

29363

GÜNEŞ ENERJİSİNDEN HİDROJEN YAKITI ELDESİ İÇİN
SİSTEM GELİŞTİRİLMESİ

GÜLFEZA TATLI

Ç.Ü.

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Proje No: FBE-93-12

Bu Tez (Proje)

Çukurova Üniversitesi

Araştırma Fonundan Desteklenmiştir.

ADANA

Eylül, 1993

Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

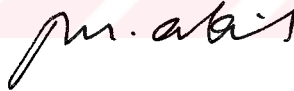
Jüri Başkanı :Y. Doç.Dr. Birgül YAZICI



Jüri Üyesi : Prof. Dr. N. Gaye ERBATUR

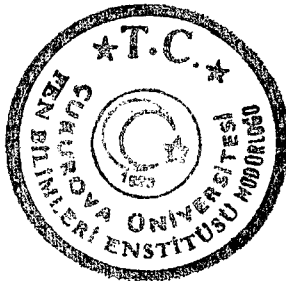



Jüri Üyesi :Prof. Dr.Mehmet ERBİL



Kod No: 740

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.




Prof.Dr. Ural DİNÇ
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÇİZELGE LİSTESİ	I
ŞEKİL LİSTESİ	II
ÖZ	V
ABSTRTACT	VI
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji	1
1.2. Enerji Kaynakları	2
1.2.1. Fosil Yakıtlar	2
1.2.2. Alternatif Kaynaklar	5
1.2.2.1. Nükleer Enerji	5
1.2.2.2. Okyanuslarda Isı Farkından Elde Edilen Enerji (OTEC : Ocean Thermal Energy Conversion)	7
1.2.2.3. Hidroelektrik Enerji	8
1.2.2.4. Rüzgar Enerjisi	8
1.2.2.5. Dalga Enerjisi	8
1.2.2.6. Jeotermal Enerji	9
1.2.2.7. Güneş Enerjisi	9
1.2.2.8. Hidrojen Enerjisi	10
1.3. Hidrojen Eldesinde Yaygın Olarak Kullanılan Yöntemler	12
1.3.1. Doğrudan Termal Yöntem	12
1.3.2. Termokimyasal Yöntem	12
1.3.3. Fotolitik Yöntem	13
1.3.4. Elektrolitik Yöntem	13
1.4. Elektroliz	14
1.4.1. Ayrışma Geriliminin Ölçülmesi	16
1.4.2. Aşırı Gerilim Türleri	21

1.5. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları	25
1.5.1. Hidrojen Aşırı Gerilim Teorileri	26
1.6. Önceki Çalışmalar	31
1.7. Çalışmanın Amacı	38
2. MATERYAL VE METOD	39
2.1. Deney Ortamı ve Kullanılan Malzemeler	39
2.2. Deneylerin Yapılışı	39
2.2.1. Elektroliz	39
2.2.2. Potansiyostat Yardımıyla Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi	41
3. ARAŞTIRMA BULGULARI	43
3.1. Elektroliz Yöntemiyle Elde Edilen Bulgular.....	43
3.1.1. Ayrışma Gerilimleri.....	43
3.1.2. Sabit Potansiyelde Oluşan Hidrojen Gaz Hacmi.....	50
3.2. Akım-Potansiyel Eğrileri	61
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	68
ÖZET	76
SUMMARY	78
KAYNAKLAR	80
TEŞEKKÜR	85
ÖZGEÇMİŞ	86

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 1. Farklı enerji kaynaklarından oluşan kirlilik bileşenleri	11
Çizelge 2. Çeşitli 1N çözeltilerde elde edilen ayrışma gerilimleri (Pt elektrotlar)	20
Çizelge 3. Farklı elektrotların 2N NaCl içerisinde (pH=5) kalomele karşı belirlenen denge potansiyelleri	43
Çizelge 4. Platinin anot olduğu koşullarda değişik elektrotlarla 2N NaCl'ün (pH =5) saptanan ayrışma gerilimleri	43
Çizelge 5. Farklı elektrot çiftlerinde 2N NaCl'ün (pH=5) elektrolizinde oluşan ürünler ve aşırı gerilimleri	73
Çizelge 6. Pt, Al, Fe, HgÇ ve CrNi in katodik aşırı gerilimleri ($\eta = E_{ölçülen} - E_{denge}$).....	74

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1. Doğal ve yapay enerji kaynakları	1
Şekil 2. Yaygın kullanılan enerji kaynaklarının kullanım yüzdeleri	2
Şekil 3. Fosil Yakıtlardan oluşan kirleticiler	4
Şekil 4. Pil ve elektroliz hücresi	15
Şekil 5. Elektroliz devresi	17
Şekil 6. Akım-potansiyel yardımıyla ayrışma geriliminin belirlenmesi.....	18
Şekil 7. Elektrolizde elektrotlarda oluşan aşırı gerilimler	22
Şekil 8. Pilde elektrotlarda oluşan aşırı gerilimler	23
Şekil 9. Tersiner potansiyelin ve aşırı gerilimin (a) etkin ayrışma gerilimine (b) etkin pil potansiyeline etkisi	24
Şekil 10. Elektrolizin yapıldığı düzenek	39
Şekil 11. Platin elektrotlarda H ₂ SO ₄ , NaOH ve HCl in 1 N çözeltilerinin belirlenen ayrışma gerilimleri	40
Şekil 12. Akım-potansiyel eğrilerini elde etmede kullanılan düzenek (potansiyostat)	41
Şekil 13. Platinin anot olduğu Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt-HgÇ ve Pt-CrNi elektrot çiftleriyle 2 N NaCl elektrolitindeki (pH=5) akım-potansiyel eğrileri	45
Şekil 14. Alüminyumun anot olduğu Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi elektrot çiftleriyle 2 NaCl elektrolitindeki (pH=5) akım-potansiyel eğrileri	46
Şekil 15. Demirin anot olduğu Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, Fe-HgÇ ve Fe-CrNi elektrot çiftleriyle 2 NaCl elektrolitindeki (pH=5) akım-potansiyel eğrileri	47

Şekil 16. Civa çeliğinin anot olduğu HgCr-HgÇ, HgÇ-Pt, HgÇAl, HgÇ-Fe ve HgÇ-CrNi elektrot çiftleriyle 2 NaCl elektrolitindeki (pH=5) akım-potansiyel eğrileri	48
Şekil 17. Krom-nikel paslanmaz çeliğinin anot olduğu CrNi-CrNi, CrNi-Pt, CrNi-Al, CrNi-Fe, ve CrNi-HgÇ elektrot çiftleriyle 2 NaCl elektrolitindeki (pH=5) akım-potansiyel eğrileri	49
Şekil 18. Sabit 2 voltta, 2 N NaCl'de (pH=5) Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi elektrotlarındaki a) akım-zaman b) hidrojen gazı hacmi-zaman değişimleri	52
Şekil 19. Sabit 2 voltta, 2 N NaCl'de (pH=5) Fe-Fe I, Fe-Pt, Fe-Al, HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt, HgÇ-Al, CrNi-CrNi, CrNi-Pt ve CrNi-Al elektrotlarındaki a) akım-zaman b) hidrojen gazı hacmi-zaman değişimleri	53
Şekil 20. Sabit 3 voltta, 2 N NaCl'de (pH=5) Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt-HgÇ ve Pt-CrNi elektrotlarındaki a) akım-zaman b) hidrojen gazı hacmi-zaman değişimleri	54
Şekil 21. Sabit 3 voltta, 2 N NaCl'de (pH=5) Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi elektrotlarındaki a) akım-zaman, b) hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri	55
Şekil 22. Sabit voltta, 2 N NaCl'de (pH=5) Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt, HgÇ-Al, CrNi-CrNi, CrNi-Pt ve CrNi-Al elektrotlarındaki a) akım-zaman b) hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri	56
Şekil 23. Sabit 5 voltta, 2 N NaCl de (pH=5) Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt-HgÇ ve Pt-CrNi elektrotlarındaki a) akım-zaman b) hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri	57
Şekil 24. Sabit 5 voltta, 2 N NaCl de (pH=5) Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ-HgÇ ve Al-CrNi elektrotlarındaki a) akım-zaman b) hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri	58

Şekil 25. Sabit 5 voltta, 2 N NaCl de (pH=5) Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, HgÇ-Pt, HgÇ-Al, CrNi-CrNi, CrNi-Pt ve CrNi-Al elektrotlarındaki a) akım-zaman b) hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri	59
Şekil 26. Platinin, 2N NaCl de (pH=5) akım-potansiyel eğrisi	62
Şekil 27. Alüminyumun, 2N NaCl de (pH=5) akım-potansiyel eğrisi	63
Şekil 28. Demirin, 2N NaCl de (pH=5) akım-potansiyel eğrisi	64
Şekil 29. Civa çeliğinin, 2N NaCl de (pH=5) akım-potansiyel eğrisi	65
Şekil 30. Krom-nikel paslanmaz çeliğinin, 2N NaCl de (pH=5) akım-potansiyel eğrisi	66



ABSTRACT

Electrode and electrolyt selection is the most important problem to produce hydrogen gas. In this study, platinum, alumunium, iron, carbon steel and chromium-nickel stainless steel electrodes have been tested in a solution of 2N NaCl at pH = 5 and at 25°C. In this experimental conditions, current-potential curves have been obtained and the yield of hydrogen gas has been calculated from the produced gas in the cell. Hydrogen evaluation potentials have been calculated from the reversible conditions and compared with the measured potentials of different metals and metal alloys electrodes. It has been determined that aluminium and carbon steel electrodes are the best one at our experimental conditions. They have the highest hydrogen yield at the same over potential between the tested metals.

ÖZ

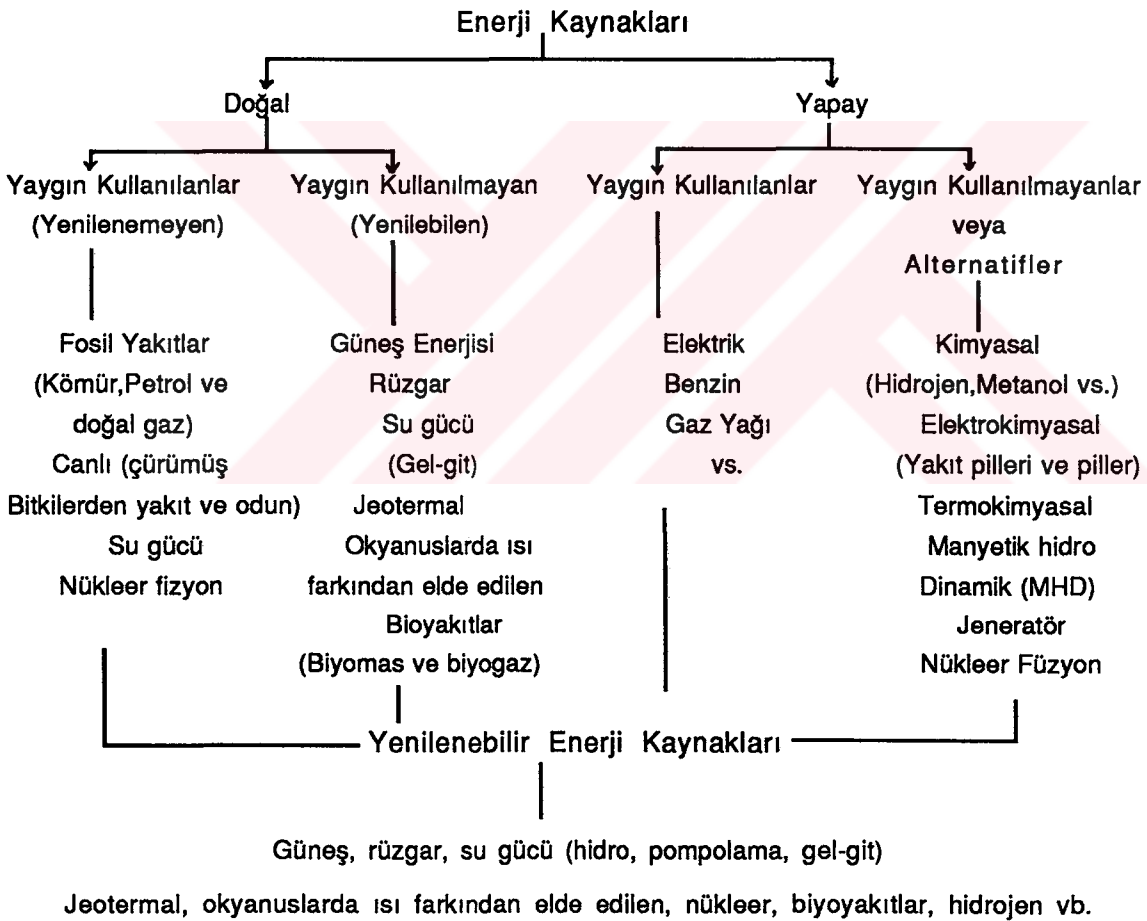
Hidrojen gazı üretiminde en önemli problem elektrot ve elektrolit seçimidir. Bu çalışmada, platin, alüminyum, demir, civa çeliği ve krom-nikel paslanmaz çeliği elektrotlarla 25°C de pH=5'te 2 N NaCl çözeltisinde çalışılmıştır. Bu koşullarda, akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve oluşan hidrojen gazı hacmi ölçülmüştür. Hidrojen oluşum potansiyelleri tersinir koşullarda belirlenip, farklı metaller ve metal alaşım elektrotlarının ölçülen potansiyelleriyle karşılaştırılmıştır. Deney koşullarımızda en iyi elektrodun alüminyum ve civa çeliği olduğu belirlenmiştir. Aynı aşırı gerilimlerde en yüksek hidrojen gazı alüminyum ve civa çeliğinde elde edilmiştir.



1. GİRİŞ

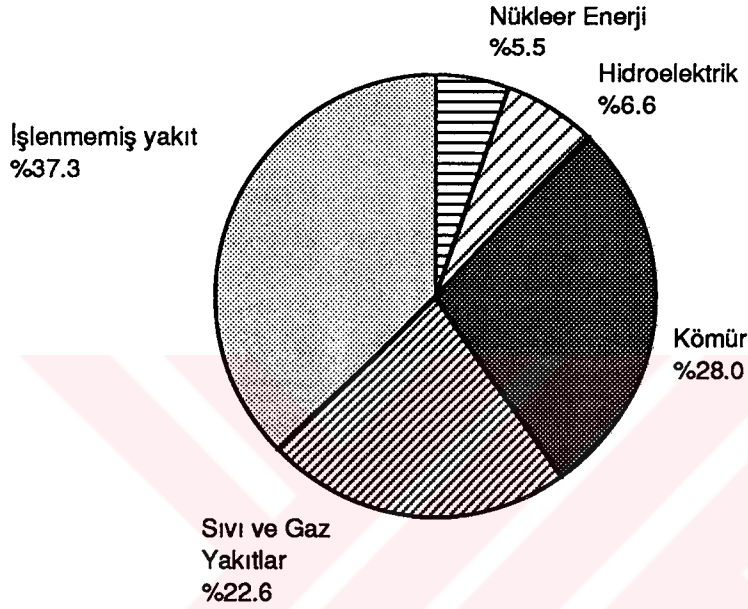
1.1. Enerji

Toplumun refahını artıran, ekonomik büyümeyi sağlayan temel girdilerin başında "ENERJİ" gelmektedir. Bir ülkenin yaşam standardı tükettiği enerji ile orantılı olmaktadır. Tüm ülkeler, özellikle gelişmiş ülkeler, yaşam standartlarını artırmak için enerji tüketimine bağlı olarak enerji üretimlerini artırmaya çalışmaktadır. Dünya enerji kaynakları Şekil 1'de görüldüğü gibi olup gelecekte tüm enerji ihtiyacının yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması beklenmektedir (SELVAM, 1991).



Şekil 1. Doğal ve yapay enerji kaynakları (SELVAM, 1991).

Fosil yakıtlar dünya enerji kaynaklarından en yaygın kullanılanlardır. Enerji ihtiyacımızın büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır(LÜTFİ; VEZİROĞLU, 1991). Bu nedenle bunların kaynakları hızla tükenmektedir. Dünyada yaygın kullanılan enerji kaynaklarının kullanım yüzdeleri Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Yaygın kullanılan enerji kaynaklarının kullanım yüzdeleri

Şekil 2'de görüldüğü gibi yaklaşık %10'luk enerji, nükleer ve hidroelektrik kaynaklı olurken %90'ı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır (LÜTFİ ve VEZİROĞLU, 1991).

1.2. Enerji Kaynakları

1.2.1. Fosil Yakıtlar

Bu yakıtlar katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. En yaygın kullanılanlar petrol ve türevleri, doğal gaz ve maden kömürü sayılabilir.

Maden kömürü, yerin büyük kıvrımları boyunca çukurlara birikmiş organik maddelerin, ağaç köklerinin, dal ve yaprakların zamanla bir değişime uğraması ile

oluşmuştur.

Maden kömürlerinde en çok bulunan maddeler; karbon ve bir kısmı karbona bağlı hidrojen, oksijen, azot ve az miktarda kükürt ve kömürün külünü oluşturan inorganik maddelerdir.

Petrolün oluşumu ile ilgili değişik teoriler vardır. Kimyasal teoriye göre petroler, toprak altında oluşmuş olan metal karbürlerin, suların etkisiyle ayrışarak karbonlu hidrojenler vermesinden ve bu karbonlu hidrojenlerinde basınç altında yoğunlaşarak sıvı hale dönmesinden oluşmuştur. Ham petrol çıktığı zaman ya eriyik halinde yada emülsiyon halinde asfalt, oksijenli bileşikler, kükürtlü azotlu maddelerle tuz eriyiklerini ve bir takım inorganik çamurları ihtiva eder. Petrol damıtılarak petrol eteri, benzin, mazot, dizel yağı, motorin vb. kısımlara ayrılır ki bunların büyük çoğunluğu yakıt olarak kullanılmaktadır.

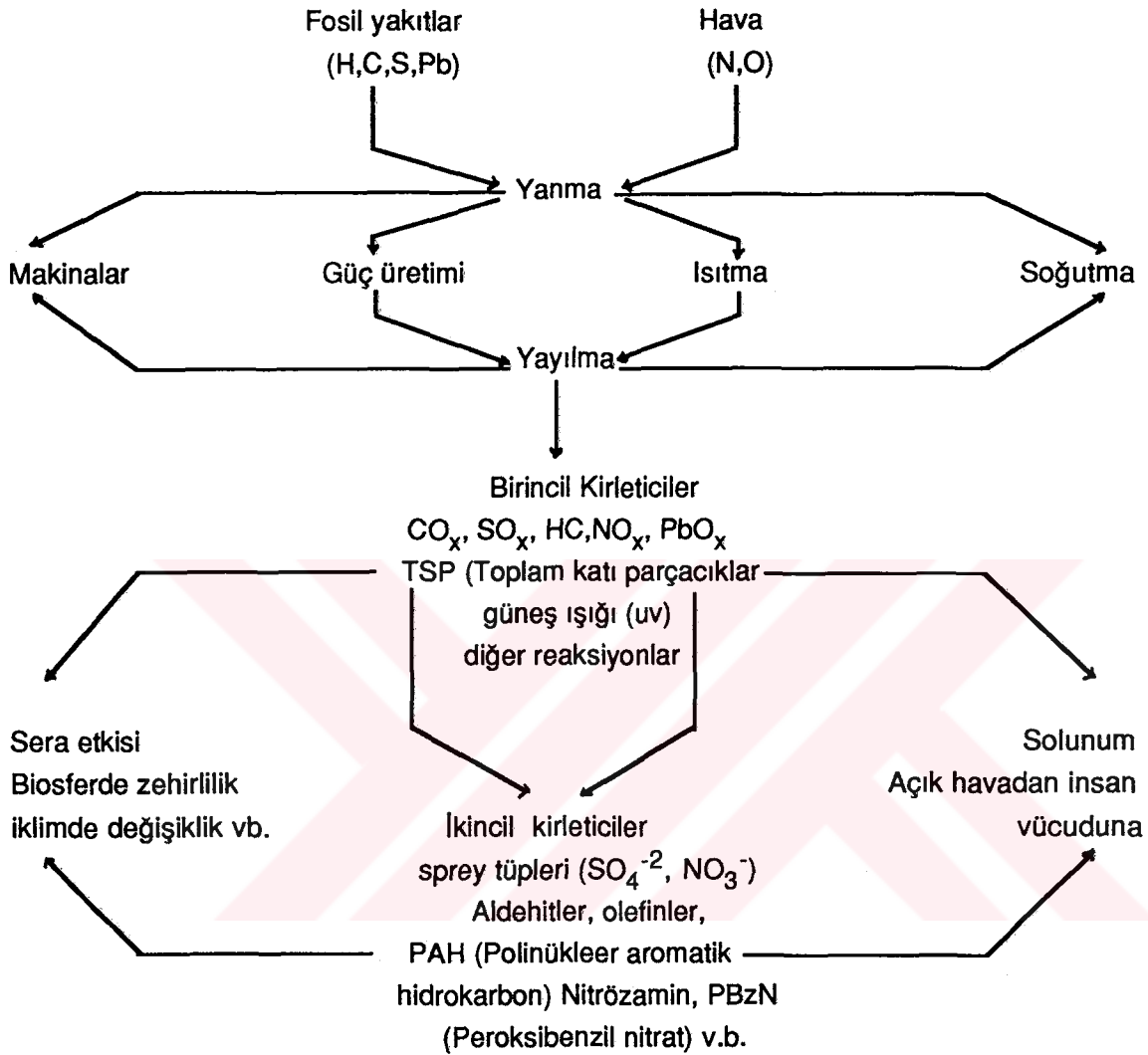
Günümüzde enerji kaynağı olarak kullandığımız fosil yakıtlar bol olmadığı gibi temiz de değildir. Bunlar;

a) Yenilenebilir enerji kaynağı değildir. Yakıldıktan sonra veya başka bir amaç için harcanınca tükenmektedir. Hergün fiyatları artan bu enerji kaynaklarının ekonomiye verdiği zarar artmaktadır. Yeni kaynakları bulmakta masraflı bir iştir.

b) Dünyadaki enerji kaynakları her ülkede eşit bir şekilde dağılmamıştır. Bu nedenle bu kaynaklara sahip ülkelerin refah düzeyi yüksektir. Özellikle 1973 yılında yaşanan petrol krizinden bu yana ekonomik açıdan bu kaynaklara sahip "süper güçler" tüm dünyaya hakim olmuşlardır.

c) Fosil yakıtların yanma ürünleri, insan sağlığına zararlı etkiler bırakması, hava kirliliği, iklim değişmesi, asit yağmurları vb. çevre problemleri oluşturmaktadır.

Burada kısaca özetlenen fosil yakıtlarının zararlı ürünleri ve etkilerini aşağıdaki şekilde toplayabiliriz (SELVAM, 1991):



Şekil 3. Fosil yakıtlardan oluşan kirlenimler.

Şekil 3'de görüldüğü gibi fosil yakıtların yanması sonucu zararlı birçok etki ortaya çıkmaktadır. Bunlardan en önemlisi olan hava kirliliği, insan sağlığı ve doğadaki canlı organizmalar için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Günümüzde insanların maruz kaldığı birçok hastalıklarda temel etken olarak hava kirliliği yer almaktadır. Bunun yanısıra atmosferdeki dengenin bozulması da iklim değişikliklerine

neden olup, bunun gibi birçok zararlı etkilerin temelini oluşturmaktadır. Bütün bu zararlı etkilere rağmen, enerjiye olan ihtiyacımız yaşantımızda önemli bir yer tutmaktadır.

1.2.2. Alternatif Kaynaklar (ESCHER, 1982; SELVAM, 1991; BOCKRIS, VEZİROĞLU, 1983; PLASS ve Ark. 1990; BARBİR ve Ark., 1990; ELJRUSH, VEZİROĞLU, 1990; LÜTFİ, VEZİROĞLU, 1990; VEZİROĞLU, 1992; NORTH, 1992; CATANIA, 1992).

Fosil yakıtların sürekli fiyatlarının artması sınırlı kaynakları, insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkileri nedeniyle dünyadaki araştırmalar alternatif enerji kaynaklarına yönelmiştir. Alternatif enerji kaynaklarında;

- a) Bol elde edilebilmesi
- b) Yenilenebilir olması
- c) Çevreyi kirletmemesi
- d) Yüksek enerjili olması
- e) Düşük fiatlı
- f) Kolay depolanır olması
- g) Ekonomik taşınabilirliği

gibi özellikler aranmaya başlanmıştır. Bu nedenle yeni yaklaşımlar nükleer güçte toplanırken, diğer taraftan yeni araştırmalar temiz enerji kaynaklarında (güneş, rüzgar, dalga enerjisi, okyanuslarda ısı farkından elde edilen enerji, hidrojen vb) yoğunlaşmıştır.

1.2.2.1. Nükleer Enerji

Atomların parçalanabilen yani fizyona uğrayabilen izotopları, nükleer enerji kaynağı olarak kullanılır. Bu izotoplar ^{233}U , ^{235}U ve ^{239}Po 'dur. Bunlar, fizyon tepkimelerine uğrayabilen en yaygın maddelerdir ve "nükleer yakıtlar" adını alırlar. Bu yakıtların elde edilmesinde izlenen adımlar şunlardır (SHREVE, BRINK, 1983) :

1. Mineralin topraktan çıkarılması

2. Fabrikasyon, saf olmayan U_3O_8 veya sarı kekin, ekstraksiyonu ve derişikleştirilmesi
3. Rafinasyon veya derişikleştirme ve sırası ile UO_2 , UF_4 ve UF_6 'ya saflaştırma
4. Zenginleştirme, ^{235}U içerisinde UF_6 olarak
5. Dönüşüm, UF_6 'nın başlıca UO_2 veya uranyuma dönüşümü
6. Nükleer yakıt fabrikasyonu, reaktörlerde kullanılmak üzere, çok kere UO_2 , UC veya uranyum
7. Mekanik şekillendirme, levha, çubuk veya boru halinde
8. Kap (kutulama) fabrikasyonu, kutulama ve sistem montajı.
9. Plutonyum, ^{235}U 'den nükleer reaksiyon ile,

Bu adımlarda görüldüğü gibi nükleer yakıt eldesinde kullanılan enerji ve işlemler oldukça fazladır. Bu da ekonomik girdiyi artırmaktadır. Ayrıca nükleer yakıt olarak kullanılan minerallerin dünyadaki kaynakları sınırlı olup, bunun eldesini sağlayan teknik imkana da dünyada belirli ülkeler sahiptir. Nükleer santrallerin verimleri beklenenden daha düşük olmuştur, daha pahalı ve daha çok teknik zorluklarla karşı karşıya kalmıştır.

Nükleer yakıtların sahip oldukları enerji potansiyelinin fazla olması enerji üretiminde önemlidir. Nükleer yakıtların kullanılması sonucunda atmosfere kirletici gazlarda verilmektedir. Ancak radyoaktif atıklar ürettiği sürece hiçbir nükleer yakıt güvenli değildir. Nükleer güç ile ilgili daha ucuz ve daha güvenli çalışmalarda, yeni reaktör dizaynlarında güvenlik ilk planda yer almaktadır. Yakıt eldesinin güçlüğü, santrallerinin verimli çalışmaması, güvenlik problemleri, radyoaktif atıkları ortadan kaldırma zorlukları vb. etmenler halkın nükleer enerjiye karşı çıkmasına neden olmaktadır. Meydana gelen kazalar nükleer güce olan ilgiyi de azaltmaktadır. Önemli bir nükleer yayılma veya patlama meydana geldiğinde kısa bir sürede kitle halinde ölümler olmakta, bunun yanı sıra geniş bir alan içerisinde yaşayan tüm canlılar uzun süre nükleer etkiye maruz kalmaktadır.

Nükleer endüstrinin çok üstün güvenlik önlemlerine rağmen, felaket getirecek

bir kazanın meydana gelmesi korkusu ve yavaş bozunan radyoaktif yan ürünleri uzun süre depolama sıkıntısı, nükleer santrallerin yapım ve işletilmesi vb. etmenler ekonomiye ağırlık getirmektedir. Bu nedenle nükleer enerji alternatif enerji kaynaklarında ileriye sürdüğümüz koşulların çok az kısmına (d şikkı) cevap vermektedir.

1.2.2.2. Okyanuslarda Isı Farkından elde Edilen Enerji (OTEC : Ocean Thermal Energy Conversion)

Uzun zamandan beri, deniz ve göllerdeki sıcak ve soğuk su kütleleri arasındaki çok yüksek değerlere varan hareket enerjisi bilinmektedir. Son zamanlarda dev teknolojik gelişmeler bu hareket enerjisinden elektrik enerjisi elde edilmesine olanak vermektedir. Bu amaçla OTEC geliştirilmektedir. Yaşadığımız yüzyılın sonunda Oğlak ve Yengeç Dönencelerinin arasındaki kuşakta (ekvatorun 23° kuzey ve güneyi) kalan yerleşim ve endüstri kurumlarının OTEC'le üretilen elektrik enerjisiyle donatılması düşünülmektedir. Dünya üzerine düşen güneş enerjisinin yaklaşık yarısı dönenceler arasındaki tropikal bölgeye rastlamaktadır. Bununla birlikte bu bölgenin %90'ı denizlerle kaplıdır. Dünya yüzeyine gelen güneş enerjisinin %45'i; (0.50-0.90) tropikal okyanus suları tarafından absorbe edilmektedir.

