) \left(\frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}\right) = 2,70 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \text{H}_2$$

Kömür elektrolizi için ise;

$$\left(0,022 \frac{\text{kWh}}{\text{mol}} \text{H}_2\right) \left(\frac{1 \text{ atm}}{(0,082 \frac{\text{L.atm}}{\text{mol K}})(298 \text{ K})}\right) \left(\frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}\right) = 0,91 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \text{H}_2 \quad \text{olmaktadır.}$$

Yapılan teorik hesap sonucu eşit miktarda hidrojen üretimi için konvansiyonel suyun elektrolizi yöntemine göre kömür elektrolizi ile %66 daha az enerji harcadığı görülmektedir.

Güncel elektrik fiyatları baz alınarak birim hidrojen fiyatı açısından hesaplama yapılacak olursa, TÜİK 2022 1.dönem sanayi için elektrik fiyatı 217,4 kuruş/kWh olarak belirtilmektedir. Bu bilgidен yararlanılarak hidrojen gazının metreküp birim maliyetleri;

Suyun elektrolizi ile : 0,59 TL/1 m³ H₂

Kömür elektrolizi ile : 0,20 TL/1 m³ H₂ olmaktadır.

%100 verim ile çalışma varsayımı kabul edilecek yapılan hesap sonucu kömür elektrolizi ile hidrojen üretiminde konvansiyonel suyun elektrolizine göre %66 daha ekonomik hidrojen üretimi mümkün gözükmemektedir.



7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Geleceğin enerji taşıyıcısı olarak kabul edilen hidrojenin üretimi için gazlaştırma, yeniden yapılandırma (reforming), elektroliz gibi çok çeşitli yöntemler olmasına rağmen, birim maliyetinin yüksek olması, yaygınlaşmasının önüne geçen en büyük problemdir. Konvansiyonel hidrojen üretim sistemi olan ve yaygın olarak kullanılan suyun elektrolizi yöntemiyle %100 saflıkta hidrojen üretilebilmektedir ve bu yolla üretilen saf hidrojen sanayinin çeşitli alanlarında ve özellikle gelişmekte olan yakıt pili sistemlerinde kullanımı için önem arz etmektedir. Fakat suyun elektrolizi, hidrojen üretim sistemleri içerisinde en maliyetli sistemdir. Bu nedenle elektroliz yönteminde farklı kaynaklar kullanılarak maliyetin düşürülmesi ve böylelikle yüksek saflıkta hidrojenin daha ekonomik üretimi için yenilikçi ve özgün teknolojilerin geliştirilmesi ve araştırılması önemli bir çalışma konusu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu kapsamda yürütülen doktora çalışmasında %100 saf hidrojen elde edilebilmesi açısından en güvenilir ve en yaygın olarak kullanılan suyun elektrolizi yöntemine, ulusal kaynağımız olan kömür entegre edilerek, yenilikçi bir yöntem olan kömür elektroliziyle hidrojen üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda öncelikle literatürde benzer süreçlerde eksikliği fark edilen kömürün yapısındaki farklı fonksiyonel grupların hidrojen üretimine etkisini incelemek amacıyla farklı kömür/karbon içerikli kaynaklar ile çalışılmıştır. Ülkemizin jeolojik yapısına bağlı olarak en gençten en kömürleşmişine kadar dikkate alınmak suretiyle değişik yörelerden temin edilen 30 farklı kömür/karbon içerikli leonardit gibi maddelerin çalışmada hammadde olarak belirlenmesi amacıyla tüm örneklerle FT-IR analizi yapılmış ve analiz sonucu incelenen bağ yapılarından fonksiyonel grup içeriklerine göre değerlendirmeler yapılmıştır. Fonksiyonel grup içeriklerinin elektroliz ile hidrojen üretiminde farklı etkileri olacağı öngörüsü ile FT-IR analizi sonucu yapılan değerlendirmeler ışığında daha az kömürleşmiş C=C bağ şiddeti daha az bulunan ancak yüksek mineral ve fonksiyonel grup çeşitliliği açısından leonardit, linyit çeşitlerinden düşük kalorifik değere sahip Çan linyiti ve Tunçbilek linyiti elektroliz çalışmaları için seçilmiştir.

Çalışmanın devamında fonksiyonel grup yapılarına göre seçilen hammaddeler ile iki elektrotlu elektroliz hücresinde, elektroliz davranışlarını incelemek ve uygun elektroliz ortamını belirlemek amacıyla parametre çalışmaları yürütülmüştür. Bu aşamada iki

elektrotlu elektroliz hücresi ile hidrojen oluşumu gözleme dayalı olarak incelenmiş, farklı çalışma koşullarındaki akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Sıcaklık, karıştırma hızı, kömür partikül boyutu, elektrolit tipi, katalitik etkili katkı maddeleri, elektrot tipi gibi farklı parametrelerin hidrojen oluşumuna ve akım yoğunluğuna etkisi incelenmiştir. İki elektrotlu hücrede yapılan parametre deneyleri sonucunda en yüksek akım yoğunluklarının elde edildiği koşullar, katalitik etkili $\text{Fe}^{+2/+3}$ iyonu eklentisi varlığında, 480 rpm karıştırma hızında, 0,25 mm'den küçük partikül boyutunda, aktifleştirme ön işlemi uygulanmış Zn/Zn elektrot çifti varlığında, asidik elektrolit ortamında ve 0,04 M H_2SO_4 varlığında, $0,03 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ kömür konsantrasyonunda ve 50°C sıcaklıkta, hücre içi dirençlerin minimize edilebildiği 3 cm ve daha yakın elektrot mesafelerinde elde edilmiştir. Parametre çalışmalarının yanı sıra en iyi koşullar için 6 saatlik performans deneyi gerçekleştirilmiştir. Performans deneyinin ilk 90 dk'sında elektrot yüzeyinin zamanla aktif yüzey alanının azalmasından ve ortamdaki kömürün reaksiyona girerek harcanmasından kaynaklanan %55'lik bir performans düşüşü gözlenmiştir. Ancak sonrasında 90-360 dk arası sistem stabil halde kalmış ve performansta belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Yapılan tüm elektrot malzemesi denemelerinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerinin elde edildiği Zn elektrodun zamanla çözelti içerisinde çözünmesi söz konusu olabileceğinden uzun süreli performans testi sonucu çözeltiden örnek alınarak AAS analizi gerçekleştirilmiştir. AAS analizi sonucu 10 mL çözelti numunesi içerisinde 1662 ± 9 ppm Zn tespit edilmiştir. 6 saatlik performans deneyi sonucunda elektrotlardan toplam %10 kütle kaybı olduğu görülmüştür.

İki elektrotlu hücre deneyleri sonrasında parametre deneylerine iki bölmeli elektroliz hücresinde devam edilmiştir. Bu aşamada temel amaç, farklı kömür/karbon içerikli maddelerin farklı bir hücrede elektroliz davranışlarını incelemek, membran ile ayrılabilen hücre kullanımı ile ayrılan ürün gazlarının analizlerini gerçekleştirmek ve membran-elektrot takımı (MET) kullanımını içeren kübik hücre çalışmalarına yönelik uygun elektroliz ortamını belirlemek olmuştur. İki bölmeli elektroliz hücresi çalışmalarında öncelikle membranlarla ilgili bir çalışma yürütülmüştür. Nafion XL, Nafion 112 ve Nafion 117 membran kullanılarak proton iletkenliklerinin belirlenmesi amacıyla empedans testleri gerçekleştirilmiş ve en yüksek proton iletkenliğine Nafion 117 membran ile ulaşılmıştır. Ancak iki bölmeli elektroliz hücresindeki kısıtlamalar sebebiyle deneylerde kullanımı mümkün olmamış, bu nedenle en ince yapıya sahip Nafion XL ile deneyler yürütülmüştür. Nafion XL membrana ön işlem uygulaması da gerçekleştirilmiştir. Membran kullanımının ve ön işlem uygulanmış membranın akım yoğunluğuna etkisinin belirlenmesi amacıyla bir

çalışma yürütülmüştür. Membran kullanıldığı durumda bölmelerin birbirinden ayrılması sonucu temiz çözelti bölgeleri sağlayarak katot bölmesinden hidrojenin diğer gazlarla karışmadan saf olarak elde edilebilmesinin dışında, 1 V sabit voltaj altında akım yoğunluğu değerlerinde %5 artış sağlamıştır. Bunun yanı sıra membrana uygulanan ön işlemin de akım yoğunluğunu artırıcı etkisi olduğu görülmüş, 1 V sabit voltaj için ön işlemlili membran kullanıldığı durumda membransız duruma göre yaklaşık %60 daha fazla akım yoğunluğu elde edilmiştir.

