

**Co ve Ni ÇÖKTÜRÜLMÜŞ NANOTÜP  
YAPILI TiO<sub>2</sub> ELEKTROTLAR ÜZERİNDE  
YAKIT HÜCRELERİ İÇİN HİDROJEN ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hasan UZAL**

**Danışman**

**Prof. Dr. Hüseyin BAYRAKÇEKEN**

**İkinci Danışman**

**Dr. Öğr. Üyesi Ali DÖNER**

**OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Aralık 2019**

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Co ve Ni ÇÖKTÜRÜLMÜŞ NANOTÜP YAPILI TiO<sub>2</sub>**  
**ELEKTROTLAR ÜZERİNDE YAKIT HÜCRELERİ İÇİN**  
**HİDROJEN ÜRETİMİ**

**Hasan UZAL**

**Danışman**  
**Prof. Dr. Hüseyin BAYRAKÇEKEN**

**İkinci Danışman**  
**Dr. Öğr. Üyesi Ali DÖNER**

**OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Aralık 2019**

## TEZ ONAY SAYFASI

Hasan UZAL tarafından hazırlanan “Co ve Ni Çöktürülmüş Nanotoüp Yapılı TiO<sub>2</sub> Elektrotlar Üzerinde Yakıt Hücreleri İçin Hidrojen Üretimi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 12/12/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Hüseyin BAYRAKÇEKEN

**İkinci Danışman** : Dr. Öğr. Üyesi Ali DÖNER

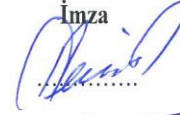
**Başkan** : Prof. Dr. Recai KUŞ  
Selçuk Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

**Üye** : Prof. Dr. Hüseyin BAYRAKÇEKEN  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

**Üye** : Doç. Dr. Sedat YURDAKAL  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

**Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Ali DÖNER  
Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

**Üye** : Dr. Öğr. Üyesi İbrahim YAVUZ  
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

İmza  






Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....  
Prof. Dr. İbrahim EROL  
Enstitü Müdürü

**BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**  
**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**12/12/2019**



**Hasan UZAL**

**ÖZET**  
Yüksek Lisans Tezi

**Co ve Ni ÇÖKTÜRÜLMÜŞ NANOTÜP YAPILI TiO<sub>2</sub> ELEKTROTLAR  
ÜZERİNDE YAKIT HÜCRELERİ İÇİN HİDROJEN ÜRETİMİ**

Hasan UZAL

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Hüseyin BAYRAKÇEKEN

**İkinci Danışman:** Dr. Öğr. Üyesi Ali DÖNER

Hidrojenin temiz, çevre dostu ve yenilenebilir olmasından dolayı geleceğin enerjisi olarak görülmekte ve yakıt pili teknolojisinde kullanılması ile ulaşımda içten yanmalı motorlara alternatif olmaktadır. Bu çalışmada hidrojen üretimi için, silindirik titanyum üzerine anodik yükseltgenme yöntemiyle titanyum dioksit nanotüp yapılı elektrotlar oluşturulmuş ve daha sonra elektrokimyasal çöktürme tekniğiyle Ni, Co ve ikili NiCo kaplaması yapılmıştır ve hazırlanan elektrotların bazik ortamda hidrojen gazı çıkış davranışı incelenmiştir. Çalışma elektrotlarının yüzey karakterizasyonu SEM ve CV teknikleriyle, katalitik aktivitesi ise üç elektrot tekniği kullanılarak katodik akım-potansiyel ve Nyquist diyagramlarından belirlenmiştir. Hidrojen gazı hacimleri ise elektroliz yöntemi ile sisteme sabit 3 V potansiyel 30 dakika boyunca uygulanarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, çıplak Ti yüzeyine titanyum dioksit nano yapılı yüzey oluşturulması ve 10 dakika molce 2:8 oranında Ni-Co çöktürülmesiyle -1,35 V aşırı gerilimi için akım yoğunluğu değeri 0,2 mA cm<sup>2</sup>'den 71,7 mA cm<sup>2</sup>'ye yükselmiş ve direnç değeri 843,8 Ω cm<sup>2</sup>'den 0,6 Ω cm<sup>2</sup>'ye düşmüştür. Hidrojen gazı hacimleri ise 25 mL/cm<sup>2</sup>'den 68 mL/cm<sup>2</sup>'ye yükselmiştir.

**2019, xi + 94 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Yakıt Pili, Ni ve Co katkılı nanotüp yapılı TiO<sub>2</sub>, Hidrojen üretimi, Elektroliz.

**ABSTRACT**  
M.Sc. Thesis

Co and Ni ELECTRODEPOSITED NANOTUBE STRUCTURED TiO<sub>2</sub>  
ELECTRODES FOR HYRDOGEN PRODUCTION IN FUEL CELLS

Student Hasan UZAL

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Automotive Engineering

**Supervisor:** Prof. Hüseyin BAYRAKÇEKEN

**Co-Supervisor:** Asst. Prof. Ali DÖNER

Hydrogen is considered as energy of the future because it is clean, environmentally friendly and renewable, and it is an alternative to internal combustion engines in transportation with the use of fuel cell technology. In this study for hydrogen production, titanium dioxide nano structured electrodes are prepared with anodic oxidation method and Ni, Co and binary NiCo coatings are made with electrodeposition and hydrogen evolution behavior of prepared electrodes are investigated in basic medium. Surface characterization of electrodes was determined by SEM and CV techniques and catalytic activity was determined by using three electrode techniques from cathodic current-potential and Nyquist diagrams. Hydrogen gas volumes were measured by electrolysis using a constant 3 V potential for 30 minutes. According to obtained results, modification of Ti surface with titanium dioxide nanotube structured and with deposition of NiCo at the mole ratio of 2:8 for 10 mins, current density raised from 0,2 mA cm<sup>-2</sup> to 71,7 mA cm<sup>-2</sup> and polarization resistance declined from 843,8 Ω cm<sup>2</sup> to 0,6 Ω cm<sup>2</sup> at -1,35 V. As for hydrogen gas volumes raised from 25 mL cm<sup>-2</sup> to 68 mL cm<sup>-2</sup>.

**2019, xi + 93 pages**

**Keywords:** Fuel Cell, Ni and Co coated structured with nanotube TiO<sub>2</sub>, Hydrogen production, Water splitting.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her aşamada bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, desteklerini esirgemeyen, bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Hüseyin BAYRAKÇEKEN ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali DÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Bu çalışmada gerçekleştirilen deneyler Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Genel Kimya-Biyoyakıt Laboratuvarında yapılmıştır. Desteklerinden dolayı Şırnak Üniversitesi Rektörlüğüne ve Mühendislik Fakültesine şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje Numarası: 118Z658). Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Bu araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı eşime ve kızıma teşekkür ederim.

Hasan UZAL

Afyonkarahisar, 2019

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ .....	4
2.1 Yakıt Pilleri.....	4
2.1.1 Yakıt Pili Tarihçesi.....	4
2.1.2. Yakıt Pili Çalışma Prensibi .....	6
2.1.3 Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili .....	10
2.2 Hidrojen Enerjisi.....	12
2.2.1 Hidrojenin Buji Ateşlemeli Motorlarda Kullanılması .....	14
2.2.2 Hidrojenin Dizel Motorlarda Kullanılması .....	15
2.2.3 Hidrojenin Yakıt Pillerinde Kullanılması.....	15
2.3 Hidrojen Üretim Yöntemleri.....	18
2.3.1 Suyun Elektrolizi ile Hidrojen Üretimi .....	20
2.3.1.1 Alkali Suyun Elektrolizi (Bazik Ortamda Elektroliz).....	21
2.4 Hidrojenin Depolanması .....	22
2.5 Titanyum-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel-pH Denge Diyagramı.....	24
2.6 Elektrolitik Kaplama.....	25
2.6.1 Kaplamada İzlenen Aşamalar:.....	26
2.6.2 Metallerin Birlikte Çöktürülmesi.....	27
2.7 Literatürde İlgili Alanda Yer Alan Bazı Çalışmalar .....	27
3. MATERYAL ve METOT .....	36
3.1 Materyal .....	37
3.2. Metot.....	41
3.2.2 Çalışma Elektrotlarının ve Kaplamaların Oluşturulması.....	42



3.2.3. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi .....	42
3.2.4. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi .....	44
3.2.5. İmpedans Eğrilerinin Elde Edilmesi (Nyquist Eğriler) .....	44
3.2.6. Dönüşümlü Voltametri Eğrilerinin Elde Edilmesi (CV) .....	44
4. BULGULAR .....	45
4.1 Anodik Yükseltgenme Yöntemi ile TiO <sub>2</sub> -NT'lerin Zamana Bağlı Akım Yoğunluğu .....	45
4.2 Kaplamalı Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Değerlendirilmesi .....	46
4.3 Kaplamalı Elektrotların Dönüşümlü Voltametri Eğrilerinin Değerlendirilmesi .....	53
4.4 Kaplamalı Elektrotların XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	57
4.5 Kaplamalı Elektrotların EDX Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	58
4.6 Kaplamalı Elektrotların Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirilmesi. ....	59
4.7 Kaplamalı Elektrotların Nyquist Eğrilerinin Değerlendirilmesi .....	67
4.8 Kaplamalı Elektrotların Hidrojen Gazı Hacimlerinin Değerlendirilmesi .....	75
5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....	79
6. KAYNAKLAR .....	83
ÖZGEÇMİŞ .....	94

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

---

$\eta$	Aşırı gerilim
$\Delta H$	Entalpi değişimi
$\Delta G$	Gibbs serbest enerji değişimi
$\Omega$	Ohm
$\mu\text{m}$	Mikrometre
V	Volt
$i_{-1,15}$	-1,15 V aşırı gerilim akım yoğunluğu değeri
$i_{-1,25}$	-1,25 V aşırı gerilim akım yoğunluğu değeri
$i_{-1,35}$	-1,35 V aşırı gerilim akım yoğunluğu değeri
$i_{-1,45}$	-1,45 V aşırı gerilim akım yoğunluğu değeri
$i_{-1,55}$	-1,55 V aşırı gerilim akım yoğunluğu değeri
$E_{\text{ocp}}$	Açık devre potansiyeli

### Kısaltmalar

---

AC	Alternatif Akım
Ag/AgCl	Gümüş / Gümüş klorür
AgNO <sub>3</sub>	Gümüş nitrat
Au	Altın
AYP	Alkali Yakıt Pili
B	Bor
CH <sub>4</sub>	Metan
CO	Karbon monoksit
Co	Kobalt
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
Cu	Bakır
CV	Dönüşümlü Voltometri
DC	Doğru Akım
EDX	Enerji dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
EKYP	Eriyik karbonat yakıt pili
$F$	Faraday sabiti
FAYP	Fosforik asit yakıt pili
FCEV	Yakıt pilli elektrikli araç
H <sub>2</sub>	Hidrojen gazı
HC	Hidrokarbon
Ir	İridyum

---

## Kısaltmalar (Devam)

---

$j$	Akım değeri
KOH	Potasyum hidroksit
KOYP	Katı oksit yakıt pili
kW	kiloWatt
M	Metal
MJ/kg	Megajoule/ kilogram
MPa	MegaPaskal
NaOH	Sodyum hidroksit
Ni	Nikel
NO <sub>x</sub>	Azot oksit bileşikleri
O <sub>2</sub>	Oksijen gazı
PEM	Polimer elektrolit membranlı yakıt pili
pH	Asitlik veya bazik derecesi
Pt	Platin
R <sub>a</sub>	Birikintilerin direnci
R <sub>d</sub>	Difüz tabaka direnci
Rh	Rodyum
R <sub>p</sub>	Polarizasyon direnci
R <sub>s</sub>	Çözelti Direnci
R <sub>t</sub>	Faradaik Direnç
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
Si	Silisyum
Ti	Titanyum
TiO <sub>2</sub> -NT	Titanyum dioksit nanotüp
V <sub>a</sub>	Anot elektrot potansiyeli
V <sub>b</sub>	Katot elektrot potansiyeli
V <sub>r</sub>	Tersinir hücre potansiyeli
XRD	X-ışını kırınımı

---

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1 Grove'un dört hücreli voltaik gaz hücresi deney düzeneği.....	5
Şekil 2.2 Yakıt pili çalışma şeması .....	6
Şekil 2.3 Yakıt pili yığını ve bileşenleri.....	7
Şekil 2.4 Yakıt pili sistemi .....	8
Şekil 2.5 PEM yakıt pili çalışması. ....	11
Şekil 2.6 PEM yakıt hücresi grubu.....	11
Şekil 2.7 Hidrojen üretim yöntemleri.....	18
Şekil 2.8 25 °C'de titanyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı .....	25
Şekil 3.1 Hidrojen gazı çıkışı deneysel düzeneği.....	43
Şekil 4.1 30 dakika boyunca farklı gerilimlerde TiO <sub>2</sub> -NT oluşumunun akım yoğunluğu-zaman grafiği. ....	45
Şekil 4. 2 a) Çıplak Ti, b) 15 V, c) 30 V, d) 45V, e,f) 60 V sabit potansiyelde 30 dakika boyunca anodik yükseltgenme uygulanan TiO <sub>2</sub> -NT'lere ait SEM görüntüleri (Büyütme 50 000X).....	46
Şekil 4.3 30 dakika farklı gerilimler uygulanarak oluşturulan TiO <sub>2</sub> -NT elektrotların kesit kenar görüntüleri a) 15 V, b) 30 V c) 45 V, d) 60 V (Büyütme 10 000X) .....	48
Şekil 4.4 a-b) TiO <sub>2</sub> -NT-60V-1h ve TiO <sub>2</sub> -NT-60V-2h SEM görüntüleri, a' -b') TiO <sub>2</sub> -NT-60V-1h ve TiO <sub>2</sub> -NT-60V-2h kesit-kenar SEM görüntüleri(Büyütme a-b 50 000X, a'-b' 10 000X). ....	49
Şekil 4.5 TiO <sub>2</sub> -Ni elektrotların SEM görüntüleri (TiO <sub>2</sub> -Ni-4dk (a), TiO <sub>2</sub> -Ni-10dk (b) ve TiO <sub>2</sub> -Ni-15dk (c) Büyütme oranı 10 000X). ....	50
Şekil 4.6 TiO <sub>2</sub> -Co elektrotların SEM görüntüleri (TiO <sub>2</sub> -Co-4dk (a), TiO <sub>2</sub> -Co-10dk (b) ve TiO <sub>2</sub> -Co-15dk (c) Büyütme oranı 10 000X).....	51
Şekil 4.7 TiO <sub>2</sub> -NiCo kaplı elektrotlara ait SEM görüntüleri ( a) TiO <sub>2</sub> -NiCo-1:1 b) TiO <sub>2</sub> -NiCo-2:8 c) TiO <sub>2</sub> -NiCo-8:2 Büyütme oranı 10 000X). ....	52
Şekil 4.8 Farklı potansiyellerde 30 dk. anodik yükseltgenme işleminden sonra 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen TiO <sub>2</sub> -NT'lere ait CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s <sup>-1</sup> ). ....	53
Şekil 4.9 Farklı sürelerde 60 V potansiyelde hazırlanan TiO <sub>2</sub> -NT'lerin 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s <sup>-1</sup> ). ....	54
Şekil 4.10 TiO <sub>2</sub> -Ni elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s <sup>-1</sup> ).....	54
Şekil 4.11 TiO <sub>2</sub> -Co elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s <sup>-1</sup> ).....	55