Tropikal okyanusların genellikle 30-40 m kalınlıkta olan yüzey tabakası, güneşten aldığı ısı enerjisiyle yaklaşık 25°C'de kalmaktadır. Kutuplardan, okyanusların derinliklerine ve yavaş yavaş tropikal bölgeye yayılan soğuk su kütlesi ise 500-600 m derinlikte yaklaşık 5°C'lik bir ortam oluşmasına neden olmaktadır. Genellikle birbirine karışmayan bu sıcak yüzey suyu ile soğuk taban suyu bir ısı makinasının çalıştırılabilmesine olanak vermektedir. İşte iki ortam arasındaki 20°C'lik sıcaklık farklı OTEC prensibinin esasını oluşturmaktadır.

Elektrik santrallerinin en pahalı kısmı bu enerjinin toplanması ve depolanması ile ilgili alt sistemlerdir. OTEC tekniğinde bu iki görevini de direk deniz suyu yapmaktadır. OTEC makinasının konstrüksiyonu ve denizde üretilen elektrik

enerjisinin sahile veya kullanma bölgesine nakli ile ilgilidir. Bu nedenle bu enerji alternatif enerji kaynaklarında ileri sürülen koşullara kısmın cevap vermektedir.

1.2.2.3. Hidroelektrik Enerji

Bu enerjinin esas kaynağı güneştir. Bir su damlası bulutlardan koparak yere düşünce toprağa karışır veya dereler vasıtasıyla büyük su kitlelerine ulaşır. Bu su parçası yerçekimi nedeniyle aşağıya doğru iner veya inmek ister, denize vardığı andan itibaren de enerji bakımından potansiyeli sıfıra iner. Denizden yeterince yüksek yerde bulunan suyun ihtiva ettiği enerji potansiyelinden yararlanılmak isteniyorsa hidroelektrik amaçlı baraj yapılır. Barajın yapımı, akarsu yada nehir kaynaklarının rezervleri gibi etkenler bu temiz enerji kaynağının maliyetini artırmaktadır.

1.2.2.4. Rüzgar Enerjisi

Yerkabuğunun homojen tarzda ısınma ve soğuma göstermemesi nedeniyle, büyük hava kütleleri hareket etmek zorundadır. bu hava kütlelerinin hareketine rüzgar denir. Bu durumda rüzgar enerjisi de güneş enerjisinin bir türevidir. Toprağın ısınma ısısuyunun yarısı kadar olduğu için, aynı miktarda alınan ışınım enerjisi toprakta, denizlere kıyasla, daha fazla bir sıcaklık değişimi yapmaktadır. Sonuçta toprak üzeri alçak basınç, deniz üzeri ise yüksek basınç ortamı oluşturarak hava akımına neden olur.

Bugün rüzgar enerjisiyle çalışan makinalarla; su pompalama, ev ısıtma, kurutma gibi işleri yapmak mümkündür.

Aerojene adı verilen rüzgar santralleri çevreyi kirletmemekte ve tükenmemektedir. Bunlar aşırı rüzgar akımlarını absorbe ettiğinden bazı felaketleri de önlemektedir. Ancak kaynak kesikli olduğundan depolama alt sistemlerine gereksinim duyulmaktadır.

1.2.2.5. Dalga Enerjisi

Göl, deniz ve okyanuslardaki dalga enerjisi, dünya yüzeyinin yaklaşık %71'ini

kaplayan büyük su kütlelerinin bu yüzeye gelen güneş enerjisi doğal olarak ihtiyacın arttığı kış mevsiminde artmaktadır. Dalgaların taşıdığı güç yoğunluğu yüksektir. Temiz, tükenmez ve çevre sorunları olmayan dalga enerjisinin yararlı enerjiye dönüştürülmesi için pek çok sistem önerilmektedir.

Dalga enerjisi kesikli bir kaynaktır, bu nedenle depolama alt sistemlerine gereksinim vardır. Dalga enerjisi ile H₂ üretimi, supompası çalıştırması ve hava depolama, batarya şarjı gibi depolama işleri yapıldığı takdirde, dalga enerjisinden sürekli yararlanılabilir.

1.2.2.6. Jeotermal Enerji

Hızla artan enerji talebini karşılamak amacıyla fosil kaynaklara takviye olarak jeotermal enerji düşünülmektedir. Özellikle deprem kuşağında yer alan bölgelerde bu kaynağın çok önemli olduğu anlaşılmaktadır. Bu enerji adından da anlaşılacağı üzere, yer kabuğu içerisinde bulunan yüksek basınca sahip sıcak magmanın depoladığı ısı enerjisidir. Merkezdeki bu ısı enerjisinin kötü bir iletken olan yer kabuğundan oldukça yavaş bir kondüksiyon hızıyla ($2,5 \cdot 10^{17}$ kcal/yıl) yeryüzüne çıktığı anlaşılmaktadır. Bu ısı enerjisinin dünyanın yıllık tüketiminin yaklaşık 5 katı olduğu hesaplanmaktadır.

Bu enerjinin kullanım sıkıntısı, ekonomik ve teknik nedenlerle fazla derinlere inilememesidir. Günümüzde dünyanın bazı ülkelerinde, jeotermal enerjiden elektrik ve ısı enerjisi üretilmekte ve uygun yerlerde kullanılmaktadır.

Jeotermal akışkan içinde bazı zehirli ve zararlı maddelerin çevre sorunları yarattığı biliniyorsa da bunların önlenmesi veya minimuma indirilmesi mümkündür.

1.2.2.7. Güneş Enerjisi

Çevre sorunları doğurmaması, temiz ve güvenilir olması gibi nedenlerle, güneş enerjisinden yararlanma konusundaki çalışmalar önem kazanmaktadır.

Güneşin çapı ve kütlesi, dünyaya kıyasla sırasıyla, 110 ve 334320 defa daha fazladır. İçinde sürekli olarak hidrojenin helyuma dönüşümü (füzyon reaksiyonları)

söz konusu olduğundan, oluşan kütle farkı, Einstein'in $E = m.c^2$ denklemine göre, ısı enerjisine çevrilmekte ve dalgalar halinde uzaya yayılmaktadır. Burada; $c = 3.10^8$ m/s ışığın boşluktaki hızı; m birim zamanda oluşan kütle farkı ve E ise güçtür. $m = 4.10^9$ kg/s olduğunda $E = 3,6.10^{26}$ W civarında çıkar; bu güneşin ışınım gücüdür. Yapılan hesaplar: güneşin yüzeyindeki ışınım şiddetinin $1550 \text{ cal/cm}^2.s$ atmosfere ulaşan değer ise $0.028 \text{ cal/cm}^2.s$ olduğunu göstermektedir. Esasen yeryüzeyinde alınan ışınım şiddeti enlem ve deklinasyon açılarına ve atmosferdeki soğurma miktarına bağlıdır. Pratik hesaplarda 1kW/m^2 alınabilir.

Güneş enerjisinden yararlanılarak yapılan uygulamalar: konut ısıtma ve soğutma; buhar üretme; tuzlu sudan saf su ve tuz elde etme; kurutma; sera ısıtma; proses ısı ve sıcak su üretimi; kükürt ve bazı katıları ergitme; elektrik enerjisi üretimi vb. sayılabilir.

1.2.2.8. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen, ana bileşiği su olduğundan doğada bol bulunur. Su coğrafik bölgelere eşit dağılmıştır bundan dolayı enerjice fakir ve zengin ülkelerde yaklaşık aynı oranda mevcuttur. Hidrojenin yanma ürünlerinin kirletici etkisi yoktur, olsa bile en düşük düzeydedir. Böylece klasik yakıtların sebep olduğu öldürücü ekolojik zararlar göstermez. Hidrojen ikincil bir enerji kaynağıdır. Hidrojenin bünyesindeki yüksek enerji, elektrik enerjisi gibi transfer edilemez. Bu yüksek enerji hidrojen ekonomisini arttırdığından ve hidrojen eldesi içinde enerjiye ihtiyaç duyulduğundan, yaygın bir şekilde ekonomik eldesi araştırılmaktadır. Hidrojen çevresel temiz enerji ihtiyacını karşılayacak ilk tercihlerden biridir.

Yeni enerji kaynakları temiz ve tükenmez olduğu halde, örneğin güneş enerjisi, güç potansiyeli, düşüktür, kesiklidir, zamanla şiddetini değiştirir ve bu nedenle de depolama gerektirir. Nükleer enerji hariç, öteki yeni enerji kaynaklarının taşınır formda bulunmaması, araçlarda yakıt olarak kullanılamaması büyük dezavantajlarıdır. Bu doğrultuda yeni enerji kaynakları ile tüketim yerleri arasında köprü kurarak bu dezavantajları asgariye, indirecek ara sistem hidrojen enerjisidir.

Çizelge 1. Farklı enerji kaynaklarından oluşan kirlilik bileşenleri.*Hidrojenden oluşan NOx, fosil yakıtların oluşturduğu NOx den 200 kat daha az olduğu belirlenmiştir (SELVAM, 1991).

Kaynaklar	COx	NOx	Hidrokarbon	SOx	Ağır Metaller	Is ve Kül	Radyoaktiflik
Kömür	X	X	X	X	X	X	X
Sıvı Yakıtlar	X	X	X	X	X	-	-
Doğal Gaz	X	X	-	-	-	-	-
Nükleer	-	-	-	-	-	-	X
Hidrojen	-	X*	-	-	-	-	-

Çizelge 1'de görüldüğü gibi fosil kökenli yakıtların kullanımı sonucunda kömür ve sıvı yakıtlarda COx, NOx SOx gibi gazlardan is, kül, ağır metaller gibi katı atıklara kadar çevreye olumsuz etkiler yaratan kirlilikler vermektedir. Doğal gazda ise yine çevreye diğer ikisi kadar olmasada COx ve NOx gazları ile olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Nükleer yakıtların en önemli özelliği kullanımı sonucunda uzun süre radyoaktifliğinin sürmesidir. Çizelge 1'de verilen enerji kaynakları içerisinde çevresel olarak en temiz olan H₂ yakıtıdır. Oluşturduğu kirlilik yok denecek kadar azdır. Fosil kökenli yakıtlardan 200 kat daha az miktarda NOx vermekte ve bu da önenebilecek niteliktedir.

Hidrojen yakıtının genel özelliklerini aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz :

- Deniz ve göllerde, su formunda, bol miktarda mevcuttur;
- İçinde depolanan enerjinin üretimi yaklaşık, klasik üretim birim fiyatının, iki katı kadardır.
- Daha hafif ve temizdir.
- Yenilenebilir, sudan üretildikten sonra oksijenle birleşerek enerji üretir, yanma sonucu su buharı olup doğrudan ya da daha sonra yoğunlaşarak

tekrar sıvı su haline döner.

- e) Zehirsizdir.
- f) Gaz, sıvı ve katı formunda (metal hidridleri) depolanabilir,
- g) Boru ve süper tankerlerle taşınabilir,
- h) Her türlü ısıtma işinde kullanılabilir,
- i) Termal, mekanik ve elektrik enerjisine daha yüksek verimle dönüştürülebilir,
- ii) Hidrojenin yanmasından elde edilen buharın kağıt ve kimya endüstrisinde kullanımı mümkündür.
- iii) Motorlarda yakıt olarak kullanılabilir

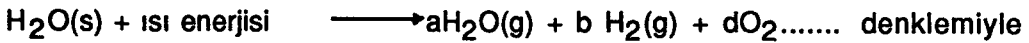
Bu açıklamalardan anlaşılacağı gibi "alternatif enerji kaynaklarının" genel özelliklerine tümüyle uyan tek ve geleceğin temiz enerji kaynağı HİDROJEN dir.

1.3. Hidrojen Eldesinde Yaygın Olarak Kullanılan Yöntemler

Dünya üzerinde yaklaşık olarak üretilen hidrojenin %90'ı, amonyak, metanol ve ilaç gibi hidrojen ihtiva eden çeşitli ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Hidrojen eldesinde yaygın kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir.

1.3.1. Doğrudan Termal Yöntem

3000 °K veya daha fazla ısıtılan sudan (buhar), hidrojen ve oksijen ayrılmaya başlamaktadır. Bu ayrılma :

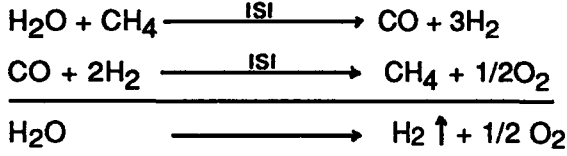


ifade edilmekte olup, tüm maddeler gaz fazındadır. Hidrojene ayrışma miktarı, ortamın sıcaklığı ve basıncına bağlı olarak değişmektedir.

1.3.2. Termokimyasal Yöntem

Doğrudan termal yöntemin en olumsuz tarafı yüksek sıcaklık gerektirmesidir. Buradaki yöntemde ise, su önce bir veya daha çok sayıda kimyasal element veya bileşik ile reaksiyona sokulmakta ve ısı enerjisi verilmektedir. Bunun sonucunda hidrojenli bileşikler, hidrojen veya oksijen gaz olarak çıkmaktadır. Sonra, önceki reaksiyonda oluşan bileşikler, ısı veya başka ara kimyasal maddelerle, başlangıç bileşimlerine dönüşmektedir; bu esnada H₂ ve O₂ çıkmaktadır. Bu olayda girdiler; su ve ısı enerjisi

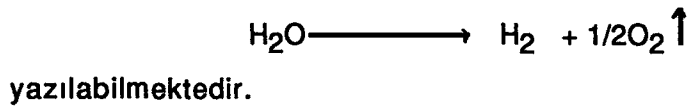
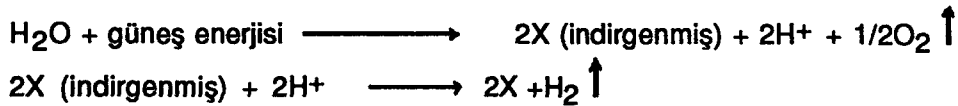
olup, ürünler ise H_2 ve O_2 dir. Bu ısı enerjisinin güneş enerjisiyle sağlanması mümkündür. Ana maddeler yeniden oluşmaktadır. Bu yöntem iki basamaklı olup aşağıdaki gibi önerilmektedir.



Hidrojen üretimiyle ilgili reaksiyonlara basamak sayılarına ve ortam sıcaklığına bağlı olarak verimlilik de çok değişiktir. Bu reaksiyonların basamak sayıları 2-5; ortam sıcaklığı $600-1673^\circ K$ ve termik verim %17.5-75.5 arasında değişmektedir.

1.3.3. Fotolitik Yöntem

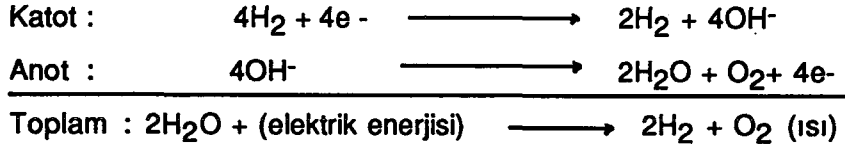
Belli şartlar altında, güneş ışınlarının taşıdıkları ve foton adı verilen taneciklerin su moleküllerince absorbe edilmesi mümkündür. Bu enerji 68.3 kcal/mol-su seviyesine erişince H_2 ve O_2 serbest hale geçmektedir. Bu olaya fotoliz denilmektedir. Mor ötesi ışınların taşıdığı enerji, suyun fotolizi için yeterlidir. Bu ışınların pek çoğu atmosferin yukarı katlarında su buharınca absorbe edilmektedir. Bunun neticesinde, yeryüzüne ulaşan ışınlarından morötesi bölgeye düşenlerin şiddeti azalmaktadır. Görünür bölgedeki ışınların ise daha yüksektir. Su görünür ışığı geçirgendir. Bu nedenlerle yeryüzünde suyun fotolizi için bir katalizör kullanılmalıdır. Buna X denildiği takdirde :



1.3.4. Elektrolitik Yöntem

Bu teknikte su, doğru akımla elektroliz edilmektedir. Elektrolit içine daldırılan iki elektrot güç kaynağına bağlanarak devreden akım geçirmektedir. Bu

işlemin sonucunda anotda O₂, katotda H₂ açığa çıkmaktadır. Yani :



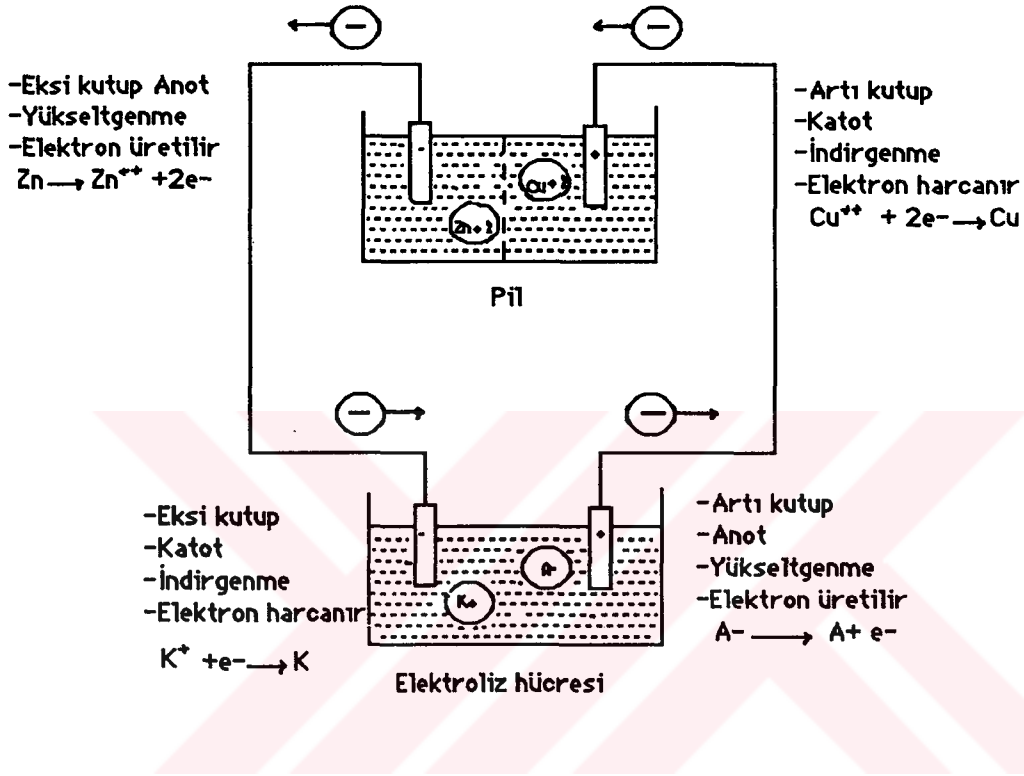
olmaktadır. Bu yöntem bilindiğine göre güneş enerjisinin depolanması ve iletimi için kullanılması mümkündür. Bu maksatla, güneş enerjisini önce doğru akım olarak elektrik enerjisine çevrilmeli ve sonra elektrolizde kullanılmalıdır.

İlk iki yöntemde enerji dönüşüm verimleri yüksektir. Ayrıca sudan hidrojen üretimi işlemi esnasında bir yan ürün olarak elde edilen oksijenin, direk havaya verilmesi (hava temizliği), sanayide kullanılması ve atık suların arıtılmasında kullanılması mümkündür.

1.4. Elektroliz

Pil enerji üreten bir sistem olmasına karşın, elektroliz; enerji tüketen bir sistemdir. Pil olarak tasarlanan sistem ile elektroliz hücresi için tasarlanan sistemlerde anot ve katodun olması gereklidir. Burada anot ve katodun görevlerinin karıştırılmaması gerekir. Şekil 4'de görüldüğü gibi pil ve elektroliz hücreleri bir arada gösterilmiştir. Pil'de sol taraftaki elektrot anot olup, burada çinko metali yükseltgenerek çözültüye geçmektedir. Elektroliz hücresinde ise sol taraftaki elektrot katot görevini üstlenmektedir. Burada çözültü içerisindeki iyonlar elektron alarak indirgenmektedir. Pil de sol taraftaki elektrolidin çözülerek çözültüye geçmesiyle elektrot üzerindeki fazla elektronlar, elektrottan iletken bir tel ile elektroliz hücresine bağlanırsa pilin üretmiş olduğu elektronları, elektroliz hücresi kullanabilmektedir. Pil ve elektroliz hücresinin sağ taraftaki elektrotlar üzerindeki olaya bakacak olursak; pil de sağ taraftaki elektrot katot olup, buradaki bakır iyonları elektron olarak indirgenmektedir. Elektroliz hücresinde ise çözültü içerisindeki iyonlar elektron vererek yükseltgenmektedir. Elektron vererek yükseltgenen iyonlar, elektrot üzerinde elektron birikimi oluşturur. Bu fazla elektronlar iletken bir tel ile pil hücresine bağlanırsa elektronlar pil tarafından kullanılabilir. Anot ve katot

tarafından üretilen pil enerjisi elektrolizdeki anodik ve katodik olayların oluşumu bu şekilde sağlanmaktadır.



Şekil 4. Pil ve elektroliz hücresi

Tersinir bir pil de yürüyen tepkimelerin ileri ve geri yöndeki hızları birbirine eşittir. Tersinir olmaları nedeniyle dıştan uygulanacak en küçük bir potansiyelle pil tepkimesindeki eşit hızlar bozulabilir, örneğin,

$Zn | Zn Br_2 \text{ çözeltisi} || Br_2(g), Pt$ pili incelenirse,

Anot : $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ yükseltgenirken

Katot : $Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$ brom indirgenir;

Toplam tepkimesi ise;

$Zn + Br_2 \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2Br^-$ şeklindedir

$$e_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76 \text{ V}$$

$$e_{1/2Br_2/Br^-} = +1.07 \text{ V}$$

$$E_{pil} = e_K - e_A = 1.07 - (-0.76) = 1.83 \text{ V}$$

Pil de yürüyen toplam pil tepkimesi sonucu oluşan tersinir pil potansiyeli 1.83 Volt'tur. Bu pile ters yönde 1.83 V'tan biraz fazla bir potansiyel uygulandığı zaman toplam pil tepkimesi ters yönde yürür.

Bu durumda tepkimenin ters yönde yürümesiyle $ZnBr_2$ çözeltisinden çinko açığa çıkacaktır. Burada çözelti elektrolize uğrar. Ters yönde uygulanan bu potansiyele **AYRIŞMA GERİLİMİ** denir. Ayrışma gerilimini daha açık bir tanımla : "Elektrolit içerisinde sürekli bir ayrışmayı sağlamak üzere iki elektrot arasına uygulanması gereken minimum potansiyel" olarak tanımlayabiliriz.

Bu açıklamalar doğrultusunda tersinir ayrışma gerilimi ile tersinir pil potansiyeli mutlak değer olarak birbirine eşittir. Tersinir ayrışma geriliminin hesaplanmasında da pil potansiyelinin hesaplanmasındaki yol izlenir. Tersinir ayrışma gerilimi basitçe $E_{ter. a.g} = e_A - e_K$ ile hesaplanır

1.4.1. Ayrışma Geriliminin Ölçülmesi

C hareketli ucu A noktası ile B noktası arasında kaydırılarak hücre (H) içerisinde gittikçe artan bir akım geçmesi sağlanır ve hücreden geçen akım (I) Galvanometreden izlenir. Galvanometreden okunan her I değerine karşılık elektrotlar arasındaki potansiyelde V voltmetresinden okunur. Bağlantı 1 konumunda ise ölçülen potansiyel fark galvanometre ile hücre içerisindeki toplam potansiyel düşmesini gösterir. Sadece hücre içerisindeki potansiyel düşmesi ya da sadece elektrotlar arası potansiyel fark

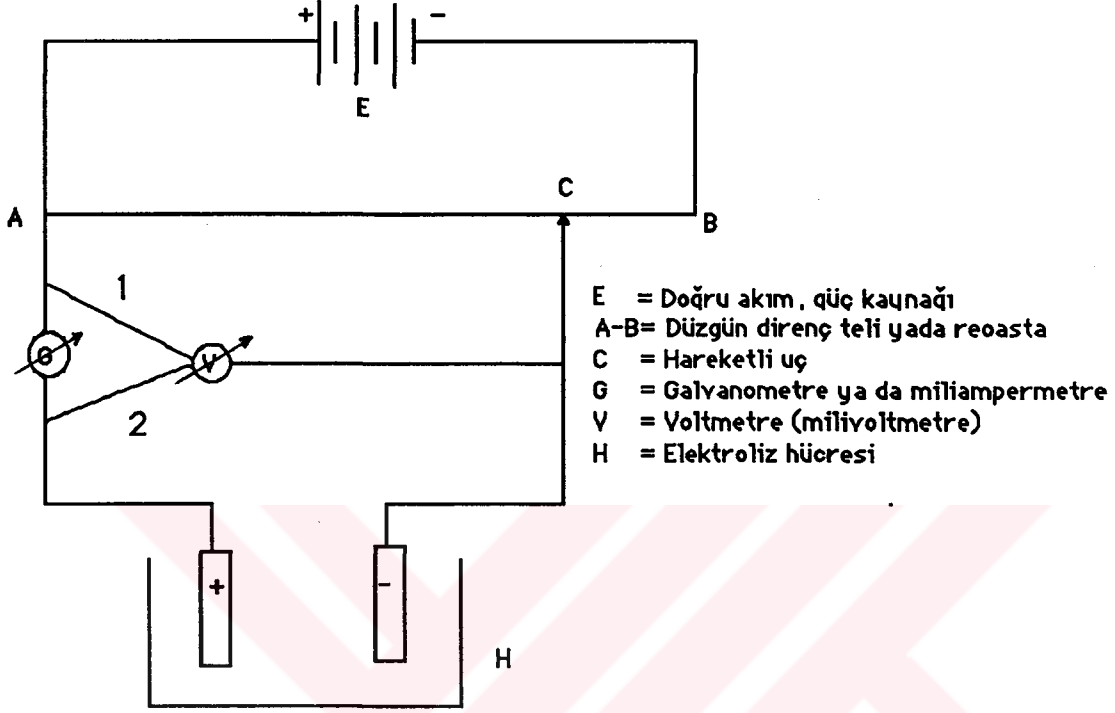
$$V = V' - IRa \text{ bağıntısına göre düzeltilir.}$$

$$V' = \text{Voltmetreden okunan değer}$$

$$I = \text{Galvanometreden okunan değer}$$

R_a = Ampermetrenin iç direnci

V = Elektrotlar arası gerçek potansiyel fark



Şekil 5. Elektroliz devresi

2 konumunda olması, voltmetrede okunan potansiyel doğrudan elektrotlar arasındaki potansiyeli verir. Ancak Galvanometreden geçen akımın bir kısmı voltmetre içine akacağından okunan akım değeri,

$I = I' - V/R_v$ bağıntısıyla düzeltilir.

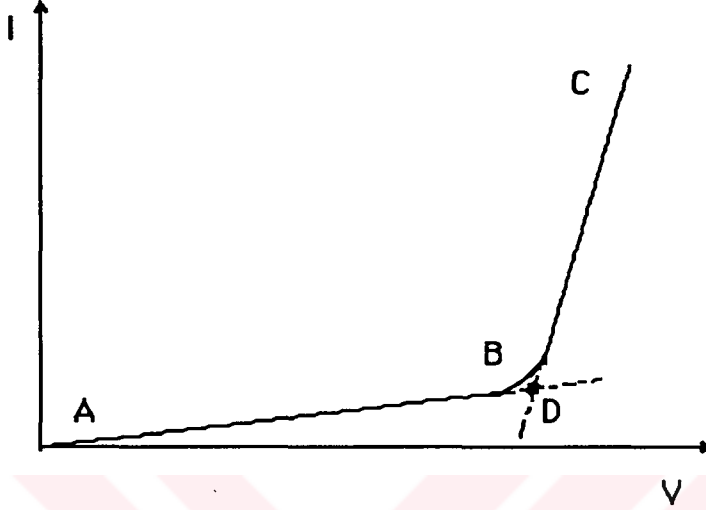
I' = Galvanometreden okunan akım şiddeti

V = Voltmetreden okunan potansiyel fark

R_v = Voltmetrenin iç direnci

I = Düzeltilmiş akım şiddeti

Elektroliz hücresi içinden akan gerçek akım I ile elektrotlar arasındaki potansiyel farkı V grafiğe geçirilirse;



Şekil 6. Akım-potansiyel yardımıyla ayrışma geriliminin belirlenmesi

Şekil 6'da görüldüğü gibi potansiyelin düzgün artışına karşı akım şiddeti A-B aralığında daha yavaş, B-C aralığında daha hızlı artış olmaktadır. A noktasında başlangıçta ölçülen potansiyel tersinir denge potansiyelidir. Tersinir bir sistem için tersinir denge potansiyelinden çok küçük bir sapma ile ayrışmanın gerçekleşmesi beklenir. AB potansiyel aralığından geçen akım "artık akım" olarak adlandırılır ve elektrot yüzeyindeki olayların başlatılması için harcanır. Bu akım tersinir ve tersinmez bütün reaksiyonlarda görülür. Artık akımın nedeni ise; elektrotlar üzerinde toplanan maddeler orada kalmayıp çözeltiye doğru yavaşça diffüzenirler. Diffüzyon sonucu oluşan bu kaybı karşılamak için hücreden az bir akımın geçmesi gereklidir ki kaybolan maddeyi tekrar meydana getirmiş olsun. Diffüzyon sürekli olduğundan akımında sürekli sağlanması gereklidir. Bu olayda elektrolizden önce gözlenen az ama sürekli akımı açıklar. Örneğin HCl in platin elektrotlarla elektrolizinde dıştan uygulanan V gerilimi 1 volttan daha az olduğu sürece geçen akım çok azdır; belli gerilimden sonra daha hızlı artar ve elektrotlardan gaz çıkışı görülür. Katotta

hidrojen, anotta da klor gazı çıkar. Elektrotlarda bir miktar gazın toplanması ile Pt, $Cl_2 / HCl/H_2$, Pt pili oluşur ki bu pilin 298 K de E.M.K.'i,

$$E = 1,3595 - 0,118 \log a_{\pm} + 0,029 P_{H_2 \cdot PCl_2} \quad \text{bağıntısı ile}$$

verilmiştir. Daima $a_{\pm}=1$ halinde $E^{\circ}=V_0=1,3595$ olduğunda $p=1$ atm'dir ve elektroliz başlamıştır. Aktifliği bire eşit bir HCl çözeltisinin ayrışma gerilimi 1,3595 voltur. Asidin seyreltilmesi ile ayrışma gerilimi artar ve 1,70 volta varır. HCl'in derişik çözeltilerinde elektroliz ürünleri hidrojen ve klor; seyreltiklerinde ise hidrojen ve oksijendir, çünkü suyun ayrışma gerilimine varılır.