İki bölmeli elektroliz hücresinde Çan linyiti, Tunçbilek linyiti ve leonardit ile membranlı olarak yapılan tüm deneylerde aynı prodesüre göre hazırlanmış Nafion XL kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı hammaddelerin akım yoğunluğu değerlerine, performansa ve elde edilen gaz ürünlere etkisi incelenerek karşılaştırılmıştır. Membranlı iki bölmeli elektroliz hücresinde deneyler, anotta $0,03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ kömür konsantrasyonunda, $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ve $0,002 \text{ M FeSO}_4$ varlığında, katotta ise $0,04 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ varlığında, Zn/Zn elektrot çifti ile 50°C sıcaklıkta, 480 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. İncelenen voltaj aralıklarında en yüksek akım yoğunluğu değerleri Tunçbilek linyiti ile yapılan deneyde kaydedilmiştir. 1 V sabit voltaj altında akım yoğunlukları sırasıyla Tunçbilek linyiti $2,84 \text{ mA/cm}^2$, Çan linyiti $2,65 \text{ mA/cm}^2$ ve leonardit $1,57 \text{ mA/cm}^2$ olarak okunmuştur. Her üç örnek için deney esnasında kütle akış ölçer ile hidrojen oluşum hızı ölçülmüş, katot bölmesinden okunan değerler üç deney için de $0,3 \text{ mL/dk H}_2$ olmuştur. Polarizasyon eğrilerinin yanı sıra ürün gazlarının analizi için 50°C sıcaklıkta yaklaşık 2 saat boyunca 1 V sabit potansiyelde sistem çalıştırılarak gaz ürün analizi gerçekleştirilmiş, her üç örnekte de katot bölmesinden %100 saf H_2 oluşumu belirlenmiştir. Anot bölmesinde ise Çan linyiti ve leonardit örneklerinde CO oluşumu gözlenirken, Tunçbilek linyiti ile CO_2 oluşum gözlenmiştir.

Kübik elektroliz hücresinde elektroliz deneyleri öncesinde performansı daha da artırma öngörüsü ve AAS analizi sonuçlarına göre Zn elektrodun çözelti içerisinde uzun süreli deneylerde çözünme durumundan kaynaklı yaşanabilecek performans düşüklüğünün önüne geçmek ve daha stabil bir elektrot kullanmak adına iki elektrotlu elektroliz hücresinde 10 farklı katot elektrodu malzemesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. İncelenen tüm voltaj aralıklarında en yüksek akım yoğunluğu Zn/Pt elektrot çiftinde görülmüştür. 1 V sabit voltaj için elde edilen akım yoğunlukları bakımından katot elektrotları sırasıyla Pt, Pd, paslanmaz çelik, Ti, grafit, Cu, Ni, Zn, fosfor-bronz(alaşım), Al, Co, pirinç(alaşım) ve Pb şeklinde

olmuştur. En yüksek akım yoğunluğu değerlerinin elde edildiği Zn/Zn elektrot çiftine göre sistemde Zn/Pt kullanıldığı durumda 1 V sabit voltaj için %73 daha fazla akım yoğunluğu elde edilmiştir.

Diğer iki elektroliz hücresi deneylerinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda çalışmalara kübik elektroliz hücresi ile devam edilmiştir. Sistemde membranlı ve membransız iki durumda da çalışılmıştır. Membransız durumda iki bölmeli elektroliz hücresi ile gerçekleştirilen deney sonuçları ile karşılaştırma yapabilmek Çan linyiti kullanılan deneylerde, aynı koşullarda 1 V sabit voltaj için kübik hücreden elde edilen akım yoğunluğu iki bölmeli hücreye göre %106 daha fazla olmuştur (İki bölmeli hücre @1V : 1,67 mA/cm², kübik hücre @1V : 3,43 mA/cm²).

Kübik elektroliz hücresinde Nafion XL membran kullanılarak hem hücre performansı incelenmiş hem de iki bölmeli elektroliz hücresinde yalnızca Nafion XL membran kullanılabildiğinden her iki hücre arasında karşılaştırma yapılmıştır. İki bölmeli elektroliz hücresinde membran kullanıldığı durumda Zn/Zn elektrot varlığında en yüksek akım yoğunluğunun elde edildiği Tunçbilek linyiti ile gerçekleştirilen deneyde 1 V sabit voltaj için kübik hücrede iki bölmeli elektroliz hücresine göre %70 daha fazla akım yoğunluğu elde edilmiştir. Kübik elektroliz hücresi içerisinde elektrot çiftinin sistem performansını nasıl etkilediğini incelemek amacıyla Nafion XL membran varlığında tüm koşullar aynı tutularak Zn/Zn ve Zn/Pt elektrot karşılaştırması yapılmış, 1 V sabit voltaj için katotta Pt kullanılması durumunda akım yoğunluğunun %75 arttığı belirlenmiştir. Yüksek akım yoğunluğu değerleri hidrojen oluşumu ile bağlantılı olduğundan, kübik elektroliz hücresinde Tunçbilek linyiti ile Nafion XL membran varlığında yapılan deneyin gaz analizi Zn/Pt elektrot çifti ile yapılan deneyden ürün gazlarının analizi gerçekleştirilmiş, beklenen reaksiyonlara göre katot bölmesinden saf H₂ çıkışı, anot bölmesinden de saf CO₂ çıkışı belirlenmiştir.

İki bölmeli elektroliz hücresinde kalınlıktan dolayı yaşanan sızıntı probleminden ötürü denemesi yapılamayan Nafion 117 membran ile Tunçbilek linyiti, Çan linyiti ve leonardit ile hem Zn/Zn hem de Zn/Pt ile deneyler gerçekleştirilmiş, üç kömür örneğinin de en iyi sonuçları için gaz analizleri gerçekleştirilmiştir. Zn/Zn elektrot çifti ile 50°C sabit sıcaklıkta en yüksek akım yoğunluğu değerlerine Tunçbilek linyiti ile ulaşılmıştır. 1 V sabit voltaj altında sırasıyla akım yoğunlukları Tunçbilek linyiti 7,14 mA/cm², Çan linyiti 5,10 mA/cm²

ve leonardit 3,33 mA/cm² olarak okunmuştur. Zn/Pt elektrot varlığında gerçekleştirilen deneylerde de üç kömür numunesi içerisinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerine Tunçbilek linyiti ile ulaşılmıştır. 1 V sabit voltaj altında sırasıyla akım yoğunlukları Tunçbilek linyiti 9,40 mA/cm², Çan linyiti 6,87 mA/cm² ve leonardit için 3,93 mA/cm² olarak okunmuştur. Gaz analizlerinde iki bölmeli elektroliz hücresindeki sonuçlara benzer şekilde tüm örneklerin katot bölmesinden saf H₂ oluşumu belirlenmiş, anot bölmesinden CO₂ çıkışı sadece Tunçbilek linyitinde görülmüştür. Çan linyiti ve leonardit örneklerinin anot bölmesinde CO çıkışı görülmüştür. 1 V sabit potansiyelde 50°C sıcaklıkta Zn/Pt elektrot ve Nafion 117 membran varlığında Tunçbilek linyiti ile gerçekleştirilen deneyde üretilen hidrojen miktarının belirlenmesi adına kütle akış ölçer ile ölçüm yapılmış, katot bölmesinden 0,3 mL/dk H₂ oluşumu belirlenmiştir.