<b>Şekil 4.12</b> TiO <sub>2</sub> -NiCo elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s <sup>-1</sup> ).....	56
<b>Şekil 4.13</b> Hazırlanan elektrotlara ait XRD sonuçları.....	58
<b>Şekil 4.14</b> Ti ve çeşitli potansiyellerde elde edilen TiO <sub>2</sub> -NT'lerin 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (tarama hızı: 5 mV s <sup>-1</sup> ). .....	60
<b>Şekil 4.15</b> Çeşitli sürelerde elde edilen TiO <sub>2</sub> -NT elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (tarama hızı: 5 mV s <sup>-1</sup> ). .....	61
<b>Şekil 4.16</b> TiO <sub>2</sub> -Ni elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (tarama hızı: 5 mV s <sup>-1</sup> ). .....	62
<b>Şekil 4.17</b> TiO <sub>2</sub> -Co elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (tarama hızı: 5 mV s <sup>-1</sup> ).....	64
<b>Şekil 4.18</b> TiO <sub>2</sub> -NiCo elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (tarama hızı: 5 mV s <sup>-1</sup> ). .....	65
<b>Şekil 4.19</b> İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil and Dehri 2000). .....	67
<b>Şekil 4.20</b> Çıplak Ti elektrotuna ait değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri .....	68
<b>Şekil 4.21</b> TiO <sub>2</sub> -NT elektrotların değişik aşırı gerilimlerde 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri (TiO <sub>2</sub> -NT-15V (a), TiO <sub>2</sub> -NT-30V (b), TiO <sub>2</sub> -NT-45V (c), TiO <sub>2</sub> -NT-60V (d)). .....	70
<b>Şekil 4.22</b> TiO <sub>2</sub> -NT-60V-1h (a), TiO <sub>2</sub> -NT-60V-2h (b), elektrotların değişik aşırı gerilimlerdeki 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri. ....	71
<b>Şekil 4.23</b> TiO <sub>2</sub> -Ni elektrotların -1,15 V (○), -1,25 V (●) ve -1,35 V (◇) aşırı gerilimlerdeki 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri (TiO <sub>2</sub> -Ni-4dk (a), TiO <sub>2</sub> -Ni-10dk (b), TiO <sub>2</sub> -Ni-15dk (c)). .....	72
<b>Şekil 4.24</b> TiO <sub>2</sub> -Co elektrotların -1,15 V (○), -1,25 V (●) ve -1,35 V (◇) aşırı gerilimlerdeki 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri (TiO <sub>2</sub> -Co-4dk (a), TiO <sub>2</sub> -Co-10dk (b), TiO <sub>2</sub> -Co-15dk (c)). .....	73
<b>Şekil 4.25</b> TiO <sub>2</sub> -NiCo elektrotların -1,15 V (○), -1,25 V (●) ve -1,35 V (◇) aşırı gerilimlerdeki 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri (TiO <sub>2</sub> -NiCo-1:1 (a), TiO <sub>2</sub> -NiCo-2:8 (b), TiO <sub>2</sub> -NiCo-8:2 (c)). .....	74
<b>Şekil 4.26</b> Tüm hazırlanan elektrotların elektroliz sisteminden ölçülen hidrojen gazı hacimleri. ....	76

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Yakıt pili çeşitlerinin özellikleri.....	9
Çizelge 2.2 Hidrojen gazı özellikleri.....	12
Çizelge 2.3 Hidrojen ve diğer yakıtların 25 °C ve 1atm basınçta alt ve üst ısııl değerleri.....	14
Çizelge 2.4 Literatürde yer alan benzer çalışmalar .....	33
Çizelge 3.1 Yapılan işlemler ve kullanılan yöntemler.....	36
Çizelge 3.2 Çalışma elektrotların hazırlanma şekli ve isimlendirilmesi.....	37
Çizelge 4.1 Ti-TiO <sub>2</sub> -NT elektrotlara ait nanotüp ölçüleri .....	48
Çizelge 4.2 Çalışma elektrotlarına ait EDX sonuçları .....	59
Çizelge 4.3 TiO <sub>2</sub> -NT Elektrotunun katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri.....	61
Çizelge 4.4 TiO <sub>2</sub> -Ni Elektrotlarının katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri.....	63
Çizelge 4.5 TiO <sub>2</sub> -Co Elektrotlarının Katodik akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde elde edilen akım yoğunluğu değerleri.....	65
Çizelge 4.6 TiO <sub>2</sub> -NiCo Elektrotlarının Katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri.....	67
Çizelge 4.7 Ti Elektrotun 1 M KOH içerisinde değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen çözelti ve polarizasyon dirençleri.....	69
Çizelge 4.8 TiO <sub>2</sub> -NT Elektrotların EIS ölçümlerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	71
Çizelge 4.9 Kaplamalı elektrotların EIS ölçümlerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.....	74
Çizelge 4.10 Tüm hazırlanan elektrotların elektroliz sisteminden ölçülen akım yoğunluğu değerleri.....	77

## RESİMLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Resim 2.1</b> Yakıt pilli araç uygulamaları. ....	16
<b>Resim 2.2</b> Çeşitli Avrupa ülkelerinde ulaşımda kullanılan yakıt pilli otobüsler. ....	17
<b>Resim 2.3</b> Hidrojen yakıt pili ile çalışan bisiklet .....	17
<b>Resim 3.1</b> Potansiyostat-galvanostat cihazı. ....	38
<b>Resim 3.2</b> Deneylede kullanılan doğru akım kaynağı. ....	39
<b>Resim 3.3</b> Deneylede kullanılan avometre .....	39
<b>Resim 3.4</b> Deneylede kullanılan metal parlatma makinesi.....	40
<b>Resim 3.5</b> SEM cihazı.....	40
<b>Resim 3.6</b> Ölçümlerde kullanılan Ti elektrot.....	41

## 1. GİRİŞ

Enerji günlük yaşantımızda ve hayatın her alanında insanoğlunun en temel gereksinimidir. İnsanlık tarih boyunca kendini sürekli olarak yenilemiş ve gereksinimler değişmiştir. Bu süre zarfında değişmeyen tek ihtiyaç enerji olmuştur. Dünya nüfusunun sürekli olarak artması ve teknolojinin hızla gelişmesi enerjiye olan bağımlılığı artırmaktadır. Dünya enerji ihtiyacının 2016 yılından 2040 yılına kadar %40 oranında artması beklenmektedir (Yin and Linga 2019). Enerjiye olan ihtiyacın belirlenmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu zorunluluğun sonucunda ülkeler özellikle gelişmiş ülkeler enerji üretimini artırmaya çalışmaktadır.

Enerji kaynakları fosil yakıtlar ve yenilenebilir kaynaklar olmak üzere iki ana kategoride toplanabilir. Fosil yakıtlar zamanla bitki ve hayvan kalıntılarının milyonlarca yıl yer altında oksijensiz ortamlarda kalmasıyla oluşan organik bileşiklerdir. Fosil yakıtların en önemli özelliği yüksek oranda hidrokarbon içermesidir. Kömür, petrol ve doğalgaz olarak sınıflandırılmaktadır. Oluşum süreci uzun zaman aldığı için doğada sınırlı rezerve sahiptir ve yapay olarak üretilememektedir. Yapılan araştırmalara göre yaklaşık olarak; petrolün 50 yıl, doğal gazın 125 yıl, kömürün 200-300 yıl yetecek kadar ömrü olduğunu göstermektedir (İnt.Kyn.1).

Fosil yakıtlar taşıma ve depolama bakımından diğer yakıt türlerine göre daha düşük maliyetlidir ve dünya genelinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Dünyada yıllık enerji ihtiyacının %85'i fosil yakıtlardan ve %4'ü yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmektedir (İnt.Kyn.2). Fosil yakıt kullanımı 2012 yılında 32,3 milyar metreküp iken 2020 yılında 35,6 milyar metreküp olması beklenmektedir (Kibria *et al.* 2019). Fosil yakıtlarda yanma işlemi sonucunda karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve diğer çeşitli gazlar ( hidrokarbon, azot oksit bileşikleri ortaya çıkmaktadır. Bu gazlardan CO<sub>2</sub>, atmosferde sera etkisine yol açarken (Scopa vd. 2016), diğer gazlar ciddi sağlık problemlerine ve çevre kirliliğine neden olmaktadır (Gonzalez-de-Soto vd. 2016) ve endüstri öncesi döneme göre sera etkisi %40 oranında artmıştır (Azzolina *et al.* 2016).

Ulaşımında fosil yakıt türlerinden olan petrol kökenli yakıtlar kullanılmaktadır. Benzin ve



dizel yakıt olarak da bilinen bu yakıt türleri ulaşımda yaygın olarak kullanılmaktadır. 2015 yılı itibarı ile petrol kökenli yakıtların ulaşım endüstrisinde kullanımı %55'dir (Yıldız 2018). Yakıtın yanmasıyla oluşan ısı enerjisi mekanik enerjiye çevrilmekte ve bu enerji taşıta hareket vermektedir. Yanma sonrası açığa çıkan CO<sub>2</sub> gazının sera gazı etkisinde ulaşım endüstrisinin payı %26'dır (Gürbüz ve Kulaksız 2016). CO<sub>2</sub> gazını minimum seviyelere düşürmek için çeşitli teknolojiler geliştirilmiş fakat belirli bir seviyenin altına düşürülememiştir. Sınırlı yakıt rezervleri ve sera gazı etkisi daha temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanıldığı teknolojilere yönelmeyi zorunlu kılmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları alternatif enerji kaynakları olarak da adlandırılmakta ve yeniden üretilebilmektedir (Panwar *et al.* 2011). Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biokütle enerjisi, jeotermal enerji, okyanus ve hidrolik enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları çeşitleridir (Khare *et al.* 2019). Bu kaynakların kullanımının yaygınlaşması yirmi birinci yüzyılın ilk yıllarından itibaren hızla artmış ve yapılan yatırımlar sayesinde tüketimdeki payı artmıştır (Yıldırım ve Nuri 2018). Günümüzde alternatif enerji kaynaklarından uygun yakıt üretimi hedeflenmekte ve kullanılması amaçlanmaktadır. Bu kullanıma en uygun teknolojilerin başında yakıt pilleri gelmektedir.

Yakıt pilleri elektrokimyasal reaksiyonlarla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Yakıt pilinde yakıt anot tarafından gönderilir ve katot tarafından ise hava elektrokimyasal reaksiyonlarla elektrik enerjisi oluşturmaktadır (Hoogers 2003). Yakıt pillerinde birden fazla yakıt seçeneği mevcuttur. Bunlar doğalgaz, metanol ve hidrojenidir. Hidrojen tüm yakıt pili çeşitleriyle uyumlu olduğundan dolayı yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır.

Hidrojen doğada serbest halde bulunmayıp bileşikler halinde en çok bulunan kimyasal elementtir. Üretiminde doğalgaz, kömür gibi yakıtların yanı sıra suyun elektrolizi yöntemi ile de üretilebilmektedir (Sinigaglia *et al.* 2017). Ancak fosil yakıtların rezervlerinin sınırlı olması ve çevreye olan zararları dolayısı ile temiz enerji kaynakları ile sudan üretilmesi en doğru seçim olacaktır.

Bu çalışmada titanyum levha üzerinde, titanyum dioksit, nikel kaplı titanyum dioksit, kobalt kaplı titanyum dioksit ve nikel ile birlikte kobalt kaplı titanyum dioksit elektrotların bazik ortamda hidrojen gazı çıkışı incelenmiştir. Yüzey karakterizasyonu SEM ve CV teknikleriyle yapılmıştır. Katalitik etki ise üç elektrot tekniği kullanılarak katodik akım-potansiyel ve Nyquist eğrilerinden belirlenmiştir. Ayrıca elektroliz yöntemi ile sisteme sabit 3 V potansiyel uygulanarak katotta açığa çıkan hidrojen hacimleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre Ti yüzeyinde nanotüp yapılı titanyum dioksit yapının oluşturulması yüzey alanını genişletmekte ve poröz yüzey elde edilmesine neden olmaktadır. Bu yüzeye az miktarda Ni ve Co'nun çöktürülmesi katalitik etkiyi arttırmakta ve ikili NiCo'nun çöktürülmesiyle daha etkin elektrotların oluştuğu görülmüştür.

## **2. LİTERATÜR BİLGİLERİ**

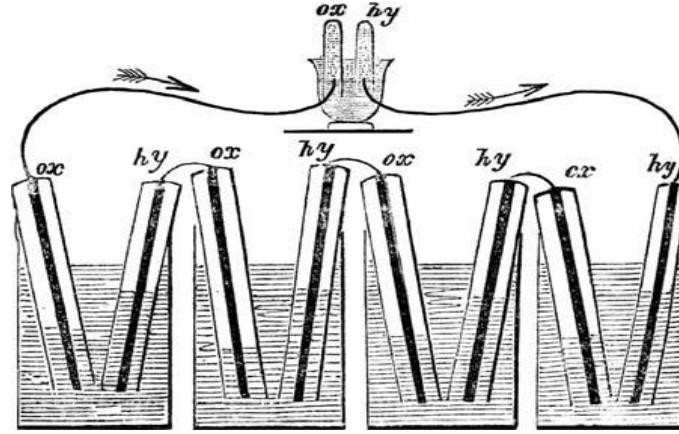
Hidrojen üretimi ve bunun yakıt pillerinde kullanıma ilişkin çok sayıda çalışma yapılmış ve bu çalışmalar hidrojen üretimi esnasında kullanılan elektrotların katalitik aktivitesinin araştırılması üzerine yoğunlaşmıştır. Hidrojen üretiminden farklı olarak yakıt pillerinin otomotiv uygulamaları için verim; sıcaklık, nem, basınç, kullanılan elektrolitin çeşidi gibi parametrelerde araştırma konusu olmuştur.

### **2.1 Yakıt Pilleri**

Yakıt pilleri bir reaksiyonun kimyasal enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt, hava veya oksijen ile reaksiyona girmekte ve bu esnada elektrik akımı oluşmaktadır (Behling 2012). Kimyasal reaksiyon sonucunda çevreye zararlı emisyon ve zararlı madde de bırakmamaktadır (Miller 2013). Yakıt pilleri gelişme aşamasında olmasına rağmen, ulaşımda içten yanmalı motorlara alternatif olarak kullanılacak bir teknolojidir (Simons and Bauer 2015).

#### **2.1.1 Yakıt Pili Tarihçesi**

Yakıt pili fikri ilk olarak William R. Grove tarafından 1839 yılında bulunmuştur (Guaitolini and Fardin 2018). Grove tarafından voltaik gaz hücresi olarak adlandırılan düzenek bugünkü yakıt pili teknolojisinin temelini oluşturmaktadır. Grove yapmış olduğu deneyde hidrojen ve oksijen gazlarıyla doldurulmuş büretleri sülfürik asit içerisine ters çevirmiş ve iki adet platin elektrotu çözelti içerisine daldırmıştır. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi elektrotlar arasında elektrik akımı oluştuğunu gözlemlemiş ve bir galvanometre yardımı ile bu akımı ölçmüştür (Hoogers 2003).



Şekil 2.1 Grove'un dört hücreli voltaik gaz hücresi deney düzeneği (Hoogers 2003).

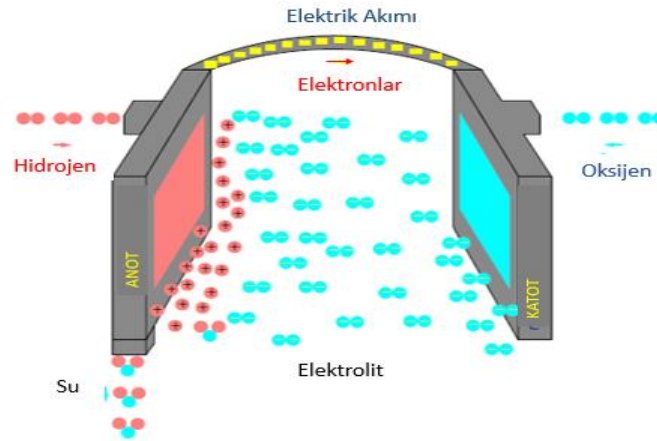
Charles Langer ve Ludwing Mond tarafından 1889 yılında Grove'un deneyi geliştirilerek prototip bir yakıt hücresi yapılmıştır (Grimes 2000). Platinin iyi iletken olduğunu, fakat ıslandığında bu özelliğini yitirdiği gözlemlenmiş ve bu yönde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma yakıt pili olarak adlandırılmaya başlanmış ve bu yönde çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Grimes 2000).