Çizelge 2 'de 1N de bazı elektrolitlerin platin elektrotlarla oda sıcaklığında ayrışma gerilimleri, elektroliz ürünleri ve hesaplanan tersinir ayrışma gerilimleri verilmiştir, 1 N çözeltilerinde oksijen vermeyen HCl, HBr, HI, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $ZnBr_2$ çözeltileri halinde, bulunan ayrışma gerilimleri teorik olarak hesaplanandan pek farklı değildir. O halde bunlarda iyonların platin elektrotlarla ayrılması aşağı yukarı tersinir bir biçimde olur. Diğer taraftan sülfürik, nitrik, perklorik, fosforik ve bir çok organik asitle bir çok baz gibi, oksijen veren elektrolitlerde, elektrolitik ayrışma gerilimi ile teorik olarak hesaplanan değerler arasında fark vardır ve birinciler daha büyüktür. Genellikle hidrojen ve metaller platin üzerinde tersinir olarak ayrıldıklarından görülen fark, tersinmezliğin oksijenin platin üzerinde çıkmasından ileri geldiğini gösterir . Bunun nedeni de, oksijenin çıktığı elektrot oldukça polarize haldedir. Asit ve bazlarda fark 0.47 volt olup tamamen oksijenden ileri gelir. Tuz çözeltilerde oksijenin ayrılmasında polarizasyon daha fazladır ve 1 volta kadar varır. Çizelgede görülen bir başka nokta hidrojen ve oksijenin çıktığı asit ve bazlarda ayrışma geriliminin aynı olup 1.70 volta eşit olduğu ve bununda suyun elektrolizine karşılık olduğudur. Teorik değer ise 1.23 voltur. Aradaki 0.47 voltluk fark oksijenin polarizasyon voltajına karşılıktır.

Çizelge 2. Çeşitli 1N çözeltilerde elde edilen ayrışma gerilimleri (Pt elektrotlar)
BERKEM, 1984).

Elektrolit	Ayrışma		Elektroliz Ürünleri	Tersinir Ayrışma	
	Gerilimi	Ea		Gerilimi	Et.a.
HNO ₃	1.69		H ₂ + O ₂	1.23	0.46
CH ₂ + ClCOOH	1.72		H ₂ + O ₂	1.23	0.49
CHCl ₂ COOH	1.66		H ₂ + O ₂	1.23	0.43
HClO ₄	1.65		H ₂ + O ₂	1.23	0.42
H ₂ SO ₄	1.67		H ₂ + O ₂	1.23	0.44
H ₃ PO ₄	1.70		H ₂ + O ₂	1.23	0.47
NaOH	1.69		H ₂ + O ₂	1.23	0.46
KOH	1.67		H ₂ + O ₂	1.23	0.44
NH ₄ OH	1.74		H ₂ + O ₂	1.23	0.51
N(CH ₃) ₄ OH	1.74		H ₂ + O ₂	1.23	0.51
HCl	1.31		H ₂ + Cl ₂	1.37	-0.06
HBr	0.94		H ₂ + Br ₂	1.08	-0.14
HI	0.52		H ₂ + I ₂	0.55	-0.03
Cd(NO ₃) ₂	1.98		Cd+ O ₂	1.25	0.73
CdSO ₄	2.03		Cd + O ₂	1.26	0.77
CoCl ₂	1.78		Co + Cl ₂	1.69	0.09
CoSO ₄	1.92		Co + O ₂	1.14	0.78
CuSO ₄	1.49		Cu + O ₂	0.51	0.98
Pb(NO ₃) ₂	1.52		Pb + O ₂	0.96	0.56
NiCl ₂	1.85		Ni + CL ₂	1.64	0.21
NiSO ₄	2.09		Ni + O ₂	1.10	0.99
AgNO ₃	0.70		Ag + O ₂	0.04	0.66
ZnBr ₂	1.80		Zn + Br ₂	1.87	-0.77
ZnSO ₄	2.55		Zn + O ₂	1.60	0.95

Elektroliz sırasında elektrot-çözelti sınır yüzeyinde net bir akım geçişi vardır. Bu durumda elektrot denge halinden sapsmış olur. Böyle bir akımın geçmesine neden olan bu denge bozulmasına elektrolitik polarizasyon ve bu şekilde dengesi bozulmuş elektrota da polarize elektrot denir. Polarizasyon, bir elektrotta bir iyonun ayrışması veya oluşumu sırasında meydana gelen işlemlerden bir yada birkaçının tersinir hale karşılık olandan daha yavaş bir biçimde oluşmasından ileri gelir. Polarize olmuş elektrotlar tersinmez olarak hareket ederler. Polarize olmuş elektrotlardaki olaylara tersinmez elektrot olayları adı verilir. Tersinmezlik, elektrot işlemlerinin herhangi bir aşamasının fazlaca bir aktivasyon enerjisine gerek göstermesinden ileri gelir ve bu nedenle işlem tersinir hale karşılık olana göre daha yavaştır.

Ayrışma geriliminin tersinir değeri olan A (başlangıç noktası) ile deneysel değeri olan D arasındaki fark "AYRIŞMA AŞIRI GERİLİMİ" olarak adlandırılır. Aşırı gerilim η

$$\eta = E_i - E_{\text{ter a.g.}} \text{ şeklinde gösterilir.}$$

1.4.2. Aşırı Gerilim Türleri

Aşırı gerilimin birçok nedeni vardır. Elektrokimyasal tepkimelerin yük transferi aşamasında bir tutukluk varsa, bu tutukluğu gidermek için uygulanması gereken aşırı gerilime "yük transferi aşırı gerilimi" yada "aktivasyon aşırı gerilimi" (η_A) adı verilir.

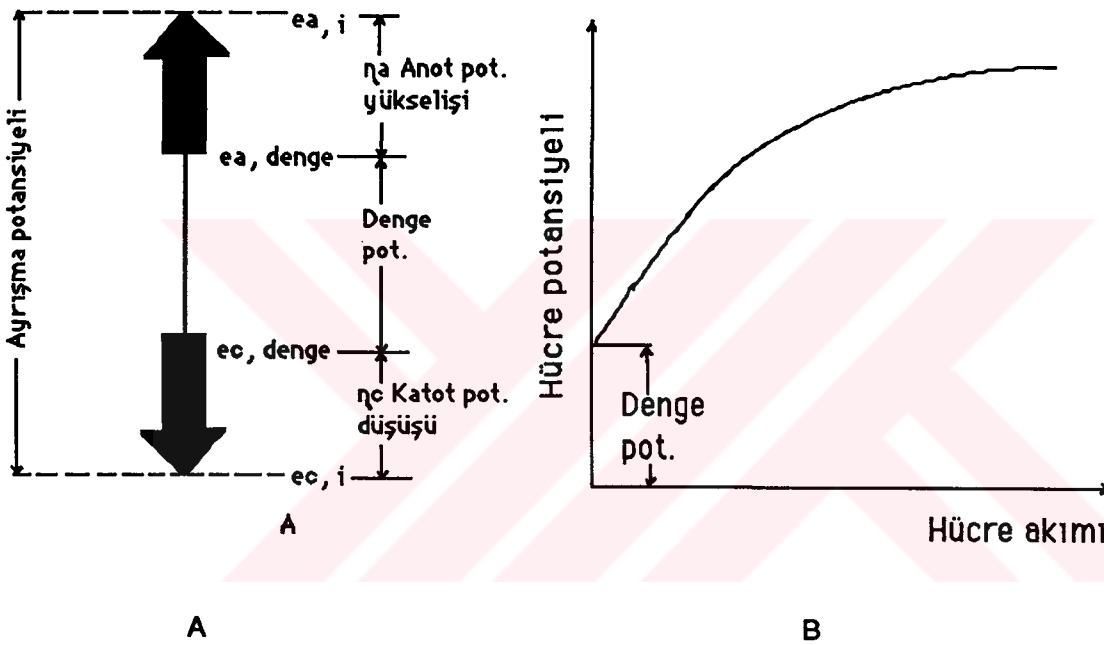
Yük transferi elektrot/elektrolit arayüzeyinde oluşan elektriksel çift tabaka içinde gerçekleşir ve aktivasyon aşırı gerilimi çift tabaka potansiyeli ile ilişkilidir. Yük transferi olayına katılan veya katılacak olan iyonun elektriksel çift tabaka/elektrolit sınırına gelmesi ya da bu sınırdan uzaklaşması sırasındaki tutukluluktan kaynaklanıyorsa yani difüzyon olayında bir zorlanma varsa, bu zorlanmayı karşılamak üzere uygulanan aşırı gerilime "difüzyon aşırı gerilimi" (η_D) denir. Diğer taraftan elektrokimyasal tepkime dışındaki kimyasal tepkimelerin neden olduğu aşırı gerilime "Reaksiyon aşırı gerilimi" (η_r) denir. Elektrot yüzeyinde ayrılan maddenin belirli bir örgüye uyumu ya da belirli bir örgünün bozulması

sirasındaki tutuklukların neden olduğu aşırı gerilime "kristal aşırı gerilimsi" (η_k) denir. Çözelti direncinin neden olduğu aşırı gerilime ise "direnç aşırı gerilimi" (η_Ω) denir.

Tüm aşırı gerilimler

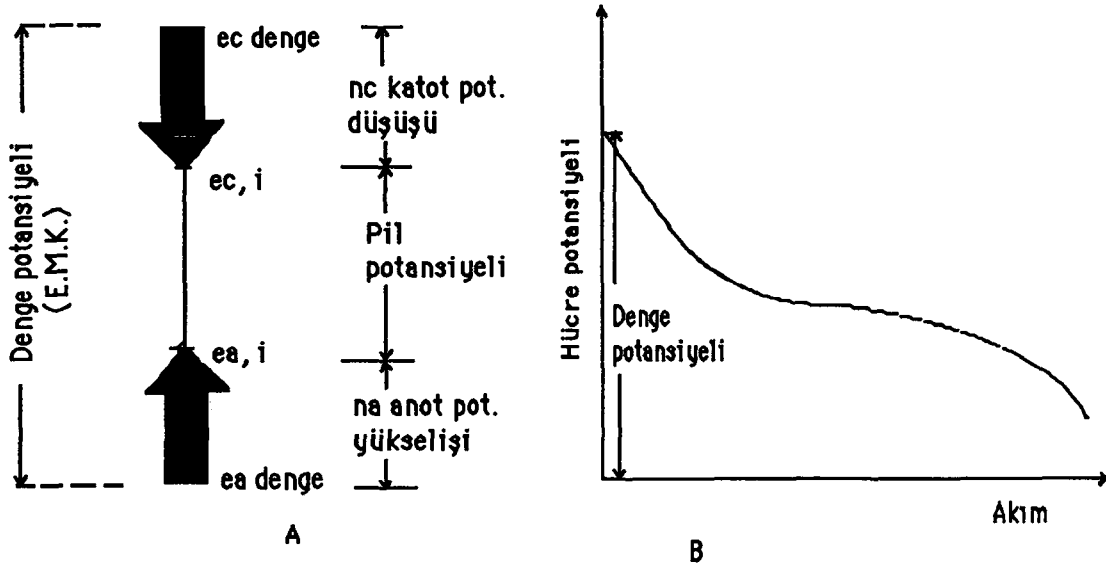
$$\eta = \sum \eta_i = \eta_A + \eta_D + \eta_r + \eta_K + \eta_\Omega \text{ şeklinde gösterebiliriz.}$$

Bu bilgiler doğrultusunda aşırı gerilimin, pil ve elektroliz sisteminde etkisi incelenirse;



Şekil 7. Elektrolizde elektrotlarda oluşan aşırı gerilimler.

Şekil 7A'ta bir elektroliz sisteminde elektrotlarda oluşan aşırı gerilim, anot potansiyelini artırırken, katot potansiyelini düşürmektedir. Anodik ve katodik aşırı gerilimlerin denge potansiyeline eklenmesiyle ayrışma potansiyelini üzerindeki akım hücre potansiyelini artırmaktadır. Denge potansiyelinin biraz üzerinde ayrışma olayının oluşması beklenirken elektrotlarda oluşan aşırı gerilim nedeniyle çok yüksek potansiyellerde ayrışma gerçekleşmektedir. Şekil 7B' de hücre potansiyelinin verilen akımla değişimi görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi denge potansiyelinin üzerindeki akım hücre potansiyelini artırmaktadır.

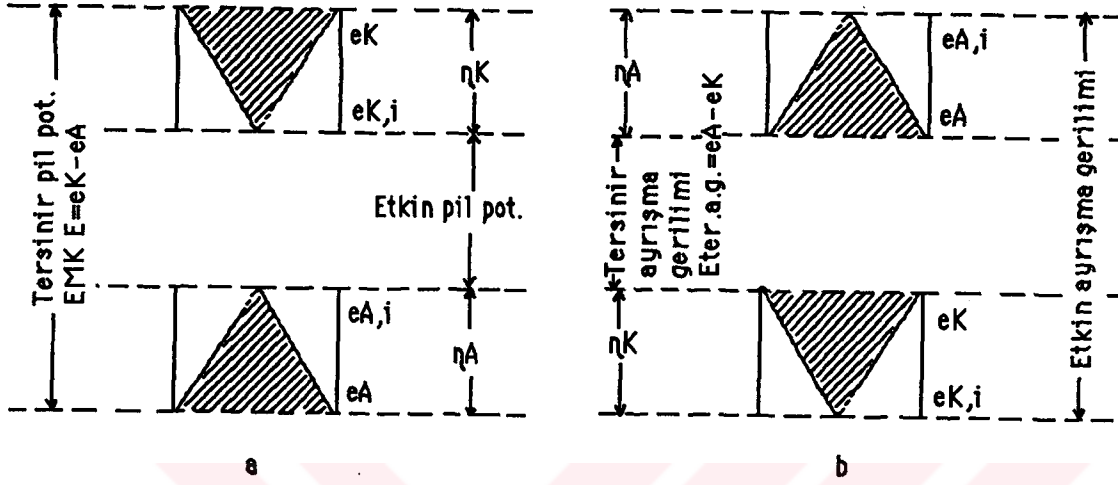


Şekil 8. Pilde elektrotlarda oluşan aşırı gerilimler

Şekil 8A'da bir pilin elektrotlarında oluşan aşırı gerilimler katot potansiyelini denge konumundan pozitif yönde azaltırken anot potansiyelini denge konumundan pozitif yöne doğru artırmaktadır. Hücre potansiyeli ise elektrolize göre ters yönde değiştiğinden denge potansiyeli Şekil 8B'de görüldüğü gibi düşmektedir. Pillerde aşırı gerilimin büyüklüğü oranında pil potansiyeli düşer. Yani enerji elde edilirken sistem düşük verimle çalışmaktadır.

Aşırı gerilim elektrokimya uygulamaları için çok önemlidir. Elektroliz, pil, akümülatör, korozyon vb. sistemlerde oluşan tepkimeler ve buna bağlı akım-potansiyel değişimlerini tam olarak belirleyebilmek için aşırı gerilimi dikkate almak gereklidir. Hidrojen eldesinde de aşırı gerilim oldukça önemlidir. Aşırı gerilim elektrot tepkimelerindeki tutuklukları gidermek için uygulandığına göre, büyüklükleri oranında elektrot tepkimeleri de güç yürüyor demektir. Elektrot tepkimelerindeki zorlanma piller ve elektroliz hücreleri için farklı anlam ifade ederler. Piller de aşırı gerilimin büyüklüğü oranında potansiyeli düşerken (Şekil 9a), elektroliz hücrelerinde aşırı gerilimin artması ile elektroliz olayını gerçekleştirmek üzere uygulanması gereken potansiyel artar (Şekil 9b). Yani enerji elde edilirken

sistem düşük verimle çalışmakta, enerji sarfederken ise teorik hesapların üstünde bir sarfiyat olmaktadır.



Şekil 9. Tersinir potansiyelin ve aşırı gerilimin (a) etkin ayrışma gerilimine (b) etkin pil potansiyeline etkisi

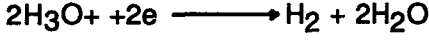
a) Piller için $E = e_K - e_A$ olup anot ve katodun aşırı gerilimleri (sırasıyla η_A ve η_K) pilin etkin potansiyelinin tersinir değerden küçük olmasını sağlamaktadır. $e_{K,i}$ ve $e_{A,i}$ sırasıyla katot ve anodun akımı altındaki potansiyelleridir ve akım altında birbirine doğru yaklaşmaktadır.

b) Elektroliz hücrelerinde $E_{ter, a.g.} = e_A - e_K$ iken akım altındaki anot ve katodun aşırı gerilimleri sırasıyla $e_{A,i}$ ve $e_{K,i}$ uygulanması etkin pil potansiyellerini artırmaktadır, akım altında aşırı gerilim etkisiyle elektrot potansiyelleri birbirinden uzaklaşmaktadır.

1.5. Hidrojen Oluşum Reaksiyonları (Bockris,1977; BERKEM, 1984)

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

Hidrojen oluşturma tepkimeleri asit çözeltisi içerisinde,



ve alkali çözeltilerde,



Hidrojen oluşturma tepkimesinin önemi teknolojik işlemlerde kullanılmasıdır. Standart metotlarla üretilen hidrojen gazı yalnızca elektroda bağlı olarak değişmemekte diğer etkenlerde etkilemektedir. Örneğin ağır suyun (D_2O) endüstriyel üretiminde hidrojen gazı döteryum (D_2) gazından daha hızlı elektrón vererek elektrot üzerinden çıkabilmektedir. Çözelti bu nedenle D_2O (ağır su) ile zenginleşir. Çalışma verimini artıran Nikel veya Krom gibi metaller elektrot olarak kullanıldığında bu metaller hidrojen oluşumunu hızlandırır. Hidrojen oluşturma tepkimesinin diğer bir önemli nedeni ise metal üzerinde elektrolit cinsine bağlı olarak çeşitli gazlar oluşabilir. Hidrojen oluşum oranını artıran elektrokataliz yeteneği fazla durumda metal çözülebilir veya oksit filmi oluşabilir. Sistem içindeki oksijenin azalmasını veya oluşumunu öğrenmek oldukça zordur. Hidrojen oluşum oranı için çok fazla sayıda uygun metalle çalışılmıştır ve metal üzerindeki tepkimeler açıklanmaya çalışılmıştır.

Hidrojen oluşum tepkimesi, asidik ortam içerisindeki metalin korozyonunda, hidrojen oluşum reaksiyonu, etkin rol oynar. Hidrojen oluşum oranı metalin korozyonunun büyüklüğünü belirler. Metal yüzeyinde hidrojen atomları metal

içerisinden geçerek metal içinde hidrojen molekülünü oluşturarak, metalin hidrojen kırılmasına neden olur. Nemli hava içerisinde atmosfere açık yapıtlarda, metal ara yüzeyindeki nemli film tabakası ile korozyon ve hidrojen oluşu tepkimesi asitli ortamda gerçekleşir.

Oldukça farklı nedenler olmasına karşın hidrojen oluşum tepkimeleri elektrotların cinsine büyük oranda bağlı olarak değişmektedir. Yük transferi reaksiyonu ile metal çözelti arayüzeyinde elektriksel çift tabakada hidrojen oluşumu tepkimesi gerçekleşir. Bu nedenle kullanılan elektrotlar önemli olup bunların katalitik etkileri ve mekanizmalarının açıklanması gereklidir.

1.5.1. Hidrojen Aşırı Gerilim Teorileri

Bir elektrotta yer alan bir tam reaksiyonun bütün aşamaları hızlı şekilde gelişirse çözültideki iyonlarla elektrot arasındaki denge hızlı oluşur, bu koşullarda elektrot tersinir olarak hareket eder ve tersinir denge potansiyeli kendini gösterir. Eğer herhangi bir nedenle tam reaksiyonun ara aşamalarından biri yavaş olursa yada elektrot ile elektrotta meydana gelen reaksiyon ürünleri arasında herhangi karışık bir reaksiyon meydana gelirse, denge oluşmaz ve elektrot tersinir olarak hareket etmez. Hidrojen aşırı geriliminin nedeni araştırılırken H_3O^+ (hidronyum) iyonlarının elektrotta deşarj olup gaz haline geçerek çıkışı sırasındaki çeşitli aşamaları gözönüne alıp hangi aşamanın veya aşamaların yavaş olduğunu aramak gerekir. Bundan başka hidrojen atomu veya molekülleriyle elektrot maddesi arasındaki muhtemel reaksiyonları da düşünmek gerekir.

Aşırı gerilimi ve özellikle hidrojen aşırı gerilimini açıklamak için zaman zaman çeşitli teoriler ileri sürülmüştür. Newbery (1916), hidrojen aşırı gerilimini, elektrot ile elektrodda açığa çıkan atomik hidrojen arasında metal hidrürlerin oluşumuna bağlar. Bu hidrürler, akımın geçişine karşı büyük bir "transfer direnci" gösterir ve aşırı gerilim gerektirirler.

Şimdi ise daha çok çözültideki hidrojen iyonlarından itibaren hidrojen gazının oluşumu aşamalarından hangisinin yavaş olduğunu arayıp bunları açıklamaktadır.

Çözeltideki H_3O^+ iyonlarından itibaren elektrotta molekül halinde hidrojen gazının oluşumu ve çıkışı sırasında şu aşamalar düşünülebilir :

1. H_3O^+ iyonlarının çözelti içinden elektriksel çift tabakaya kadar elektrota difüzenmesi.

2. H_3O^+ iyonlarının elektriksel çift tabaka arasında elektroda transferi.

3. H_3O^+ iyonlarının dehidratasyonu.

4. H^+ iyonlarının elektrottan bir elektrottan alarak atomik hidrojen haline gelmesi.

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



(H atomu elektrot yüzeyinde adsorplanmıştır)

5. Hidrojen atomlarından hidrojen moleküllerinin oluşması, bu iki yoldan olabilir :

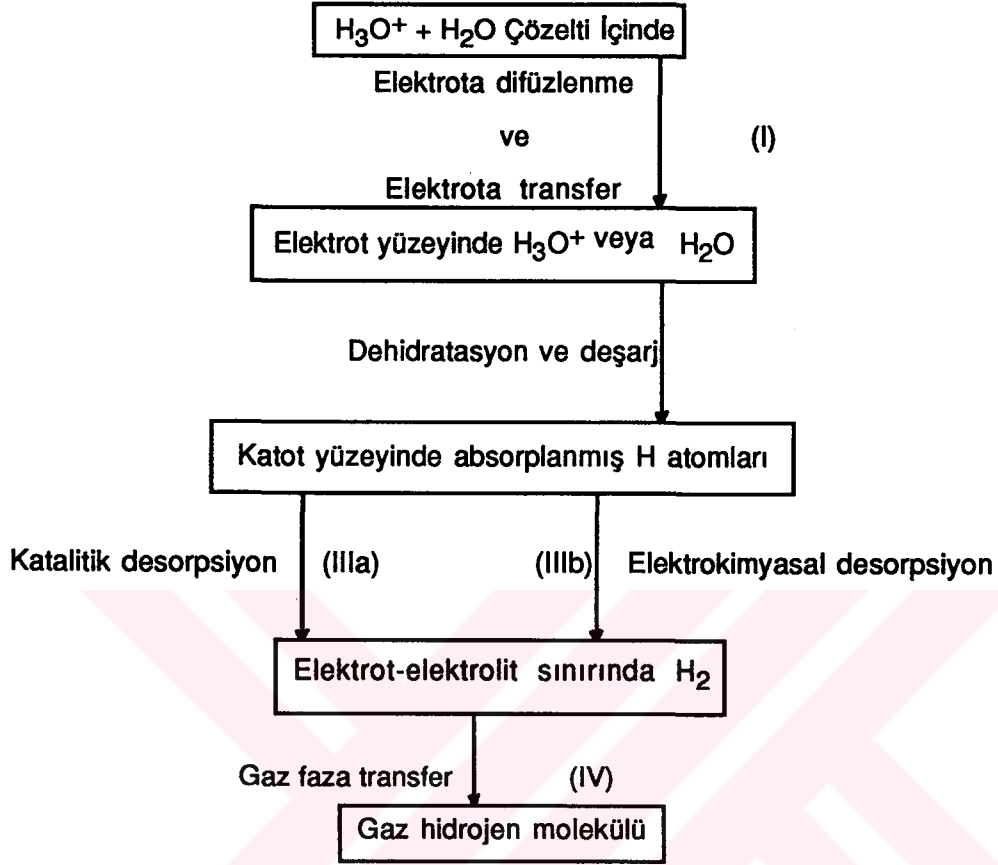


b) $M - H + H_3O^+ + e \longrightarrow M + H_2 + H_2O$ (elektrokimyasal reaksiyon olarak adlandırılır)

6. Hidrojen moleküllerinin desorpsiyonu (elektrotdan kurtulması)

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

O halde katotda hidrojenin yükünü vererek gaz çıkışı aşamaları şematik olarak şöyle gösterilir.



Bu işlemlerin hepsi elektrotta yeter hızda olursa, elektrot tersinir olarak hareket eder. Bu aşamalardan biri farklı hızda olursa denge oluşmaz. Olay tersinmez ve aşırı gerilim kendini gösterir.

Bu aşamalar incelenecek olursa (I) işleminin aşırı geriliminin nedeni olmayacağı anlaşılır. Gerçekten, H_3O^+ iyonlarının difüzenmesi aşırı gerilimin nedeni olmuş olsa aynı çözelti ve akım yoğunluğunda bütün hallerde aşırı gerilimin aynı olması gerekir, böyle olmadığına göre (I) aşamasının aşırı gerilimin nedeni olmadığı meydana çıkar.

2 ve 5 aşamalarının yavaş oldukları düşünülür. 4 aşamasının oluşumunun ($2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$) yavaş aşama ve dolayısıyla aşırı gerilimin nedeni olduğu fikri Tafel tarafından ileriye sürülmüştür. Bu teoride hidrojen elektrodunun potansiyeli

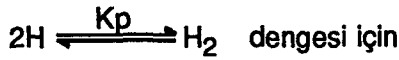
monoatomik hidrojen konsantrasyonuna bağlıdır ve bu konsantrasyon da $2H \longrightarrow H_2$ reaksiyonunun yavaşlığından dolayı katot polarizasyonu sırasında hızla artar. Çeşitli katotla da meydana gelen polarizasyonlardaki farklar elektrot maddesinin farklı katalitik etkisiyle açıklanır. Kataliz etkisi ne kadar fazla olursa polarizasyon da o kadar azdır. Örneğin platinlenmiş platin ve palladyum, $2H \longrightarrow H_2$ reaksiyonunu çok iyi katalizler ve gerçekten bu metaller üzerinde hidrojen aşırı gerilimi çok küçüktür. Oysa hidrojen aşırı geriliminin çok büyük olduğu Hg, Pb, Sn, Cd, Bi metalleri zayıf katalizörlerdir. Yapılan deneylerde katalitik etki Pt, Pd, Fe, Ag, Cu, Pb ve Hg sırasında azaldığı saptanmıştır.

$2H \longrightarrow H_2$ reaksiyonunun yavaş ve o halde atomik hidrojen birikmesi kabul edilerek aşırı gerilimle akım yoğunluğu arasında teorik olarak Tafel denklemi bulunur. Hidrojen elektrodun standart potansiyeli sıfır olduğundan hidrojen elektrodunun, standart koşullar dışındaki potansiyeli;

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \dots\dots\dots(1.1)$$

$$E_H = \frac{2,303 RT}{F} \log a_{H^+} - \frac{2,303}{2F} \log P_{H_2} \dots\dots\dots(1.2)$$

bağıntısıyla verilir. Gazın aktifliği kısmı basıncına eşit kabul edilebilir. hidrojen atomunun oluşumu 1.2 eşitliğini içine alacak şekilde ifade edilebilir.