Kübik elektroliz hücresinde membran-elektrot takımı (MET) çalışmalarından önce performansı daha da artırma öngörüsü ile Fe^{+2/+3} katkısının yanı sıra V^{+5/+3} ve Mn^{+3/+2} iyonlarının akım yoğunluğuna etkisi iki elektrotlu elektroliz hücresinde incelenmiş, 1 V ve daha yüksek voltaj değerlerinde en yüksek akım yoğunluğu değerlerine V^{+5/+3} iyonlarının eklendiği durumda ulaşılmıştır. V^{+5/+3} ortamında 1 V sabit voltaj altında Fe^{+2/+3} iyonlarına göre %6 daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir.

Son aşama MET kullanımına yönelik çalışmaların öncesinde, fonksiyonel grup yapılarına göre deneyler için seçilen Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, leonardit örneklerinin yanı sıra, elektroliz işlemi için yüksek karbon içerikli düşük fonksiyonel grup çeşitliliği etkisinin ve mineral madde içeriğinin belirlenebilmesi amacıyla grafit numunesi de kullanılarak tüm örneklere elementel ve XRF analizi gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre incelenen numuneler arasında (grafit hariç) en kömürleşmiş yapıya sahip olan Tunçbilek linyiti olmuştur. Şimdiye kadar yürütülen deneylerde de üç örnek içerisinde en yüksek akım sonuçların elde edildiği numune ise Tunçbilek linyiti olması karbon içeriğinin yüksek olması ile bağlantılıdır. Kömürlerin kimyasal analizleri incelendiğinde, leonardit örneğinde diğer numunelere göre oldukça yüksek CaO olduğu ve deney sonuçlarından CaO içeriğinin elektrolize negatif yönde etkisi olduğu görülmüştür. Çan linyitinde ise diğer örneklere kıyasla Fe₂O₃, Al₂O₃ ve SiO₂ içeriği oldukça fazla bulunduğu belirlenmiştir. Kömür elektrolizinde katalitik etkinliği kanıtlanmış Fe iyonlarının Çan linyitinde diğer örneklere göre daha fazla bulunması elektroliz işleminde katalitik etkiyi destekleyici etkisinin olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra Al₂O₃ ve SiO₂ içeriklerinin kaolinin yapıtaşları

olduğu bilinmekte ve Al_2O_3 ve SiO_2 içeriğinin de literatür incelendiğinde elektrolize katkısı olduğu görülmüştür.

Çalışmanın devamında anot yüzeyinde Zn, katot yüzeyinde ise Pt katalizör yüklenmesi yapılarak hazırlanan MET'nin uniform bir dağılmayla yüklenip yüklenmediğinin belirlenmesi amacıyla SEM analizi, yüklenen katalizörlerin elementel bileşiminin belirlenmesi amacıyla EDX analizi gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüsünden her iki yüzey için de homojen katalizör dağılımının gerçekleştiği görülmüştür. EDX sonuçlarından %6 toplam katalizör kütlesi hedefine her iki yüzeyde de %5 katalizör ağırlığı ile yaklaşık olarak ulaşıldığı görülmüştür.

Hazırlanan MET kullanılarak öncelikle en iyi koşullar sabit tutularak Tunçbilek linyiti kullanılarak daire tipi ve serpantin kanallı akım toplayıcıların akım yoğunluğu performansına etkisi incelenmiş, 1 V sabit voltaj altında daire tipi akım toplayıcı kullanıldığı durumda serpantin kanallı akım toplayıcıya göre %25 daha fazla akım yoğunluğu elde edilmiştir. MET varlığında tüm kömür/karbon içerikli malzemeler ile hem Fe iyonlarının hem de V iyonlarının katalitik etkinliğinin belirlenmesi adına daire tipi akım toplayıcı ile gerçekleştirilen deneyler sonucu Fe iyonlarına kıyasla V etkinliği daha yüksek olup, kömür çeşitleri arasında en yüksek akım yoğunluğu değerleri Tunçbilek linyiti ile elde edilmiştir. 1 V sabit voltaj altında V kullanıldığı durumda Fe kullanılan sonuçlara göre sırasıyla akım yoğunluğu Tunçbilek linyitinde %5, Çan linyitinde %11, leonarditte %2, grafitte ise %10 artış göstermiştir. V kullanılan deney sonucu kütle akış ölçer ile ölçülen hidrojen miktarları Tunçbilek linyitinde 0,5 mL/dk, grafitte 0,4 mL/dk, Çan ve leonardit örneklerinde 0,3 mL/dk olarak belirlenmiştir. Tunçbilek linyiti ile yapılan deneyden alınan ürün gazları ile gerçekleştirilen analiz sonucu katot bölgesinden %100 saf H_2 , anot bölgesinden ise %100 saf CO çıkışı belirlenmiştir.

Yürütülen tez çalışmasında gerçekleştirilen analiz ve deney sonuçları bir bütün olarak değerlendirildiğinde kömür elektrolizi işleminde sadece yapıdaki karbonun değil, kömürün yapısında diğer fonksiyonel grupların ve mineral içeriğinin de akım yoğunluğuna ve hidrojen üretimine etkisi olduğu belirlenmiştir. Tez çalışmasının başlangıcında varsayılan, sadece yüksek saf karbon içeriğinin değil, yapıdaki diğer grupların da etkisinin olacağı öngörüsü, yapılan çalışma sonuçları ile desteklenmiştir. Bu sayede tez amacı doğrultusunda karbon içeriği nispeten daha az, kalorifik değeri düşük, yakma vs. sistemleri için gerekli

enerjiyi sağlamada yetersiz kalan kömürlerin değerlendirilerek hidrojen üretiminde başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Ayrıca anot bölmesinden CO ve CO₂ ürünlerinin saf olarak elde edilebilmesi, bu ürünlerin reaktant olarak kullanıldığında yüksek katma değerli kimyasallara (polimerler, hammadde kimyasalları, yakıtlar gibi) dönüştürülebilmesi açısından önemli bir bulgudur.

Yapılan çalışmaların devamı niteliğinde bundan sonraki çalışmalar için öneri olarak yığın elektroliz hücresi tasarlanarak parametre incelemesi gerçekleştirilebilir. Sürekli besleme yapılarak sistem performansı incelenebilir. Performansı daha da artırmak adına elektrot katalizörü geliştirme çalışmaları yapılabilir.