1939 yılında Francis Bacon alkali elektrolit içerisinde nikel elektrotunda araştırma yapmış ve pratik olarak bir yakıt hücresi yapmıştır (Guaitolini and Fardin 2018). Bu hücrelerde, çift gözenekli yapıya sahip nikel elektrotlar kullanılmış, hücre boyunca farklı gaz basınçları ile birlikte daha büyük gözeneklerde ince bir elektrolit filmi temin etmiştir. Hücre performansının nikel katotların aşınması nedeniyle hızla azaldığını gözlemlemiş ve elektrik iletkenliğinin artırılması için çalışmalar yapmıştır (Perry and Fuller 2002). 1959 yılında Francis Bacon 5 kW'lık bir yakıt hücresi geliştirmiş ve bu yakıt hücresi dairesel testereyi, kaynak makinesi ve forklifti çalıştırmıştır. Aynı yıl Allis-Chalmers şirketinde Dr. Harry Ihrig hidrojen ve oksijenle çalışan 15 kW'lık bir yakıt hücresi traktör yapmışlardır. Bacon'un patentleri 1960'lı yıllarda NASA uzay gemilerinde elektrik ve içme suyu sağlamada kullanılmıştır (Guaitolini and Fardin 2018).

Tarih boyunca yakıt pillerinin geliştirilmesi üzerine çok çeşitli araştırmalar yapılmış ve yakıt pili çeşitliliği artmıştır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte 2000'li yıllardan itibaren yakıt pilleri otomobillerde, otobüslerde ve evlerde kullanılmak üzere ticarileşmeye başlamıştır (Perry and Fuller 2002).

### 2.1.2. Yakıt Pili Çalışma Prensipli

Yakıt pilleri yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt pilleri elektrolit katman, bir anot ve bir katot elektrotundan oluşmaktadır. Yakıt sürekli olarak anot (negatif elektrot) tarafından verilmekte ve katot (pozitif elektrot) tarafından sürekli olarak oksijen verilmektedir. Elektrolit boyunca elektrotlarda kimyasal reaksiyonlar oluşmakta ve elektrik enerjisi meydana gelmektedir. Yakıt pilleri çalışma bakımından bataryalara benzese de sürekli olarak yakıtla beslenmeye ihtiyaç duymaktadırlar. Kimyasal olarak yakıt ve oksijen verildiği sürece elektrik enerjisi üretimi devam etmektedir. Yakıt olarak genellikle hidrojen, metan ve doğalgaz kullanılmakta ve reaksiyon sonucunda su ve ısı açığa çıkmaktadır (Hoogers 2003, Williams 2004). Şekil 2.2’de yakıt piline ait çalışma şeması gösterilmiştir (Guaitolini and Fardin 2018).



Şekil 2.2 Yakıt pili çalışma şeması (Guaitolini and Fardin 2018).

Yakıt pillerinde, elektrolit içerisinde kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir. Yakıt anot tarafında iyonlara ayrılmakta ve katot tarafında oksijen gazı (O<sub>2</sub>) ile reaksiyona girmekte, su ve ısı açığa çıkmaktadır. Yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar;

Anot tarafında:



Katot tarafında:

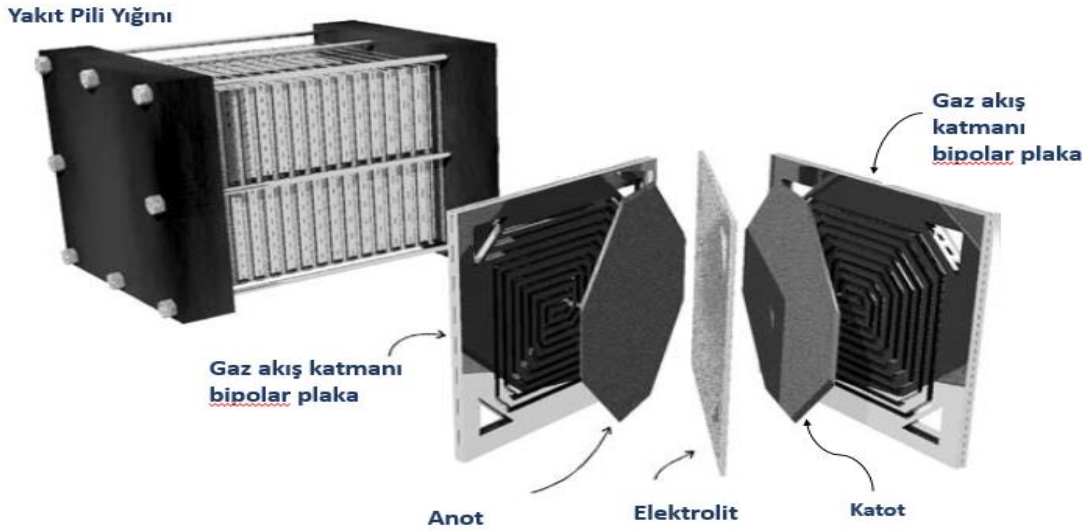


Tüm reaksiyon:



şeklinde gerçekleşmektedir (Mench 2008).

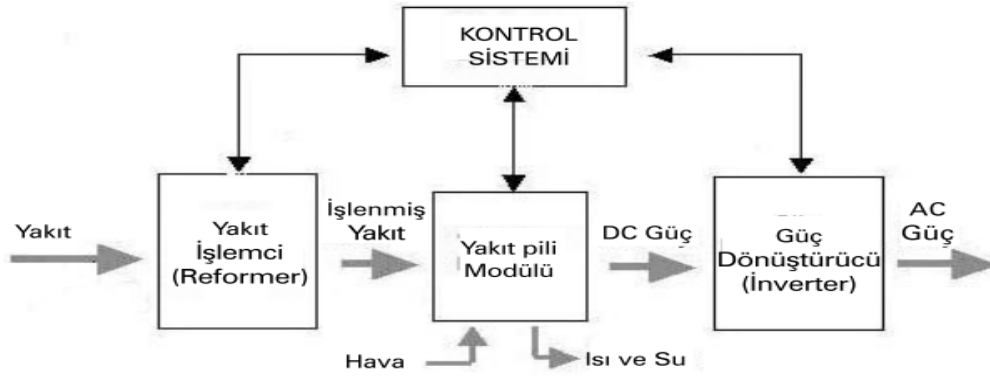
Gaz akış kanalına sahip olan bipolar plakalar hidrojenin ilerlemesini sağlamak ve oluşan akımı toplamaktadır. İki adet bipolar plaka, anot, katot ve elektrolitin birleşmesiyle bir adet yakıt hücresini oluşturmaktadır. Çok sayıda yakıt hücresinin bir araya getirilmesi ile daha yüksek güç çıkışı sağlanabilmektedir. Şekil 2.3'te yakıt pili yığını ve yakıt pili hücresi gösterilmiştir (Hoogers 2003).



Şekil 2.3 Yakıt pili yığını ve bileşenleri (Hoogers 2003).

Yakıt pili, birçok hücrenin bir araya gelmesiyle oluşmakta ve boyutları arttıkça su, ısı, sıcaklık ve basınç gibi problemleri de beraberinde getirmektedir (Williams 2004). Bu problemleri gidermek için çeşitli sistemler oluşturulmuştur. Bu sistemlerin bir araya gelmesiyle oluşan yapı yakıt pili olarak adlandırılmaktadır.

Bir yakıt pili sistemi genel olarak dört üniteden meydana gelmektedir. Bunlar; yakıt işleme ünitesi, güç üretim sistemi, güç dönüştürücü ve kontrol sistemidir. Yakıt işleme ünitesinde yakıtın yakıt piline gönderilmesi öncesi hazırlandığı birimdir. Hidrojen haricinde bir yakıt kullanılıyor ise yakıt işleme ünitesinde hidrojen ayrıştırıldıktan sonra gönderilmektedir. Güç üretim sistemi bir veya daha fazla yakıt pili yığınının birbirine seri veya paralel olarak bağlanmasıyla oluşmaktadır. Güç üretim sisteminde yakıt pili yığınlarının ısı ve su miktarını kontrol eden ve dengeleyen sistemler bulunmaktadır (Stauffer *et al.* 1998). Güç dönüştürücü ünitesinde üretilen doğru akım alternatif akıma çevrilmektedir. Kontrol ünitesinde ise sistemin tüm işleyişi denetlenmekte ve kontrol edilmektedir. Şekil 2.4'te yakıt pili sistemine ait şekil gösterilmiştir (Oral ve Çelik 2004).



Şekil 2.4 Yakıt pili sistemi (Oral ve Çelik 2004).

Yakıt pilleri teknolojinin her alanında kullanılabilir. Bunlardan bazıları;

- Sabit güç uygulamaları
- Uzay çalışmaları
- Askeri uygulamalar
- Taşınabilir güç kaynakları
- Ev hayatı içindeki uygulamalar
- Otomotiv sektörü

uygulamaları şeklinde sıralanabilir (Oral ve Çelik 2004, Giacoppo *et al.* 2019).

Yakıt pillerinin en yaygın sınıflandırılması hücrelerde kullanılan elektrolit malzemesine bağlıdır. Elektrolit seçimi yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı aralığını belirlemektedir.

Genel olarak yakıt pilleri;

- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEM)
- Alkali Yakıt Pili (AYP)
- Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
- Eriyik Karbonat Yakıt Pili (EKYP)
- Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

şeklinde sınıflandırılmaktadır (Hoogers 2003).

**Çizelge 2.1** Yakıt pili çeşitlerinin özellikleri (Williams 2004, Guaitolini and Fardin 2018).

	PEMYP	AYP	FAYP	EKYP	KOYP
Elektrolit	Polimer	Potasyum Hidroksit	Fosforik Asit	Karbonat	Seramik
Elektrotlar	Karbon	Geçiş Metalleri	Karbon	Nikel ve Nikel Oksit	Seramik
Katalizörler	Platin	Platin	Platin	Nikel	Seramik
Çalışma Sıcaklığı	40-80 °C	60-220°C	180-210°C	630-650°C	600- 1000 °C
Yük Taşıyıcı İyonlar	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Pil Verimi (%)	50-60	50-60	55	60-65	55-65
Pil Bileşenleri	Karbon Yapılı	Karbon Yapılı	Grafit	Paslanmaz Çelik	Seramik
Yakıt Uyumluluğu	H <sub>2</sub> , Metanol	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , Metanol	H <sub>2</sub> , Metanol, CO
Uygulama Alanları	Uzay, ulaşım	Uzay, Sabit Güç	Kojenerasyon, Sabit Güç, Taşıma	Kojenerasyon Sabit Güç	Kojenerasyon Sabit Güç

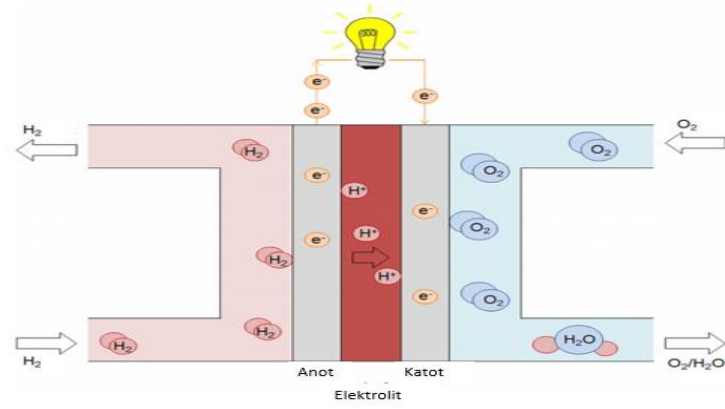
Bir yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı ve kullanım ömrü hücre bileşenlerinde kullanılan malzemelerin (elektrot, elektrolit seçimi, akım toplayıcı vb.) fizikokimyasal ve termokimyasal özelliklerine bağlıdır (Stauffer *et al.* 1998). Sulu elektrolitlerin yüksek buhar basıncı ve yüksek sıcaklıklarda hızla bozunması nedeniyle çalışması 200 °C veya daha da düşük sıcaklıklarla sınırlıdır. Çalışma sıcaklığı yakıt işleme ünitesinin çalışmasında önemli rol oynamaktadır. Düşük sıcaklıklarda yakıt, yakıt hücresinde hidrojene dönüştürülerek girmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise karbonmonoksit (CO) ve metan (CH<sub>4</sub>) birleşik olarak hidrojene dönüştürülebilir veya doğrudan elektrokimyasal olarak yükseltgenabilir (Williams 2004). Çizelge 2.1’de yakıt pili çeşitlerine ait temel



özellikler verilmiştir (Williams 2004, Guaitolini and Fardin 2018).

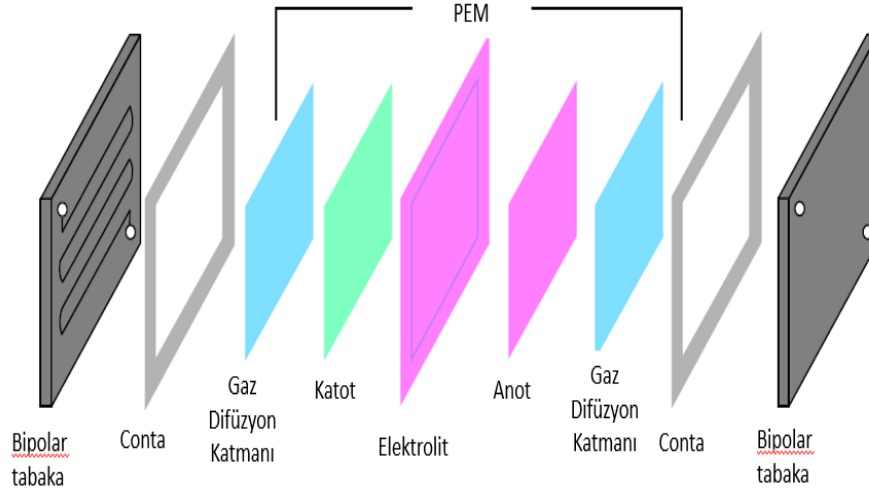
### 2.1.3 Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili

Polimer Elektrolit Membranlı (PEM) yakıt pilleri yüksek güç yoğunluğu, düşük çalışma sıcaklığı ve hızlı başlama gibi avantajlara sahiptir ve gürültülü çalışmaması PEM yakıt pillerine olan ilgiyi artırmaktadır (Şefkat and Özel 2018). PEM yakıt pilleri 5-250 kW arasında güç üretimi yapabilmektedir. Uygulama alanı olarak ulaşım sektörü başta olmak üzere mobil uygulamalar, sabit ve taşınabilir güç kaynakları sayılabilir (Mench 2008). PEM yakıt pilleri enerji dönüşümü verimi %60 civarındadır ve içten yanmalı motorlarla karşılaştırıldığında (%20-30) yaklaşık iki katı bir orana sahiptir (Zakaria *et al.* 2018). PEM yakıt pilleri özellikle otomobillerde yaygın olarak kullanılmakta ve içten yanmalı motorlarla birlikte hibrid olarak kullanıldığı sistemler bulunmaktadır. Özellikle yakın gelecekte ulaşım sektöründe PEM yakıt pilli taşıtların yaygınlaşması beklenmektedir. PEM yakıt pilinde kullanılan elektrolit seçici-geçirgen özellikte proton iletken olarak iyon geçiren zar bulunmaktadır. Bu nedenle proton değişim membranlı yakıt pili olarak da bilinmektedir (Mench 2008). Anot ve katot elektrotlar birbirlerinden bu zarla ayrılmakta ve kenarlarından ince bir platin katalizör tabakası ile örtülmüştür. Yakıt olarak hidrojen anot tarafından beslenmekte ve platin katalizörü ile reaksiyona girerek elektron ve protonlarına ayrılmaktadır (Çelik 2018). Serbest haldeki elektronlar, elektrik devresine doğru ilerlerken, protonlar da elektrolite doğru ilerlemektedir. Protonlar, polimer elektrolitten geçerek katoda ulaşmakta ve oksijen gazı ile birleşmesi sonucunda su, ısı ve elektrik enerjisi oluşmaktadır (Mehta and Cooper 2003). Şekil 2.5'te PEM yakıt pilinin çalışma şeması verilmiştir (Díaz *et al.* 2014).