$P_{H_2} = K_p \cdot P_H^2$ göz önüne alındığında 1.2 eşitliği şu şekli alır.

K bir sabit miktardır.

Hidrojen moleküllerinin oluşum hızı; $\frac{d[H]}{dt} = KP_H^2 = f(i)$ bağıntısıyla verilmiştir, k

hız sabitidir. Hız akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğundan,

$$i = k' P_H^2 \text{ yada}$$

$\log i = \log k' + \log P_H^2$ ve önceki bağıntılarla birleştirilirse

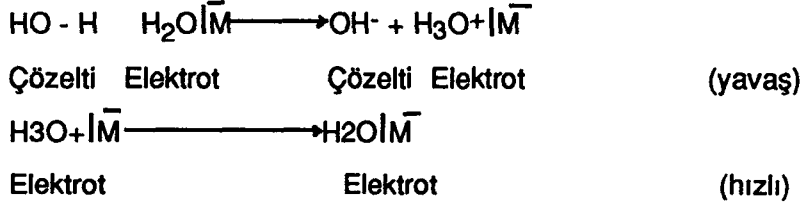
$$E = K' - \frac{2,303 RT}{2F} \log i \text{ bulunur. } k' \text{ ve } k' \text{ sabit miktarlardır.}$$

Kimyasal kinetik kanunlarına göre bir reaksiyonun olabilmesi için moleküllerin enerjilerinin aktivasyon enerjisinden daha büyük olması gerekir. O halde bu aktivasyon enerjisinden daha büyük enerjiye sahip olan iyonlar deşarj olabilecektir.

Hidrojen aşırı geriliminin (3) aşamasının yavaş olmasından ileri geldiği teorisi Smith, Erdey, Gruz, Vormer, Frumkin ve kuantum mekaniği bakımından Gurney ve Fowler tarafından geliştirilmiştir. Elektrot reaksiyonunun olabilmesi için iyonların enerjisinin aktivasyon enerjisinden fazla olması gerektiğini ve deşarj olabilmek için yeterli bir enerjiye sahip olan iyon sayısının Boltzman dağılımı kanununa uyduğunu kabul ederek akım gerilim bağıntısı bulunabilir.

Gurney teorisinde aşırı gerilim elektrodla çözültedeki iyonlar arasında elektronların geçiş hızlarının sonucu olan primer bir etkiden doğar. Bu mekanizmaya göre hidronyum iyonları katot dolayısında, katot yüzeyinde mevcut potansiyel engelini aşan elektronlar tarafından nötrleştirilerek serbest hidrojen atmosferiyle su molekülleri verilir.

Eyring, Glasstone ve Laidler, mutlak hızlar teorisini kullanmak suretiyle hidrojen aşırı gerilimini (2) aşamasının yavaş basamak olduğunu yani protonların çözültiden elektroda transferine bağlar. Bu teoride önemli nokta, protonların çözültedeki H^+ iyonlarından değil su moleküllerinden geldiğidir. Bu bilgiler katodun adsorplanmış bir su tabakasıyla kaplanmış olduğunu kabul eder. Uygulanan potansiyel altında çözültedeki su moleküllerinden solvatize olmamış H^+ iyonları elektrot yüzeyine taşınır. Bu taşıma sonucu OH^- iyonları çözülti tarafında kalır ve elektrotta H_3O^+ iyonları oluşur ve bunlar elektrottan hızla birer elektron alıp deşarj olarak H atomu verirler. Olay şematik olarak şöyle gösterilebilir :



Yapılmış olan birçok incelemelere rağmen aşırı gerilimin bütün özelliklerini açıklayan tek bir mekanizma önerilememiştir. Hidrojen iyonunun yükünü vermesi için uygulanan elektriksel gerilim, yalnız platinlenmiş platin elektrodun, denge elektrod potansiyeli ile aynıdır. Diğer metal elektrotların hepsi az veya çok aşırı gerilim gerektirir. Hidrojen aşırı gerilimi elektrot meddesinin kimyasal doğasına bağlıdır. Bu nedenle kullanılan elektrotlar önemlidir.

1.6. Önceki Çalışmalar

İlk kez hidrojen ekonomisi deneyimi bugün Texas A.M.'de kimya Profesörü olan John Bockris Mayıs 1969 Michigan'da gelecek için hidrojenin ideal bir yakıt olacağını belirterek kullanmıştır. Halen bu yönde çalışmalarını sürdürmektedir.

1973 yılında yaşanan enerji krizinden sonra; ilk çalışmalarda gelecek vadeden hidrojen enerjisi uluslararası bilim çevrelerince benimsenmiş ve 1975 yılında "Uluslararası Hidrojen Enerji Birliği (IAHE)" kurulmuş, bu kuruluşla "International Journal of Hydrogen Energy" dergisi aylık olarak yayımlanmaya başlanmıştır. 1974 yılında ilk kez USA'da toplanan Uluslararası Hidrojen Enerji Konferansı 1986'ya kadar yedi kez toplanmıştır. Bu toplantıda ve yapılan yayınlarda 2000'li yıllara kadar bu enerjinin pratikte kullanılabileceği belirtilmiştir.

Hidrojen enerjisi ile ilgili dünyada yürütülen bazı çalışmalar :

Hindistan Mandras Üniversitesinden Maruthamuthu ekonomik hidrojen üretmek için çalışmaktadır. Halen Japonya'da Osaka Üniversitesinde sıvı hidrojenle çalışacak süpersonik uçak motorları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Teksas A.M.

Elektrokimyasal sistemler ve Hidrojen Araştırma Merkezi direktörü John APPLEY, hidrojeni elektriğe dönüştürecek yakıt pillerinde verimin yükseltilmesi için çalışmaktadır.

Hidrojen gücünün yakıt olarak kullanılması için, çeşitli ülkelerde milyonlarca liralık harcama yapılmaktadır. A.B.D.'de uzay projesine göre Boeing 727 boyutlarındaki bir uçakla, hidrojen yakıt motorlarını geliştirme çalışmaları yapılmaktadır. Avrupa'da Fransız uzay mekiği Hermez, İngilizlerin hotol ve Japonların hipersonik yolcu uçağı projelerinde de yakıt olarak gelecekte hidrojen kullanılacaktır.

Bugün geniş doğal gaz yakıtları ve hidroelektrik kaynakları ile Kanada, hidrojen ekonomisine yakın gelecekte geçmeye hazır durumdadır. Halen, demiryolu şebekesinde dizelden hidrojene geçişin mümkün olup olmayacağı araştırılmaktadır. Almanya bugün asit yağmurlarından şikayetçi bir ülke, buna Çernobil faciası da eklenince hükümet hidrojen araştırmaları için bütçeye geniş bir ödenek ayırmıştır.

Hidrojenin eldesi ve ekonomisi üzerine yapılmış çalışmalar aşağıda verilmektedir :

BOCKRIS ve VEZİROĞLU (1982) Hidrojen yakıtının A.B.D. ekonomisine katkılarını belirterek; ordu, endüstri, ulaşım, evlerde, binalarda, arabalarda vb. gibi değişik alanlarda kullanılabilirliği ve oturulabilecek sistemlerin dizaynları üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

LEROY (1982); Suyun elektrolizi 150°C'nin altında buhar halindeki alkali (KOH) çözeltilerde araştırılmıştır. Bu çalışma yapılırken sudan hidrojen üretme teknolojilerinde işlemlerin kinetik ve termodinamik sınırları yeniden gözden geçirilmiştir.

ESCHER (1982) ; Güneş enerjisinden hidrojen eldesi için kullanılacak kaynakları doğrudan ve dolaylı kaynaklar olarak gruplara ayırmıştır. Bunun yanında hidrojen elde edildikten sonra taşıma, depolama koşulları üzerinde çalışmalar yoğunlaştırılmıştır.

MURPHY ve BOCKRIS (1983); Çalışmalarında kullandıkları düzenekte iki

fotovoltaik çift bulunmaktadır. Bunlardan birinde Ga-As n- tipi oksit üzerinde p-tipi oksit içeren ve diğesinde p- üzerinde n- içeren bölümler elektroliz kabını örtecek şekilde kaba monte etmişlerdir. Işığın düştüğü p yüzeyinde n kısmının üzerini platinle kaplamışlar ve bu kısım elektrolit ile temas halindedir. Diğerkısımda ise ışık n kenarına düşüyor ve p kenarı ise RuO₂ ile kaplanmıştır. Çalışmalarında düzeneğin performansının diğerpilsiz fotoelektroliz düzeneklerinden daha iyi olduğunu belirtmişlerdir (%8 dönüşüm gerçekleştirmişlerdir).

BECK (1984); Doymun tuz çözeltisinde alüminyumun yüzeyinde oluşan tuz filmini incelemiştir. Düşük tuz derişimlerinde ve potansiyellerinde oluşan tuz filminin hidrojen oluşumunu engellediği ileriye sürülmektedir.

HARLEN, GUNVALDSEN ve BLAKER (1984); Tampon çözeltilerde, demir elektrotlarda hidrojen oluşumunu araştırmışlar. Tampon çözeltide tamponun asit bileşeninde bir reaktan gibi davrandığını saptamışlardır.

BECK (1985); alüminyum yüzeyinde oluşan AlCl₃ tuz filminin elektriksel özelliklerini incelemiştir. Alüminyum yüzeyinde çift yanlı film tabakası olduğunu, bunun için parametreleri verilen potansiyelin bir fonksiyonu gibi tanımlayarak aşınan alüminyum üzerindeki film tabakasının elektriksel özelliklerini açıklamaktadır.

STEEB, MEHRMANN , SEEGER , SCHNURBEGER (1985); Çalışmalarında fotokristal Si, fotovoltaik jeneratörü, SPE elektrot ve bir güç merkezi 100 W sistemi ile çalışmışlardır. Daha çok aktif davranışlar, yarattığı etkiler ve güç merkezinin performansını dikkate almışlar, deneylerin sonucunda güneş ışığının değişimi ve sistem parametreleri arasında kısa bir bekleme zamanı belirlemişlerdir.

DANDAPANI, BOCKRIS (1985); Sülfürük asitli ortamda demiri anot, platini katot olarak kullanarak platin üzerinden hidrojen eldesi üzerinde çalışmışlardır. Anot olarak demirin kullanılmasının nedenini ekonomik ve bol bulunması olarak açıklamaktadırlar.

HANCOCK, JR (1985); Florida Solar Enerji merkezinde üç ay çalışmak üzere güç merkezi olmayan, solar fotovoltaikten bir su elektroliz sistemi dizayn etmişlerdir.

Bu çalışmalarında elektroliz bölümünün ve PV panellerinin performansını ölçmüşler ve karakteristiklerini belirlemişlerdir.

KÖTZ, STUCKI (1987); RuO₂'i asidik ortamda hidrojenin olduğu katot olarak almış XPS analizinde hidrojen oluşumu esnasında oksidin kısmen indirgendiği ve RuO₂ katotların çözelti içindeki metal iyonları ile zehirlenmediğini, buna karşılık platinin bu ortamda zehirlendiğini belirlemişlerdir.

QUINT ve GETOFF (1988); Suyun ayrılmasında Ru(bipy)²⁺₃/H₂SO₄/n-TiO₂ sisteminde çalışmışlar, değişik parametrelerde ölçümler yapmışlardır. Kullandıkları Ru(bipy)²⁺₃/tanecik halinde hazırlayıp, n-TiO₂ toz halinde süspansiyon haline getirmişler ve çözeltinin pH'ı ile sistemin şartlarını belirlemişlerdir. Oluşan reaksiyonun mümkün merteye basit yapısını açıklamışlardır.

OHTA (1988); Termoelektrik jeneratörle bir yarı iletken fotoelektroda bağlı sistemlerin kullanımı, çözümlenemeyen reaksiyon mekanizmaları, kararsız yapıları ve korozyonu üzerinde çalışmıştır.

SIEGEL ve SCHOTT (1988); Fotovoltaik hidrojen üretiminde PV panellerinin ve elektroliz hücresinin dizaynı üzerinde çalışmışlardır. Kurulan fotovoltaik hidrojen sistemlerinin uygun parametrelerde karakteristiklerini farklı deneylerle saptamışlardır.

EL-OSTA, VEZİROĞLU (1989); Fosil yakıtların ürünlerinin çevreye yaptıkları zararlar üzerinde durarak bu sorunun çözümlenmesinde alternatif enerji kaynağı olarak "hidrojen enerjisinin" daha ekonomik ve çevreye zararı olmayan bir enerji olduğunu vurgulamaktadır. Bunun için ülkenin güney bölgelerinde sudan hidrojen elde ederek elektrik ihtiyacı ve deniz suyundan içme suyu eldesi gibi işlemlerde kullanılmak üzere PV panelleri kurulmakta olduğunu belirtmektedirler.

TIEN ve JIAN-WEI CHEN (1990); n-CdSe fotokristali bir elektrokimyasal fotovoltaik pilin elektrodu olarak, görülür ışıkla ($\lambda > 390$ nm) elektriksiz metal yüzeyde hidrojen elde etmek için sistem geliştirmişlerdir. Yarı iletken elektrot iki sulu çözelti içerir. Biri güneş ışığına maruz kalır ve n-CdSe ile bağlantılıdır, n-CdSe

NaOH, Na₂S ve S (tamamı 1 M) içerir. Diğer elektrolit metal yüzeyle temasta, H₂SO₄ (5 M), Na₂SO₄ (0.5 M)+H₂SO₄ (2 M) veya özel deniz suyudur. Böylece hücre solar spektrumun görünür ışığa çevirme yeteneğindedir. Bu bulgular deniz suyunun fotoelektroliz prosesi ve güneş ışığından elektrik üretmek için bir yol açabilmektedir.

LEDJEFF (1990); Solar enerjinin kullanımı, uygulama alanlarını araştırmıştır. Bu enerji genellikle sürekli enerji sağlamıyor ve mevsimlik depolama teknolojilerinin de kullanışlı olmadığını belirtmektedir. Bu arada Freiburg'da 2 yıla kadar inşa edilecek "kendine yeterli Solar House 2000" in kurulmasında yeni bir hidrojen/oksijen depolama sistemine ihtiyaç olduğunu belirtmiştir.

PLASS, BARBIR, MILLER ve VEZİROĞLU (1990); Ulaşım sektöründe fosil yakıtların yerine hidrojen yakıtının kullanılabilceğini belirtmektedirler.

BARBIR, VEZİROĞLU, PLASS, JR (1990); Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlı etkileri ve bunların herbirinin ayrı ayrı analizini yaparak ekonomik değerlerini belirlemişlerdir.

ELJRAUSH, VEZİROĞLU (1990); Libya için solar-hidrojen enerji sistemi geliştirmeye çalışmaktadırlar. Belirli zaman aralığında değişik parametrelerde ölçümler yaparak uygunluğunu araştırmaktadırlar.

SELVAM (1990); Gelecekte hidrojenin çevre kirliliği yaratmayan iyi bir enerji kaynağı olduğunu belirtmektedir.

LÜTFİ ve VEZİROĞLU (1990); Pakistan'da kurulabilecek solar hidrojen enerji üretimi için PV panelleri üzerinde çalışmaktadırlar. Kurulacak PV panelleri altında tarım yapılacağı ve bu sayede kullanılmayan çöl alanlarının yararlı olacağını belirtmektedirler.

KRONBERGER, FABJAN, FRITHUM (1990); Nikelin temel olduğu karışım katalizde alkali çözeltide hidrojen üretmişlerdir. Ni/TiH katalizinin düşük voltajda ve düşük aktivasyon enerjisinde yüksek aktiflik gösterdiğini belirlemişlerdir.

ZAHED, BASHIR, ALP, NAJJAR (1990); Solar enerji yardımı ile suyun elektrolizinden hidrojen yakıtı eldesinde, hidrojen yakıtının Suudi Arabistan'a uygunluğu üzerinde çalışmışlardır. Geniş bir alanda büyük çapta hidrojen yakıtı

eldesinin, ülkenin bütünü alanlarını yararlanılabilir hale getireceği belirtilmektedir.

SCHREIBER, LUCIER, FERRANTE ve HUGGINS (1991); Su buharının yüksek sıcaklıkta (600-700 K) elektrolizi için elektrokimyasal çift hücre geliştirmişlerdir.

CHANDRA BABU, SINGH, SRIVASTA (1990); Suyun elektrolizinden hidrojen üretimi için TiO_2 , In_2O_3 'ten oluşan yeni bir fotoelektrot sistemi geliştirmişlerdir.

NAIR , RAO ve NAIR (1991); Titanın temel olduğu oksit karışımlarıyla fotoanot geliştirmişlerdir. Bu karışım oksit materyallerinin $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-In_2O_3$ ve $TiO_2-SiO_2-RuO_2$ elektrokimyasal etkilerini araştırmışlardır.

ARUL RAJ ve VASU (1990), Ni-Mo, Ni-Zn, Ni-Co, Ni-W, Ni-Fe ve Ni-Cr alaşımlarıyla, alkali çözeltilerde hidrojen elektrotları olarak elektrokatalitik aktiflikleri tayin ederek, özelliklerini karşılaştırıp karakteristiklerini belirlemişlerdir. Sonuçta; Ni-Mo>Ni-Zn (Zn KOH de süzölmüş)>Ni-Co>Ni-W>Ni-Fe>NiCr> çelikle kaplanmış Ni hidrojen oluşumunda Ni-Mo'nin elektrokatalitik etkisinin yüksek olduğunu saptamışlardır. İleri çalışmalarında elektrokatalizin katodik aşırı geriliminin, diğer katotlarla karşılaştırıldığında 0.3 V düşük olduğunu belirlemişlerdir. En uzun dayanan elektrodun Ni-Mo alaşımı olduğunu belirlemişler, ayrıca kaplamaların, fiziksel özellikleri gibi, kimyasal bileşim, alaşım yüzeyinin kristal yapısı ve katalitik aktivasyon metodunun değişik etkileri hidrojen absorpsiyon projesiyle kaplamanın mikro-yapısal karakteristikleri arasındaki ilişkileri analiz etmişlerdir.

JENSEIT, KHALIL, WENDT (1990); Raney nikeline eklemeler yaparak Ni - Al alaşımıyla elektrot hazırlayarak, her proses adımında, Ni - Al alaşımının katalitik ve fiziksel özelliklerini değerlendirmişlerdir. Uzun süreli denemelerde Ni-Al alaşımının aşırı gerilimin 60 m V'dan daha yüksek olacağını belirlemişlerdir.

CHOQUETTE, BROSSARD, LASIA ve MENARD (1990); %30 NaOH de 70°C de raney nikeli üzerinde hidrojen oluşumunu araştırmışlardır. Hidrojen oluşum reaksiyonu için en kolay adımın Volmer-Heyrovsky mekanizması olduğunu Volmer ve Heyrovsky aşamalarının her ikisinde reaksiyonu kontrol ettiğini belirlemişlerdir.

SAVADOGO ve ALLARD (1991); Değişik anyonik bileşimlerde $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ veya $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ elektrolitlerinde, asitli ortamda nikelin çözeltiliye geçtiği şartlarda hidrojen oluşumunu araştırmışlardır. Sonuçta, Ni-W veya Ni-Mo formunda bazı elektrokatalizler üreterek, d-geçiş metallerinin alaşımlarının elektrokatalitik aktifliği artırdığını belirlemişlerdir.

EL-ANADOULI, KHADER, SALEH ve ATEYA (1991); Farklı sıcaklıklarda, alkali çözeltilerde, küçük demir kürelerden hazırlanmış yük elektrotlarıyla hidrojenin katalitik üretimini araştırmışlardır. Elektrodun polarizasyonunda sıcaklık etkisini, elektrolit tipini, derişim, akış oranını inceleyerek, gözenekli elektrotta tutunan gaz kabarcıklarının davranışlarını tartışmışlardır.

LACCONI, VILLULAS, MACAGNO (1991); Asidik ve alkali ortamlarda elektrot yüzeyinin hidrojen oluşum reaksiyonunda etkili olduğunu belirlemişlerdir.

EI-ANADOULI, KHADER, SALEH ve ATEYA (1991); Metalize edilmiş plastik yataklı elektrotlar kullanarak, elektrolitik hidrojen üretimi üzerinde çalışmışlardır. Bu elektrotları, değişik derişim ve sıcaklık şartlarında alkali çözeltilerin elektrolizinde kullanmışlardır. Elektrotlar; $\text{Pd/Cu/PVC} = \text{Ni/Cu/PVCl} > \text{Ag/Cu/PVC} > \text{Cu/PVC}$ şeklindedir ve bunların metalik iletkenliğinin, kimyasal ve mekanik kararlılığının iyi olduğunu belirlemişlerdir.

LOS, RAMI ve LASIA (1993); Alkali çözeltilerde i) raney nikel alaşımıyla nikelli yada nikelsiz ve ii) oda şartlarında nikel tozları ve raney nikelinden hazırlanmış iki tip elektrotla hidrojen oluşumu üzerinde çalışmışlardır. Kullanılan elektrotların hidrojen oluşumu için aktif olduklarını, en aktif elektrodun nikel tozu ile sıkıştırılmış raney nikel olduğunu belirlemişlerdir. Yüksek elektrot aktifliğini, gözenekli elektrot yüzeyinin varolan aktifliğinin artmasına bağlamışlardır.

1.7. Çalışmanın Amacı

Geleceğin temiz enerji kaynağı olabilecek hidrojen yakıtı üzerindeki çalışmalar günümüzde yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalarda 2000'li yıllarda bu enerjinin kullanılabilceği belirtilmektedir.

Hidrojen yakıtı eldesinde kullanılabilcek hidrojenin en yaygın bileşigi sudur. Dünyanın büyük bir kısmının sularla kaplı olması, coğrafik bölgelere eşit olarak dağılması suyun hidrojen eldesinde kullanılmasını sağlamaktadır. Hidrojenin yanma ürünlerinin çevreye kirlotici etkisinin olmaması, yapısındaki yüksek enerji potansiyeli hidrojene olan ilgiyi artırmaktadır.

Bu çalışmada suyun elektrolizi ile hidrojen yakıtı elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, platin, alüminyum, demir, civa çeliği ve krom-nikel paslanmaz çeliği elektrotları birbiriyle eşlenerek, 2N NaCl'den pH = 5 te doğru akım kaynağı yardımıyla ekonomik hidrojen gazı elde edilmeye çalışılmıştır. Bu nedenle, her bir çift için akım-potansiyel eğrileri oluşturularak, belirli potansiyelerde (2,3 ve 5 Volt) hidrojen gazı hacmi, akım değerleri ölçülmüştür. Ayrıca, her bir metal için potansiyostatla akım-potansiyel eğrileriyle elektrot karakteristikleri çıkarılmıştır. Bu elektrotların, ileride güneş enerjisi ile hidrojen eldesinde verimliliği temel amaç olarak ele alınmıştır.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Deney Ortamı ve Kullanılan Malzemeler

Elektrolit çözeltisi olarak 2N NaCl kullanılmıştır. Çözeltinin pH'ı 5'e HCl ile ayarlanmıştır. Ayrışma gerilimleri ve katodik davranışları belirlenecek elektrotlar için kullanılan metaller :

1. Demir (%99.9'luk Armco saf demir)
2. Platin
3. Alüminyum
4. Civa Çeliği (HgÇ) (%15 C, %0.70 Cr, %0.10 V)
5. Krom -Nikel Çeliği (Cr-Ni-Paslanmaz çeliği) (%0.08 C, %1 Si, %2 Mn, %0.040 N, %18-20 Cr, %8-11 Ni)

Bu elektrotların hazırlanması amacıyla metaller 2 cm boyunda kesilerek iletkenliği sağlamak amacıyla bakır çubuklarla bağlantı sağlanmıştır. Elektrolit etkisine bırakılacak alan dışındaki yüzey polyesterle kaplanmıştır.

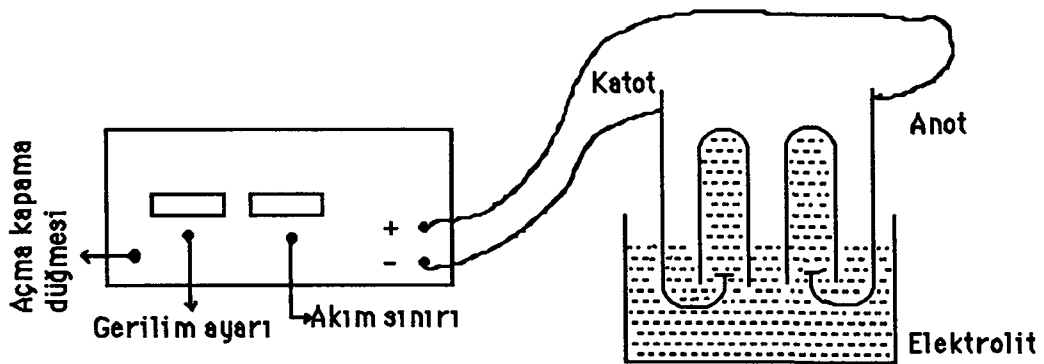
Elektrot yüzeyleri her kullanımdan önce 600-800 numara zımpara kağıdı ile parlatılmıştır.

2.2. Deneylerin Yapılışı

Deneyler oda koşullarında (20-25°C) yapılmıştır. Tüm elektrotların davranışları iki yöntem ile belirlenmiştir.

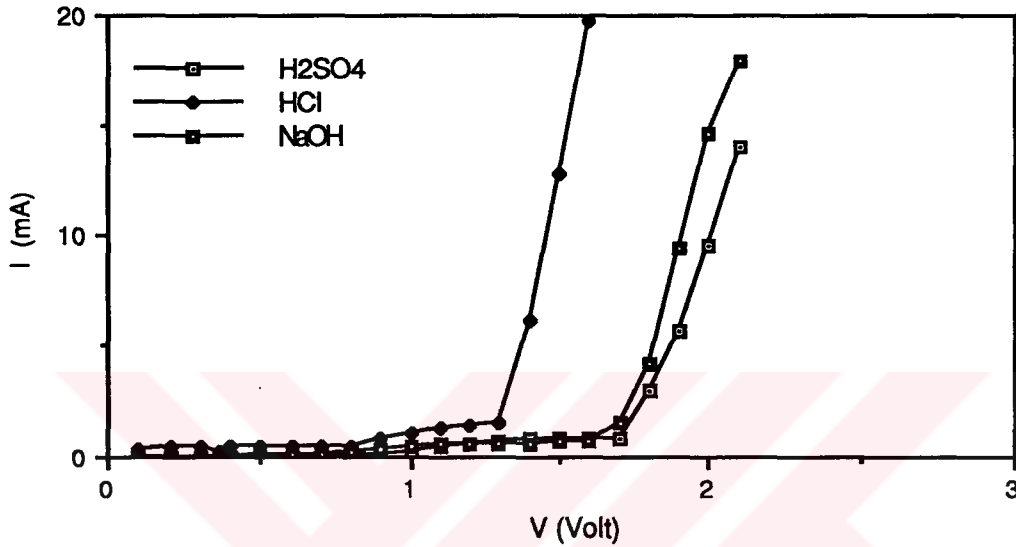
1. Elektroliz
2. Potansiyostat yardımıyla akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesi

2.2.1. Elektroliz



Şekil 10. Elektrolizin yapıldığı düzenek (15A Güç Kaynağı)

Yapılan deneylerin doğruluğu ve literatüre uyumunun sağlanması amacı ile H_2SO_4 , NaOH ve HCl in 1N çözeltileri Şekil 10'daki düzenek kullanılarak Pt elektrotlarla elektroliz edilmiş ve belirlenen ayrışma gerilimleri, verilen değerlerle karşılaştırılmıştır.



Şekil 11. H_2SO_4 , NaOH ve HCl'in 1N çözeltilerinin akım potansiyel eğrileri yardımıyla belirlenen ayrışma gerilimleri

Yapılan çalışmada (Şekil 11) belirlenen ayrışma gerilimleri HCl 1,3 Voltta, H_2SO_4 1,68 Voltta ve NaOH'in 1,7 Voltta ayrıştığı belirlenmiştir. Bunlar için verilen literatür değerleri sırasıyla 1,31 Volt, 1,67 Volt ve 1,69 Volttur. Yapılan ölçümler sonucunda bulunan değerlerin birbirine yakınlık içerisinde olduğu belirlenmiştir.