KAYNAKLAR

1. Nanda, S., Azargohar, R., Dalai, A. K., Kozinski, J. A. (2015). An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 925-941.
2. International Energy Agency (2009). *World energy outlook*. OECD/IEA, Paris, 71.
3. Shafiee, S., Topal, E. (2009). When will fossil fuel reserves be diminished?. *Energy Policy*, 37(1), 181-189.
4. Wu, X., McLaren, J., Madl, R., Wang, D. (2010). Biofuels from lignocellulosic biomass. *Sustainable Biotechnology: Sources of Renewable Energy*, 19-41.
5. Arutyunov, V. S., Lisichkin, G. V. (2017). Energy resources of the 21st century: Problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels. *Russian Chemical Reviews*, 86(8), 777.
6. Ouyang, X., Lin, B. (2014). Impacts of increasing renewable energy subsidies and phasing out fossil fuel subsidies in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37, 933-942.
7. Pereira, C., Coelho, P., Fernandes, J., Gomes, M. (2017). Study of an energy mix for the production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2), 1375-1382.
8. Sánchez, J., Barreiro, M., Maroño, M. (2014). Bench-scale study of separation of hydrogen from gasification gases using a palladium-based membrane reactor. *Fuel*, 116, 894-903.
9. Javaid, R. (2021). Catalytic hydrogen production, storage and application. *Catalysts*, 11(7), 836.
10. Dincer, I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1954-1971.
11. Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., Khalilpour, K. R. (2020). Hydrogen as an energy vector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, 109620.
12. Pethaiah, S. S., Sadasivuni, K. K., Jayakumar, A., Ponnammma, D., Tiwary, C. S., Sasikumar, G. (2020). Methanol electrolysis for hydrogen production using polymer electrolyte membrane: A mini-review. *Energies*, 13(22), 5879.
13. Santos, D. M., Sequeira, C. A., Figueiredo, J. L. (2013). Hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Química Nova*, 36, 1176-1193.

14. Manabe, A., Kashiwase, M., Hashimoto, T., Hayashida, T., Kato, A., Hirao, K., Shimomura, I., Nagashima, I. (2013). Basic study of alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 100, 249-256.
15. Zeng, K., Zhang, D. (2010). Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 307-326.
16. He, H., Chen, A., Chang, M., Ma, L., Li, C. (2013). A feasible hydrogen evolution process of water electrolysis assisted by TiO₂ nanotube photocatalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1112-1116.
17. Sasikumar, G., Muthumeenal, A., Pethaiah, S. S., Nachiappan, N., Balaji, R. (2008). Aqueous methanol eletrolysis using proton conducting membrane for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(21), 5905-5910.
18. Kim, H. Y. (2003). A low cost production of hydrogen from carbonaceous wastes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(11), 1179-1186.
19. Nikolaidis, P., Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597-611.
20. Ju, H., Badwal, S., Giddey, S. (2018). A comprehensive review of carbon and hydrocarbon assisted water electrolysis for hydrogen production. *Applied Energy*, 231, 502-533.
21. Steinberg, M., Cheng, H. C. (1989). Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 14(11), 797-820.
22. Stiegel, G. J., Ramezan, M. (2006). Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. *International Journal of Coal Geology*, 65(3-4), 173-190.
23. Givirovskiy, G., Ruuskanen, V., Ojala, L. S., Kokkonen, P., Ahola, J. (2019). In situ water electrolyzer stack for an electrobioreactor. *Energies*, 12(10), 1904.
24. Yörük, Ö., Uysal Zıraman. D., Doğan, Ö. M., Uysal, B. Z. (2019). Çan linyitinden elektroliz yöntemi ile hidrojen üretiminde çeşitli parametrelerin etkisinin incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 7(4), 957-968.
25. Coughlin, R. W., Farooque, M. (1980). Consideration of electrodes and electrolytes for electrochemical gasification of coal by anodic oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 10, 729-740.
26. Giddey, S., Kulkarni, A., Badwal, S. (2015). Low emission hydrogen generation through carbon assisted electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 70-74.

27. Coughlin, R. W., Farooque, M. (1979). Hydrogen production from coal, water and electrons. *Nature*, 279(5711), 301-303.
28. Farooque, M., Coughlin, R. W. (1979). Anodic coal reaction lowers energy consumption of metal electrowinning. *Nature*, 280(5724), 666-668.
29. Gong, X., Wang, M., Wang, Z., Guo, Z. (2012). Desulfuration of electrolyzed coal water slurry in HCl system with ionic liquid addition. *Fuel Processing Technology*, 99, 6-12.
30. Lam, V., Li, G., Song, C., Chen, J., Fairbridge, C., Hui, R., Zhang, J. (2012). A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels. *Fuel Processing Technology*, 98, 30-38.
31. Desa, U. (2019). World population prospects 2019: Highlights. *United Nations Department for Economic and Social Affairs*, 11(1), 125.
32. Alanne, K., Cao, S. (2019). An overview of the concept and technology of ubiquitous energy. *Applied Energy*, 238, 284-302.
33. Zhang, J. (2018). *Techno-economic analysis and optimization of distributed energy systems*, Doctoral dissertation, Mississippi State University, USA, 2-5.
34. Newell, R., Raimi, D., Villanueva, S., Prest, B. (2021). Global energy outlook 2021: pathways from Paris. *Resources for the Future*, 8.
35. Dicks, A. L., Rand, D. A. (2018). *Fuel Cell Systems Explained* (Third edition). New York: John Wiley & Sons, 1-26.
36. Tian, Y. (2018). *Grid-connected energy storage systems: benefits, planning and operation*. Doctoral dissertation, Michigan State University, USA, 5-12.
37. Megía, P. J., Vizcaíno, A. J., Calles, J. A., Carrero, A. (2021). Hydrogen production technologies: from fossil fuels toward renewable sources. A mini review. *Energy & Fuels*, 35(20), 16403-16415.
38. Newell, R. G., Raimi, D. (2020). Global energy outlook comparison methods: 2020 update. *Resources for the Future*, Washington, DC, USA, 3.
39. Brockway, P. E., Owen, A., Brand-Correa, L. I., Hardt, L. (2019). Estimation of global final-stage energy-return-on-investment for fossil fuels with comparison to renewable energy sources. *Nature Energy*, 4(7), 612-621.
40. Sazali, N. (2020). Emerging technologies by hydrogen: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 18753-18771.
41. Ishaq, H., Dincer, I., Crawford, C. (2022). A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(62), 26238-26264.

42. Barbir, F. (2009). Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. *Energy*, 34(3), 308-312.
43. Peavey, M. A. (2003). *Fuel from Water: Energy Independence with Hydrogen* (11th edition). Toledo: Merit Products Incorporated, 93-104.
44. Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J. (2016). The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33), 14535-14552.
45. Dincer, I., Acar, C. (2016). A review on potential use of hydrogen in aviation applications. *International Journal of Sustainable Aviation*, 2(1), 74-100.
46. Kalinci, Y., Hepbasli, A., Dincer, I. (2015). Techno-economic analysis of a stand-alone hybrid renewable energy system with hydrogen production and storage options. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(24), 7652-7664.
47. Singh, A. K., Singh, S., Kumar, A. (2016). Hydrogen energy future with formic acid: a renewable chemical hydrogen storage system. *Catalysis Science & Technology*, 6(1), 12-40.
48. Cipriani, G., Di Dio, V., Genduso, F., La Cascia, D., Liga, R., Miceli, R., Galluzzo, G. R. (2014). Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(16), 8482-8494.
49. McCarty, R. D. (1981). *Selected Properties of Hydrogen (Engineering Design Data)*. US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 168, 88.
50. Pant, K., Gupta, R. B. (2008). *Hydrogen Fuel: Fundamentals and use of hydrogen as a fuel* (First edition). Florida: CRC Press, 15-44.
51. Wendler, K., Thar, J., Zahn, S., Kirchner, B. (2010). Estimating the hydrogen bond energy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(35), 9529-9536.
52. Subramani, V., Sharma, P., Zhang, L., Liu, K. (2009). Catalytic steam reforming technology for the production of hydrogen and syngas. *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, 14-126.
53. Kınık, H. (2008). *Titanyum ve Karbon Keçe Üzerine Platin ve Platin/İridyum Kaplama Elektrotların Kömür-Su Karışımlarının Elektrolizindeki Etkinliklerinin Kıyaslanması*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 53.
54. Ramachandran, R., Menon, R. K. (1998). An overview of industrial uses of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(7), 593-598.
55. Riis, T., Hagen, E. F., Vie, P. J., Ulleberg, Ø. (2006). Hydrogen production and storage-R&D priorities and gaps. *International Energy Agency-Hydrogen Co-Ordination Group-Hydrogen Implementing Agreement*, 33.