Şekil 2.5 PEM yakıt pili çalışması (Díaz *et al.* 2014).

PEM yakıt hücreleri genel olarak üç parçadan oluşmaktadır. İki adet bipolar tabaka (tabakalara bağlı olan conta ve gaz difüzyon katmanları), anot ve katot elektrotları ile elektrolitten oluşmaktadır (Mehta and Cooper 2003). Polimer membranın yakıt hücresi sıcaklığını sabit tutmak ve düzgün çalışma rejimi için nemli kalması gerekmektedir. Membran kuru kalırsa protonları taşıyacak yeterli sayıda asidik iyon (nafion) bulunmayacaktır (Díaz *et al.* 2014). Şekil 2.6'de PEM yakıt hücresini meydana getiren elemanların şematik resmi verilmiştir (Guaitolini and Fardin 2018).



Şekil 2.6 PEM yakıt hücresi grubu (Guaitolini and Fardin 2018).

PEM yakıt pilleri diğer yakıt pili sistemlerine göre daha az karmaşık yapıdadır. Düşük sıcaklıklarda çalışması, atmosferik havayı kullanabilmesi, yüksek gerilim, akım ve güç yoğunluğuna sahip olması, kompakt ve sağlam olmaları, basit mekanik tasarıma sahip

olmaları ve düşük basınçta (1-2 bar) çalışabilmeleri PEM yakıt pillerinin avantajları arasında sayılabilir. Yüksek saflıkta hidrojen gazı, PEM grubu için harici reaktif gazlara ihtiyaç duyması ve pahalı katalizör kullanılması dezavantajları arasında sayılabilir (Erdinc and Uzunoglu 2010).

PEM yakıt pilleri diğer yakıt pillerine göre ulaşım alanında kullanılacak en ideal yakıt pildir. Böylelikle içten yanmalı motorların etkisiyle oluşan sera gazı etkisi önlenir. PEM yakıt pilinin ticarileşmesi ve maliyetinin düşürülmesi için çalışmalar sürdürülmektedir.

## 2.2 Hidrojen Enerjisi

**Çizelge 2.2** Hidrojen gazı özellikleri (Veziroğlu and Barbir 1998).

	Birimi	Değeri
Molekül Ağırlığı	Moleküler Atom Ağırlığı	2,016
Yoğunluk	kg/m <sup>3</sup>	0,0838
Yüksek Isıl Değeri	MJ/kg	141,9
	MJ/m <sup>3</sup>	11,89
Düşük Isıl Değeri	MJ/kg	119,9
	MJ/m <sup>3</sup>	10,05
Kaynama Noktası	K	20,3
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	kg/m <sup>3</sup>	70,8
<b>Kritik Noktalar</b>		
Sıcaklık	K	32,94
Basınç	Bar	12,84
Yoğunluk	kg/m <sup>3</sup>	31,4
Kendi Kendine Tutuşma Sıcaklığı	K	858
Hava ile Tutuşma Oranı	(vol %)	4 -75
Stokiyometrik Hava Karışımı	(vol %)	29,53
Özgül Isıl Değeri	kJ(kg.K)	14,89

Hidrojen 1776 yılında Henry Cavendish tarafından çinko, kalay ve demire seyreltik sülfat veya hidroklorik asitin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Cavendish tarafından tutuşucu hava ismi verilmiştir. 1783 yılında Antoine Lavoisier tarafından hidrojen ismi verilmiştir (Batmaz 2007). Yunanca “hydro” (su) ve “genes” (jeneratör) kelimelerinin birleşiminden

oluşmuş olup, su meydana getirici olarak adlandırılmaktadır. Hidrojen doğada serbest halde bulunmayıp farklı bileşiklerden elde edilmektedir. Evrende en bol bulunan elementtir ve tüm evrenin yaklaşık %75'i hidrojenden oluşmaktadır. Yerkabuğunda en bol bulunan onuncu elementtir ve diğer elementlerle kombine halde bulunmaktadır. Kozmik evrimin ilk aşamalarında oluşturulan ilk elementlerin helyum ve hidrojen olduğuna inanılmaktadır (Baykara 2018).

Hidrojen kokusuz, tatsız, renksiz olarak bulunan ve atom numarası "1" olan elementtir. Üç çeşit izotopu bulunmaktadır: protyum, döteryum ve trityum. Standart bir hidrojen atomu (protyum) bir proton ve elektrondan oluşmaktadır. Moleküler ağırlığı 2,016 g/mol olmakla birlikte havadan 14 kat daha hafiftir (standart basınç ve sıcaklık altında 0,08376 kg/m<sup>3</sup>). Atmosfer basıncında -252 °C sıcaklıkta sıvı halde bulunmaktadır. Sıvı hidrojenin birim kütledeki enerji miktarı 141,9 MJ/kg olup, petrolün 3,2 katıdır. Çizelge 2.2'de hidrojene ait temel özellikler verilmiştir (Veziroğlu and Barbir 1998).

Hidrojen içten yanmalı motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılabilir. Yanması sonucu sadece su buharı oluşmaktadır. İçten yanmalı motorlarda kullanılan yakıtlarla karşılaştırıldığında, diğer yakıtlardan 10 kat daha hafiftir. Hidrojenin motorlarda yakıt olarak kullanılmasında tutuşma sınırının çok geniş aralıklarda olması önemli avantaj sağlamaktadır. Hava içerisinde %4 - %75 arası oranda hidrojen bulunduğu tutuşma gerçekleşmektedir. Hidrojen tutuşma sınırı 0,15 -4,35 değerleri arasında iken, benzin için bu oran 0,3-1,7 değerleri arasındadır. (Batmaz 2007). Hidrojen-hava karışımlarını ateşlemek için gerekli enerji miktarı düşük olduğundan dolayı hidrojeninin Otto ilkesine göre çalışan motorlarda kullanılması daha uygun olacaktır. Ancak dizel motorlarda direkt olarak hidrojen kullanılan çalışmalar da mevcuttur (Kahraman vd. 2005).

Hidrojenin alt ve üst ısıl değerleri (141,9 - 119,9 kJ/g) diğer yakıtlara göre daha yüksektir. Çizelge 2.3'te görüleceği üzere üst ısıl değeri, benzin, metan ve dizelden yaklaşık üç kat daha fazladır (Dincer and Acar 2015). Ancak hacimsel olarak hidrojenin alt ısıl değeri diğer yakıtlara göre çok daha düşüktür. Bu durum eşdeğer özellikteki motorlara göre ilave çözümler sağlamayı gerektirmektedir.

**Çizelge 2.3** Hidrojen ve diğer yakıtların 25 °C ve atmosfer basıncında alt ve üst ısıl değerleri (Dinçer and Acar 2015).

Yakıt	Üst Isıl Değer (kJ/g)	Alt Isıl Değer (kJ/g)
Hidrojen	141,9	119,9
Metan	55,5	50,0
Benzin	47,5	44,5
Dizel	44,8	42,5
Metanol	20,0	18,1

### 2.2.1 Hidrojenin Buji Ateşlemeli Motorlarda Kullanılması

Hidrojen kıvılcım ateşlemeli motorlarda herhangi bir değişiklik yapılmadan direkt olarak veya benzinle farklı oranlarda karıştırılarak kullanılabilen, emisyon ve performansı artırmaya yardımcı olmaktadır (Sinigaglia *et al.* 2017)

Shivaprasad vd. (2014), tek silindirli, buji ateşlemeli bir motorda benzinle hidrojeni farklı oranlarda karıştırmışlardır. Test sonucunda yakıt tüketimi ve yanmanın hidrojen ilavesiyle düştüğünü gözlemlemişlerdir. Isıl verimin saf benzinden yüksek olduğu ve karbonmonoksit (CO), hidrokarbon (HC) gazlarının hidrojen ilavesiyle düştüğü belirlenmiştir (Shivaprasad *et al.* 2014).

Elsemary vd. (2016), tek silindirli, dört zamanlı kıvılcım ateşlemeli bir motorun hidrojen gazı ilavesiyle performans ve emisyon değerlerini araştırmışlardır. Yakıtta %24- %49 arasında hidrojen ilave edilmiş, motor performansı ve ısıl verimde artış, yakıt tüketiminde azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca HC ve CO oranlarında azalma görülmüştür (Elsemary *et al.* 2016).

Batmaz (2007), dört zamanlı, tek silindirli buji ateşlemeli bir benzin motoruna %4, %8, %12 oranlarında hidrojen ilavesi yaparak emisyon ve performans etkilerini incelemiştir. Deney sonunda benzinli yakıtta hidrojen ilavesiyle 1800 d/dk'da; CO değerleri %12 hidrojen ilavesiyle %3,3'den % 1'e, HC değerleri 246 ppm'den 1300 ppm'e ve özgül yakıt tüketimi 2000 d/dk'da 328,7 g/kWs'den 253,9 g/kWs'e düşmüştür (Batmaz 2007).

## 2.2.2 Hidrojenin Dizel Motorlarda Kullanılması

Hidrojenin tutuşma sıcaklığının 584 °C olması, sıkıştırma ateşlemeli motorlarda direkt yakıt olarak kullanılmasına olanak vermemektedir. Ancak dizel motorlarında farklı yakıt oranlarında diğer yakıtlar ile karışım halinde yanma gerçekleşebilmektedir. Dizel motorlarda yakıtta hidrojen ilavesi ile ilgili olarak;

- Hava-yakıt oranı, motor yükü ve hızı hidrojenin zenginleşmesiyle performans ve emisyonda önemli rol oynamaktadır.
- Termal verim, etkin güç, etkin basınç ve özgül yakıt tüketimi hidrojen eklendiğinde, motor çalışma koşullarına bağlıdır.
- Hidrojen zenginleşmesiyle HC, CO ve CO<sub>2</sub> gazları emisyonlarında düşüş fakat NO<sub>x</sub> değerlerinde artma olduğu söylenebilir (Sinigaglia *et al.* 2017).

Koten (2018), altı silindirli, dört zamanlı, direkt enjeksiyonlu bir dizel motorunda dizel yakıtıyla birlikte hidrojen ilavesini araştırmıştır. Özgül yakıt tüketimi ve termal verimin hidrojen ilavesiyle arttığını, CO ve CO<sub>2</sub> gazlarında düşüş olduğunu, buna karşın NO<sub>x</sub> gazlarının arttığını belirtmiştir (Koten 2018).

Hamdan vd. (2015), çeşitli yüklerde hidrojen ilavesinin sonuçlarını araştırmıştır. Hidrojen ilavesinin düşük ve orta yüklerde belirgin olarak motor verimliliğini artırdığı, emisyon değerlerini düşürdüğü, buna karşın NO<sub>x</sub> değerlerini artırdığını belirtmiştir (Hamdan *et al.* 2015).

## 2.2.3 Hidrojenin Yakıt Pillerinde Kullanılması

Hidrojenin tüm yakıt pilleriyle uyumlu bir yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin anot tarafından gönderilmesiyle, katot tarafında bulunan oksijen ile reaksiyon sonucunda elektrik enerjisi üretilmektedir. Dünyanın ilk yakıt pilli otomobili Roger Billins tarafından 1991 yılında Ford-Fiesta modelinde uygulanmıştır. Günümüzde neredeyse tüm otomotiv üreticileri yakıt pilli ile çalışan otomobil üretmişlerdir. Honda Clarity FCEV (maksimum çıkış 105 kW ve 740 km menzil), Hyundai Tucson FCEV (100 kW ve 587

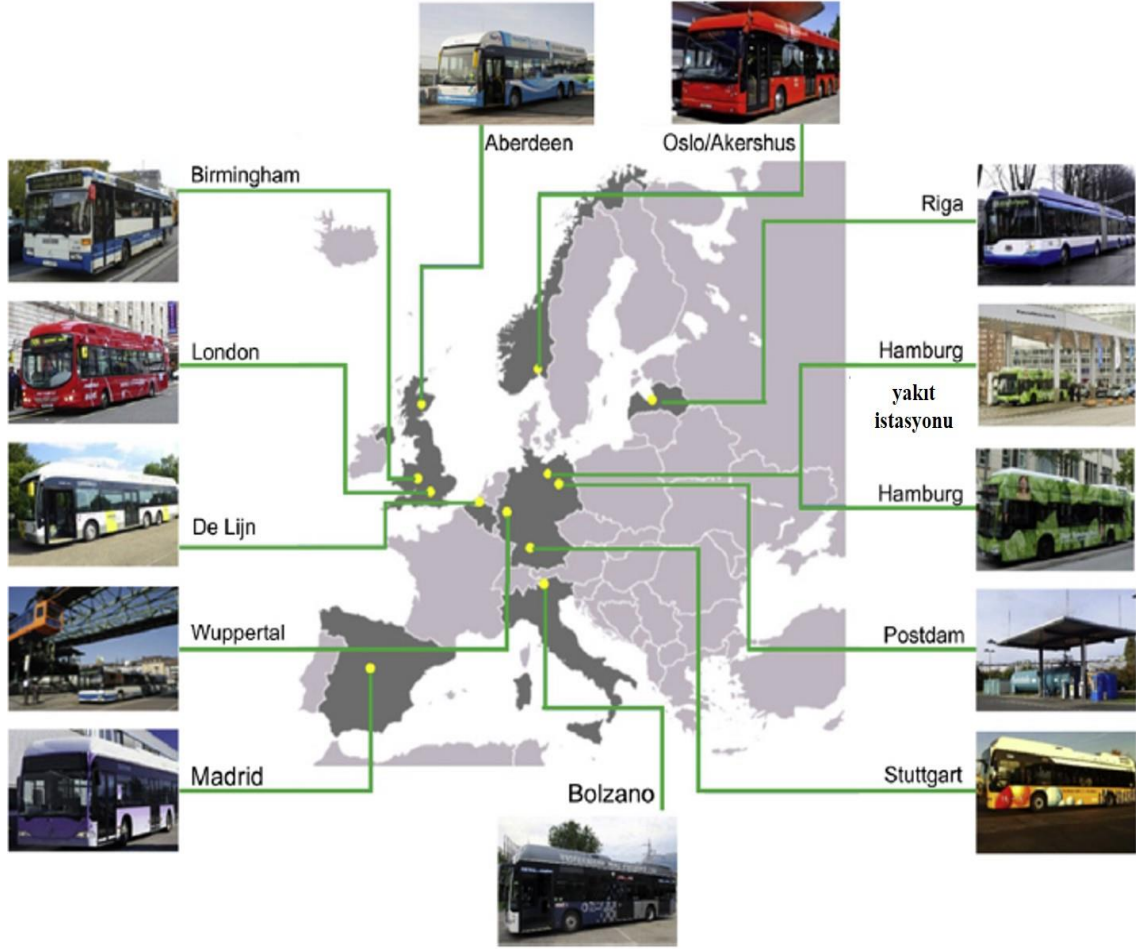
km menzil) ve Toyota Mirai FCEV (maksimum 114 kW ve 502 km menzil) tarafından üretilen hidrojen arabaları mevcuttur (Gurz *et al.* 2017).