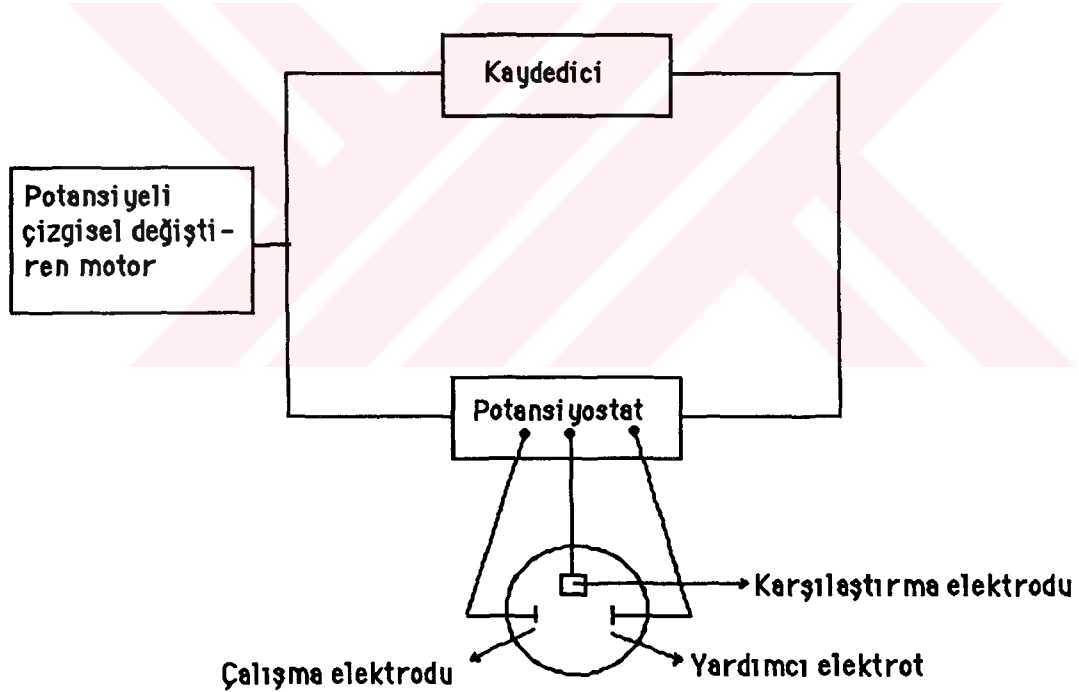
DeneySEL çalışmalarda 2N NaCl çözeltisinde Bölüm 2.1 de verilen elektrotların değişik eşlemeleri yapılmıştır.

İlk aşamada herbir eşleme için akım-potansiyel eğrileri çıkarılmıştır. Hazırlanan elektrotlar Anot-Katot olarak Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt - HgÇ, Pt-CrNi, Al-Al, Al-Fe, Al-Pt, Al-HgÇ, Al-CrNi, Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt,

HgÇ-Al, CrNi-CrNi, CrNi-Pt, CrNi-Al elektrot çiftleri kullanılarak hazırlanan Şekil 10 daki düzenek yardımıyla her çift için 0.1 Volt aralıklarla potansiyel artırılıp oluşan akım değerleri potansiyele karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikler yardımıyla ayırma gerilimleri belirlenmiştir.

İkinci aşamada aynı koşullarda herbir elektrot çifti için sabit potansiyelde (2.3 ve 5 Volt) akımın yüksek olduğu koşullarda her 5 dakikada da bir 30dakika süreyle, akımın düşük olduğu koşullarda her 10 dakika da bir 60 dakika süreyle akım (mA) ve oluşan gazın hacmi (cm³) belirlenmiştir. Belirlenen akım değerleri zamana karşı ve oluşan hidrojen gazının hacmi zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

2.2.2. Potansiyostat Yardımıyla Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi



Şekil 12. Akım-potansiyel eğrilerini elde etmede kullanılan düzenek.

Akım-potansiyel eğrilerini elde etmek için Şekil 12 de şematik olarak gösterilen deney düzeneğinden yararlanılmıştır. Çalışma elektrodu, karşı ve karşılaştırma elektrodu motor ve potansiyostata bağlanarak deney düzeneği hazırlanmıştır. Daha sonra potansiyel değişme hızı ve çalışılacak potansiyel aralığı ayarlanarak katodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Denge potansiyelinden başlayarak 6mV/dak hızla potansiyel değişimi sağlanmış, akım değerleri potansiyostat üzerindeki galvanometreden izlenmiş, aynı zamanda akım potansiyel eğrileri kaydediciyle doğrudan çizilmiştir. Kaydedilen akım büyüklükleri (mA) elektrot yüzeyleri birbirine eşit olmadığından elektrot yüzeyine bölünerek akım yoğunluğuna (mA.cm⁻²) geçilmiştir. Çizilen eğriler akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri olmalarına karşın, akım-potansiyel eğrileri olarak belirtilecektir. Akım-potansiyel eğrilerinde, potansiyel değerleri de doygun kalomel elektroda göre ölçüldüğü gibi verilmiştir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Elektroliz Yöntemiyle Elde Edilen Bulgular

3.1.1. Ayrışma Gerilimleri

Elektroliz hücresinde, pH = 5 te 2N NaCl de platin (Pt), alüminyum (Al), demir (Fe) , civa çeliği (HgÇ) ve krom-nikel paslanmaz çeliği (CrNi) nin ayrı ayrı anot olarak seçildiği ve her bir anot için eşlenen diğer metal çiftleri ile, ayrışma gerilimi belirlemek üzere elde edilen akım-potansiyel eğrileri ile Şekil 13-17 de gösterilmiştir.

Herbir elektrot metali için standart kalomel elektroda (SCE) karşı ölçülen denge potansiyelleri çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Farklı elektrotların 2N NaCl içerisinde (pH=5) kalomele karşı belirlenen denge potansiyelleri

Metal	Kalomele Karşı Potansiyeli (V)
Al	-0.828
HgÇ	-0.592
Fe	-0.563
CrNi	-0.412
Pt	+0.282

Şekil 13'de platinin anot olduğu Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt-HgÇ ve Pt-CrNi çiftleriyle 2N NaCl de pH = 5'te elde edilen akım-potansiyel eğrileri görülmektedir. Bu eğriler yardımıyla saptanan ayrışma gerilimleri Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4. Platinin anot olduğu koşullarda değişik elektrotlarla 2N NaCl'ün (pH = 5) saptanan ayrışma gerilimleri

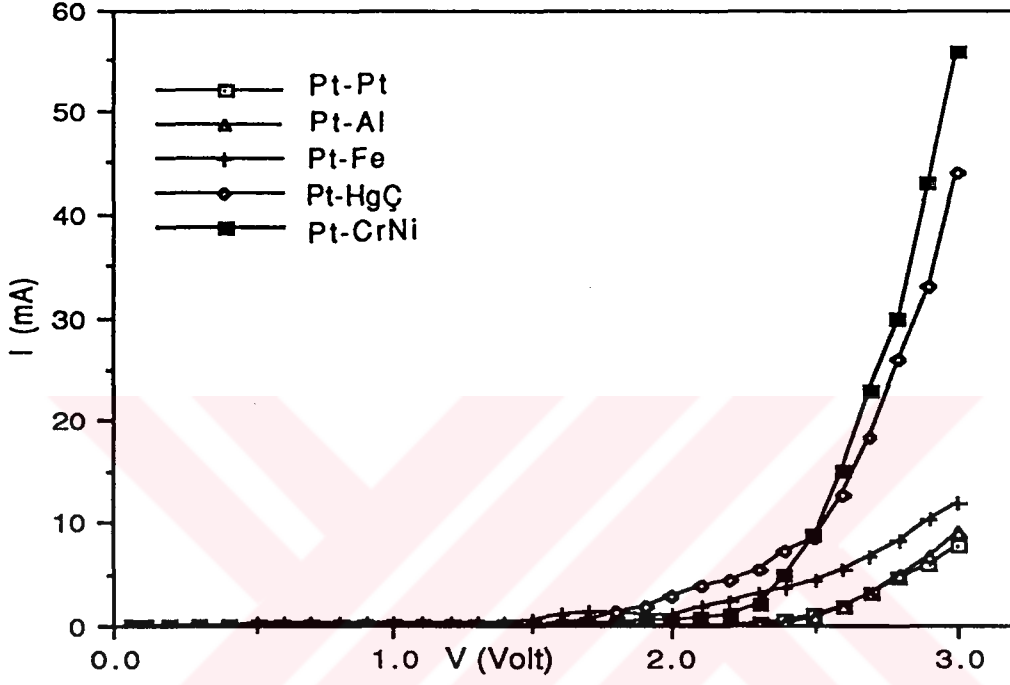
Elektrot Çiftleri	Ayrışma Gerilimi (V)
Pt-Al	2.48
Pt-HgÇ	2.28
Pt-Fe	2.18
Pt-CrNi	2.34
Pt-Pt	1.94

Çizelge 4'te görüldüğü gibi en düşük ayrışma gerilimi Pt-Pt de, en yüksek ayrışma gerilimi de Pt-Al çiftinde olmaktadır.

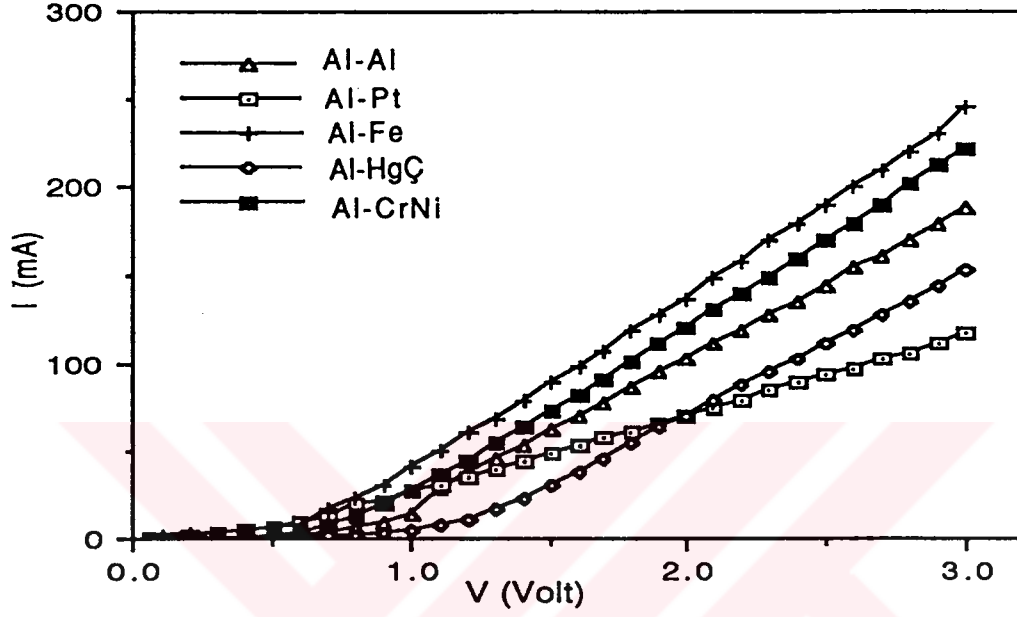
Alüminyumun anot olduğu Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi elektrot çiftleri kullanılarak 2N NaCl de (pH=5) elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 14'te gösterilmiştir. Şekil 14'te görüldüğü gibi Al-Fe ve Al-Pt elektrot çiftleri çok küçük bir aşırı gerilim uygulanmasından itibaren akımları artmaya başlamıştır. Diğer elektrot çiftlerinde ise Al-CrNi 0.6 V, Al-Al 0.8 V ve Al-HgÇ 1.0 V gibi bir aşırı gerilim uygulanmasından sonra akımda hızlı bir artış görülmektedir. Bu elektrot çiftlerinde akım geçişini sağlayan aşırı gerilimler oldukça küçüktür. Belirli bir potansiyelde en yüksek akım Al-Fe elektrot çifti ile elde edilmiştir (Şekil 14).

Demirin anot olduğu Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, Fe-HgÇ ve Fe-CrNi elektrot çiftleri kullanılarak 2N NaCl de (pH = 5) elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 15'te gösterilmiştir. Şekil 15'te görüldüğü gibi bu eşlemelerde Fe-Fe 1.00 V, Fe-Pt 0.68 V, Fe-Al 1.04 V, Fe-HgÇ 1.24 V ve Fe-CrNi 1.2 V aşırı gerilim uygulanmasından sonra akımları artmaya başlamıştır. Eğrilerde görüldüğü gibi Fe-Fe ve Fe-Pt çiftlerinin akım-potansiyel eğrileri birbirine yakın değerlerde gitmektedir. Sabit bir potansiyelde en yüksek akımı Fe-CrNi gösterirken Fe-Fe de en düşük akım değeri görülmektedir.

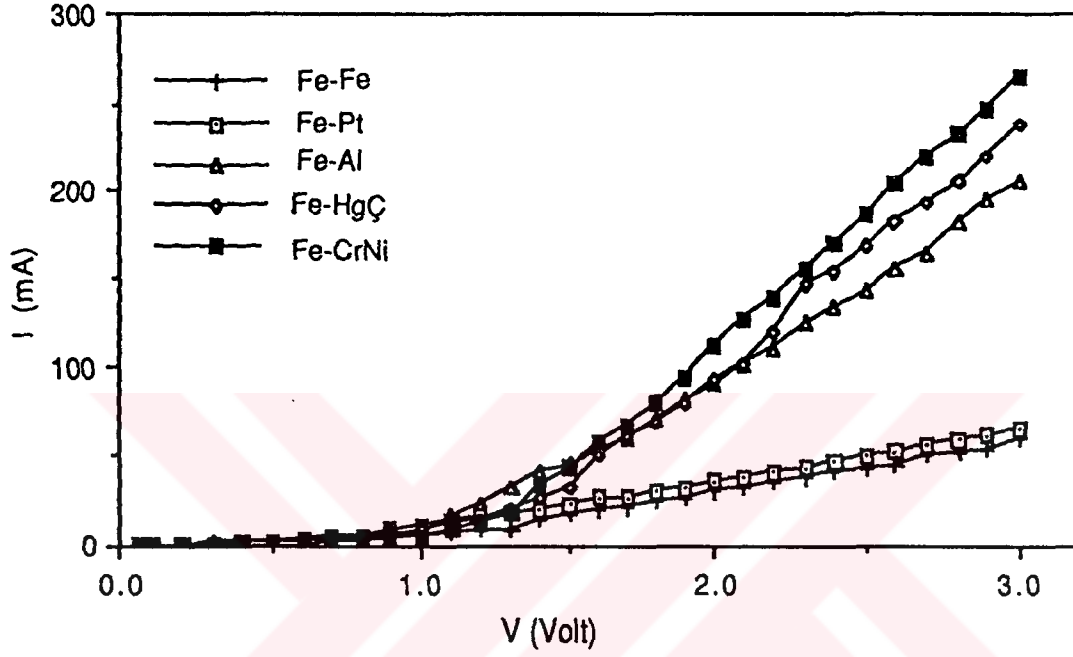
Demir esaslı civa çeliğinin anot olduğu HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt, HgÇ-Al, HgÇ-Fe ve HgÇ-CrNi elektrot çiftleri kullanılarak 2N NaCl de (pH = 5) elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 16 da gösterilmiştir. Şekil 16 da görüldüğü gibi bu eşlemelerde HgÇ-HgÇ 0.92 V, HgÇ-Pt 0.72 V, HgÇ-Al 0.68 V, HgÇ-Fe 1.00 ve HgÇ-CrNi 1.16 V gibi aşırı gerilimlerin uygulanmasından sonra akımları hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu çiftler içerisinde en yüksek akım değerini HgÇ-Pt çifti göstermektedir.



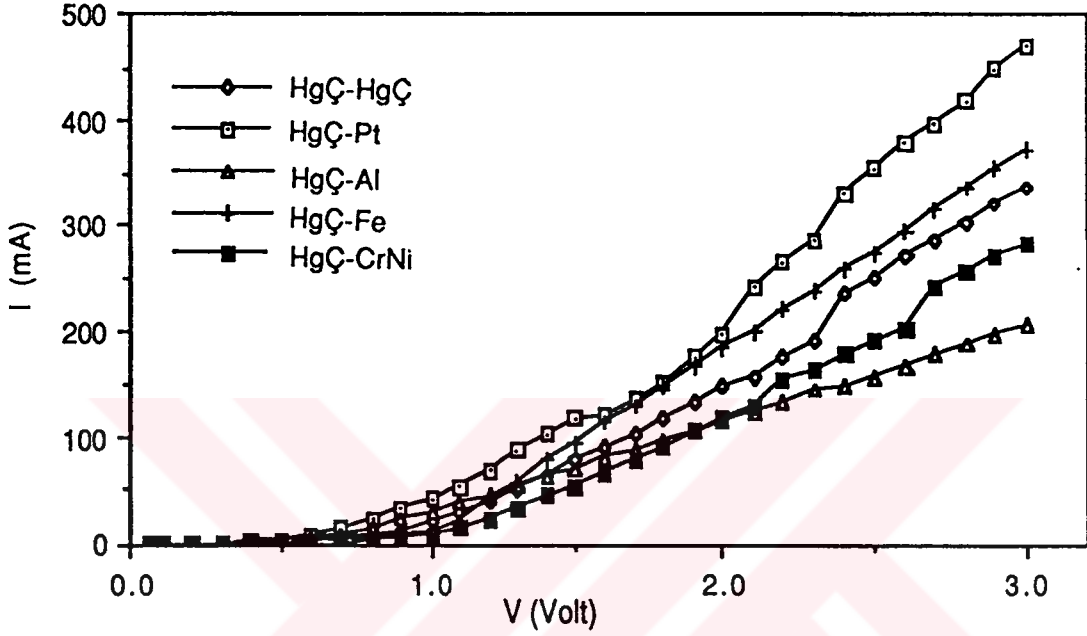
Şekil 13. Platinin anot olduğu Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt-HgÇ ve Pt-CrNi elektrot çiftleriyle 2 N NaCl elektrolitindeki (pH: 5) akım-potansiyel eğrileri



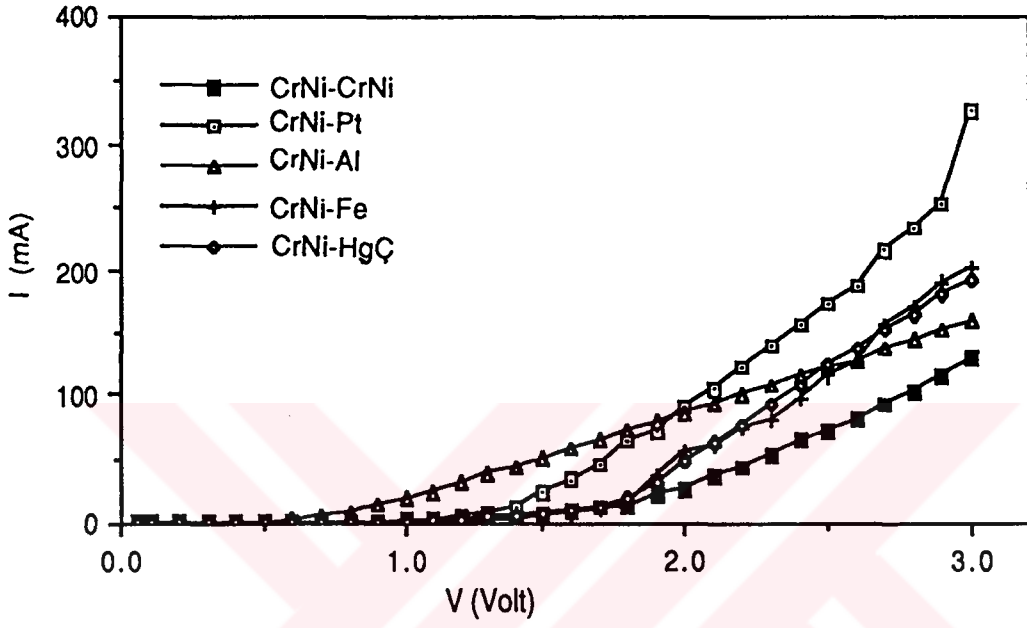
Şekil 14. Alüminyumun anot olduğu Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi elektrot çiftleriyle 2 N NaCl elektrolitindeki (pH: 5) akım-potansiyel eğrileri



Şekil 15. Demirin anot olduğu Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, Fe-HgÇ ve Fe-CrNi elektrot çiftleriyle 2 N NaCl elektrolitindeki (pH=5) akım-potansiyel eğrileri



Şekil 16. Civa çeliğinin anot olduğu HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt, HgÇ-Al, HgÇ-Fe, ve HgÇ-CrNi elektrot çiftleriyle 2 N NaCl elektrolitindeki (pH=5) akım-potansiyel eğrileri



Şekil 17. Kromnikel paslanmaz çeliğinin anot olduğu CrNi-CrNi, CrNi-Pt, CrNi-Al, CrNi-Fe, CrNi-HgÇ ve elektrot çiftleriyle 2 N NaCl elektrolitindeki (pH=5) akım-potansiyel eğrileri

Demir esaslı krom-nikel paslanmaz çeliğinin anot olduğu CrNi-CrNi, CrNi-Pt, CrNi-Al, CrNi-Fe ve CrNi-HgÇ elektrot çiftleri kullanılarak 2N NaCl de (pH=5) elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 17'de görülmektedir. Şekil 17 de görüldüğü gibi CrNi-CrNi 1.66 V, CrNi - Pt 1.34 V, CrNi-Al 0.80 V, CrNi-Fe 1.72 V ve CrNi-HgÇ 1.70 Voltluk aşırı gerilimlerin uygulanmasından sonra akım değerleri artmaktadır. Eğrilerde görüldüğü gibi 2 Volttan üst potansiyelerde en yüksek akım değeri CrNi-Pt de, en düşük akım değeri CrNi-CrNi elektrot çiftinde görülmektedir.

3.1.2. Sabit Potansiyelde Oluşan Hidrojen Gaz Hacmi

Şekil 18 a,b -25 a,b de çeşitli metal çiftleri için 2N NaCl de 2,3 ve 5 Voltluk sabit potansiyelerde oluşan akım-zaman ve hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri verilmiştir.

Platinin anot olduğu Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt-HgÇ, Pt-CrNi elektrotlarına doğru akım kaynağı yardımı ile 2V potansiyel uygulanmıştır. Bu potansiyelde, platinin anot olduğu elektrot çiftlerinde hidrojen gazı oluşacak kadar akım geçmediği saptanamamıştır.

Doğru akım kaynağı yardımıyla alüminyumun anot olduğu Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi, elektrotlarını içeren hücreye sabit 2 V potansiyel uygulanmıştır. Bu sabit potansiyelde zamanla değişen akım değerleri Şekil 18a'da, oluşan hidrojen hacminin zamanla değişimi Şekil 18b'de gösterilmiştir. En yüksek akım Al-HgÇ elektrot çiftinde oluşurken, en düşük akım Al-Pt çiftinde görülmektedir (Şekil 18a). Oluşan akıma bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı verimide aynı şekilde sıralanmaktadır (Şekil 18b).

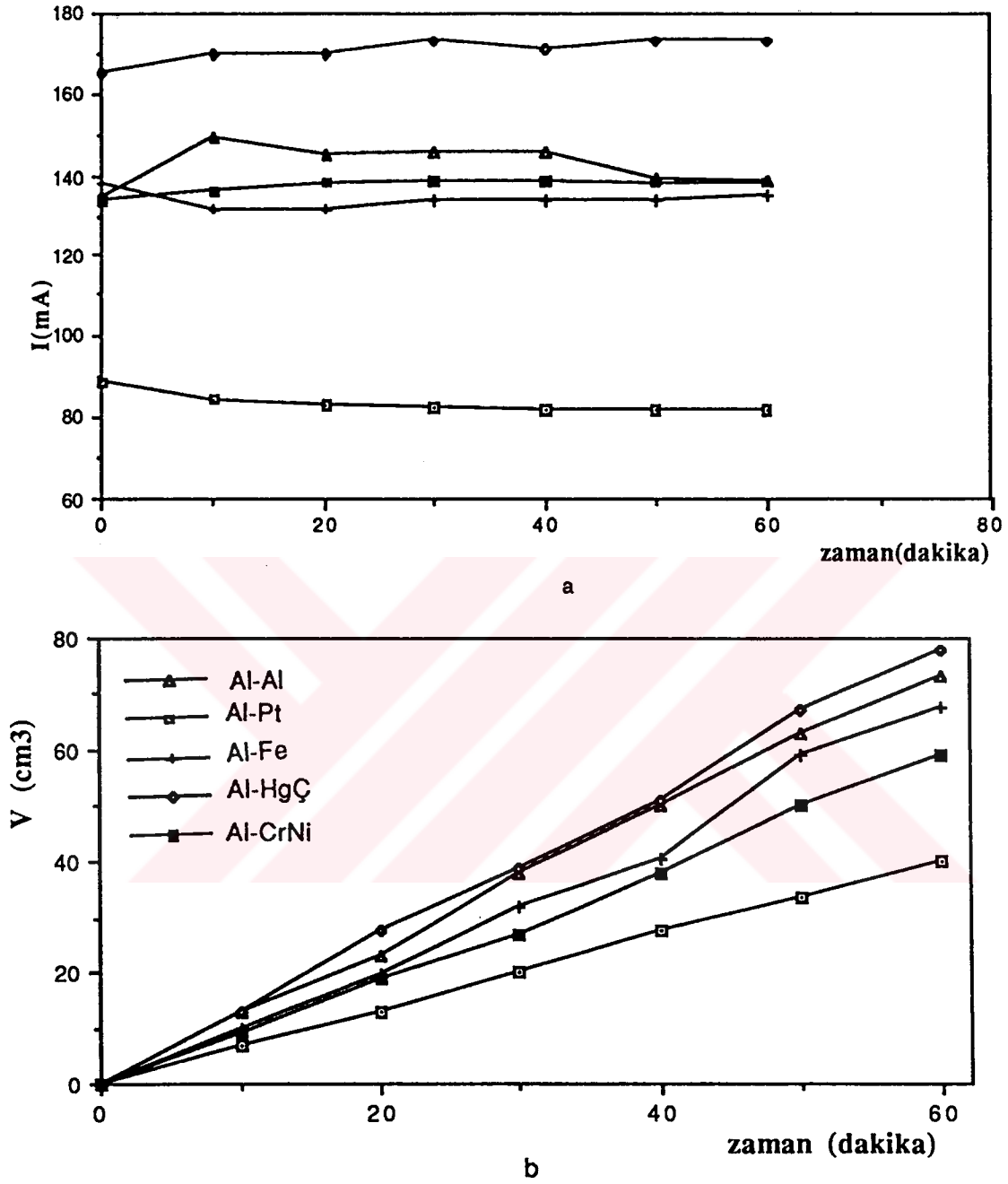
Şekil 19 da saf demir, civa çeliği (HgÇ) ve krom-nikel (CrNi) in anot olduğu Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt, HgÇ-Al, CrNi-CrNi, CrNi-Pt, CrNi-Al elektrotlarını içeren sisteme doğru akım kaynağı yardımıyla 2 V potansiyel

uygulanmıştır. Bu potansiyelde akım-zaman değişimleri Şekil 19a'da oluşan hidrojen hacminin zamanla değişimleri Şekil 19b'de gösterilmiştir. En yüksek akım Fe-Pt çiftinde oluşurken, bunu HgÇ'nin anot olduğu eşlemeler izlemekte ve en düşük akımı da CrNi-Al çifti göstermektedir (Şekil 19a). Elde edilen hidrojen gazı verimi de oluşan akıma bağlı olarak en yüksek Fe-Pt çiftinde, en düşük de CrNi-Al çiftinde elde edilmektedir (Şekil 19b). Diğer elektrot çiftleride bu ikisinin arasında yer almaktadır.