56. Körner, A., Tam, C., Bennett, S., Gagné, J. (2015). *Technology roadmap-hydrogen and fuel cells*. International Energy Agency (IEA): Paris, France, 3-15.
57. Lipman, T. E., Weber, A. Z. (2019). *Fuel cells and hydrogen production: A volume in the encyclopedia of sustainability science and technology* (Second edition). New York: Springer, 783-798.
58. Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F., Servili, S. (2008). Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review. *Energy*, 33(4), 554-570.
59. Amiri, T. Y., Ghasemzageh, K., Iulianelli, A. (2020). Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: A review. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 157, 108148.
60. Mbodji, M., Commenge, J.-M., Falk, L., Di Marco, D., Rossignol, F., Prost, L., Valentin, S., Joly, R., Del-Gallo, P. (2012). Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation. *Chemical Engineering Journal*, 207, 871-884.
61. Meloni, E., Martino, M., Palma, V. (2020). A short review on Ni based catalysts and related engineering issues for methane steam reforming. *Catalysts*, 10(3), 352.
62. Collodi, G., Azzaro, G., Ferrari, N., Santos, S., Brown, J., Cotton, B., Lodge, S. (2017). Techno-Economic Evaluation of Deploying CCS in SMR Based Merchant H₂ Production with NG as Feedstock and Fuel, *Energy Procedia*, 114, 2690-2712.
63. Hariharan, D., Yang, R., Zhou, Y., Gainey, B., Mamalis, S., Smith, R. E., Lugo-Pimentel, M. A., Castaldi, M. J., Gill, R., Davis, A. (2019). Catalytic partial oxidation reformation of diesel, gasoline, and natural gas for use in low temperature combustion engines. *Fuel*, 246, 295-307.
64. Fraser, K. C. (2015). The Europa directory of international organizations, *Reference Reviews*, 29(2), 684-686.
65. Chen, H. L., Lee, H. M., Chen, S. H., Chao, Y., Chang, M. B. (2008). Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production interaction, integration, and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1-2), 1-9.
66. Arku, P., Regmi, B., Dutta, A. (2018). A review of catalytic partial oxidation of fossil fuels and biofuels: Recent advances in catalyst development and kinetic modelling. *Chemical Engineering Research and Design*, 136, 385-402.
67. da Silva Jr, R. B., Brandão, S. T., Lucotti, A., Tommasini, M. S., Castiglioni, C., Groppi, G., Beretta, A. (2017). Chemical pathways in the partial oxidation and steam reforming of acetic acid over a Rh-Al₂O₃ catalyst. *Catalysis Today*, 289, 162-172.

68. Pirez, C., Fang, W., Capron, M., Paul, S., Jobic, H., Dumeignil, F., Jalowiecki-Duhamel, L. (2016). Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 518, 78-86.
69. Sawatmongkhon, B., Theinnoi, K., Wongchang, T., Haoharn, C., Wongkhorsub, C., Sukjit, E. (2021). modeling of hydrogen production from catalytic partial oxidation of ethanol over a platinum–rhodium-supported catalyst. *Energy & Fuels*, 35(5), 4404-4417.
70. Ma, R., Xu, B., Zhang, X. (2019). Catalytic partial oxidation (CPOx) of natural gas and renewable hydrocarbons/oxygenated hydrocarbons-A review. *Catalysis Today*, 338, 18-30.
71. Joensen, F., Rostrup-Nielsen, J. R. (2002). Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 105(2), 195-201.
72. Tariq, R., Maqbool, F., Abbas, S. Z. (2021). Small-scale production of hydrogen via auto-thermal reforming in an adiabatic packed bed reactor: Parametric study and reactor's optimization through response surface methodology. *Computers & Chemical Engineering*, 145, 107192.
73. Aasberg-Petersen, K., Christensen, T., Dybkjaer, I., Sehested, J., Østberg, M., Coertzen, R., Keyser, M., Steynberg, A. (2004). Synthesis gas production for FT synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 152, 258-405.
74. Seyitoglu, S., Dincer, I., Kilicarslan, A. (2017). Energy and exergy analyses of hydrogen production by coal gasification. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 2592-2600.
75. Mularski, J., Pawlak-Kruczek, H., Modlinski, N. (2020). A review of recent studies of the CFD modelling of coal gasification in entrained flow gasifiers, covering devolatilization, gas-phase reactions, surface reactions, models and kinetics. *Fuel*, 271, 117620.
76. Dincer, I., Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094-11111.
77. Stańczyk, K., Kapusta, K., Wiatowski, M., Świądrowski, J., Smoliński, A., Rogut, J., Kotyrba, A. (2012). Experimental simulation of hard coal underground gasification for hydrogen production. *Fuel*, 91(1), 40-50.
78. Acar, C., Dincer, I. (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 1-12.
79. Wang, S., Dai, G., Yang, H., Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33-86.

80. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139(4), 244-260.
81. Muradov, N. (2001). Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(11), 1165-1175.
82. Muradov, N. (1993). How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission. *International Journal of Hydrogen Energy*, 18(3), 211-215.
83. Mathiesen, B. V., Lund, H., Karlsson, K. (2011). 100% Renewable energy systems, climate mitigation and economic growth. *Applied Energy*, 88(2), 488-501.
84. Ćosić, B., Krajačić, G., Duić, N. (2012). A 100% renewable energy system in the year 2050: The case of Macedonia. *Energy*, 48(1), 80-87.
85. Dincer, I., Joshi, A. S. (2013). *Solar based hydrogen production systems* (First edition). New York: Springer, 91-119.
86. Öztürk, M., Elbir, A., Özek, N., Yakut, A. (2011). *Güneş hidrojen üretim metotlarının incelenmesi*. 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11).
87. Öztürk, H. H. *Güneş enerjisinden fotovoltaiik yöntemle elektrik üretiminde güç dönüşüm verimi ve etkili etmenler*, TMMOB EMO, Elektrik Tesisat Ulusal Kongresi, İzmir, Türkiye, 18-21 Ekim 2017.
88. Özdemir, Z. Ö., Mutlubaş, H. Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen ve hidrojen üretim yöntemleri. *Bartın University International of Natural and Applied Sciences*, 2(1), 16-34.
89. Nowotny, J., Sorrell, C., Bak, T., Sheppard, L. (2005). Solar-hydrogen: Unresolved problems in solid-state science. *Solar Energy*, 78(5), 593-602.
90. Hilali, İ., Aktacir, M. A., Yeşilata, B. (2009). *Fotovoltaiik-yakıt pili birleşik sisteminin deneysel incelenmesi*. V.Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Diyarbakır, Türkiye.
91. Cell, P. (2010). Lawrence Berkeley National Laboratory, Materials Sciences Division. *Solar Energy Materials Research Group*. <http://emat-solar.lbl.gov/research/PEC.html>. Accessed in Apr.
92. Kapdan, I. K., Kargi, F. (2006). Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5), 569-582.
93. Öztürk, M. (2009). *Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi*. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 16.
94. Letcher, T. M. (2017). *Wind energy engineering: A handbook for onshore and offshore wind turbines* (Second edition). Cambridge: Academic Press, 85-92.