**Resim 2.1** Yakıt pilli araç uygulamaları (Coralli *et al.* 2019).

Hidrojen yakıt pilleri günümüzde ticari anlamda kullanımını yaygınlaşmaya başlamıştır. Özellikle Kuzey Amerika, Japonya ve Kore’de çeşitli araçlarda yaygın olarak çeşitli araçlarda hidrojen yakıt pillerinden yararlanılmaktadır. Bu araçlar genellikle otomobil, otobüs, forklift, bisiklet ve dronelerdir. Resim 2.1’de ulaşımda kullanılan yakıt pilli araçları verilmiştir (Coralli *et al.* 2019).

Yakıt pili ile çalışan otobüslerin ulaşımda birçok Avrupa ülkesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Resim 2.2’de ulaşımda yaygın olarak yakıt pilli otobüs kullanan ülkeler gösterilmektedir (İnt.Kyn.3).



**Resim 2.2** Çeşitli Avrupa ülkelerinde ulaşımda kullanılan yakıt pilli otobüsler (İnt.Kyn.3).

Bir başka PEM yakıt pilli uygulaması Tayvan ve Çin'de kullanılan elektrikli bisikletlerde kullanılmaktadır. Azami hız 25 km/s ve toplam menzili 100 kilometreyi bulmaktadır. Yakıt pilli ile çalışan bisikletler ulaşımda yaygın olarak kullanılmaktadır. Resim 2.3'de yakıt pilli ile çalışan bisiklet örnek olarak gösterilmiştir (İnt.Kyn.4).



**Resim 2.3** Hidrojen yakıt pilli ile çalışan bisiklet (İnt.Kyn.4).

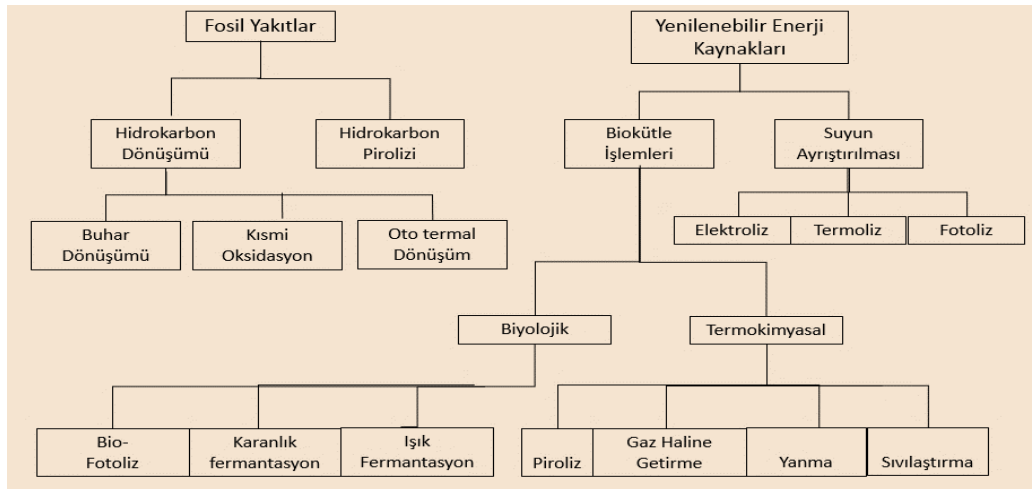


Yakıt pillerinin ulaşım alanında kullanılması ve yaygınlaşması üzerine çalışmalar devam etmektedir. Gelişme aşamasındaki en önemli dezavantajı hidrojenin üretimi ve depolanması aşamasındaki maliyetidir. Bu maliyetlerin düşürülmesi için araştırmacılar tarafından çalışmalar sürdürülmektedir.

### 2.3 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Fosil yakıtların aksine hidrojen doğada serbest halde bulunmayıp, değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen fosil yakıtlar veya yenilenebilir enerji kaynaklarından (biyokütle vs.) üretilir. Şekil 2.7’de hidrojen üretim yöntemleri gösterilmiştir (Nikolaidis and Poullikkas 2017).

Günümüzde hidrojen enerjisinin büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır (Sinigaglia et al. 2017). En çok kullanılan yöntemler hidrokarbon yakıt pirolizi, doğalgazın buhar ıslahı, petrolün kısmi oksidasyonu ve kömürün gazlaştırılması şeklindedir. Yüksek sıcaklıkta yanma esasına dayanan bu yöntemlerde yanma sonucu açığa hidrojen gazı ile birlikte zararlı gazlar ortaya çıkmaktadır. Günümüzde, fosil yakıtlardan hidrojen elde edilmesi ekonomikliği nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir (Nikolaidis and Poullikkas 2017). Ancak fosil yakıtların sınırlı rezervleri olması ve çevresel etkileri nedeniyle, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek en doğru seçim olacaktır.



Şekil 2.7 Hidrojen üretim yöntemleri (Nikolaidis and Poullikkas 2017).

Biyokütle yoluyla hidrojen üretiminde yenilenebilir enerji kaynakları faydalı enerjiye dönüştürülmekte ve bu enerji, biyokütlenin biyolojik fermantasyon yoluyla ve suyun mikroorganizma, mikro algler veya başka uygun substrat ile çözünmesi ile veya yüksek sıcaklık yardımıyla kimyasal reaksiyonlarla elde edilmektedir (Sørensen and Spazzafumo 2018). Biyokütle olarak tarım artıkları (bitkisel ve hayvansal organik gübreler dâhil), ormancılık, endüstriyel ve evsel atıklar kullanılabilir (Cipriani *et al.* 2014). Hidrojen çıkış reaksiyonları yüksek sıcaklık altında karanlık veya ışıklı ortamda gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklık doğrudan güneş ışığı yardımıyla veya yenilenebilir enerji kaynaklarının ısı enerjisine çevrilmesiyle elde edilebilir (Dincer and Acar 2015). Bu yöntemle atıklar yenilenebilir enerji kaynaklarıyla değerlendirilmekte olup, maliyetinin düşürülmesi için araştırmalar sürdürülmektedir.

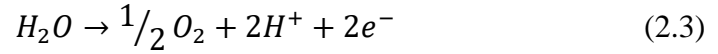
Hidrojen üretiminde bir diğer yöntem olan suyun ayrıştırılmasında (elektroliz); yenilenebilir enerji kaynakları (rüzgâr, güneş vb.) faydalı enerjiye dönüştürülmekte, suya belirli bir gerilim uygulanarak suyun H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> iyonlarına ayrıştırılması işlemine elektroliz (Voitic vd. 2018), suya yüksek bir ısı uygulandığında (yaklaşık 1800 °C) moleküllerine ayrıştırılması işlemine termoliz (Baykara 2004), ısı ve elektrik enerjisi olmadan direkt olarak güneş ışığı, bazı foto katalizörler yardımıyla emilmekte ve belirli enerjiye ulaştıklarında suyun ayrıştırılması işlemine fotoliz adı verilmektedir (Nikolaidis and Poullikkas 2017).

Fosil yakıtların sınırlı rezervi olması ve çevresel etkileri nedeni ile yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretiminin gerçekleştirilmesi en doğru seçim olacaktır. Biyokütle yöntemiyle hidrojen üretiminde üretim sonrası oluşan atıkların temizlenmesi ve maliyeti dolayısı ile en temiz seçenek suyun ayrıştırılması (elektroliz) ile karşımıza çıkmaktadır. Suyun ayrıştırılması yönteminde; termoliz işleminde yüksek sıcaklık gerekmesi ve veriminin düşük olması, fotokataliz yönteminde ise güneşin ultraviyole ışınlarının foto katalizörler aracılığıyla suyun hidrojene ayrıştırılmasında düşük katalitik aktivite elde edilmesi dezavantajları olarak sayılabilir. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji elde ederek suyun elektrolizini gerçekleştirmek en uygun seçenek olabilir. Halen pahalı olan suyun elektrolizi yönteminde maliyetinin düşürülmesi için çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir.

### 2.3.1 Suyun Elektrolizi ile Hidrojen Üretimi

Suyun elektrolizi, yüksek saflıkta hidrojen üretmek için kullanılan en basit ve bilinen yöntemdir (Dincer 2012). Genel olarak anot ve katot elektrolara sulu çözeltiler içerisinde belirli bir potansiyel uygulanarak su ayrışmakta ve H<sub>2</sub> gazı açığa çıkmaktadır. Suyun ayrışması için gerekli en düşük potansiyel 1,23 V'dur. Bu değerin altında suda herhangi bir reaksiyon gerçekleşmezken, elektrotlarda oluşan aşırı gerilim nedeniyle bu değerin üzerinde gerilim uygulanmalıdır. Suyun elektrolizi sırasında oluşan reaksiyonlar denklemler;

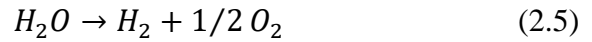
Anot tarafında:



Katot tarafında:



Toplam reaksiyon:



şeklinde gerçekleşmektedir (Chi *et al.* 2018).

Açık hava basıncı ve oda sıcaklığında (25 °C) suyun entalpi ve Gibbs serbest enerji değerleri  $\Delta H= 288$  kJ/mol ve  $\Delta G= 236$  kJ/mol'dür. Elektroliz işlemi için minimum gerekli enerji miktarı 236 kJ/mol olmaktadır ve verim  $\Delta H/\Delta G$ 'ye bağlıdır ve teorik olarak bu oran %100'ün üzerinde olmakla birlikte % 22 aşmaktadır. 25 °C ortam sıcaklığında işlem çok yavaş olmakla birlikte, kullanılan bazı elektrotların sıcaklığı 80 °C'yi bulabilmektedir. Sıcaklığı düşürmek için harici soğutma uygulanmakta ve pratikte düşük dönüşüm verimliliği (%50-77), elektrotların polarizasyonları aşırı gerilimden kaynaklanmaktadır (Sørensen and Spazzafumo 2018). Su elektroliz hücre potansiyelinin

gerilimi  $V$ :

$$V = V_r + V_a + V_b + R_j \quad (2.6)$$

denklemleri ile bulunmaktadır. Burada;  $V_r$  tersinir hücre potansiyeli,  $V_a$  anot elektrot potansiyeli,  $V_b$  katot elektrot potansiyeli,  $j$  akım ve  $R$  ise hücre iç direncini göstermektedir.

Tersinir hücre potansiyeli  $V_r$ :

$$V_r = \Delta G / z.F = 1,23 \text{ V} \quad (2.7)$$

olarak bulunmaktadır. Burada  $z$  reaksiyondaki elektron sayısını,  $F$  ise Faraday sabitini (96 493 C/mol) ifade etmektedir. Son durumda gerilim kayıpları ve akıma bağlı olarak elektrolizin gerilim verimliliği  $\eta_V$ :

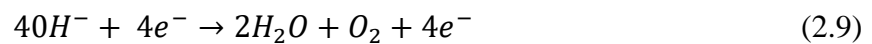
$$\eta_V = \frac{V_r}{V} \quad (2.8)$$

olmaktadır. Alkali çözeltilerde bu oran %80 ve üzerindedir. Verimi artırmanın bir yolu olarak, çalışma sıcaklığını yükseltmek, uygun elektrot ve katalizör seçimini gerçekleştirmektir (Sørensen and Spazzafumo 2018).

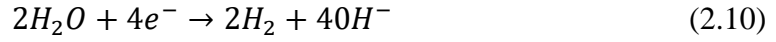
### 2.3.1.1 Alkali Suyun Elektrolizi (Bazik Ortamda Elektroliz)

Suyun elektrolizinde iletkenliğin artırılması ve korozyonu önlemek için alkali çözeltiler kullanılmaktadır. Elektrolit içerisine ağırlıkça %20 - 30 değerleri arasında NaOH veya KOH eklenmektedir. Alkali çözeltiler düşük çalışma sıcaklığı (60-80 °C) ve yüksek hidrojen saflığına (%99) sahiptir. Alkali suda hidrojen çıkış reaksiyonu;

Anotta:  $4\text{OH}^-$



Katotta:



Toplam reaksiyon:



şeklinde gerçekleşmektedir (Chi *et al.* 2018).

Alkali ortamda hidrojen gazı çıkışı katot elektrotta gerçekleşmektedir. Katot olarak kullanılan malzemeler genelde metal (M) veya alaşımları olup hidrojen gazı çıkışını etkilemektedir. M ile H<sub>2</sub>O arasındaki etkileşim, suyun ayrılarak hidrojen çıkışının kolay olacak kadar güçlü olmasını gerektirmektedir. Bununla birlikte, bu etki bir sonraki basamakları daha yavaş hale getirebilir. M-H etkileşimi hidrojen gazının desorpsiyonunu engelleyecek kadar güçlü olmamalıdır. Önerilen mekanizmalarda görüldüğü gibi adsorplanan hidrojen (H<sub>ads</sub>) ile metal arasındaki bağ enerjisi oldukça önemlidir. Bazı metallerin üzerinde hidrojen gazı üretimi sırasında gerçekleşen yük değişimi akım yoğunlukları, M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilirse volkan eğrisi olarak adlandırılan eğri elde edilir. M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu, önce artmakta sonra azalmaktadır. Buna göre en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ir, Rh gibi metallerdir. Bu metallerin elektrokatalitik özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir. Fermi enerjisi ve diğer parametrelerden elde edilen korelasyonlar sonucunda; geçiş metallerinin alaşımlarında yüksek katalitik etki görülmektedir (Krstajić *et al.* 2001).

#### 2.4 Hidrojenin Depolanması

Oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında, 1 kg H<sub>2</sub> gazı 11 m<sup>3</sup>'lük hacim kaplamaktadır. Düşük yoğunluk 0,09 kg/m<sup>3</sup> ve hafif olması hidrojenin depolanmasındaki en büyük engeldir. (Nikolaidis and Poullikkas 2017). Araçlarda hidrojen kullanımında başlıca engel hidrojenin depolanmasıdır. Hidrojenin kütlelerinin ve hacminin çok düşük olması

otomotiv uygulamasında hidrojenin depolanmasındaki en büyük problemdir. Mevcut aşamada, hidrojen depolama teknolojileri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır;

- Fiziksel depolama (sıvı halde sıkıştırılmış hidrojen) cam tüplerde
- Kimyasal depolama
- Karbon nanoyapıları ile depolama (Cipriani *et al.* 2014).