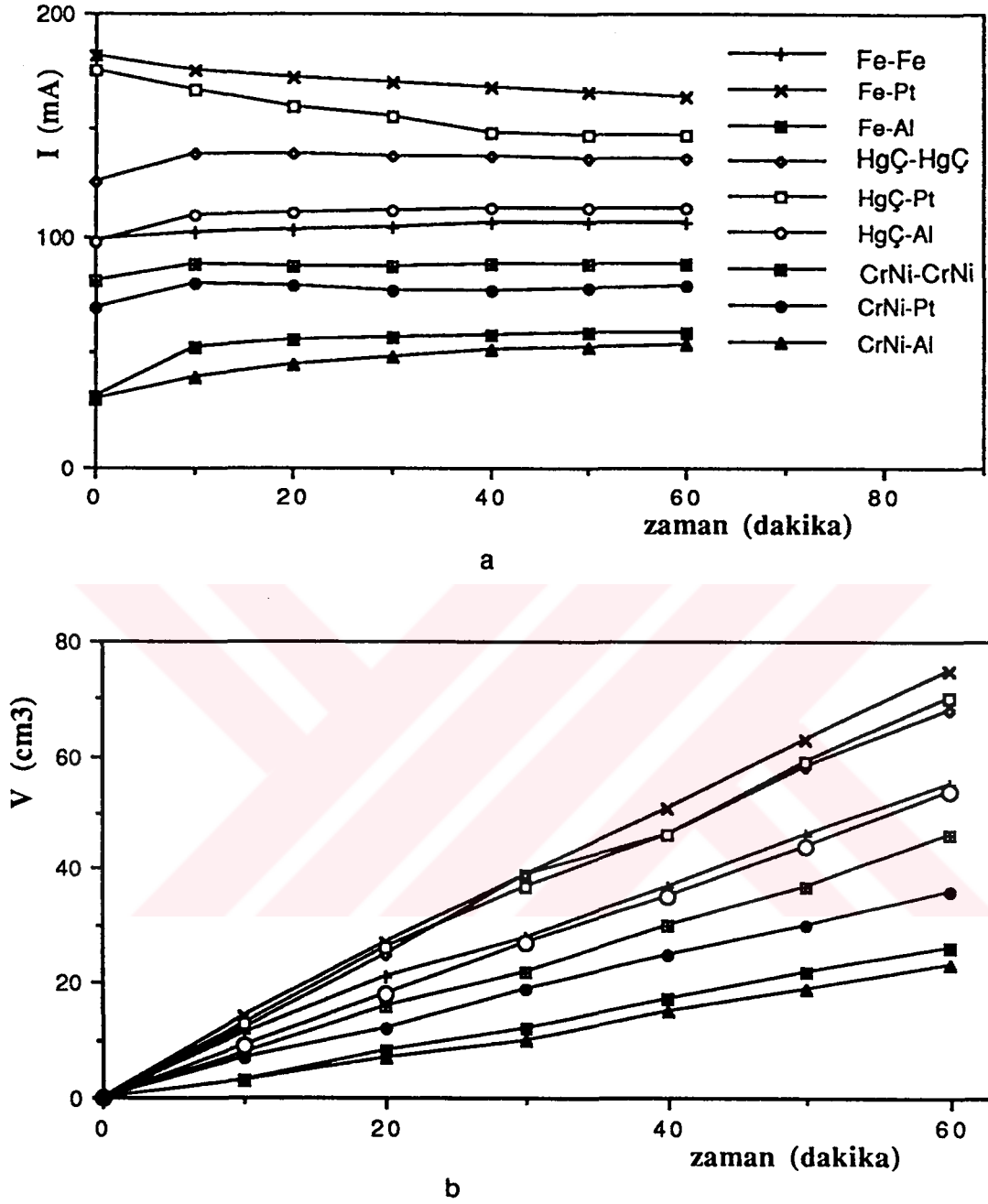
Şekil 20 de platinin anot olduğu Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt-HgÇ, Pt-CrNi elektrotlarından kurulan hücreye doğru akım kaynağı yardımıyla 3 V potansiyel uygulanmıştır. Sabit potansiyelde elde edilen akım-zaman değişimleri Şekil 20a'da, hidrojen gazı hacim-zaman değişimleri Şekil 20b'de gösterilmiştir. Bu potansiyelde en yüksek akım Pt-HgÇ çiftinde oluşurken, Pt-Fe, Pt-Al, Pt-Pt çiftlerinde akım değerlerinin birbirlerine yakın ve Pt-Pt'nin en düşük değerde olduğu görülmektedir (Şekil 20a). Akım dereğerlerine bağlı olarak en yüksek hidrojen gazı Pt-HgÇ çiftinde oluşurken, en düşük gaz Pt-Pt de oluşmaktadır (Şekil 20b). Bu potansiyelde Pt-CrNi elektrot çiftinde hidrojen gazı oluşacak kadar akım geçmemektedir.

Alüminyumun anot olduğu Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi elektrotlarından kurulu sisteme doğru akım kaynağı ile 3V potansiyel uygulanarak elde edilen eğriler Şekil 21'de verilmiştir. Bu potansiyelde akım-zaman değişimleri Şekil 21a da, hidrojen gazı hacimi-zaman değişimleri Şekil 21b de verilmektedir. Alüminyumun 3 V ta anot olduğu sistemlerde Al-HgÇ en yüksek akım değerine sahipken, Al-Pt çifti en düşük akım değerini göstermektedir (Şekil 21a). Bu akım değerlerine bağlı olarak en yüksek gaz hacmi Al-HgÇ çiftinde, en düşük gaz hacmi Al-Pt çiftinde ölçülmüştür (Şekil 21b).

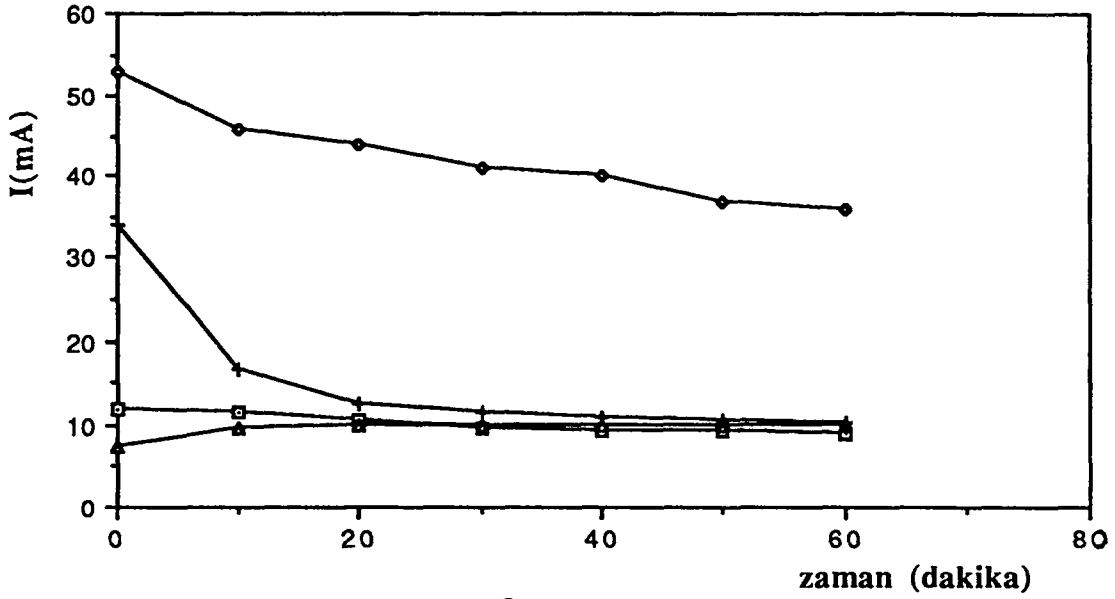
Demir, civa çeliği ve krom-nikel'in anot olduğu Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt, HgÇ-Al, CrNi-CrNi, CrNi-Pt, CrNi-Al elektrot çiftlerinden kurulu



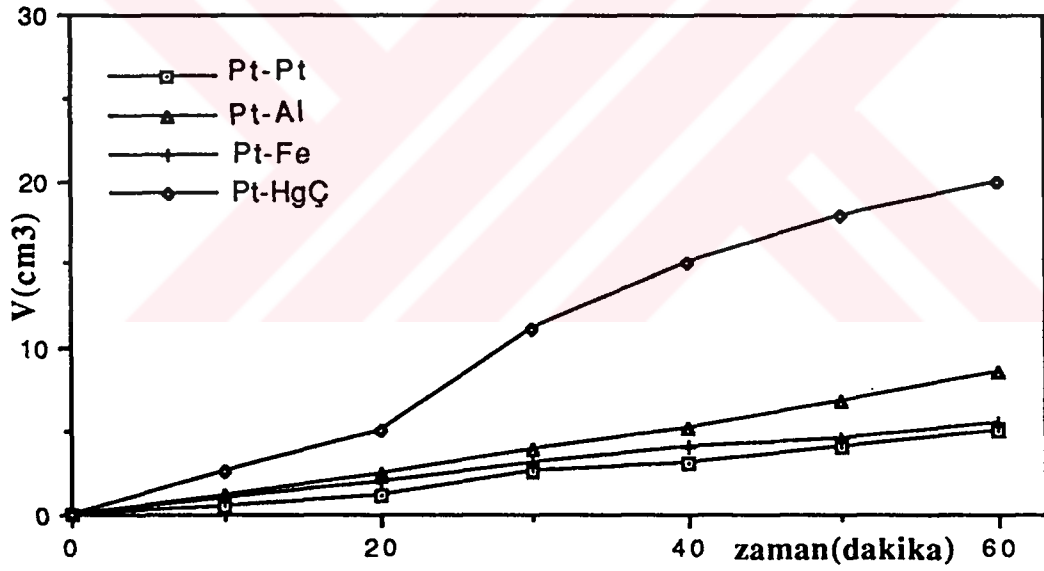
Şekil 18: Sabit 2 Voltta, 2N NaCl'de (pH=5) Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi elektrotlarındaki a)akım-zaman b)hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri.



Şekil 19: Sabit 2 Voltta, 2N NaCl'de (pH=5) Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt, HgÇ-Al, CrNi-CrNi, CrNi-Pt ve CrNi-Al elektrotlarındaki a)akım-zaman b)hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri.

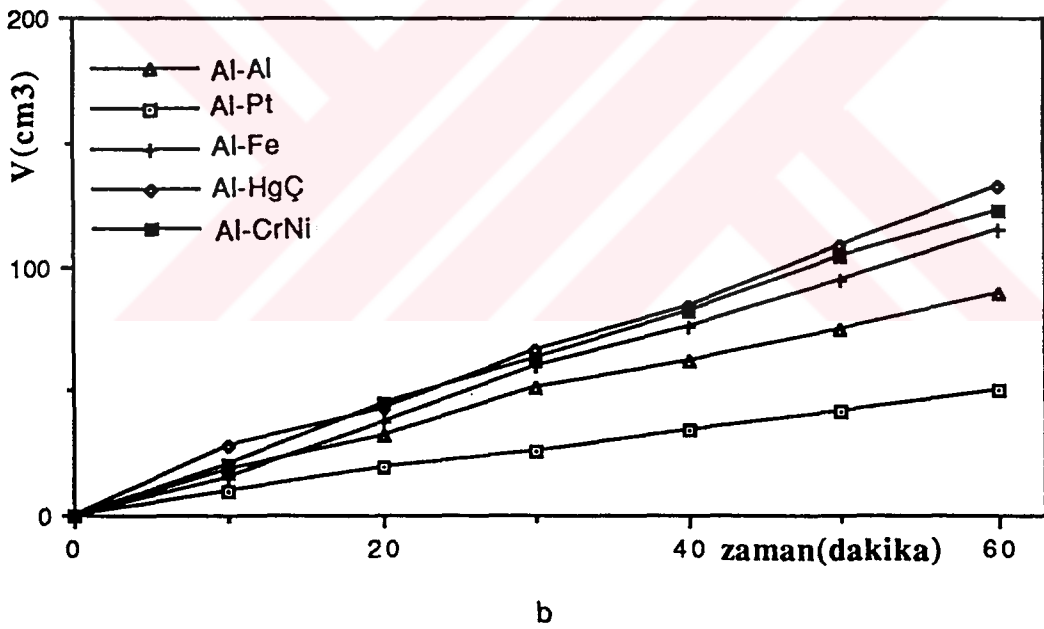
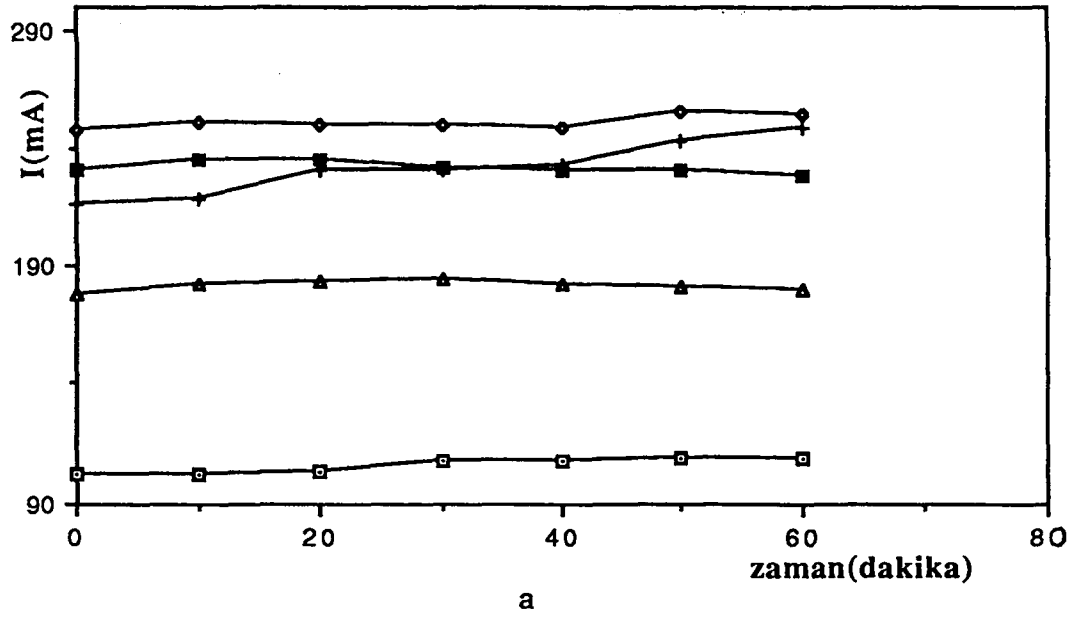


a

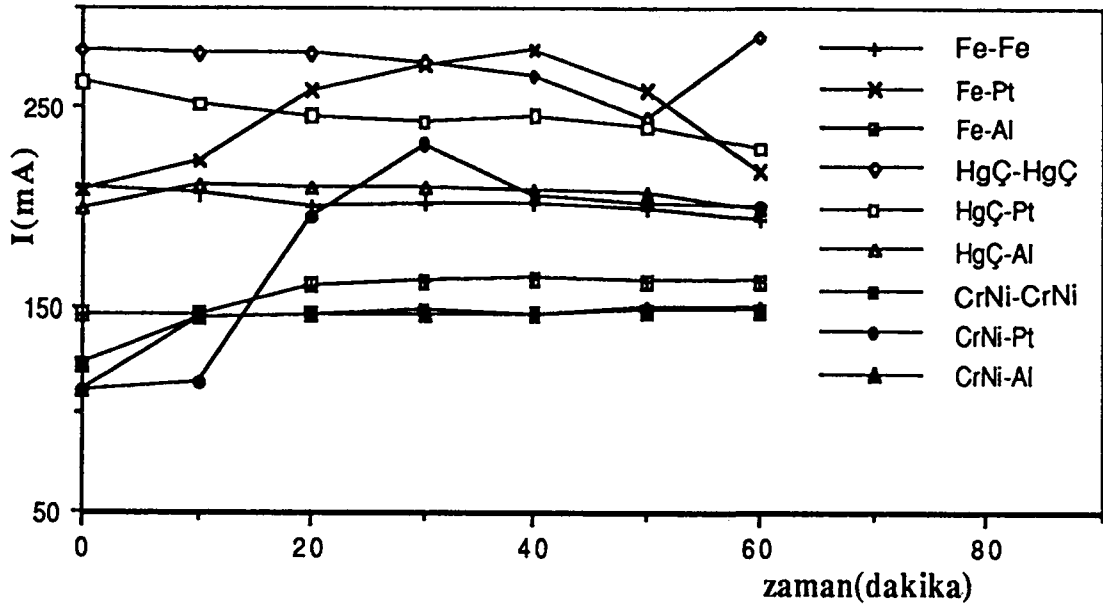


b

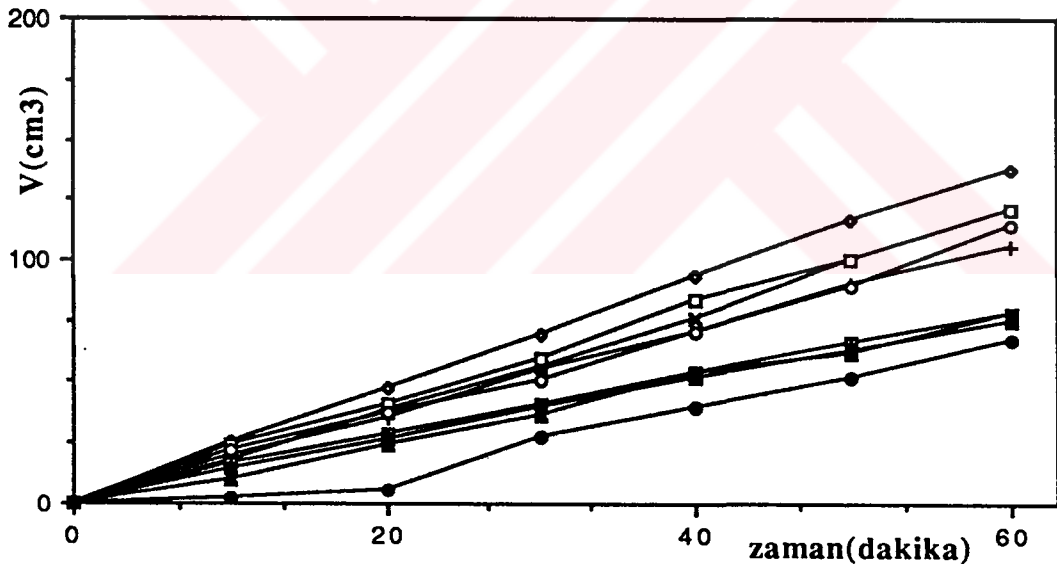
Şekil 20: Sabit 3 Voltta, 2N NaCl'de (pH=5) Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt-HgÇ ve elektrotlarındaki a) akım-zaman b) hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri.



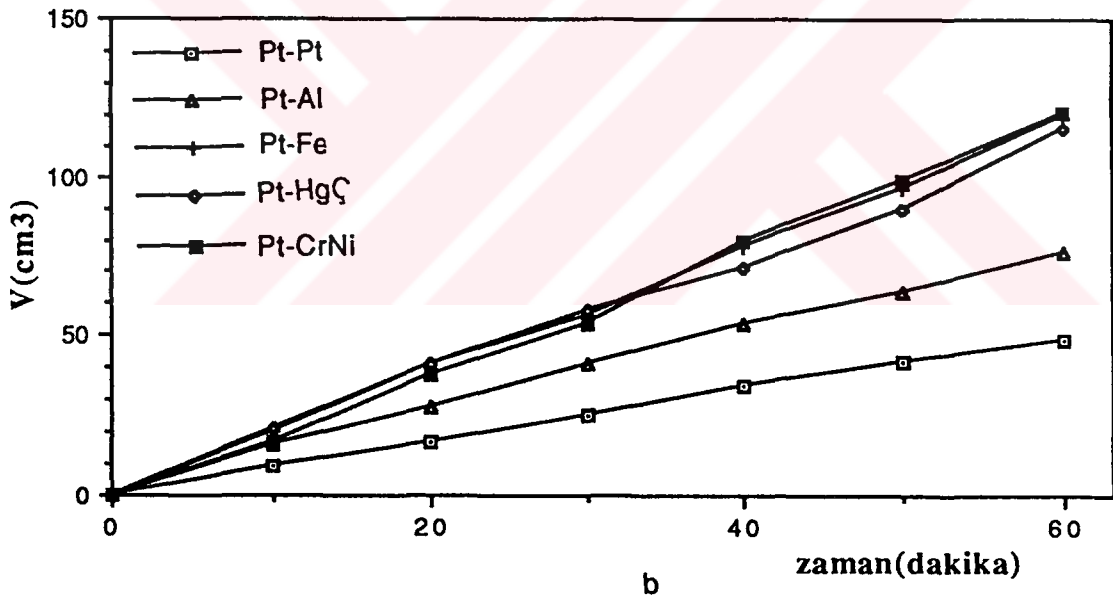
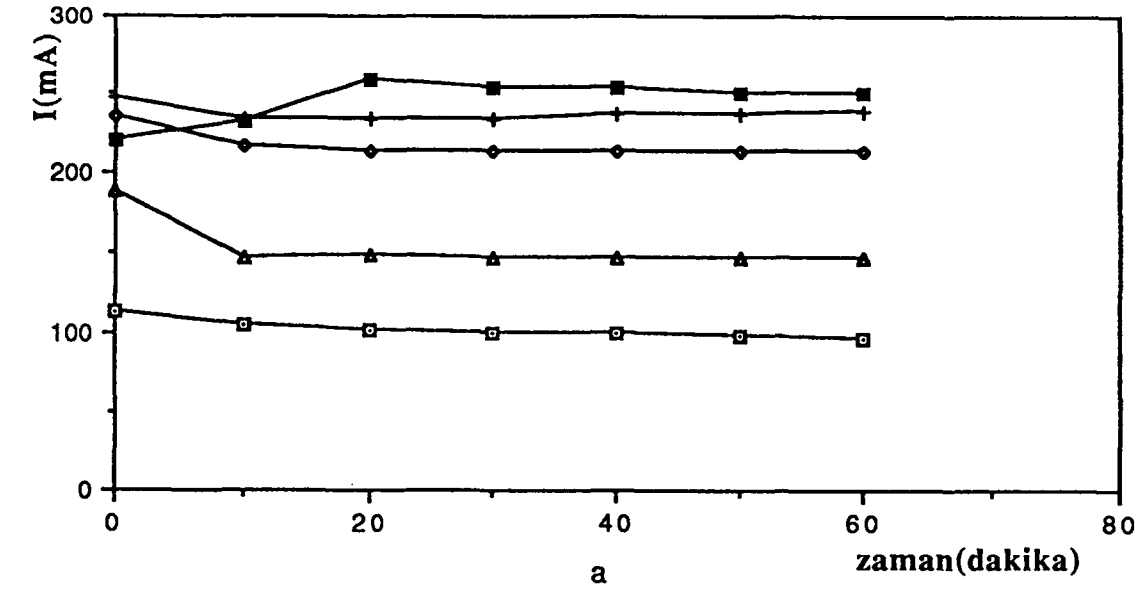
Şekil 21: Sabit 3 Voltta, 2N NaCl'de (pH=5) Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi elektrotlarındaki a)akım-zaman b)hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri.



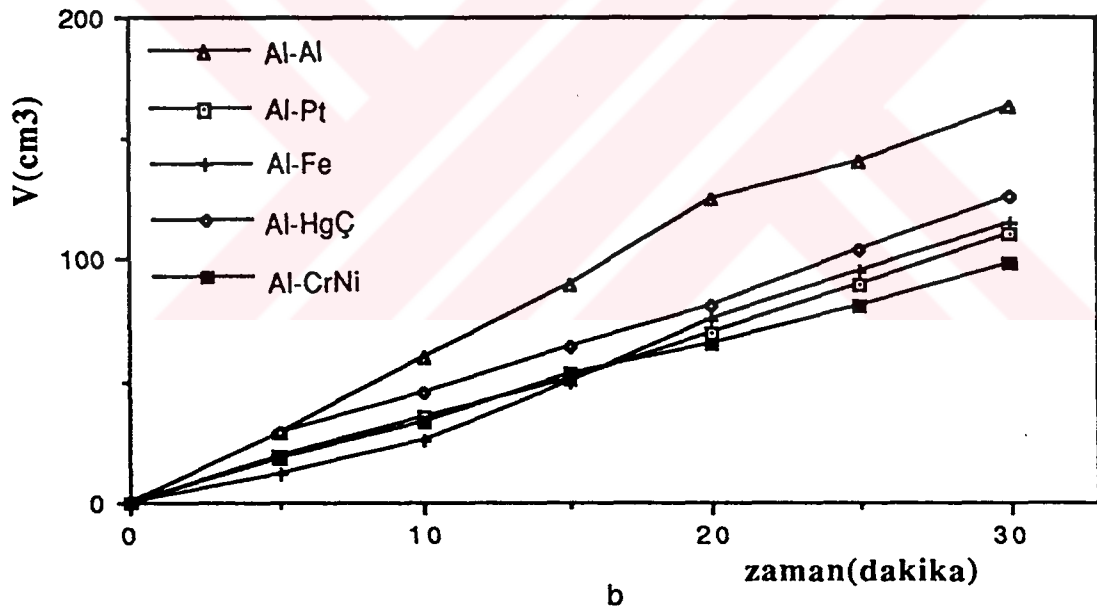
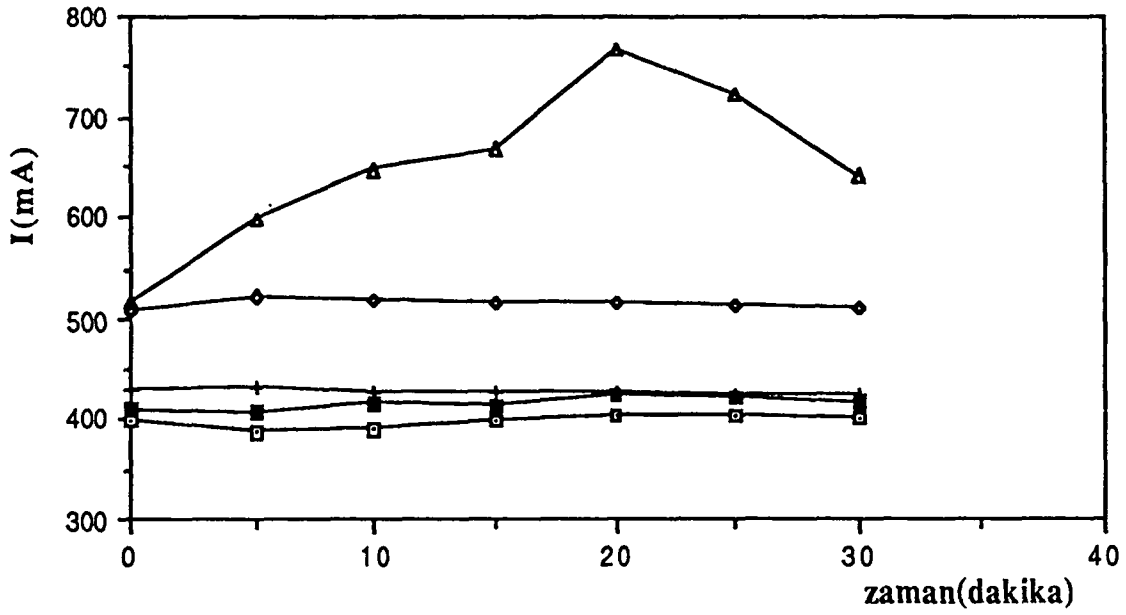
a



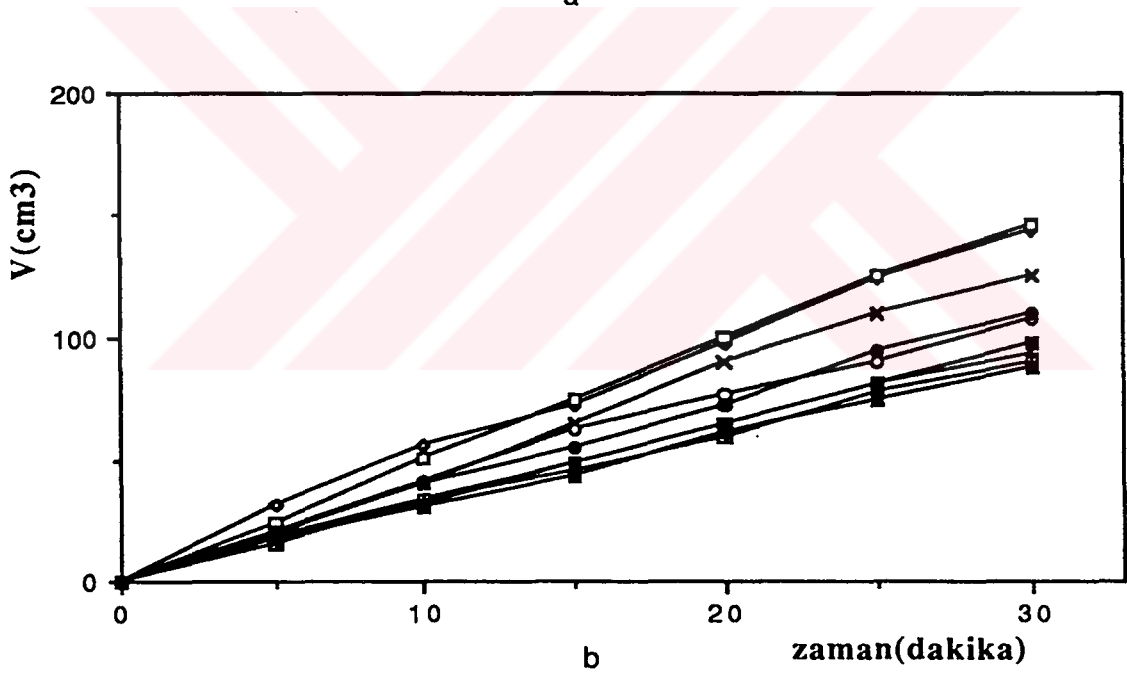
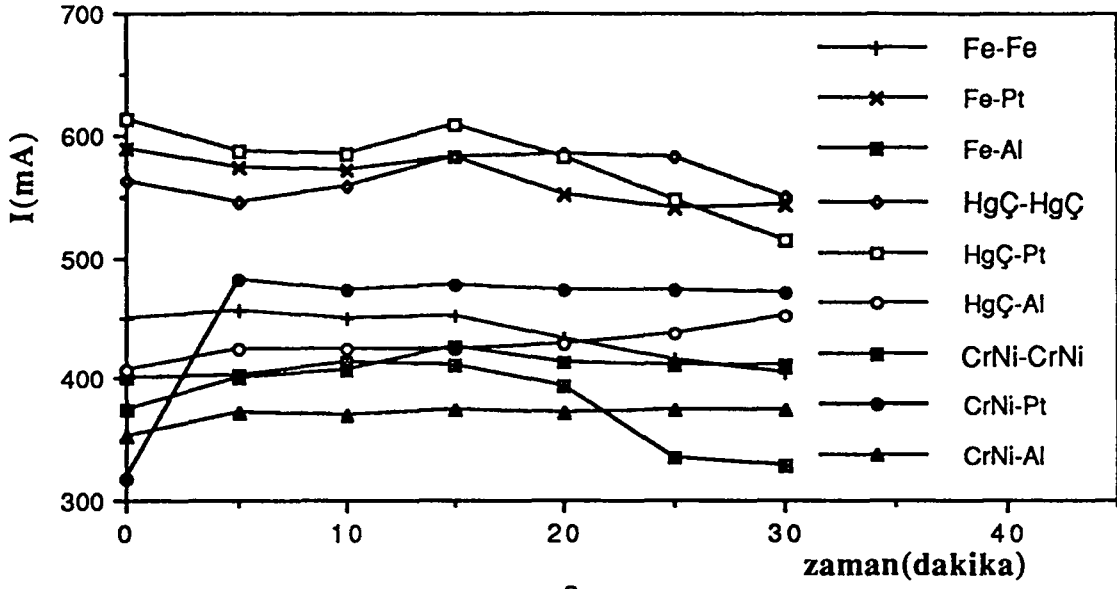
Şekil22: Sabit 3 Volta, 2N NaCl'de (pH=5) Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, HgÇ-HgÇ HgÇ-Pt, HgÇ-Al, CrNi-CrNi, CrNi-Pt ve CrNi- Al elektrotlarındaki a)akım-zaman b)hidrojen gaz hacmi-zaman değışimleri.