95. Wang, S., Wang, S., Liu, J. (2019). Life-cycle green-house gas emissions of onshore and offshore wind turbines. *Journal of Cleaner Production*, 210, 804-810.
96. Lynn, P. A. (2011). *Onshore and offshore wind energy: an introduction* (First edition). New Jersey: John Wiley & Sons, 110-118.
97. Scott, G. (2005). Wind-generated hydrogen: the technology roadmap. *Fuel Cell Review*, 2(5), 21-25.
98. Yılmaz, Ö. (2015). *Patates Atığından Termokimyasal Gazlaştırma ile Hidrojen Üretimi ve Modellenmesi*. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 42-62.
99. Ni, M., Leung, D. Y., Leung, M. K., Sumathy, K. (2006). An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology*, 87(5), 461-472.
100. Martinez-Merino, V., Jose, M., Gil, A. C. (2013). Biomass sources for hydrogen production. In *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Amsterdam: Elsevier, pp. 87.
101. Grimes, C. A., Varghese, O. K., Ranjan, S. (2008). *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*, New York: Springer, 56.
102. Kalinci, Y., Hepbasli, A., Dincer, I. (2009). Biomass-based hydrogen production: a review and analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(21), 8799-8817.
103. Bostancı, O. *Yemek Atığından Anaerobik Membran Biyoreaktör İle Biyohidrojen Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 7-14.
104. Soboh, B., Linder, D., Hedderich, R. (2002). Purification and catalytic properties of a CO-oxidizing: H₂-evolving enzyme complex from Carboxydotherrmus hydrogenoformans. *European Journal of Biochemistry*, 269(22), 5712-5721.
105. Şentürk, İ. G., Büyükgüngör, H. (2010). An examination of used different waste materials and biohydrogen production methods. *Sigma*, 28, 369-395.
106. Zhang, Y., Ying, Z., Zhou, J., Liu, J., Wang, Z., Cen, K. (2014). Electrolysis of the Bunsen reaction and properties of the membrane in the sulfur-iodine thermochemical cycle. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(35), 13581-13588.
107. Sapountzi, F. M., Gracia, J. M., Fredriksson, H. O., Niemantsverdriet, J. H. (2017). Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 1-35.
108. Bamberger, C. E., Richardson, D. M. (1976). Hydrogen production from water by thermochemical cycles. *Cryogenics*, 16(4), 197-208.
109. Rossmeisl, J., Logadottir, A., Nørskov, J. K. (2005). Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chemical Physics*, 319(1-3), 178-184.

110. Kumar, S. S., Himabindu, V. (2019). Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 442-454.
111. Kardaş, G., Solmaz, R., Yazici, B., Erbil, M. (2010). Elektroliz Yöntemiyle Hidrojen Gazi Eldesi. *Çukurova Üniversitesi*, 2-5.
112. Millet, P., Grigoriev, S. (2013). Water electrolysis technologies. In *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Amsterdam: Elsevier, pp. 19-41.
113. Balat, M. (2008). Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(15), 4013-4029.
114. Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J., Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12), 4901-4934.
115. Seetharaman, S., Balaji, R., Ramya, K., Dhathathreyan, K., Velan, M. (2013). Graphene oxide modified non-noble metal electrode for alkaline anion exchange membrane water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35), 14934-14942.
116. Burnat, D., Schlupp, M., Wichser, A., Lothenbach, B., Gorbar, M., Züttel, A., Vogt, U. F. (2015). Composite membranes for alkaline electrolysis based on polysulfone and mineral fillers. *Journal of Power Sources*, 291, 163-172.
117. Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., Zangari, G., Kiros, Y. (2012). Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 82, 384-391.
118. Dönitz, W., Erdle, E. (1985). High-temperature electrolysis of water vapor—status of development and perspectives for application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10(5), 291-295.
119. Xu, W., Scott, K. (2010). The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21), 12029-12037.
120. Brisse, A., Schefold, J., Zahid, M. (2008). High temperature water electrolysis in solid oxide cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20), 5375-5382.
121. Liang, M., Yu, B., Wen, M., Chen, J., Xu, J., Zhai, Y. (2009). Preparation of LSM-YSZ composite powder for anode of solid oxide electrolysis cell and its activation mechanism. *Journal of Power Sources*, 190(2), 341-345.
122. Voitic, G., Pichler, B., Basile, A., Iulianelli, A., Malli, K., Bock, S., Hacker, V. (2018). Hydrogen production *Fuel Cells and Hydrogen*. Elsevier, 215-241.

123. Nguyen Q. M. (2004). Solid oxide fuel cell technology-features and applications. *Solid State Ionics*, 174(1-4), 271-277.
124. Kadier, A., Simayi, Y., Abdeslahian, P., Azman, N. F., Chandrasekhar, K., Kalil, M. S. (2016). A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production. *Alexandria Engineering Journal*, 55(1), 427-443.
125. Rathinam, N. K., Sani, R. K., Salem, D. (2018). Rewiring extremophilic electrocatalytic processes for production of biofuels and value-added compounds from lignocellulosic biomass. In *Extremophilic Microbial Processing of Lignocellulosic Feedstocks to Biofuels, Value-Added Products, and Usable Power*, New York: Springer, pp. 229-245.
126. Kadier, A., Kalil, M. S., Abdeslahian, P., Chandrasekhar, K., Mohamed, A., Azman, N. F., Logroño, W., Simayi, Y., Hamid, A. A. (2016). Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 61, 501-525.
127. Grubb, W. (1959). Batteries with solid ion exchange electrolytes: I. secondary cells employing metal electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 106(4), 275.
128. Russell, J., Nuttall, L., Fickett, A. (1973). Hydrogen generation by solid polymer electrolyte water electrolysis. *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, 18, 24-40.
129. Rahim, A. A., Tijani, A. S., Kamarudin, S., Hanapi, S. (2016). An overview of polymer electrolyte membrane electrolyzer for hydrogen production: Modeling and mass transport. *Journal of Power Sources*, 309, 56-65.
130. Grigoriev, S., Millet, P., Fateev, V. (2008). Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers. *Journal of Power Sources*, 177(2), 281-285.
131. Grigoriev, S., Porembsky, V., Fateev, V. (2006). Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(2), 171-175.
132. Bessarabov, D., Wang, H., Li, H., Zhao, N. (2016). *PEM electrolysis for hydrogen production: principles and applications* (First edition). Florida: CRC press, 36.
133. Marshall, A., Børresen, B., Hagen, G., Tsyppkin, M., Tunold, R. (2007). Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers-Reduced energy consumption by improved electrocatalysis. *Energy*, 32(4), 431-436.
134. Antonucci, V., Di Blasi, A., Baglio, V., Ornelas, R., Matteucci, F., Ledesma-Garcia, J., Arriaga, L., Aricò, A. (2008). High temperature operation of a composite membrane-based solid polymer electrolyte water electrolyser. *Electrochimica Acta*, 53(24), 7350-7356.