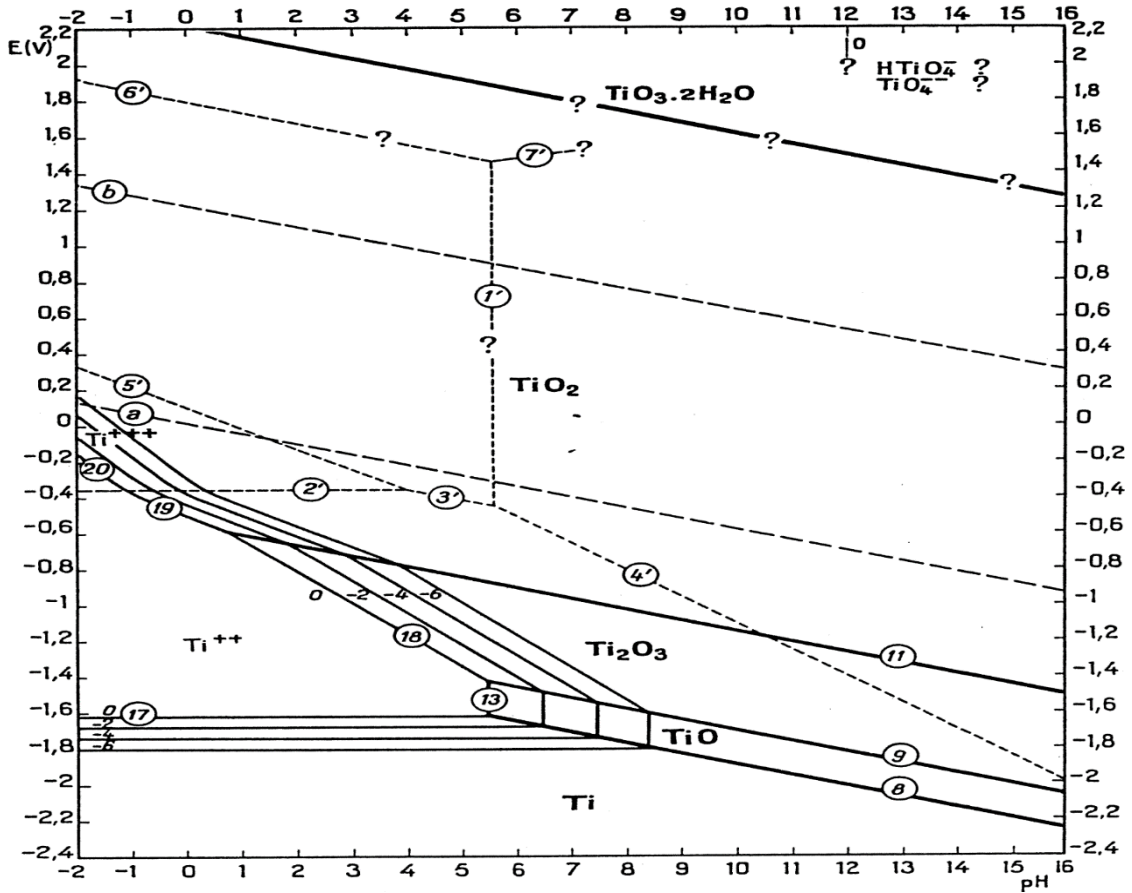
Fiziksel depolama yönteminde doğalgazın sıkıştırılmasına benzer yöntemlerle hidrojen sıvı halde sıkıştırılmaktadır. Depolama tankları alüminyum, cam elyafı, karbon elyaf veya polimerik malzemelerden yapılmaktadır. Hidrojen yaklaşık 25 MPa basınçta depolanabilmektedir. Kalıp uygulamalarında ağırlıkları büyük ölçüde azaltılan karbon ve cam elyaf tanklarından yapılan kompozit malzemeler 35 MPa basınca sahiptir ve depolamada önemli rol oynamaktadır. Daimler-Chrysler NECAR 4, Opel HydroGen 1 ilk iki yakıt hücreli araç prototipinde sıkıştırılmış hidrojen tankları kullanan otomobil örnekleridir. Bu depolama teknolojisinin uygulamaları, yakıt hücrelerinin çoğu prototipine giden otobüslerde aynıdır. Hidrojen ayrıca, -253 °C'de sıvı halde depolanabilmektedir (Cipriani *et al.* 2014).

Hidrojenin diğer elementler içerisine emdirilerek depolanabilir. Bu işlemlerde hidrür adı verilen bileşikler kullanılır. Hidrürler genel olarak kimyasal ve metal hidrürler olmak üzere isimlendirilmektedir. Kimyasal hidrürler, katı bir malzemenin parçası olarak depolanmaktadır. Sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ), lityum borhidrür ( $\text{LiBH}_4$ ) gibi bileşikler kimyasal hidrür türüne örnek olarak verilebilir. Metal hidrürler hidrojeni basınç altında emmekte ve bu esnada ısı açığa çıkmaktadır. Basınç düşürülüp, ısı verildiğinde hidrojen tekrar serbest hale gelmektedir (Sinigaglia *et al.* 2017). Bazı metal alaşımları hidrür oluşturmak için hidrojen atomlarını kendi kristal yapılarında depolayabilmektedir ve gazı ortam sıcaklık ve basınç şartlarında tutmaktadır. Bu işlem ekzotermik bir olaydır (işlem sırasında kullanılan madde soğutulmalıdır) ve 3-6 MPa basınçlarda gerçekleşmektedir. Toyota Fuel Cell Vehicle geliştirme programının bir parçası olarak özel titanyum alaşımlarını geliştirdiği araştırmalarını, Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa ve Japonya'da incelenmektedir (Cipriani *et al.* 2014).

Karbon nanotüpler, kısaca elmas, grafit gibi tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir ve hidrojen bu nanotüp adı verilen yapılarda depolanabilmektedir. Çapları birkaç nanometre veya 5-50 nanometre civarında, boyları ise mikron seviyesindedir. Nanotüp yapılar tek duvarlı veya çok duvarlı şekilde olabilmektedir (Atkinson *et al.* 2001). Hidrojen nanotüplerde, ya zayıf Van der Waals etkileşimi sonucu oluşan (fiziksel) depolama ile depolanmakta, ya da kovalent bağların oluşumu ile (kimyasal) depolanmaktadır. Zayıf Van der Waals etkileşimi sonucunda hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen depolanabilmektedir. Kovalent bağ yönteminde ise depolanan hidrojenin çıkarılması için çok yüksek sıcaklık gerekli olduğu için verimi düşüktür (Atkinson *et al.* 2001).

## **2.5 Titanyum-Su Sistemi için 25 °C de Potansiyel-pH Denge Diyagramı**

Metalik malzemeler standart koşullarda havanın oksijeniyle kolayca etkileşebilirler. Bu etkileşme sonucu metalik malzemenin elektrokatalitik etkinliği değişmektedir. Elektrotun yüzeyinde oluşan oksijen tabakası ile pH derecesinin ilişkisi vardır. Titanyum elektrotunun sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışını anlamak için Marcell Pourbaix tarafından oluşturulan 25 °C’de titanyum-su sisteminin termodinamik denge koşullarını gösteren ve kendi adıyla anılan Pourbaix diyagramını incelemek gereklidir (Pourbaix 1974). İlgili diyagram Şekil 2.8’ de verilmektedir. Titanyum çok geniş bir pH aralığında pasivasyona sahiptir. Kuvvetli asitli ortamlarda -1,4 ve -0,4 V aralığında  $Ti^{+2}$  şeklinde çözeltiliye geçerken, bazik ortamda daha çok koruyucu oksit tabaka ile örtülüdür. Atmosfere açık koşullarda Ti yüzeyi kendiliğinden oluşan  $TiO_2$  ile örtülü ve bu oksit Ti’yi korozyondan korumaktadır.



Şekil 2.8 25 °C'de titanyum-su sistemi için potansiyel-pH denge diyagramı (Pourbaix 1974).

## 2.6 Elektrolitik Kaplama

Metallerin başka metaller ile kaplanarak endüstride kullanılması oldukça yaygın bir yöntemdir. Bu amaçla en fazla kullanılan ve tanınanı elektrolitik kaplamadır. Bazı metal kaplamalar ise kısmen de olsa erimiş çinko gibi daldırma (galvanizleme) yolu ile yapılabilmektedir. Fakat dayanıklılık ve temel metale tutunma bakımından elektrolitik kaplama en çok tercih edilen yöntemdir. Galvanoteknik sanayisinin ilerlemesiyle plastiklerin ABS (akrlnitrilbutadien) in tıpkı metaller gibi, kimi ön işlemlerden sonra metallerle kaplama imkânı vardır. Radyo, televizyon, telefon gibi ev aletlerinin, düğme, pano gibi parçalar ABS plastiklerinden imal edilip elektrolitik olarak kaplanmaktadır (Berkem 1993).

Elektrolitik kaplamalar şu amaçlar için yapılır: 1) Korozyondan korunma, 2) Daha iyi bir görünüm sağlamak için dekoratif olarak yapılan kaplamalar, 3) Kullanılan malzemenin



dayanıklılığını arttırmak ve eskimesini önlemek. Bunların dışında bazı eşyaların doğrudan imali elektrolitik kaplama ile sağlanmaktadır. Önce kaplama yapılması istenilen malzemenin örneğin alçıdan veya mumdun bir kalıbı hazırlanır. Hazırlanan kalıp içerisinde kaplama yapıldıktan sonra kalıp eritilir veya kırılır geriye kaplama yapılmış malzeme kalır (Berkem 1993).

Galvanoteknikte bir metal başka bir metal ile kaplanması isteniyorsa, kaplanacak olan malzeme bileşimi iyi bilinen bir elektrolite daldırılır ve bu malzeme katot olarak sisteme bağlanır. Anot olarak kullanılacak malzeme ise çöken metalin kendisidir. Daha sonra sisteme düşük gerilimli doğru akım (DC) belirli süre boyunca uygulanır. Motor-jeneratör grubundan veya redresörlerden yararlanılır. Redresörlerin uygulama şekli 5-15 volt ve 1200-2500 amper verecek şekilde ayarlanır. Kaplama yapılacak malzemenin bileşimi metal tabakasına bağlı olduğu gibi kaplama şartlarına da bağlıdır. Kaplama yaptıktan sonra kaplı yüzeye eğer isteniyorsa başka bir kaplama daha yapılabilir. Böylelikle değişik tabakalardan oluşan kaplamalar elde edilebilir. Kaplı yüzey metalografik yöntemlerle veya X-ışını difraksiyonu gibi yöntem ile yüzeydeki metallerin kristal bir yapıda olduğu saptanmıştır. Buna göre, kaplama esnasında katotta meydana gelen olay aslında metalin metalik malzeme üzerinde kristalleşmesidir. Kristal yapının özellikleri kaplama şartlarına ve yüzey yapıya bağlıdır (Berkem 1993).

### **2.6.1 Kaplamada İzlenen Aşamalar:**

Kaplama yaparken yüzeyin temizliği son derece önemlidir. Çünkü temel metale iyi yapışık ve dayanıklı bir kaplama oluşturabilmek için yüzeylerin temiz olması gerekmektedir. Kaplama yaparken banyo olarak adlandırılan metallerin tuzlarından oluşan çözeltiler kullanılır. Kaplama yapılacak parçalar veya malzemeler banyolara girmeden önce çeşitli yüzey temizleme işlemlerinden geçer. Yüzeyi iyi temizlenmemiş parçalara yapılan kaplamalarda düzgün olmaz ve uğraş boşunadır. Zaman, madde, enerji ve emek kaybına neden olur. Bir kaplama işleminden önce temizlik için şu aşamalar yapılabilir:

1) Zımparalama veya parlatma işlemi

- 2) Yağ çıkarma;
- 3) Oksit tabakasının giderilmesi;
- 4) Banyoda kaplama;
- 5) Perdahlama ve cilalama (Berkem 1993).

## **2.6.2 Metallerin Birlikte Çöktürülmesi**

Standart indirgenme potansiyeli birbirine yakın olan iki metal birlikte çökerler. Buna göre şartlar iyice olgunlaştırıldığında iki metali bir arada çöktürmek (alaşımlaştırma) mümkündür. Yukarıda anlatılan izlenecek yollar bunlar için de geçerlidir. Alaşım halinde bu etkenler sadece kaplamanın tabiatını değil bileşimini de etkiler. O halde alaşımlar halinde kaplama işlemlerini iyice kontrol gerekir. Anot genellikle kaplama alaşımından yapılmıştır, ama her iki metalin çözünen anotları da kullanılır. Elektrolitik olarak çöktürülen alaşımların başında pirinç gelir. Bakır ve çinko içeren siyanürlü banyolar kullanılır ve bakır çinko oranı değişik kaplamalar elde edilir. Başka alaşımlardan başta bakır-kadmiyum, kalay-bakır, kalay-çinko, kalay-nikel ve ötekiler de elektrolitik olarak elde edilirler (Berkem 1993).

## **2.7 Literatürde İlgili Alanda Yer Alan Bazı Çalışmalar**

PEM yakıt pilleri düşük sıcaklıklarda çalışması, atmosferik havayı kullanabilmesi, yüksek gerilim, akım ve güç yoğunluğuna sahip olması gibi avantajları nedeniyle otomotiv sektöründe kullanılabilir en uygun adaydır.

İçingür ve Kireç (2011) çalışmasında PEM yakıt pilinin otomotiv sektörü için uygunluğunu araştırmıştır. Çalışmasında nafion 115 membran kullanarak alüminyum ve SS 316 paslanmaz çeliğinden yararlanarak PEM yakıt pili tasarımı gerçekleştirmiştir. Alüminyum yakıt pilinden 2,98 volt ve paslanmaz çelik tipi yakıt pilinden ise 3,12 volt gerilim değerleri elde edilmiştir. Araştırmasında PEM yakıt pili performansının sıcaklık, basınç, nemlendirici gibi parametrelerin hücre performansını değiştirdiğini belirtmiştir. Bu parametrelerin artışı hücre performansını artırmıştır (İçingür ve Kireç 2011).

Madadi vd. (2019) alüminyum bipolar plaka üzerine NiCr, NiCrBSi, ve (Co,Ni)CrAlY metallere termal yöntem ile püskürtülerek oluşan kaplamaların PEM yakıt pili için uygunluğunu araştırmıştır. Bunun için taramalı elektron mikroskobu, katodik akım-potansiyel eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemlerini kullanmıştır. Çalışma sonucunda 0,5V'da NiCrBSi, NiCr, (Co,Ni) CrAlY için akım yoğunlukları 885, 818 ve 665 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu elde edilmiş ve NiCrBSi kaplamaların PEM yakıt hücrelerinde kullanılabileceğini belirtmiştir (Madadi *et al.* 2019).

Silva vd. (2006) farklı tipte ticari paslanmaz çelik, Ni bazlı alaşım ve nitrit kaplı çeliklerin PEM yakıt hücresinde anot ve katot olarak korozyon direnci ve ara yüzey temas direncini incelemiştir. Yapılan çalışma sonucunda nitrit kaplı çeliğin düşük ara yüzey temas direncine ve çok iyi korozyon direncine sahip olduğunu belirtmiştir (Silva *et al.* 2006).

Altunbaş vd. (2012), Ti çubuklara 0,1 M HF anodik yükseltgenme çözeltisi içerisinde sırasıyla 5, 15, 30, 45, 60 dakika ve 10, 17,5 ve 25 V uygulayarak TiO<sub>2</sub> nanotüpleri oluşturmuştur. TiO<sub>2</sub> nanotüpleri üzerine 67 sn. boyunca 5 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda Ni katkılama ve oluşturulan TiO<sub>2</sub>-Ni elektrotlarının alkali ortamda hidrojen çıkış reaksiyonunu (HER) incelemiştir. Bu amaçla katodik akım-potansiyel eğrileri, dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve hidrojen gaz ölçümlerinden yararlanılmıştır. Hidrojen gazı ölçümlerini 1 M KOH çözeltisi içerisinde, 1,8 V ve 30 dakika boyunca elektroliz yöntemiyle gerçekleştirmiştir. TiO<sub>2(30)</sub>-Ni hidrojen gazı hacmi 13,8 mL ve en yüksek katodik akım yoğunluğu değerleri 1,8 V'da 2,97 A cm<sup>-2</sup> olarak ölçülmüştür. 30 dakika TiO<sub>2</sub>-Ni nanotüp yapısına sahip elektrotların HER için elektrokatalitik aktivitesinin yüksek olduğunu belirtmiştir (Altunbaş Şahin *et al.* 2012).

Solmaz and Kardaş (2009), bakır elektrotuna sırasıyla, nikel (Cu/Ni), demir (Cu/Fe), ve nikel-demir (Cu/NiFe) çöktürerek oluşan kaplamaların alkali ortamda HER aktivitesini ve korozyon davranışını incelemiştir. Bunun için, taramalı elektron mikroskobu (SEM), katodik akım-potansiyel eğrileri, dönüşümlü voltametri ve atomik adsorpsiyon gibi teknikler kullanmışlardır. Hidrojen gaz ölçümleri oda sıcaklığında (25°C), 3 V sabit potansiyelde, 30 dakika boyunca 1 M KOH çözeltisi içerisinde gerçekleştirmiştir. Akım

yoğunluğu değeri Cu/NiFe elektrotu için -0,1 V aşırı gerilimde korozyon direnci 34,9  $\Omega$   $\text{cm}^{-2}$  olarak ölçülmüştür. Çeşitli oranlarda kapladığı elementlerin HER aktivitesinde;  $\text{Ni}^{2+}$ :  $\text{Fe}^{2+}$  molce oranı 4:6 olacak şekilde hazırlanan Cu/NiFe elektrotun en yüksek etkinliğe sahip olduğu bulunmuştur (Solmaz and Kardaş 2009).