Şekil 23: Sabit 5 Voltta, 2N NaCl'de (pH=5)Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt-HgÇ vePt-CrNi elektrotlarındaki a)akım-zaman b)hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri.



Şekil 24: Sabit 5 Voltta, 2N NaCl'de (pH=5) Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi elektrotlarındaki a)akım-zaman b)hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri.



Şekil 25: Sabit 5 Voltta, 2N NaCl'de (pH=5) Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt, HgÇ-Al, CrNi-CrNi, CrNi-Pt ve CrNi- Al elektrotlarındaki a)akım-zaman b)hidrojen gaz hacmi-zaman değişimleri.

sisteme 3 V potansiyel uygulanarak elde edilen eğriler Şekil 22 de gösterilmiştir. Şekil 22a da görüldüğü gibi 3 Voltta en yüksek akım HgÇ-HgÇ çiftinde oluşurken, en düşük akım birbirine çok yakın değerlere sahip CrNi-Al ve CrNi-CrNi çiftinde oluşmaktadır. Oluşan akım değerine bağlı olarak en fazla gaz HgÇ-HgÇ çiftinde oluşurken, akım değeri en düşük olmamasına rağmen en az gaz CrNi-Pt çiftinde oluşmuştur (Şekil 22b).

Şekil 23 te platinin anot olduğu Pt-Pt, Pt-Al, Pt-Fe, Pt-HgÇ ve Pt-CrNi elektrot çiftlerinden kurulu sisteme doğru akım kaynağı kullanılarak 5 V potansiyel uygulanmıştır. Bu potansiyelde akım-zaman eğrileri Şekil 23a da, hidrojen gazı hacim-zaman eğrileri Şekil 23b de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi en yüksek akım Pt-Fe çiftinden geçerken, en düşük akımda Pt-Pt çiftinden geçmektedir (Şekil 23a). Akıma bağlı olarak oluşan gazın hacmi Pt-Fe de en fazla, Pt-Pt de ise en az değerde ölçülmüştür (Şekil 23b). Diğer elektrot çiftleri ise Pt-Fe ve Pt-Pt arasında sıralanmaktadır.

Şekil 24 te alüminyumun anot olduğu Al-Al, Al-Pt, Al-Fe, Al-Fe, Al-HgÇ ve Al-CrNi elektrot çiftleri ile oluşturulan hücreye doğru akım kaynağı ile 5 V potansiyel uygulanarak elde edilen eğriler gösterilmiştir. Bu potansiyelde en yüksek akım Al-Al çiftinde oluşurken, Al-Fe, Al-CrNi ve Al-Pt birbirine yakın akım değerlerine sahip olup, en düşük akımı Al-Pt çifti göstermektedir (Şekil 24a). Elde edilen akım değerlerine bağlı olarak en fazla hidrojen gazı Al-Al çiftinde, akım değerinden bağımsız olarak en az gaz hacmi CrNi-Pt çiftinde ölçülmüştür (Şekil 24b).

Demir, civa çeliği ve krom-nikel'in anot olduğu Fe-Fe, Fe-Pt, Fe-Al, HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt, HgÇ-Al, CrNi-CrNi, CrNi-Pt, CrNi-Al elektrot çiftlerinden oluşturulan hücreye doğru akım kaynağı yardımıyla 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen eğriler Şekil 25'te gösterilmiştir. Şekil 25 a'da görüldüğü gibi bu potansiyelde en yüksek akım değerlerini birbirine yakın değerlere sahip HgÇ-HgÇ ve

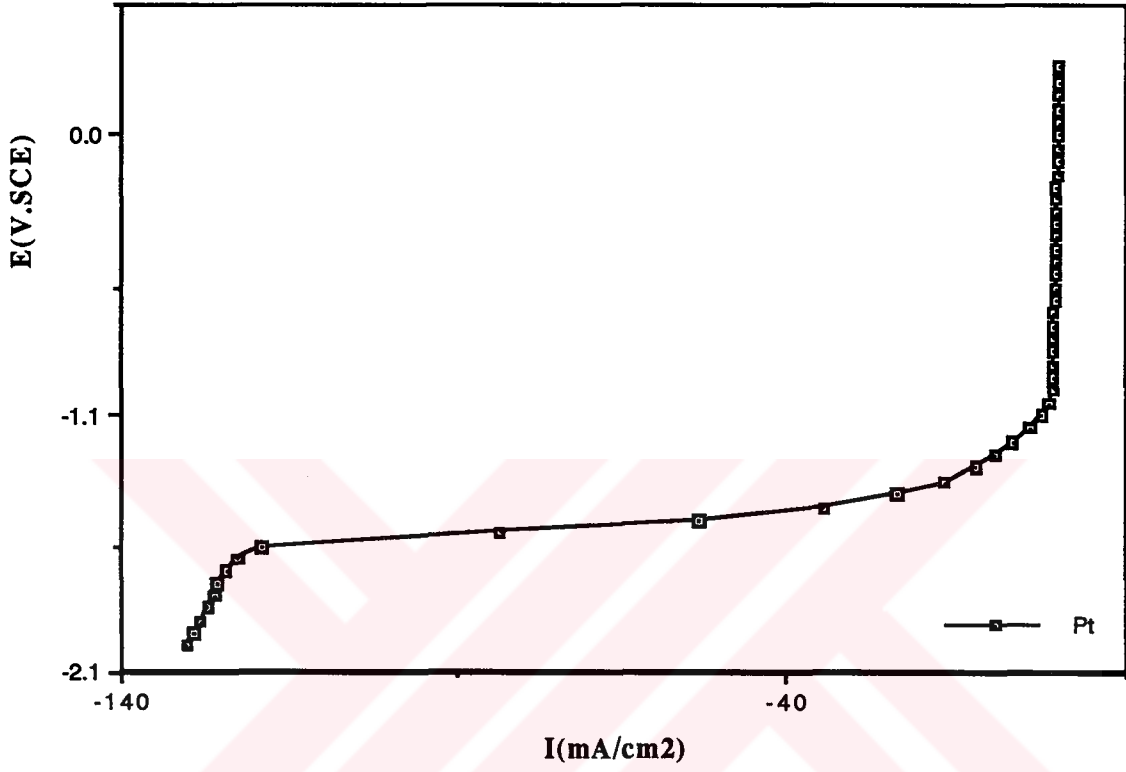
HgÇ-Pt çiftleri gösterirken, en düşük akım değerleride Fe-Al, daha çokta CrNi-Al çiftinde gözlenmektedir. Oluşan akım değerlerine bağlı olarak en fazla hidrojen gazı HgÇ-Pt ve ona çok yakın ölçülen HgÇ-HgÇ çiftlerinde ölçülmekte olup, en az hidrojen gazı da CrNi-Al çiftinde ölçülmüştür (Şekil 25b). Bu potansiyelde en yüksek akım değerleri HgÇ-HgÇ, HgÇ-Pt ve Fe-Pt çiftlerinde oluşurken diğer elektrot çiftlerinde akım değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bununla birlikte anot metalinin hızla çözünmesi ve aşırı salınımlar olması sağlıklı bir kıyaslama yapmaya olanak tanımamaktadır.

3.2. Akım-Potansiyel Eğrileri

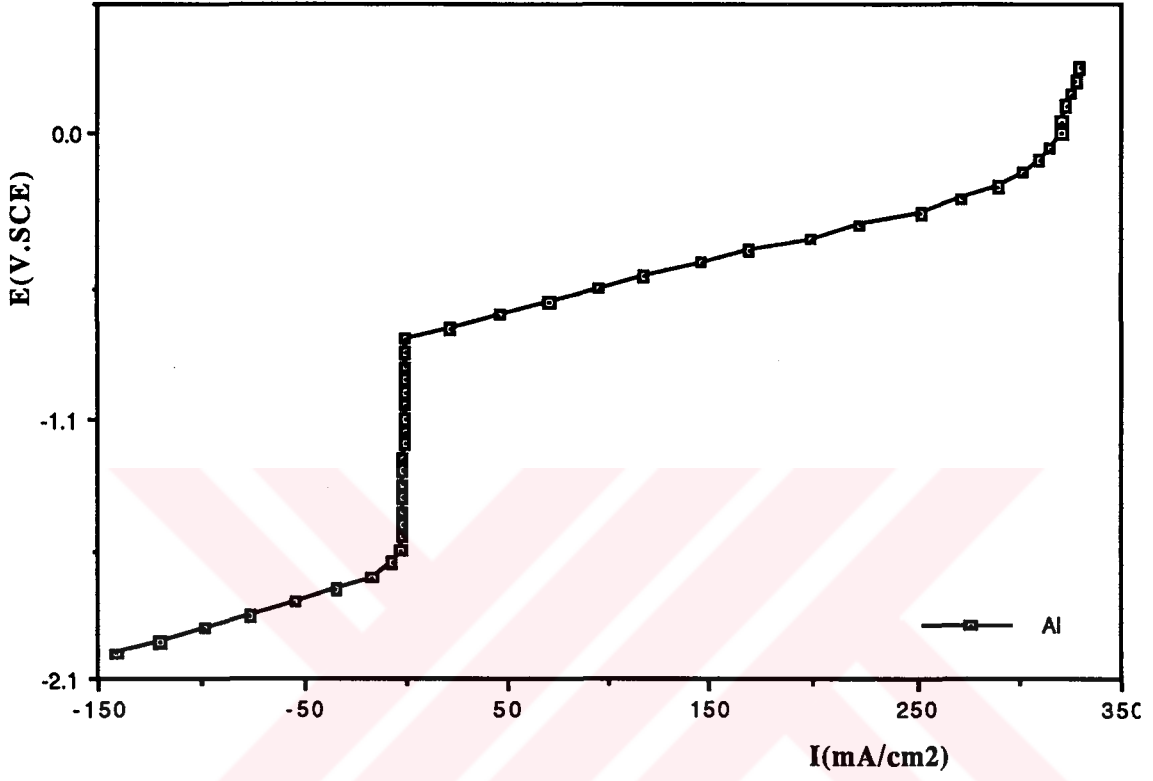
Şekil 26-30 da sırasıyla Pt, Al, Fe, HgÇ ve CrNi'in +0.4 ile -2 V aralığında akım-potansiyel eğrileri verilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt alınmış, karşılaştırma elektrodu olarak standart kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Şekiller de görüldüğü gibi her bir elektrodun denge potansiyelleri sırasıyla platinde +0.264 V, Alüminyumda -0.794 V, demirde -0.568 V, civa çeliğinde -0,547 V ve krom-nikel paslanmaz çeliğinde -0.270 V değerindedir (Şekil 26-30).

Şekil 26'da platinin katodik davranışı görülmektedir. Denge potansiyelinden (+0.264 V) itibaren \sim -1.00 V'a kadar akım artışı çok küçük değerdedir. Şekilde görüldüğü gibi -1.00 V da akım yoğunluğu 0.81 mA.cm⁻² iken -2.00 V da 130 mA.cm⁻² değerindedir.

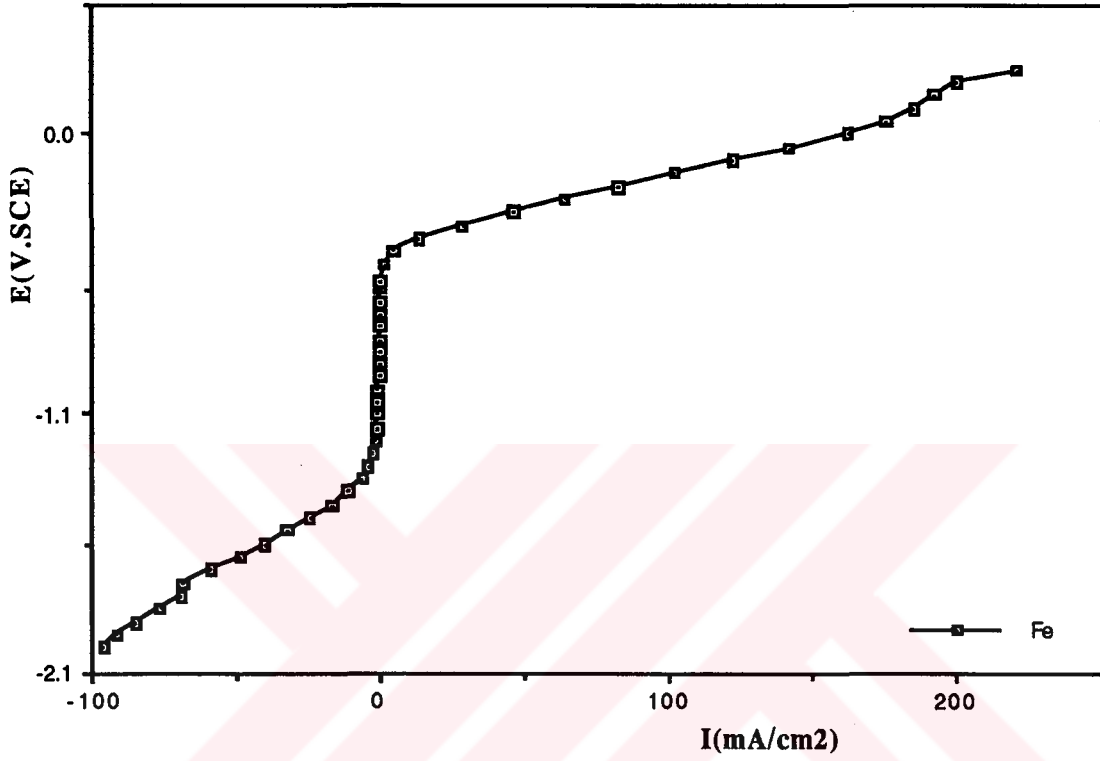
Şekil 27'de alüminyum için elde edilen akım-potansiyel eğrisi gösterilmiştir. Alüminyumun denge potansiyelinin -0.794 V olması nedeniyle, alüminyumun anodik ve katodik davranışları birarada görülmektedir (Şekil 27). Denge potansiyelinden -0.794 V itibaen yaklaşık -1.550 V'a kadar akım artışı küçük değerdedir. Şekil 27'de görüldüğü gibi -1.6 V'da akım değeri 2.22 mA.cm² değerindeyken -2.0 da 141 mA.cm² değerine yükselmiştir.



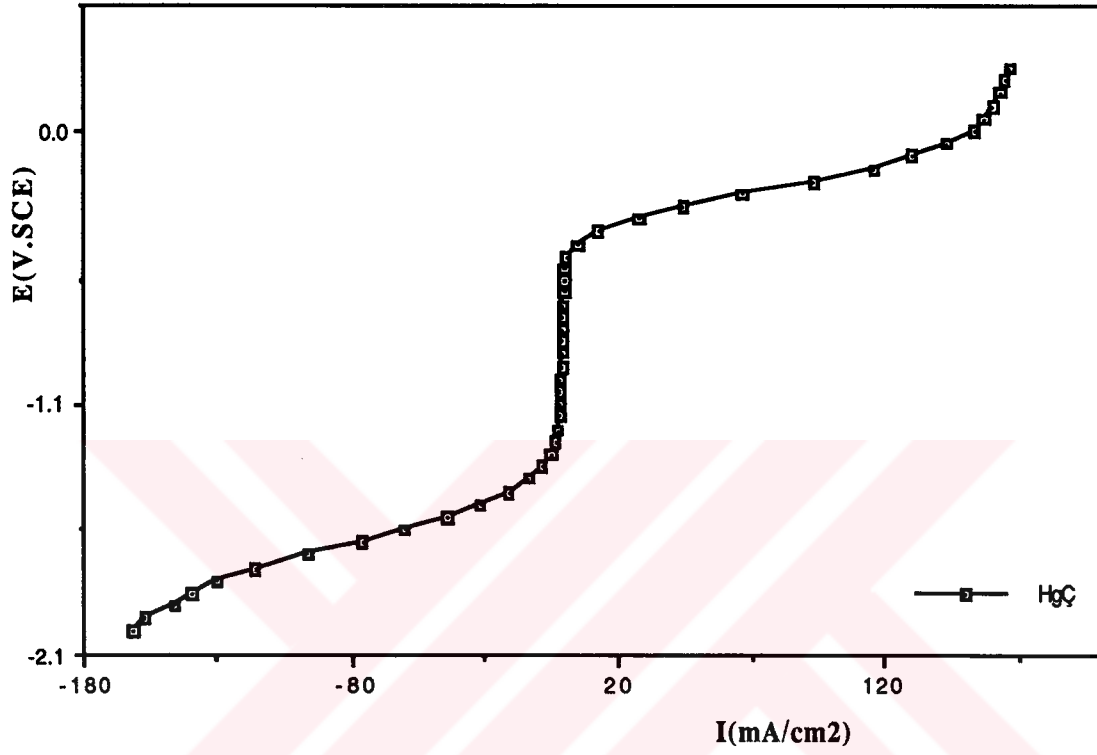
Şekil 26: Platinin, 2N NaCl de (pH=5) akım-potansiyel eğrisi.



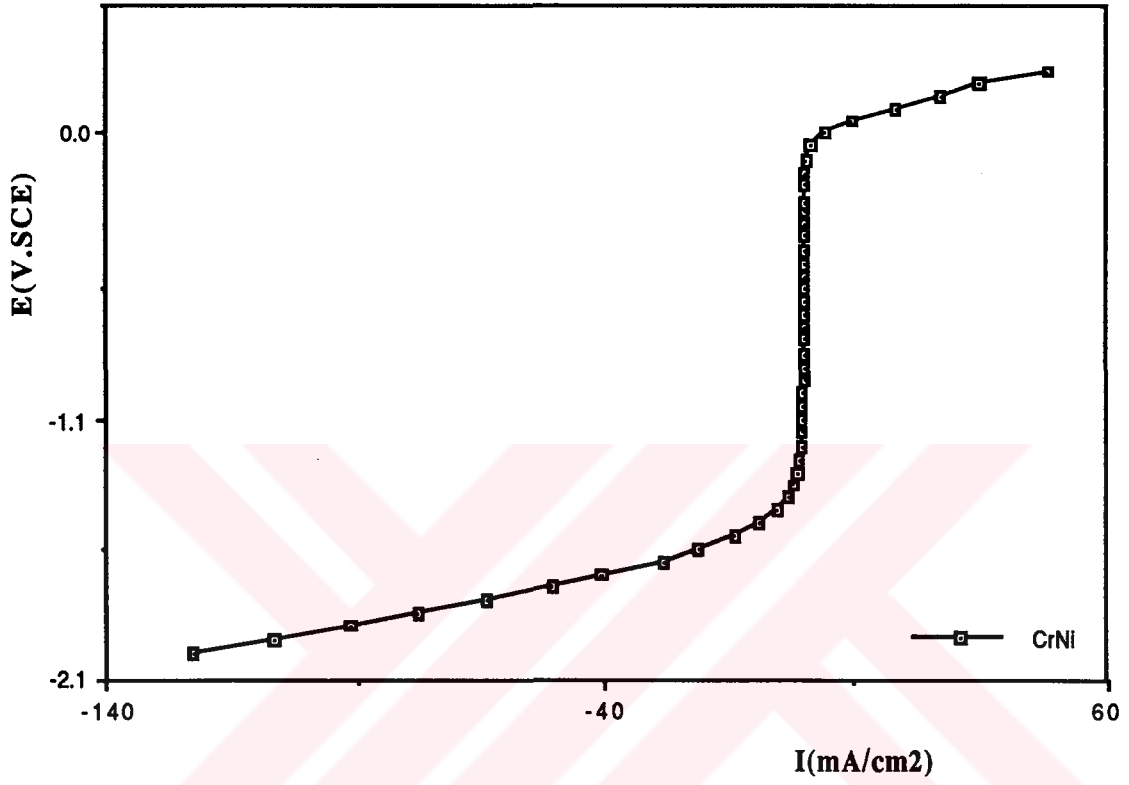
Şekil27: Alüminyumun, 2N NaCl de (pH=5) akım-potansiyel eğrisi.



Şekil 28: Demirin, 2N NaCl de (pH=5) akım-potansiyel eğrisi.



Şekil 29: Civa çeliğinin, 2N NaCl de (pH=5) akım-potansiyel eğrisi.



Şekil 30: Krom-nikel paslanmaz çeliğinin, 2N NaCl de (pH=5) akım-potansiyel eğrisi.

Şekil 28'de demirin akım-potansiyel eğrisi gösterilmiştir. Demirin denge potansiyelinin -0.568 Volt olması nedeniyle demirin anodik ve katodik -2.0 V ile $+0.25$ V aralığında birarada görülmektedir (Şekil 28). Denge potansiyelinden itibaren (-0.568 V) -1.2 V'a kadar akım çok küçük değerdedir. Şekil 28'de eğride görüldüğü gibi -1.25 V'da akım yoğunluğu 2.73 mA.cm⁻² iken, -2.0 V'da 26.15 mA.cm⁻² değerine ulaşmaktadır.

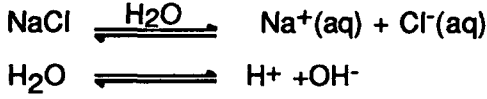
Şekil 29'da civa çeliğinin akım-potansiyel eğrisi gösterilmektedir. Civa çeliğinin denge potansiyeli -0.547 V bulunmuştur. Şekil 29'da görüldüğü gibi civa çeliğinde denge potansiyelinden itibaren -1.2 V'a kadar akım fazla değişmemiştir. Civa çeliğinde -1.2 V'da akım yoğunluğu 2.24 mA.cm⁻² değerindeyken -2.0 V'ta 161.23 mA.cm⁻² değerine yükselmiştir (Şekil 29).

Şekil 30'da krom-nikel paslanmaz çeliğinin akım-potansiyel eğrisi gösterilmiştir. Krom-nikel paslanmaz çeliğinin denge potansiyeli -0.270 V bulunmuştur. Şekil 30 da görüldüğü gibi krom-nikel çeliğinin denge potansiyelinden -1.3 V'a kadar akım yoğunluğu fazla değişmemiştir. Krom-nikel çeliğinde akım-yoğunluğu -1.35 V'ta 2.08 mA.cm⁻² değerindeyken -2.0 V'ta 122.93 mA.cm⁻² değerine çıkmaktadır.

Elde edilen eğrilerden, platin, demir, civa çeliği ve krom-nikel paslanmaz çeliğinde hidrojenin çıkmaya başladığı akım -1.300 ± 0.100 V aralığında değişirken alüminyum da hidrojen -1.650 V'ta çıkmaya başlamaktadır.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Deneyimlerimizde kullanılan ve elektriksel iletkenliği sağlayan 2N NaCl çözeltisi içerisindeki iyonlar aşağıdaki şekildedir :



Bu çözeltinin iyonik kuvveti (I) ve ortalama aktiflik katsayısı (γ_{\pm}) hesaplamak için;

$$\begin{aligned} I &= 1/2 \sum C_i Z_i^2 = 1/2(C_{\text{Na}^+} + Z^2_{\text{Na}^+} + C_{\text{Cl}^-} + Z^2_{\text{Cl}^-}) = 1/2 (2.1^2 + 2.1^2) \\ &= 4/2 = 2 \dots\dots\dots 4.1 \end{aligned}$$

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = - \frac{AZ_+Z_-\sqrt{2}}{1 + Ba\sqrt{2}} + bl \dots\dots\dots 4.2$$

bağıntıları kullanılmıştır. Bu bağıntıdaki 4.2 eşitliğinde $a = 4,0 \cdot 10^{-8}$ cm, $b = 0,055$, $A = 0,5091 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{1/2}$, $B = 0,3286 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{1/2}$ sabitleri 2 N elektrolit derişimine kadar geçerli olan değerlerdir (BERKEM, 1984) olup aktiflik katsayısı aşağıdaki şekilde hesaplanarak bu değer tersinir ayrışma gerilimlerinin (Eter a.g) belirlenmesinde kullanılmıştır.

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = - \frac{0,5091 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \sqrt{2}}{1 + 0,3286 \cdot 10^8 \cdot 4,0 \cdot 10^{-8} \sqrt{2}} + 0,055 \cdot 2 \dots\dots\dots 4.2$$

$$\gamma_{\pm} = 0,721$$

Anoda göç eden anyonlar OH^- ve Cl^- iyonlarıdır. Bu iyonların standart indirgenme potansiyelleri $e^{\circ}_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,40 \text{ V}$ ve $e^{\circ}_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,3583 \text{ V}$ değerlerindedir. Bu anyonların çalışma koşullarındaki elektrot potansiyelleri ise, $e_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,40 - 0,059 \log 10^{-9}$ ($\text{PO}_2 = 1 \text{ atm}$)4.3
 $e_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,931 \text{ V}$

$$e_{Cl_2/Cl^-} = 1.3583 - 0.059 \log 2.0,721 \quad (P_{Cl_2} = \text{latm}) \dots\dots\dots 4.4$$

$$e_{Cl_2/Cl^-} = 1,349 \text{ V}$$

değerlerinde olmaktadır. Bu değerlerde görüldüğü gibi oksijenin çıkma olasılığı klordan fazladır. Fakat oksijenin platin üzerinde aşırı gerilimi 0.721 V olduğundan, $e_{O_2/OH^-} = 1.652 \text{ V}$ 'a yükselmektedir. Klorun, platin üzerinde aşırı gerilim çok küçüktür. Bu nedenle, ilk önce platin üzerinden klor gazı çıkar, ancak yüksek potansiyelerde oksijeninde çıkma olasılığı vardır.

Katoda göç eden iyonlar H^+ ve Na^+ dur. Bu iyonların standart indirgenme potansiyelleri de 0,00 V ($e^{\circ}_{H^+/H_2}$) ve -2,71 V ($e^{\circ}_{Na^+/Na}$) değerlerindedir. Elektrot potansiyelleri ise;

$$e_{H^+/H_2} = 0,00 + 0,59 \log 10^{-5} = -0,295 \text{ V} \dots\dots\dots 4.5$$

$$e_{Na^+/Na} = -2,71 + 0,059 \log 2.0,721 = -2.70 \text{ V} \dots\dots\dots 4.6$$

değerlerinde olmaktadır. Platin üzerinde hidrojenin aşırı gerilimi ihmal edilecek düzeydedir. Bu nedenle katotta H_2 oluşur.

Çizelge 5'te farklı elektrot çiftlerinin 2N NaCl de (pH=5) olası katot ve anot reaksiyonları, tersinir ayrışma gerilimleri (Eter a.g) , ölçülen ayrışma gerilimleri (E ölç. a.g, Çizelge 4), ayrışma aşırı gerilimleri ($\eta = E \text{ ölç. a.g} - E_{\text{ter a.g}}$) ve literatürde bu akımlara karşılık olan hidrojen aşırı gerilimleri verilmiştir.

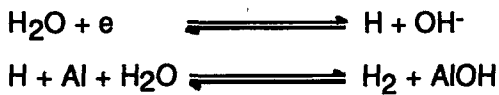
Platinin anot, diğer elektrotların katot olduğu (Pt, Al, Fe, HgÇ, CrNi) koşullarda anotta Cl_2 ve katotta H_2 gazı çıkmaktadır. Kalomel elektroda karşı belirlenen denge potansiyelinde de görüldüğü gibi en soy metal platindir (Çizelge 3). Çizelge 5'de verilen Eter a.g. ve E ölç. a.g. değerlerinden de görüldüğü gibi platinin anot olduğu sistemlerde yürüyen bir tepkime kendiliğinden oluşmaz. Dışarıdan elektrik akımı uygulanarak tepkime oluşturulmaktadır. Platinin diğer elektrotlara göre soy olması nedeniyle, platinin anot olduğu koşullarda elektroliz olayı gerçekleşmektedir. Literatürde ve deneysel bulgularla bulunan ayrışma aşırı gerilimleri kıyaslandığında Pt-Pt çifti hariç diğer elektrot η değerlerinin oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Platinin anot olduğu diğer elektrotların katot olduğu koşullarda oluşan veriminde fazla olmadığı Şekil 20, 23 de görülmektedir. Platinin katodik davranışını gösteren Şekil

26 daki verilerden yararlanarak ölçülen her akıma karşı oluşan aşırı gerilimler ($\eta = E-E$ denge) belirlenmiştir. Çizelge 6'da görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça aşırı gerilim artmaktadır. Bu durum literatür değerleriyle uyumludur (CREIGHTON, 1969).