135. Zarrabi, A. (2020). *Hidrojen üretimi için kompozit elektro-katalizör sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10.
136. Tosun, I. (2021). *The thermodynamics of phase and reaction equilibria* (Second edition). Amsterdam: Elsevier, 675-678.
137. Aboushabana, M. R. (2013). *Electrolysis of Coal and Carbon Slurry Suspensions*, Doctoral Dissertation, The University of Texas Arlington, 7.
138. Farooque, M., Coughlin, R. W. (1979). Electrochemical gasification of coal (investigation of operating conditions and variables). *Fuel*, 58(10), 705-712.
139. Patil, P., De Abreu, Y., Botte, G. G. (2006). Electrooxidation of coal slurries on different electrode materials. *Journal of Power Sources*, 158(1), 368-377.
140. Hesnova, A., Kınık, H. (2010). Titanyum ve karbon keçe üzerine platin ve platin/iridyum kaplama elektrodlarının kömür-su karışımlarının elektrolizindeki etkinliklerinin kıyaslanması. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü e-dergi*, 22(1), 44-53.
141. De Abreu, Y., Patil, P., Marquez, A. I., Botte, G. G. (2007). Characterization of electrooxidized Pittsburgh No. 8 coal. *Fuel*, 86(4), 573-584.
142. Ahn, S., Tatarchuk, B. J., Kerby, M. C., Davis, S. M. (1995). Selective electrochemical oxidation of coal in aqueous alkaline electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(3), 782.
143. Sathe, N., Botte, G. G. (2006). Assessment of coal and graphite electrolysis on carbon fiber electrodes. *Journal of Power Sources*, 161(1), 513-523.
144. Botte, G. G. (2014). Electrochemical manufacturing in the chemical industry. *The Electrochemical Society Interface*, 23(3), 49.
145. Erdoğan, G. (2008). *Farklı Kömür ve Linyitlerin Asidik Sulu Ortamlarda Elektrokoksasyonlarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 57-96.
146. Jin, X. (2009). *Coal Electrolysis to Produce Hydrogen at Intermediate Temperatures*. Doctoral Dissertation, Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, USA, 27-47,
147. Chen, S., Zhou, W., Ding, Y., Zhao, G., Gao, J. (2021). Coal-assisted water electrolysis for hydrogen production: Evolution of carbon structure in different-rank coal. *Energy & Fuels*, 35(4), 3512-3520.
148. Olukayode, N., Yang, W., Xiang, K., Ye, S., Sun, Z., Han, Z., Sui, S. (2022). A novel chemical–electrochemical hydrogen production from coal slurry by a two-step process: oxidation of coal by ferric ions and electroreduction of hydrogen ions. *ACS Omega*, 7(9), 7865-7873.

149. Bladergroen, B., Su, H., Pasupathi, S., Linkov, V. (2012). Overview of membrane electrode assembly preparation methods for solid polymer electrolyte electrolyzer. *Electrolysis*, 1, 46-59.
150. Xie, M., Chu, T., Wang, T., Wan, K., Yang, D., Li, B., Ming, P., Zhang, C. (2021). Preparation, performance and challenges of catalyst layer for proton exchange membrane fuel cell. *Membranes*, 11(11), 879.
151. Helal, A. A., Murad, G., Helal, A. (2011). Characterization of different humic materials by various analytical techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(1), 51-54.
152. Fukushima, M., Furubayashi, K., Fujisawa, N., Takeuchi, M., Komai, T., Otsuka, K., Yamamoto, M., Kawabe, Y., Horiya, S. (2011). Characterization of humic acids in sediments from dam reservoirs by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide: Influence of the structural features of humic acids on iron (II) binding capacity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(2), 323-331.
153. Gülen, J., Piskin, S., Doymaz, İ. (2011). Treatments of Çan Lignite with Some Mineral Acids after Sodyum Hydroxide Washing. *International Journal of Chemistry*, 3(3), 75.
154. Uğuz, Ö. (2016). *Kütahya-Tunçbilek ve Adıyaman-Gölbaşı Linyitlerinin Oksijence Zenginleştirilmiş Ortamda Yanma Davranımlarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 52.
155. Tinti, A., Tugnoli, V., Bonora, S., Francioso, O. (2015). Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review. *Journal of Central European Agriculture*, 16(1), 1-22.
156. Rouessac, F., Rouessac, A. (2022). *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques* (Third edition). New York: John Wiley & Sons, 63.
157. Gülen, J., Toprak, S., Pişkin, S. (2012). Batı Türkiye kömürlerine ait bazı karakteristik özellikler. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(1), 27-33.
158. Huai, H., Gaines, A., Scott, A. (1994). Introduction to the petrology and infrared spectra of Shanxi coals, People's Republic of China. *Fuel*, 73(8), 1322-1330.
159. Wang, J., He, Y., Yang, Y., Xie, W., Ling, X. (2017). Research on quantifying the hydrophilicity of leached coals by FTIR spectroscopy. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53(1), 227-239.
160. Choudhury, R., Saikia, J., Saikia, B. K. (2017). Mineralogical and ash geochemical studies of coal-mine shale and its hydrocarbon potential: A case study of shale from Makum coalfield, Northeast India. *Journal of the Geological Society of India*, 90, 329-334.

161. Santos, D., Šljukić, B., Sequeira, C., Macciò, D., Saccone, A., Figueiredo, J. (2013). Electrocatalytic approach for the efficiency increase of electrolytic hydrogen production: Proof-of-concept using platinum-dysprosium alloys. *Energy*, 50, 486-492.
162. Wang, F., Yang, X., Dong, B., Yu, X., Xue, H., Feng, L. (2018). A FeP powder electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Electrochemistry Communications*, 92, 33-38.
163. Sun, C.-W., Hsiau, S.-S. (2018). Effect of electrolyte concentration difference on hydrogen production during PEM electrolysis. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 9(2), 99-108.
164. Phillips, R., Edwards, A., Rome, B., Jones, D. R., Dunnill, C. W. (2017). Minimising the ohmic resistance of an alkaline electrolysis cell through effective cell design. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(38), 23986-23994.
165. Liu, H., Peng, X., Liu, X. (2018). Single-atom catalysts for the hydrogen evolution reaction. *ChemElectroChem*, 5(20), 2963-2974.
166. Yin, J., Jin, J., Zhang, H., Lu, M., Peng, Y., Huang, B., Xi, P., Yan, C. H. (2019). Atomic arrangement in metal-doped NiS₂ boosts the hydrogen evolution reaction in alkaline media. *Angewandte Chemie*, 131(51), 18849-18855.
167. Cui, C., Cheng, R., Zhang, H., Zhang, C., Ma, Y., Shi, C., Fan, B., Wang, H., Wang, X. (2020). Ultrastable MXene@ Pt/SWCNTs' nanocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Advanced Functional Materials*, 30(47), 2000693.
168. Özdemir, E. (2020). *Farklı Flotasyon Davranımına Sahip Sfalerit Minerallerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12.
169. Liang, Z., Chen, W., Liu, J., Wang, S., Zhou, Z., Li, W., Sun, G., Xin, Q. (2004). FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane. *Journal of Membrane Science*, 233(1-2), 39-44.
170. Vishnyakov, V. (2006). Proton exchange membrane fuel cells. *Vacuum*, 80(10), 1053-1065.
171. Liu, F., Yi, B., Xing, D., Yu, J., Zhang, H. (2003). Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications. *Journal of Membrane Science*, 212(1-2), 213-223.
172. Shi, S., Weber, A. Z., Kusoglu, A. (2016). Structure/property relationship of Nafion XL composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 516, 123-134.
173. Liu, Y., Wang, H., Xiang, Y., Lu, S. (2018). The effect of Nafion membrane thickness on performance of all tungsten-cobalt heteropoly acid redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 392, 260-264.