Yüce vd. (2009), grafit elektrot üzerine NiMn kaplamalarının alkali ortamda HER mekanizmasını araştırmışlardır. 1 M KOH çözeltisi içerisinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak C/NiMn, C/NiMnZn, C/NiMnZn-PtPd ve C/NiMnZn-PtRu katalizörlerini karakterize etmişlerdir. Hazırlanan kaplamaların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elektroliz yöntemiyle 3 V ve bir saat süreyle hidrojen gazı çıkışını ölçmüşlerdir. Hazırlanan katalizörlerden C/NiMnZn-PtRu kaplamasının daha yüksek akım yoğunluğuna sahip ve elektrokatalitik aktivitesinin yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Yüce *et al.* 2013).

Baran and Yazıcı (2016), iki basamaklı anodik oksidasyon yöntemiyle Ti yüzeyinde  $\text{TiO}_2$ -NTs (Titanyum dioksit nanotüp) oluşturmuştur. Birinci adımda anodik yükseltgenme çözeltisi içerisinde Ti çubuklara 60 V ve 2 saat süreyle  $\text{TiO}_2$ -NTs oluşturulmuş, ikinci adımda 21 V - 4 saat anodik yükseltgenme uygulanmıştır. Galvanik çöktürme yöntemiyle üç elektrot tekniğiyle  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi içerisinde 240, 600 ve 1800 sn. sürelerinde  $\text{TiO}_2$ -NTs yüzeyine Ag çöktürülmüştür. Oluşturulan katalizörler 3 dakika boyunca 1 M KOH çözeltisi içerisinde elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. Akım yoğunluğu değeri 1800 saniye Ag kaplı  $\text{TiO}_2$ -Ag elektrot için -1,6 V aşırı gerilimde 3,98  $\text{mA cm}^{-2}$  ve hidrojen gazı hacmi 25,71 mL ölçülmüştür.  $\text{TiO}_2$ -Ag 1800 saniye katalizörlerin daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu ve HER aktivitesinin yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir (Baran and Yazıcı 2016).

Kardaş vd. (2005), yumuşak çelik (YÇ), nikel kaplı yumuşak çelik (YÇ/Ni) ve nikel üzerine kobalt-çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrotların (YÇ/Ni/CoZn), oda sıcaklığında (25 °C) alkali ortamda hidrojen gazı eldesini araştırmıştır. Katalitik etkinliği belirlemek için katodik polarizasyon eğrileri, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ve elektroliz yöntemlerinden faydalanılmıştır. Elektroliz işleminde alkali ortamda sisteme 1,0 M NaOH çözeltisi içerisinde, 1 saat süreyle 3V sabit potansiyel uygulanmıştır. En

yüksek hidrojen gazı hacmi  $35,2 \text{ mL cm}^{-2}$  olarak YÇ/Ni/CoZn olarak ölçülmüştür.  $-0,200 \text{ V}$  aşırı gerilimde  $2,77 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$  polarizasyon direnci ve  $22,92 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğu ölçülmüştür. Sonuçlar YÇ/Ni/CoZn kaplanmış elektrotların YÇ'e göre; daha yüksek akım ve düşük direnç gösterdiği, düşük aşırı gerilim sayesinde daha fazla hidrojen gazı elde edilebileceğini göstermektedir (Kardaş *et al.* 2005).

Amini Horri vd. (2019), grafit ve çinko elektrotların sodyum çinkoat ( $\text{Na}_2\text{Zn(OH)}_4$ ) ve potasyum çinkoat ( $\text{K}_2\text{Zn(OH)}_4$ ) çözeltilerinde HER aktivitesini araştırmışlardır. Çinkohidroksit sulu çözeltilerinden sırasıyla NaOH ve KOH ile çeşitli oranlarda karıştırılarak sodyum çinkoat ve potasyum çinkoat çözeltileri oluşturulmuştur. Bu çözeltilerden  $0,1-0,59 \text{ M}$  arasında ve  $1,8, 2,0, 2,2 \text{ V}$  sabit gerilimlerde, elektrotlarda hidrojen gazı eldesi incelenmiştir. En yüksek HER aktivitesi sodyum çinkoat için  $0,2 \text{ M}$  ve potasyum çinkoat için  $0,3 \text{ M}$ 'de olduğunu göstermiştir. Geleneksel alkali çözeltilere göre HER aktivitesi sodyum çinkoatta  $2,74$  ve potasyum çinkoatta  $1,47$  kat daha fazla olduğu görülmektedir. Grafit elektrotlarda gözenekli yüzey oluşumunun hidrojen çıkış hızını artırdığı ve çinko elektrotlar ile benzer özellikler gösterdiği görülmektedir (Amini Horri *et al.* 2019).

Vidales vd. (2018), Ni-Co-oksit kaplamalarının asidik ve alkali ortamda hidrojen gazı çıkışını incelemişlerdir. Titanyum çubuklar üzerine çeşitli oranlarda Ni-Co-oksit kaplamaları oluşturulmuştur. HER için, katodik akım potansiyel eğrileri, SEM görüntüsü ve Nyquist eğrilerinden yararlanılmıştır. Deneyler  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (sülfirik asit) ve  $1,0 \text{ M NaOH}$  sulu çözeltisi içerisinde ve  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kaplama oranlarından;  $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}$ -oksit kaplamasının akım yoğunluğu değeri  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içerisinde  $0,126 \text{ V}$ 'da  $0,025 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $1,0 \text{ M KOH}$ 'de  $0,144 \text{ V}$ 'da  $0,036 \text{ mA cm}^{-2}$  olarak ölçülmüştür ve  $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}$ -oksit elektrotun elektrokatalitik aktivitesinin yüksek olduğu belirtilmiştir (Vidales *et al.* 2018).

Solmaz (2004), tez çalışmasında çıplak ve nikel kaplı gümüş ile pirinç ve değişik metal birleşimine sahip çeliklerde asidik ve alkali ortamda hidrojen gazı eldesini araştırmıştır. Bunun için katodik polarizasyon eğrileri ve Nyquist eğrileri elde edilmiş ve elektroliz yönteminden yararlanılmıştır. Elektroliz işlemi  $1,0 \text{ M NaOH}$  ve  $0,5 \text{ M}$  elektrolit içerisinde

sisteme 5 V sabit potansiyel uygulanarak 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Ag/Ni ve 304Ç/Ni kaplı elektrotlarda; -1,40 V aşırı gerilimde ( 1,0 M NaOH), 304/Ni 10,37, Ag/Ni kaplı elektrot 8,13 mAcm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu, elektroliz işleminde 304/Ni 116,2 mL, Ag/Ni 153,6 mL hidrojen gazı ölçülmüştür. Ag/Ni ve 304Ç/Ni kaplı elektrotların elektrokatalitik aktivitesinin yüksek olduğu görülmüştür (Solmaz 2004).

Baran vd. (2017), anodik yükseltgenme yöntemiyle TiO<sub>2</sub>-NT oluşturdukları elektrotlar üzerine Ag ve elmas benzeri karbon (DLC) modifiyesi ile oluşan elektrotlarda alkali ortamda hidrojen üretimini araştırmışlardır. XRD, SEM, EIS sonuçları ve elektroliz işlemleri kullanılarak elektrokatalitik aktivitesi en yüksek TiO<sub>2</sub>-NT yapısına sahip katalizörler incelenmiştir. Oluşturulan TiO<sub>2</sub>-NT yapısına sahip elektrotların hidrojen gazı oluşumu; TiO<sub>2</sub>-NT-Ag > TiO<sub>2</sub>-NT-Ag/DLC > TiO<sub>2</sub>-NT > TiO<sub>2</sub>-NT/DLC şeklinde görülmektedir. Ag modifiyeli TiO<sub>2</sub>-NT yapısına sahip elektrotların elektrokatalitik etkinliğinin yüksek olduğu belirtilmiştir (Baran *et al.* 2017).

Chakik vd. (2017), çinko ile demir, bakır, kobalt ve krom elementlerinden çeşitli oranlarda kütlece ikili alaşım halinde elektrot oluşturarak katot özelliklerini araştırmışlardır. Yüzdece oranları: %95Zn%5Fe, %90Zn%10Fe, %85Zn%5Fe, %90Zn%10Cu, %85Zn%5Cu, %95Zn%5Co, %90Zn%10Co, %85Zn%5Co, %95Zn%5Kr, %90Zn%10Kr, %85Zn%5Kr şeklindedir. Elektrotlar, toz halindeki metaller uygun karışımlar halinde homojen olarak karıştırılmış, oda sıcaklığında 1dk. 10 MPa basınç altında sıkıştırılmıştır. Oluşturulan elektrotlar daha sonra iki saat 800 °C' de fırında bekletilmiştir. İkili elektrotlar 3-6 V sabit potansiyel ve NaOH çözeltisi (20g/L) içerisinde çeşitli sürelerde elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. Hidrojen gazı üretiminin %95Zn%5Kr, %90Zn%10Kr alaşımına sahip elektrotlarda daha fazla olduğu görülmüştür (Chakik *et al.* 2017).

Chanda vd. (2015), birlikte çöktürme yöntemiyle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oluşturularak polimer bağlayıcılar ile hidrojen gazı çıkışı incelenmiştir. 5 mL deiyonize su, 5 mL izopropil alkol ve kütlece %15 polimer bağlayıcı bileşikler karıştırılarak, katalizörün %85'lik kısmına püskürtülmüştür. Anot olarak çıplak nikel üzerine, hazırlanan karışım püskürtülmüş ve

katot olarak  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  kullanılmış, 1,5-2,0 V sabit potansiyel ve ağırlıkça %10 KOH çözeltisi içerisinde elektroliz edilmiştir. 1,85 V potansiyelde hidrojen gazı çıkışının ve sistem kararlılığının optimum olduğu belirlenmiştir (Chanda *et al.* 2015).

Darband vd. (2019), Bu çalışmada, Ni-Co nanoyapılarından elektroliz yöntemiyle hidrojen üretiminde en uygun elektrokatalitik aktiviteye sahip elektrotu belirlemeye çalışılmıştır. Çeşitli oranlarda hazırlanan bileşikler SEM, X-ışını difraksiyon, Lineer tarama voltametri, elektrokimyasal impedans ölçümü ve kronopotansiyometri teknikleri ile HER davranışı araştırılmıştır. Deneyler 1,0 M KOH çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Ni-Co 8 oranına sahip bileşiklerin elektrokatalitik aktivitesinin yüksek olduğu belirlenmiştir (Darband *et al.* 2019).

Bu çalışmada titanyum ve titanyum kaplamalarına ait elektrotların alkali ortamda hidrojen gazı çıkışları araştırılmıştır. Titanyum yüzeyinde geniş yüzey alanı elde etmek için yüzeyi oksit kaplanarak nanotüp oluşumu anodik yükseltgenme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Çeşitli anodik yükseltgenme süresi ve gerilimlerinde oluşturulan oksit yapılardan katalitik aktivitesi en uygun olan oksit yapı belirlenmiştir. Belirlenen titanyum oksit elektrot üzerine çeşitli sürelerde Ni ve Co ayrı ayrı elektrokimyasal yolla çöktürülmüştür. Daha sonra en uygun süre belirlenerek ikili NiCo kaplaması yapılmış ve elde edilen elektrotun katalitik aktivitesi araştırılmıştır. Hazırlanan tüm elektrotların yüzey yapısı SEM ve CV teknikleriyle, katalitik aktivite ise katodik akım-potansiyel ve Nyquist eğrileriyle belirlenmiştir. Elektroliz yöntemi ile sisteme sabit 3 V potansiyel uygulanarak 30 dakika boyunca hidrojen gazı hacimleri belirlenmiştir. Tüm deneyler 1 M KOH çözeltisi içerisinde oda sıcaklığında ( $\sim 25$  °C), gerçekleştirilmiştir.

Önceki çalışmalara ait değerler Çizelge 2.4'de verilmektedir. İlgili çizelge incelenecek olursa, Altunbaş vd. (2012) Ti yüzeyine anodik yükseltgenme ile  $\text{TiO}_2$  naotüpleri üzerine Ni çöktürmesiyle yapmış olduğu çalışmada 1,8 V potansiyel ve 1,0 M KOH çözeltisinde  $13,8 \text{ mL cm}^{-2}$  hidrojen gazı elde edilmiştir. Baran and Yazıcı (2016)  $\text{TiO}_2$ -NT üzerine Ag kaplayarak -1,6 V aşırı gerilimde  $3,98 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğu ve  $25,71 \text{ mL cm}^{-2}$  hidrojen gazı elde edilmiştir. Solmaz and Kardaş (2009) Cu/NiFe elektrotunda -0,300 V aşırı gerilimde  $4,4 \Omega \text{ cm}^2$ , Vidales vd. (2018) Ti yüzeyine Ni ve Co çeşitli

oranlarda çöktürerek Ni<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub> elektrotunda -0,144 V aşırı gerilimde 0,036 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu değerine ulaşmıştır. Çalışmamızda en yüksek akım yoğunluğu değerine sahip elektrot TiO<sub>2</sub> yapılı, 10 dakika molce Ni:Co 2:8 oranında elektrottur. Akım yoğunluğu değeri -1,35 V aşırı gerilim değeri içi, 71,74 mA cm<sup>-2</sup> ve polarizasyon direnci ise 0,64 Ω cm<sup>-2</sup> olarak ölçülmüştür. Hidrojen gazı hacmi 3 V gerilim ve 30 dakika sürede 67,8 mL cm<sup>-2</sup> olarak gerçekleşmiştir. İlgili değerler incelendiğinde literatüre göre daha düşük direnç değerleri ve daha yüksek akım yoğunluğu ve hidrojen gazı hacimleri elde edildiği görülmektedir.