Alüminyumun anot diğer metallerin katot olduğu sistemlerde olası anot ve katot tepkimeleri Çizelge 5'de verilmiştir. Anotta indirgenme potansiyelleri $e_{O_2/OH^-} = 1.65$ V, $e_{Cl_2/Cl^-} = 1,349$ V ve $e_{Al^{3+}/Al} = -1,706$ V olan tepkimelerden, $Al \longrightarrow Al^{3+} + 3e$ tepkimesinin olma olasılığı en fazladır. Bu nedenle alüminyumun anot olarak kullanılan sistemlerde alüminyum iyonu sürekli olarak çözeltiye geçmekte ve elektrot hızla aşınmaktadır. Katotta H_2 oluştuğundan bu sistemlerin ayrışma gerilimi $-1,529$ V (Eter a.g = $e_A - e_K$) değerindedir. Bu ayrışma gerilimi ve anodun (alüminyumun) aktif olması (Çizelge 3) tepkimenin kendiliğinden oluşacağını bize göstermektedir. Bu nedenle, alüminyum anot diğer elektrotların katot olduğu 2N NaCl (pH=5) de pil tepkimesi oluşmaktadır. Ancak çizelge 5'de E ölç. a.g değerleri görülmektedir. Bu değerler yüzeyde oksit filminin bozulmasına ve tersinir denge potansiyelinin kurulması için harcanan potansiyellerdir. Diğer yandan klorürlü ortamlarda anotta oluşan Al^{3+} iyonları



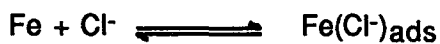
şeklinde bir tepkime oluşturup anot yüzeyinde bir tuz filmi oluşturmaktadır (BECK, 1984, 1985). Bu tuz filmi düşük potansiyelerde etkili olurken, yüksek potansiyelerde yüzeyde tutunamamaktadır. Bu nedenle, sabit 5 Volt potansiyelde alüminyumun anot, diğer elektrotların katot olarak kullanıldığı sistemlerde en fazla akım ve H_2 oluşmaktadır (Şekil 24). Alüminyumun katodik davranışını gösteren Şekil 27 eğrisi ve belirlenen aşırı gerilimlerde (Çizelge 6) görüldüğü gibi akım yoğunluğu arttıkça, alüminyumun aşırı gerilimi fazla artmamaktadır. Alüminyumun katot yüzeyinde olası tepkimelerin aşağıdaki şekilde olacağı ileriye sürülmektedir (DESPIC, 1990) :





Bu tepkime zinciri H_2 nin aşırı gerilimini düşürürken, akım yoğunluğunu artırmaktadır.

Demir ve demir esaslı malzemelerin (HgÇ, CrNi) anot, diğer elektrotların katot olduğu sistemlerde 2N NaCl (pH=5) olası tepkimeler Çizelge 5'de gösterilmiştir. Anotta indirgenme potansiyelleri $e_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,65 \text{ V}$, $e_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1,349 \text{ V}$ ve $e_{\text{Fe}^{++}/\text{Fe}} = -0,409 \text{ V}$ olan tepkimelerden, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2e$ tepkimesinin olma olasılığı en fazladır. Katotta hidrojen gazı olduğundan bu sistemlerin ayrışma gerilimi hesaplandığında $-0,291 \text{ V}$ olmaktadır. Bu ayrışma gerilimi ve anodun aktif olması (Çizelge 3) bu koşullarda tepkimenin kendiliğinden oluşacağını bize göstermektedir. Demir ve demirli malzemelerin anot olduğu 2N NaCl'deki sistemlerde pil tepkimesi oluşmaktadır. Yüzeyde oksit filminin bozulması, tersinir denge potansiyelinin kurulması ve ayrışma aşırı hidrojen gerilimi gibi etkenler E ölç. a.g değerinin $0,68-1,72 \text{ V}$ arasında değişmesine neden olmuştur. Demir ve demir esaslı malzemelerin anot olduğu koşullarda demir iyonları sürekli çözeltilmeye geçmektedir. Ortamda klorür iyonlarının bulunması bu olayı hızlandırmaktadır (LORBEER, LORENZ, 1980; ERBİL, 1984; DARWISH ve Ark., 1977; LORENZ, 1985). Yüksek oranda karbon içeren civa çeliğinde E ölç. a.g düşük değerlerdeyken, paslanmaz çelik olan CrNi çeliğinde E ölç. a.g yüksek değerdedir (Çizelge 5). Demir ve demir esaslı malzemelerin anot olduğu koşullarda demirin çözünme mekanizması aşağıdaki şekilde olduğu ileriye sürülmektedir (LORBEER, LORENZ, 1980; ERBİL, 1984; DARWISH ve Ark., 1977; LORENZ, 1985) :



Demir iyonlarının (Fe^{+2}) yüzeyden ayrılması elektrodun verimini düşürmekte ve oluşan hidrojen verimini azaltmaktadır (Şekil 22, 25). Civa çeliğinin bünyesindeki karbon hidrojen verimini artırmaktadır (Şekil 22). Paslanmaz çelik olan CrNi

çeliğinde en az akım oluşurken çözeltiye geçen Fe^{++} derişimi azalmaktadır. Çizelge 6'da görüldüğü gibi en az aşırı gerilim ve en fazla akım HgÇ görülürken, en fazla aşırı gerilim ve en az akım CrNi de görülmektedir.

Hidrojen eldesinde en önemli problemlerden bir tanesinde uygun elektrot ve elektrolit seçimidir. Çalışmamızda elektrolit (2N NaCl, pH=5) aynı alınmış, elektrotlar (Pt, Al, Fe, HgÇ, CrNi) farklı malzemelerden seçilmiştir. Deneysel bulgularda da görüldüğü gibi soy metal olan Pt hariç diğer elektrotlar anot görevini yaparsa çözelti kirlenmekte ve bileşimi değişmektedir. Bu nedenle anot olarak seçilen malzemenin soy karakterde olması gereklidir. Katot olarak seçilen malzemede ise aşırı gerilimi minimuma indirecek katalitik etkinin olması gereklidir. O halde katot olarak seçilen ve üzerinden hidrojen gazı oluşturacak metallerde aranılan özellikleri aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz :

1. Yüzey alan
2. Elektriksel iletkenlik
3. Aktif tabaka/çözelti ara yüzeyinde ve aktif tabakada kimyasal stabilite ve mekanik dayanıklılık
5. Seçicilikte katkıda bulunmak
5. Ekonomik elde edilebilirlik
6. Güvenli olması
7. Elektrokatalitik özellikler gibi temel parametrelerdir.

Yapılan çalışmada bu özellikleri taşıyan aşırı gerilimi düşük iki malzeme belirlenmiştir. Bunlar alüminyum ve civa çeliğidir. Bu malzemelerin katot olarak 2N NaCl de (pH=5) kullanılabilirlikleri ve verimleri oldukça fazladır. Anot olarak da soy metal olarak platin önerilebilmektedir.

Çizelge 5: Farklı elektrot çiftlerinde 2N NaCl'ün (pH=5) elektrolizinde oluşan ürünler ve aşırı gerilimleri

Metal Çifti Anot-Katot	Anot Reaksiyonları	Katot Reaksiyonları	Tersinir Ayrışma Gerilimi Eter a+g (Volt)	Ölçülen ayrışma E ölç.a+g gerilimi (Volt)	Ayrışma Gerilimi ^{*x} aşırı gerilimi η (Volt)	H ₂ aşırı gerilimleri (η)
Pt-Pt	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	1,644	1,94	0,296	0,024
Pt-Al	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	1,644	2,48	0,836	0,565
Pt-Fe	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	1,644	2,18	0,536	0,4474
Pt-HgÇ	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	1,644	2,28	0,636	0,725
Pt-CrNi	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	1,644	2,34	0,696	0,4474
Al-Al	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	0,80 ^x		0,745
Al-Pt	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	0,46 ^x		0,051
Al-Fe	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	0,50 ^x		0,5024
Al-HgÇ	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	1,10 ^x		0,752
Al-CrNi	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	0,62 ^x		0,4749
Fe-Fe	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	1,00 ^x		0,5024
Fe-Pt	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	0,68 ^x		0,051
Fe-Al	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	1,04 ^x		0,785
Fe-HgÇ	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	1,24 ^x		0,7788
Fe-CrNi	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	1,2 ^x		0,5571
HgÇ-HgÇ	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	0,92 ^x		0,7788
HgÇ-Pt	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	0,72 ^x		0,068
HgÇ-Al	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	0,68 ^x		0,826
HgÇ-Fe	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	0,00 ^x		0,5571
HgÇ-CrNi	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	1,16 ^x		0,5571
CrNi-CrNi	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	1,66 ^x		0,5571
CrNi-Pt	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	1,34 ^x		0,051
CrNi-Al	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	0,80 ^x		0,785
CrNi-Fe	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	1,72 ^x		0,5571
CrNi-AgÇ	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-	1,70 ^x		0,7788

* Pil tepkimesi olduğundan reaksiyon kendiliğinden olur, oluşan aşırı gerilim yüzeyi bozmak için kullanılmaktadır.

* * Elektrokimya prensipleri ve Tatbikatı Cilt I.

H.Jermain Creighton - Çevirenler : Prof. İlhami Cıvaoğlu ve Prof.Dr. Talat Erben

Tartışma ve Sonuçta Kullanılan Değerlerle İlgili Hesaplamalar :

Platin anot diğer elektrotların katot olduğu sistemlerdeki ayrışma gerilimleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\begin{aligned} \text{Eter. a.g} &= e_A - e_K = e_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} - e_{\text{H}^+, \text{H}_2} \\ &= 1,349 - (-0,295) = 1,644 \text{ Volt} \end{aligned}$$

Alüminyumun anot diğer elektrotların katot olduğu sistemlerde ki ayrışma gerilimleri :

$$\text{Eter. a.g} = e_A - e_K = e_{\text{Al}^{3+}, \text{Al}^-} - e_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 1,824 - (-0,295) = -1,529 \text{ V}$$

şeklinde hesaplanmıştır.

Demir ve demir esaslı malzemelerin anot diğer elektrotların katot olduğu sistemlerdeki ayrışma gerilimleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır :

Demir elektrotta ve civa çeliğinde

$$\text{Eter. a.g} = e_A - e_K = e_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}} - e_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -0,586 - (-0,295) = -0,291 \text{ V}$$

Krom nikel elektrotta

$$e_{\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}} = -0,557 + \frac{0,059}{2} \log 10^{-6} = -0,734 \text{ V}$$

$$e_{\text{Ni}^{2+}, \text{Cr}} = -0,23 + \frac{0,059}{2} \log 10^{-6} = -0,407 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \text{Eter. a.g} &= e_A - e_K = e_{\text{Cr}^{2+}, \text{Cr}} - e_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -0,734 - (-0,295) \\ &= -0,439 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Eter. a.g} &= e_A - e_K = e_{\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}} - e_{\text{H}^+, \text{H}_2} = -0,407 - (-0,295) \\ &= -0,112 \text{ V} \end{aligned}$$

ÖZET

Bir ülkenin yaşam standardı tükettiği enerji ile doğrudan orantılıdır. Enerji, ekonomik büyümenin yükünü taşıyan ve bir ülkenin tüm halkı için yaşamın ana ihtiyaçlarını sağlayan temel girdidir. Sonuç olarak bütün ülkeler halklarının yaşam standardını yükseltmek için enerji tüketiminde artış sağlamaya çalışmaktadırlar.

1990 yılında dünya enerji kaynaklarının kullanım yüzdeleri

Kullanım oranı (%)

1. Ham (işlememiş) Yağ	37.3
2. Kömür	28.0
3. Sıvılar ve gaz	22.6
4. Hidroelektrik	6.6
5. Nükleer	5.5
TOPLAM	100

Bu çizelgeye göre şu anda dünyadaki enerji talebinin yaklaşık %60'ı sıvı fosil yakıtlarla (petrol ve doğal gaz) karşılanmakta ve kullanılan kaynaklar hızla tükenmektedir. Buna ek olarak, fosil yakıtların çıkarılması, taşınması, işlenmesi ve özellikle son bileşiminin kullanımı için uygulanan teknolojiler ekonomiye dolaylı yada dolaysız olarak zararlı etki yapmaktadır. 1990 yılında yalnızca fosil yakıt kullanımlarının çevreye zararı 2.360 milyar dolar olarak belirlenmiştir. Sonraki yıllarda bu miktar daha da artacaktır. Çevre kontrolü için bilim adamları kirlilik düzeyi düşük fosil haricinde (fosile dayalı olmayan) enerji kaynakları ve yeni sistemler geliştirmeye çalışmaktadırlar.

Enerji konusunda yukarıda değinilen bilgiler ışığında ülkemizin durumunu gözönüne alacak olursak,

1. Ülkemizin fosil yakıtları oldukça sınırlıdır (kömür+petrol)

2. Fosil yakıtların çoğu ithal edilmekte ve ülke ekonomisine büyük yük getirmektedir.

3. Ülkemizde nükleer enerji kullanılmamaktadır. Diğer taraftan kullanılması halinde gerek ekonomik ve gerek çevre açısından rizikoları ortadır.

4. Hidroelektrik santralleri de geleceğin enerji sorununu çözmekte yeterli olmayacaktır.

Oysa, ülkemiz bulunduğu coğrafi konum itibariyle sürekli güneş enerjisi alabilen bir ülkedir. Özellikle ülkenin yaklaşık 1/3'ünü içine alan Güney-Güneydoğu Ege kesimi yılın her mevsiminde güneş ışınlarını yeterli oranda alabilmektedir. Bu enerjinin, yerel yada büyük gaz boru hatları yardımı ile ülkenin diğer kesimlerine hidrojen enerjisi olarak aktarımı mümkündür. Üretilcek hidrojen enerjisinin doğal gaz boru hatları ile, doğal gazla birlikte ülkenin diğer kesimlerine aktarılması da olanaklıdır.

Hidrojen üretiminde en önemli sorun elektrot ve elektrolit seçimidir. Katalitik etkili elektrotlar hidrojen verimini ekonomik olarak artıracak en önemli girdidir. Bu nedenle, güneş enerjisinden yararlanarak hidrojen eldesinde elektrot seçimi önemli olduğundan, bu konuda çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla değişik elektrotların (platin, alüminyum, demir, civa çeliği ve krom-nikel paslanmaz çeliği) 2N NaCl'de (pH=5) davranışları incelenmiştir. Doğru akım kaynağı ile akım-potansiyel eğrileri ve sabit potansiyelerde (2, 3 ve 5 Volt) akım-zaman hidrojen gazı hacim-zaman değişimleri belirlenmiştir. Elektrotların katot olarak kullanılabilirlikleri potansiyostatla elde edilen akım-potansiyel eğrileri yardımıyla belirlenen aşırı gerilim (η) büyüklüklerine göre değerlendirilmiştir. Sonuçta, aktif (negatif) potansiyelerde en düşük aşırı gerilim alüminyum ve civa çeliğinde olduğu belirlenmiştir. 2N NaCl de (pH=5) en fazla hidrojen oluşturan elektrotlar alüminyum ve civa çeliği olduğu saptanmıştır. Bu koşullardaki elektrotlar, ileride güneş enerjisinden hidrojen eldesinde ilk ele alınacak malzemeler olacaktır.

SUMMARY

The standard of living of a country is directly proportional to the energy it consumes. The energy is the basic input to sustain the economic growth and to provide the basic amenities of life for the entire population of a country. Consequently all the countries, are trying to increase their energy consumption to increase the living standards of their peoples.

World energy use in 1990

Uses percentage

1. Crude Oil	37.3
2. Coal	28.0
3. Liquids and Gas	22.6
4. Hydroelectric	6.6
5. Nuclear	5.5
TOTAL	100

At present, some %60 of the world energy demand is met by fluid fossil fuels (petroleum and natural gas), as shown in table and their reserves are being depleted fast. However, technologies for fossil fuel extraction, transportation, processing and particularly their end use, have harmful impacts on the environment, which cause direct and indirect damage to the economy. In 1990, alone the environmental damage caused by the use of fossil fuels added up to \$ 2,360 billion worldwide. Next year it will be increased. Scientist will develop low-polluting, non-fossil energy sources for new environmental control. In spite of fossil fuels they will develop new based energy system.

Our country position will be shown from above knowledge

1. Our country reserves of fossil fuels are very limited (coal+petroleum)
2. Lost of fossil fuels are imported and brought big load for economy.
3. Nuclear energy hasn't used in our country. On the other hand, both economy and environment have some risks at the using nuclear energy situation.
4. Hydroelectricity is not enough to solve the future energy problem.

Whereas, our country can take continuous solar energy as its geographical situation. Particularly all seasons at year sun shine can be taken enough amount to contain approximate 1/3 south-southeast Aegean parts in our country. It is possible, distribution of produced hydrogen with solar energy can be another parts of the country by local or big gas pipelines. It has been proposed that it could be distributed by natural gas pipelines with natural gas.

When the hydrogen gas used alone, it didn't have any environmental damage. The product of combustion is only H_2O . When the air pollution of big countries are taken careful especially at the winter months, this clean fuel will be understand its importance.

Electrode and electrolyt selection is the most important problem to produce hydrogen gas. The catalytic electrodes are the important input to increase hydrogen yield and to produce it economically. Therefore, it is important to select electrode at the production of hydrogen from solar energy. At this purpose, different electrodes (platinum, aluminum, iron, carbon steel and chromium-nickel stainless steel) have been examined their behaviour in a solution of 2 N NaCl (pH = 5). Under these conditions, current-potential and current-time, the yield of hydrogen gas-time at the fixed potentials (2, 3 and 5 V) curves have been obtained by the direct current source. The using of electrodes like cathode has been evaluated with over potentials (η) which have been obtained current-potential at the active potentials. It has been decided that aluminum and carbon steel have the highest hydrogen gas in the solution of 2 N NaCl (pH=5). Electrodes (aluminum and carbon steel) under these conditions, following studies, are to be tested materials for the production of hydrogen from solar energy.

KAYNAKLAR

- ARUL RAJ, I., VASU, K.I.,(1993). Transition metal-based hydrogen electrodes, J. Applied Electrochemistry, 23, 2, 135-140.
- BARBIR, F. , VEZİROĞLU, T.N., PLASS, H., J., JR,(1990). Environmental Damage Due to Fossil Fuels Use, Int. J. Hydrogen Energy, 15, 10, 739-749.
- BECK, T.R.,(1984). Salt Film Formation During Corrosion of Al, Electrochimica Acta, 29, 4, 485-491.
- BECK, T.R.,(1985). Electrical Properties of Aluminium Chloride Film on Corroding Al Electrochimica Acta, 30, 6, 727-730.
- BERKEM, A., R.,(1984). Elektrokimya, Fatih Yayınevi, İstanbul,672.
- BOCKRIS, J.O'M. and VEZİROĞLU, T.N.,(1983). A Solar. Hydrogen Economy For U.S.A., Int. J. Hydrogen Energy, 8, 5, 323-340.
- BOCKRIS, J.O'M. and Reddy A.K.,N.,(1977). Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432
- CATANIA, P.J.,(1992). Energy and the Environment, Int. J. Hydrogen Energy, 17, 5, 351-357.
- CHANDRA BABU, K.S., SINGH, D., SRIVASTAVA, O.N.,(1991). Preliminary Investigations on The Mixed Oxide Material $TiO_2-In_2O_3$ With Regard to Photoelectrolytic Hydrogen Production, Int. J. Hydrogen Energy, 16, 6, 387-391.
- CHOQUETTE, Y., BROSSARD, L., LASIA, A., MENARD, H.,(1990). Investigation of Hydrogen Evolution on Raney-Nicel Composite-Coated Electrodes, Electrochimica Acta, 35, 8, 1251-1256.
- CREIGHTON, H.,J.,(1969).Çevirenler Civaolu, İ., Erben, T. Elektrokimya

Prensipleri ve Tatbikatı I, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbası, 479.

DANDAPANI, B., BOCKRIS, J.O'M., (1986). Electrochemical Recycling of Iron For Hydrogen Production, Int. J. Hydrogen Energy, 11, 2, 101-105.

DARWISH, N.A., HILBERT, F., LORENZ, W.J., ROSSWAG, H., (1977). Electrochimica Acta 22, 1147-1155.

DESPIC, A.R., RADOSEVIC, J., DABIC, P., and KLISKIC, M., (1990). Abnormal Yields of Hydrogen and The Mechanism of Its Evolution During Cathodic Polarization of Aluminium, Electrochimica Acta, 33, 11/12, 1743-1746.

EI-ANADOULI, B., E., KHADER, M.M., SALEH, M.M., ATEYA B.G., (1991). Application of Prous Flow Through Electrodes : IV. Hydrogen Evolution on Packed Bed Electrodes of Iron Spheres in Flow in Alkaline Solutions, J. Applied Electrochemistry, 21, 2, 166-169.

EI-ANODOULI, B.E., KHADER, M.M., SALEH, M.M. and ATEYA, B.G., (1991). Hydrogen Evolution On Metalized Plastic Pocked Bed Electrodes, Electrochimica Acta, 36, 13, 1899-1905.

ELJRUSH, G.S., VEZİROĞLU, T.N., (1990). Solar-Hydrogen Energy System For Libya, Int., J. Hydrogen Energy, 15, 12, 885-894.

EI-OSTA, W.B., VEZİROĞLU, T.N., (1990). Solar-Hydrogen Energy System For A Libyan Coastral Country, Int., J. Hydrogen Energy, 15, 1, 33-44.

ERBİL, M., (1985). Elektrokimya, Ç.Ü. ,Adana, 285.

ERBİL, M., (1984). Demirin Anodik Çözünme Karakteristikleri Üzerine Bazı Yeni İnhibitörlerin ve pH'ın Etkileri, Doğa A1, 8, 3, 250-256.

ERDEN, A.B., (1990). Çağımız ve Çevre Kirliliği, Kadioğlu Matbası, Ankara.

ESCHER, W., J.D., (1983). The Case For Solar/Hydrogen Energy, Int.J. Hydrogen Energy, 8, 7, 479-489.

- HANCOCK, O.G., JR,(1986). A Photovoltaic-Powered Water Electrolyzer : Its Performance and Economics, *Int. J. Hydrogen Energy*, 11, 3, 153-160.
- HARLEN, T., GUNVALDSEN , S. and BLAKER, F.,(1984). Effect of Buffers On Hydrogen Evolution at Iron Electrodes, *Electrochimica Acta*, 29, 8, 1163-1164.
- JENSEIT, W., KHALIL, A., WENDTH, H., (1990).Material Properties And Processing in the Production of Fuel Cell Components : I. Hydrogen Anodes From Raney Nickel For Light Weight Alkaline Fuel Cells, *J. Applied Electrochemistry*, 20, 6, 893-900.
- KÖTZ, E.R., STUCKI, S.,(1987). Ruthenium Dioxide As A Hydrogen-Evolving Cathode, *J. Applied Electrochemistry*, 17, 6, 1190-1197.
- KÜLÜNK, H., EYICE, S.,(1983).Yeni Enerji Kaynakları, Izmit,139.
- KRONBERGER, H., FABJAN, C.H., FRITHUM, G.,(1991). Development of High Performance Cathodes For Hydrogen Production From Alkaline Solutions, *Int. J. Hydrogen Energy* 16, 3, 219-221.
- LACCONI, G.I., VILLULLAS, H., M., MACAGNO, V.A.,(1991).The Effect of Metallic Impurities On The Hydrogen Evolution Reaction Rate On Group-Ib Metals In Alkaline Solutions, *J. Applied Electrochemistry*, 21, 11, 1027-1030.
- LEDJEFF, K.,(1990).Comparison Of Storage Options For Photovoltaic System, *Int. J. Hydrogen Energy*, 15, 9, 629-633.
- LEROY, R.L.,(1983). Industrial Water Electrolysis : Present and Future, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8, 6, 401-417.
- LORBEER, P., LORENZ, W.J.,(1980). The Kinetic of Iron Dissolution and Passivation Depending on Temperature and Ionic Streight, *Corrosion Science*, 20, 405-412.
- LORENZ, W.J.,(1985). *Corrosion Science*, 5, 121-131.

- LOS, P., RAMÍ, A., LASIA,(1993). A., Hydrogen Evolution Reaction on Ni-Al Electrodes, J. Applied Electrochemistry 23, 2, 135-140.
- LUTFI, N., VEZİROĞLU, T.N.,(1991). A Clean and Permanent Energy Infrastructure For Pakistan : Solar-Hydrogen Energy System, Int,J. Hydrogen Energy, 16, 3, 169-200.
- MURPHY, O.J., BOCKRIS, J.O'M., (1984).Photovoltaic Electrolysis : Hydrogen and Electricity From Water and Light, Int. J. Hydrogen Energy, 9, 7, 557-561.
- NAIR, M.P., RAO, K.V.C., NAIR, C.G.R.,(1991).Investigations of The Mixed Oxide Materials -TiO₂-SiO₂, TiO₂-SiO₂-Al₂O₃, TiO₂-SiO₂-In₂O₃ and TiO₂-SiO₂-RuO₂-In Regard to The Photoelectrolysis Of Water, Int. J. Hydrogen Energy, 16, 7, 449-25.
- OHTA, T.,(1988).Photochemical And Photoelectrochemical Hydrogen Production From Water, Int. J. Hydrogen Energy, 13, 6, 333-339.
- PEKİN, B.,(1967).Fizikokimya Dersleri ve Deneyleri I.
- PLASS, H.J.,JR., BARBIR, F., MILLER, H.P., VEZİROĞLU, T.N.,(1990).Economics Of Hydrogen As A Fuel For Surface Transportation, Int. J. Hydrogen Energy, 15, 9, 663-668.
- QUINT, R.M., GETOFF, N.,(1988).Photosensitized Dissociation Of Water Using The System Ru(bipy)²⁺₃/TiO₂, Int. J. Hydrogen Energy, 13, 5, 269-176.
- SAVADOGA, O., ALLARD, C.,(1991).The Hydrogen Evolution Reaction In An Acid Medium On Nickel Electrodeposited With SiW₁₂O₄₀⁴⁻ or SiMo₁₂O₄₀⁴⁻ From Electrolytes Of Various Anionic Compositions, J. Applied Electrochemistry, 21, 1, 73-76.
- SCHREIBER, M., LUCIER, G., FERRANTE, J.A., HUGGINS, R.A.,(1991). Intermediate Temperature Water Vapour Electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy, 16, 6, 373-378.

- SELVAM, P.,(1991). Energy and Environment-An All Time Search, Int. J.Hydrogen Energy, 16, 1, 35-45.
- SHREVE, R., BRINK, A.J., JR,(1983). Çeviren : Çataltaş, A.İ., Kimyasal Proses Endüstrileri I.
- SIEGEL, A., SCHOTT, T.,(1988). Optimization Of Photovoltaic Hydrogen Production, Int., J. Hydrogen Energy, 13, 11, 659-675.
- STEEB, H., MEHRMANN, A., SEEGER, W., SCHNURNBEGGER, W., (1985). Solar Hydrogen Production; Photovoltaic/Electrolyzer System With Active Power Conditioning, Int. J. Hydrogen Energy, 10, 6, 353-358.
- TIEN, Ti., H., CHEN, JIAN,WEI, (1990).Hydrogen Production From Water By Semiconductor Septum Electrochemical Photovoltaic Cell Using Visible Light, Int. J. Hydrogen Energy, 15, 8, 563-569.
- ÜNERİ, S.,(1979)Electrokimya.
- ZAHED, A.H., BASHIR, M.D., Alp, T.V. NAJJAR, Y.S.H.,(1991) A Perspective of Solar Hydrogen and Its Utilization In Saudi Arabia, Int. J.Hydrogen Energy, 16, 4, 277.

TEŐEKKÖR

Çalıőmalarım boyunca her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen bana Hidrojen Enerjisi konusunda çalışma imkanı sağlayan Bölüm Başkanımız Sayın Prof. Dr. Mehmet ERBİL'e sonsuz teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olan, çalıőmalarımda yol gösteren, tezimin tamamlanmasında bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, başarılı olmak için çalıőmayı aőılayan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Birgül YAZICI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek Lisans yapmamı benden daha çok isteyen, bana maddi ve manevi her konuda destek olan babam Cemal TATLI'ya teşekkür ederim.

Çalıőmalarımda bana destek olan, yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarıma ve Gökçeler Orta Okulu'nda görev yapan öğretim arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, proje bazında çalıőmalarımı destekleyen Fen Bilimleri Enstitüsüne teőekkürü bir borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Adana-Kozan'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kozan'da tamamladı. 1990 yılında Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü bitirdi. Aynı yıl Yüksek lisansa başladı. 1991 yılında öğretmenlik görevine başladı, halen Gökçeler Orta Okulunda öğretmenlik yapmaktadır.