174. Lin, Q., Sun, X., Chen, X., Shi, S. (2019). Effect of pretreatment on microstructure and mechanical properties of Nafion™ XL composite membrane. *Fuel Cells*, 19(5), 530-538.
175. Yuan, X.-Z., Zhang, S., Wang, H., Wu, J., Sun, J. C., Hiesgen, R., Friedrich, K. A., Schulze, M., Haug, A. (2010). Degradation of a polymer exchange membrane fuel cell stack with Nafion® membranes of different thicknesses: Part I. In situ diagnosis. *Journal of Power Sources*, 195(22), 7594-7599.
176. Pujiastuti, S., Onggo, H. (2016). Effect of various concentration of sulfuric acid for Nafion membrane activation on the performance of fuel cell. *AIP Conference Proceedings*, 060006, 1-7.
177. Kusoglu, A., Savagatrup, S., Clark, K. T., Weber, A. Z. (2012). Role of mechanical factors in controlling the structure-function relationship of PFSA ionomers. *Macromolecules*, 45(18), 7467-7476.
178. Napoli, L., Lavorante, M., Franco, J., Sanguinetti, A., Fasoli, H. (2013). Effects on Nafion® 117 membrane using different strong acids in various concentrations. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 16(3), 151-156.
179. Kuwertz, R., Kirstein, C., Turek, T., Kunz, U. (2016). Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion® membranes. *Journal of Membrane Science*, 500, 225-235.
180. Fiegenbaum, F., de Souza, M. O., Becker, M. R., Martini, E. M., de Souza, R. F. (2015). Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*, 280, 12-17.
181. Murphy, O., JO'M, B., Later, D. (1985). Products found in the anodic oxidation of coal. *International Journal of Hydrogen Energy*, 10(7-8), 453-474.
182. Mohd Mortar, N. A., Abdullah, M. M. A. B., Abdul Razak, R., Abd Rahim, S. Z., Aziz, I. H., Nabiałek, M., Jaya, R. P., Semenescu, A., Mohamed, R., Ghazali, M. F. (2022). Geopolymer Ceramic Application: A Review on Mix Design, Properties and Reinforcement Enhancement. *Materials*, 15(21), 7567.
183. Fırtına, İ. (2008). *Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde Kullanılacak Yeni Katalizörlerin Hazırlanması ve Tanımlanması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 85.
184. Yang, W., Chou, S., Shu, C. (2007). Effect of current-collector structure on performance of passive micro direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 164(2), 549-554.
185. Gholami, O., Imen, S. J., Shakeri, M. (2013). Effect of non-uniform parallel channel on performance of passive direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(8), 3395-3400.

186. Abas, N., Khan, N. (2014). Carbon conundrum, climate change, CO₂ capture and consumptions. *Journal of CO₂ Utilization*, 8, 39-48.
187. Whittington, B. (1996). The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process. *Hydrometallurgy*, 43(1-3), 13-35.
188. Li, Z., Wang, Y., Yao, H., Lin, S. (2015). Novel CO₂ sorbent: Ca(OH)₂ with high strength. *Fuel Processing Technology*, 131, 437-442.
189. Moradmand, S., Allen, J. A., Donne, S. W. (2021). Thermal and electrochemical impact of kaolin on a direct carbon fuel cell. *Fuel*, 291, 120215.







EKLER

EK-1. Gaz kromatografi sıcaklık programı

Çizelge 1.1. Silika jel kolon gaz kromatografi cihazı sıcaklık programı

Başlangıç sıcaklığı (°C)	Sabit kalma süresi (dk)	Isıtma hızı (°C/dk)	Son sıcaklık (°C)
50,00	3,20	60,00	80,00
80,00	8,00	60,00	120,00
120,00	4,50	60,00	200,00
200,00	8,00	0,00	0,00

EK-2. Tekirdağ-Malkara linyitlerine ait elementel analiz sonuçları

Çizelge 2.1. Tekirdağ-1 numunesi elementel analiz sonuçları

Analiz Türleri		Orijinal Numunede	Havada Kuru Numunede	Kuru Numunede	Susuz Külsüz Numunede
Nem	%	20,53	2,59	-	-
Kül	%	57,28	70,20	72,07	-
Uçucu Madde	%	17,60	21,58	22,15	79,31
Sabit Karbon	%	4,59	5,63	5,78	20,69
Külde Kükürt	%	0,33	0,41	0,42	-
Toplam Kükürt (S)	%	11,83	14,50	14,89	-
Alt Isıl Değer	kcal/kg	870	1198	1246	4460
Üst Isıl Değer	kcal/kg	1059	1299	1333	4773
Hidrojen (H)	%	1,33	1,63	1,68	-
Yoğunluk (Gerçek)	g/cm ³	2,02	2,62	2,74	-
Karbon (C)	%	10,26	12,58	12,91	-

Çizelge 2.2. Tekirdağ-2 numunesi elementel analiz sonuçları

Analiz Türleri		Orijinal Numunede	Havada Kuru Numunede	Kuru Numunede	Susuz Külsüz Numunede
Nem	%	26,25	3,58	-	-
Kül	%	50,67	66,25	68,71	-
Uçucu Madde	%	18,69	24,44	25,35	81,00
Sabit Karbon	%	4,38	5,73	5,94	19,00
Külde Kükürt	%	0,55	0,72	0,75	-
Toplam Kükürt (S)	%	1,16	1,51	1,57	-
Alt Isıl Değer	kcal/kg	929	1394	1467	4689
Üst Isıl Değer	kcal/kg	1149	1503	1559	4981
Hidrojen (H)	%	1,29	1,69	1,75	-
Yoğunluk (Gerçek)	g/cm ³	1,69	2,16	2,25	-
Karbon (C)	%	13,56	17,74	18,39	-

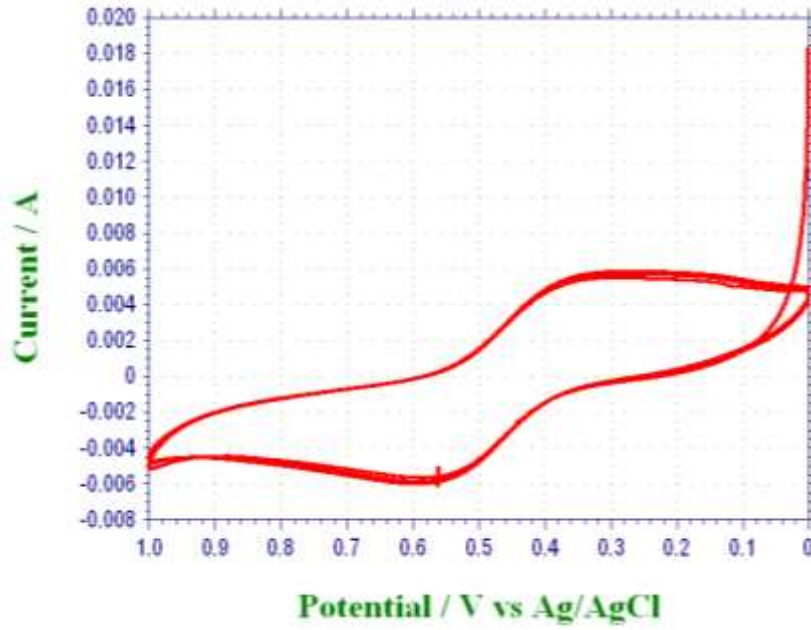
EK-2. (devam) Tekirdağ-Malkara linyitlerine ait elementel analiz sonuçları

Çizelge 2.3. Tekirdağ-3 numunesi elementel analiz sonuçları

Analiz Türleri		Orijinal Numunede	Havada Kuru Numunede	Kuru Numunede	Susuz Külsüz Numunede
Nem	%	27,00	6,45	-	-
Kül	%	43,88	56,24	60,11	-
Uçucu Madde	%	18,57	23,80	25,44	63,78
Sabit Karbon	%	10,55	13,52	14,45	36,22
Külde Kükürt	%	0,40	0,51	0,55	-
Toplam Kükürt (S)	%	0,94	1,21	1,29	-
Alt Isıl Değer	kcal/kg	1453	2027	2206	5532
Üst Isıl Değer	kcal/kg	1692	2168	2318	5811
Hidrojen (H)	%	1,56	2,00	2,14	-
Yoğunluk (Gerçek)	g/cm ³	1,60	1,93	2,06	-
Karbon (C)	%	18,78	24,07	25,72	-

EK-3. Grafit elektrot aktifleştirme CV görüntüsü

Grafit elektrot için uygulanan aktifleştirme işlemine ait CV görüntüsü şekil 3.1 ile gösterilmiştir. 10 dakika boyunca 0,01 V/s tarama hızında üç döngü sonucunda aktifleştirme işlemi tamamlanmıştır.



şekil 3.1. Grafit elektrot aktifleştirme işlemi CV görüntüsü



Gazili olmak ayrıcalıktır