**Çizelge 2.4** Literatürde yer alan benzer çalışmalar.

Çalışma Elektrotları	Çözelti	Yöntem	Belirlenen Elektrot	Aşırı Gerilim değeri (V)	Sonuç	Referans
Al/NiCr, Al/NiCrBSi, (Co,Ni)CrAlY	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5 ppm HF	SEM, Katodik tafel eğrileri, EIS	NiCrBSi	0,5	885 mAcm <sup>-2</sup>	(Madadi <i>et al.</i> 2006)
Ti, TiO <sub>2</sub> -Ni	1 M KOH	SEM, CV, Katodik tafel eğrileri, EIS, Elektroliz	TiO <sub>2</sub> (30)-Ni	1,8	2,97 A cm <sup>-2</sup> 13,8 mL cm <sup>-2</sup> (H <sub>2</sub> )	(Altunbaş Şahin <i>et al.</i> 2012)
(Cu/Ni), (Cu/Fe) (Cu/NiFe)	1 M KOH	SEM, CV, Katodik tafel eğrileri, EIS, Elektroliz	Cu/NiFe-3	-0,100 -0,200 -0,300	0,264 A cm <sup>-2</sup> 8,8 Ω cm <sup>2</sup> 4,4 Ω cm <sup>2</sup>	(Solmaz and Kardaş 2009)
YÇ, YÇ/Ni YÇ/Ni/CoZn	1 M NaOH	CV, Katodik tafel eğrileri, EIS, Elektroliz	YÇ/Ni/CoZn	-0,200 -0,200	22,92 mA cm <sup>-2</sup> 1,55 Ω cm <sup>2</sup> 35,2 mL cm <sup>-2</sup>	(Kardaş <i>et al.</i> 2005)
Ti, Ag/TiO <sub>2</sub> -NTs	1 M KOH çözeltisi	SEM, CV, Katodik tafel, EIS, Elektroliz	1800 saniye Ag kaplı TiO <sub>2</sub>	-1,6	3,98 mA cm <sup>-2</sup> 25,71 mL (H <sub>2</sub> )	(Baran and Yazıcı 2016)



**Çizelge 2.4 (Devamı)** Literatürde yer alan benzer çalışmalar.

Çalışma Elektrotları	Çözelti	Yöntem	Belirlenen Elektrot	Aşırı Gerilim değeri (V)	Sonuç	Referans
Ti /Ni-Co oksit	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1 M KOH	SEM, Katodik tafel, EIS	Ni <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub>	-0,126 (0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) -0,144 1 M KOH	0,025 mA cm <sup>-2</sup> 0,036 mA cm <sup>-2</sup>	(Vidales <i>et al.</i> 2018)
304Ç, 304Ç/Ni,Ag, Ag/Ni,Pi, Pi/Ni, SÇ,SÇ/Ni	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1 M NaOH	CV, Katodik tafel,EIS, Elektroliz	Ag/Ni, 304Ç/Ni	-1,40 (1 M NaOH)	304Ç/Ni;10,37, Ag/Ni; 8,13 mAcm <sup>-2</sup> 304/Ni 116,2 mL Ag/Ni 153,6 mL	(Solmaz 2004)
TiO <sub>2</sub> -NT-Ag, TiO <sub>2</sub> - NT-Ag/DLC TiO <sub>2</sub> - NT, TiO <sub>2</sub> -NT/DLC	1 M KOH	SEM, CV, Katodik tafel eğrileri, EIS, Elektroliz	TiO <sub>2</sub> -NT-Ag	-1,40 -1,40	1,56 mA cm <sup>-2</sup> 1,84 Ω cm <sup>2</sup> 32 mL (H <sub>2</sub> )	(Baran <i>et al.</i> 2017)
%95Zn%5Fe, %90Zn%10Fe, %85Zn%5Fe, %90Zn%10Cu, %85Zn%5Cu, %95Zn%5Co, %90Zn%10Co, %85Zn%5Co, %95Zn%5Kr, %90Zn%10Kr, %85Zn%5Kr	10, 20, 30,40 g/L NaOH	Elektroliz	%95Zn%5Cr %90Zn%10Cr	-	20 g/l NaOH içerisinde ve 4 V gerilimde 6 mL Hidrojen gazı hacmine en kısa sürede ulaşabilen elektrotlar	(Chakik <i>et al.</i> 2017).
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Kütlece %10 KOH	Lineer tarama voltametri, XRD, SEM, Katodik tafel eğrileri,	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,85	125 mA cm <sup>-2</sup>	(Chanda <i>et al.</i> 2015)
C/NiMn., C/NiMnZn, C/NiMnZn-PtRu C/NiMnZn-PtPd	1 M KOH	SEM, CV, Katodik tafel eğrileri, EIS	C/NiMnZn- PtRu	-0,200 -0,200	199,5 mA cm <sup>-2</sup> 1,55 Ω cm <sup>2</sup> 225 mL cm <sup>-2</sup>	(Yüce <i>et al.</i> 2013)

Literatür incelendiğinde TiO<sub>2</sub> nanotüpler daha çok anodik için kullanılmış olup katot olarak kullanımı sınırlı sayıdadır. Sadece birkaç çalışmada suyun elektrolizinde katot malzemesi olarak kullanılmıştır. Fotokatalizde suyun hidrojen gazına ayrıştırılmasında yaygın olarak kullanılan TiO<sub>2</sub> nanotüpler bu çalışmada suyun elektrolizi için katot

malzemesi olarak seçilmiş olup, bunun temel nedeni ise sahip olduğu fiziksel özelliklerin yanı sıra elektrokatalizde son derece önemli olan yüzey alanının geniş olmasıdır. Metal çöktürülmüş  $TiO_2$  nanotüplerin elektroliz yöntemiyle hidrojen gazı üretiminde kullanılması verimliliğin artırılmasına, aşırı gerilimlerin ve maliyetin düşürülmesine katkı sağlayacaktır.

### 3. MATERYAL ve METOT

Günümüzde yakıt pili teknolojisi hayatın her alanında kullanılmaktadır. Yakıt pillerinde hidrojen anot tarafından reaksiyona girmekte ve katot tarafından oksijen ile reaksiyona girerek elektrik enerjisi üretmekte ve bu enerji güç aktarma sistemlerine aktarılarak hareket sağlanmaktadır. Otomotiv endüstrisinde bazı üstünlükleri nedeniyle PEM yakıt pilleri tercih edilmektedir ve yakıt olarak hidrojen kullanılmaktadır. Yakıt tekrar doldurulmak istendiğinde hidrojen dolun istasyonlarında depolanan hidrojen, taşıtın hidrojen deposuna aktarılmaktadır. Bu nedenle hidrojenin üretilmesi, taşınması ve depolanması büyük önem arz etmektedir. Bundan dolayı çalışmamızda hidrojen üretimini gerçekleştirmek için çeşitli metallerin katalitik özelliği incelenmiştir.

Bu çalışmada hidrojen etkinliği belirlemek için, silindirik titanyum (Grade 2) metali kullanılmıştır. Geniş yüzey alanı elde etmek için, önce anodik yükseltgenme yöntemiyle yüzeye oksit kaplaması yapılmış ve nanotüp oluşumu gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan elektrotlara kronopotansiyometri yöntemiyle çeşitli sürelerde Ni, Co ve değişik oranlarda ikili NiCo kaplamaları yapılmıştır. Yüzey karakterizasyonunu belirlemek için SEM, CV ve EDX, yapının kristal özelliklerini ise XRD tekniklerinden, katalitik etkiyi araştırmak için ise katodik akım-potansiyel ve Nyquist eğrilerinden yararlanılmıştır.

Tüm elektrokimyasal ölçümler 1,0 M KOH çözeltisi içerisinde, oda sıcaklığında (~25 °C), açık hava koşullarında ve İvium Vertex Gavlanostat/Potentiostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için yapılan işlemler ve kullanılan yöntemler genel olarak Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

**Çizelge 3.1** Yapılan işlemler ve kullanılan yöntemler.

Uygulanan İşlem	Kullanılan Yöntem ve teknikler
Ti Yüzeyine Oksit Kaplaması	Anodik yükseltgenme yöntemi; iki elektrot tekniği
TiO <sub>2</sub> -NT Elektrotlara Metal çöktürülmesi	Kronopotansiyometri yöntemi; üç elektrot tekniği
Yüzey Karakterizasyonu	SEM ve CV, EDX, XRD yöntemleri
Katalitik Etkinin İncelenmesi	Katodik akım-potansiyel eğrileri ve EIS yöntemi; üç elektrot tekniği
Hidrojen Gazı Hacmi Ölçümü	Elektroliz yöntemi; iki elektrot tekniği

### 3.1 Materyal

**Elektrolit:** Elektrolit olarak 1,0 M KOH çözeltisi kullanılmış olup elektrokimyasal ölçümler ve hidrojen gazı ölçümleri bu çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Anodik Yükseltgenmede kullanılan çözelti: Ağırlıkça %0,5  $\text{NH}_4\text{F}$  + hacimce %2,0  $\text{H}_2\text{O}$  + Etilen Glikol bileşiminden oluşan çözelti titanyum üzerinde titanyum dioksit nanotüplerin ( $\text{TiO}_2\text{-NTs}$ ) oluşturulmasında bu çözelti kullanılmıştır.

**Metal Çöktürme Banyoları:** Kaplama yapılacak metallerin tuzları uygun miktarlarda tartılarak ilgili metalin banyo çözeltileri hazırlanmıştır.

**Nikel Banyosu:** %30  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , %1  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , %1,25  $\text{H}_3\text{BO}_3$

**Kobalt Banyosu:** %30  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , %1  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , %1,25  $\text{H}_3\text{BO}_3$

**Nikel-Kobalt Banyosu:** Nikel ve kobalt banyosundan uygun hacimlerde alınarak ikili nikel-kobalt banyoları hazırlanmıştır.

**Çalışma Elektrotları;** Titanyum (Ti) elektrot, titanyum dioksit ile modifiyeli titanyum elektrot ( $\text{Ti/TiO}_2$ ), nikel kaplanmış titanyum dioksit elektrot ( $\text{Ti/TiO}_2\text{-Ni}$ ), kobalt kaplanmış titanyum dioksit elektrot ( $\text{Ti/TiO}_2\text{-Co}$ ) ve Nikel-Kobalt kaplanmış titanyum dioksit elektrot ( $\text{Ti/TiO}_2\text{-NiCo}$ ) elektrotlardan oluşmaktadır. Çalışma elektrotlarının hazırlanma süresi ve isimlendirilmesi Çizelge 3.2’de verilmiştir.

**Çizelge 3.2** Çalışma elektrotların hazırlanma şekli ve isimlendirilmesi.

Elektrot İsmi	Kaplama Oranı	Kaplama Süresi (dakika)	Anodik Yükseltgenme Gerilimi (V)	Anodik Yükseltgenme Süresi (dakika)
$\text{TiO}_2\text{-NT-15V}$	-	-	15	30
$\text{TiO}_2\text{-NT-30V}$	-	-	30	30
$\text{TiO}_2\text{-NT-45V}$	-	-	45	30
$\text{TiO}_2\text{-NT-60V}$	-	-	60	30

**Çizelge 3.2 (Devamı)** Çalışma elektrotların hazırlanma şekli ve isimlendirilmesi.

Elektrot İsmi	Kaplama Oranı	Kaplama Süresi (dakika)	Anodik Yükseltgenme Gerilimi (V)	Anodik Yükseltgenme Süresi (dakika)
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-1h	-	-	60	60
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-2h	-	-	60	120
TiO <sub>2</sub> -Ni-4dk	-	4	60	120
TiO <sub>2</sub> -Ni-10dk	-	10	60	120
TiO <sub>2</sub> -Ni-15dk	-	15	60	120
TiO <sub>2</sub> -Co-4dk	-	4	60	120
TiO <sub>2</sub> -Co-10dk	-	10	60	120
TiO <sub>2</sub> -Co-15dk	-	15	60	120
TiO <sub>2</sub> -NiCo-1:1	1:1	10	60	120
TiO <sub>2</sub> -NiCo-2:8	2:8	10	60	120
TiO <sub>2</sub> -NiCo-8:2	8:2	10	60	120

**Karşı Elektrot;** Platin (Pt), iki elektrot tekniğinde anot olarak, üç elektrot tekniğinde ise karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

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

**Elektrokimyasal Analiz Cihazı (Ivium Vertex Potansiyostat & Galvanostat-V55600):** Kaplamaların yapılması, katodik akım-potansiyel eğrilerinin ve impedans eğrilerinin elde edilmesinde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan Ivium Vertex Potansiyostat & Galvanostat cihazı Resim 3.1’de gösterilmiştir.



**Resim 3.1** Potansiyostat-galvanostat cihazı.

**Doğru Akım Kaynağı (Y-0013 Simetrik DC g¼¼ kaynağı):** Titanyum elektrotlar ¼zerine farklı gerilimler, farklı s¼reler uygulanarak iki elektrot tekniği ile TiO<sub>2</sub>'lerin oluşturulmasında ve 3 V sabit potansiyelde hidrojen hacimlerinin ¼l¼lmesinde kullanılmıştır. Maksimum potansiyel olarak 60 V ¼ıkıř sağlamakta olan doğru akım kaynağı Resim 3.2'de g¼sterilmiřtir.



**Resim 3. 2** Deneylerde kullanılan doğru akım kaynağı.

**Avometre:** İki elektrot tekniği ile hidrojen gazı ¼l¼mlerinde sistemden ge¼en akımı okumak ve anodik y¼kseltgenme sırasında sistemden ge¼en gerilimi ayarlayabilmek i¼in TT T-ECHNI-C VC97 tipi dijital avometre kullanılmıştır. Resim 3.3'de kullanılan avometre g¼r¼lmektedir.



**Resim 3.3** Deneylerde kullanılan avometre.

**Manyetik Karıştırıcı:** Hazırlanan çözeltilerin homojen olarak karıştırılması için ISOLAB marka 613.02.001 model karıştırıcı kullanılmıştır.

**Su Banyosu (Nüve, BS 30):** Hazırlanan çözeltilerin sıcaklığının kontrol edilmesi için kullanılmıştır.

**Metal Parlatici:** Hazırlanan elektrot yüzeylerinin parlatılmasında METKON marka FORCIPOL model parlatici kullanılmıştır. Maksimum 600 d/dk dönüş hızına sahip olan parlatici Resim 3.4'de gösterilmiştir.



**Resim 3.4** Deneylerde kullanılan metal parlatma makinesi.

**Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM Cihazı, Model: Quanta 650 Field Emission SEM):** Ti ve kaplı elektrotların yüzey morfolojilerini ve yüzeydeki metal oranlarını belirlemek için FEI marka SEM cihazı kullanılmıştır. SEM görüntüleri ve EDX analizleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında alınmıştır.



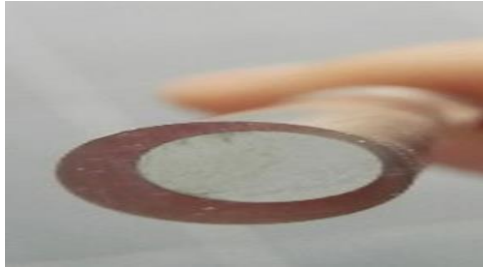
**Resim 3.5** SEM cihazı.

**X-Işını Kırınımı Cihazı (XRD):** Rigaku Ultima IV marka XRD cihazı kaplı elektrotların kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

## 3.2. Metot

### 3.2.1. Çalışma Elektrotların Hazırlanması

Çalışma elektrotlarını hazırlamak için silindirik şeklindeki ticari Titanyum metali (Grade 2) kullanılmıştır. Bu amaçla Ti metali 4 cm uzunluğunda kesilmiş, bir ucu iletkenlik sağlamak için bakır kablo ile tutturularak diğer yüzeyi hariç tüm geri kalan yüzeyler polyester ile kaplanmıştır. Bu yöntem ile Ti elektrotlar hazırlanarak ölçümlere hazır hale getirilmiştir. Ölçümler için Ti elektrotun yüzey alanı  $0,283 \text{ cm}^2$  ve silindir çapı 0,6 cm' dir. Hazırlanan elektrot Resim 3.6'da görülmektedir. Ölçümlerden önce Ti elektrotların yüzeyi metal parlatma makinesinde değişik tanecik boyutlu (180, 320, 1200) zımpara kâğıtları kullanılarak mekanik olarak temizlenmiştir. Daha sonra saf su ile iyice yıkanmış, yüzeyde bulunan yağlar veya oksit yapılar karbon tetraklorürden geçirilmiş tekrar saf su ile iyice yıkanarak filtre kâğıdı ile kurutulduktan sonra elektrokimyasal ölçümler alınmıştır.



**Resim 3.6** Ölçümlerde kullanılan Ti elektrot.

Platin elektrotlar ise cam boru içine monte edilerek polyester ile kaplanmak suretiyle hazırlanmıştır. Bunun için açık yüzey alanı  $2 \text{ cm}^2$ ' dir. Ölçümlerden önce Pt elektrot önce yıkama asidinden geçirilmiş ve daha sonra 1:1  $\text{HNO}_3$ (suda) çözeltisinde yaklaşık 5 dakika bekletilerek ve saf sudan geçirilerek kimyasal olarak iyice temizlenmiştir. Pt elektrot, iki elektrot tekniğinde, hem  $\text{TiO}_2$ 'lerin oluşturulmasında hem de hidrojen hacimlerinin belirlenmesinde anot olarak kullanılmıştır. Ayrıca üç elektrot tekniği kullanılarak elde



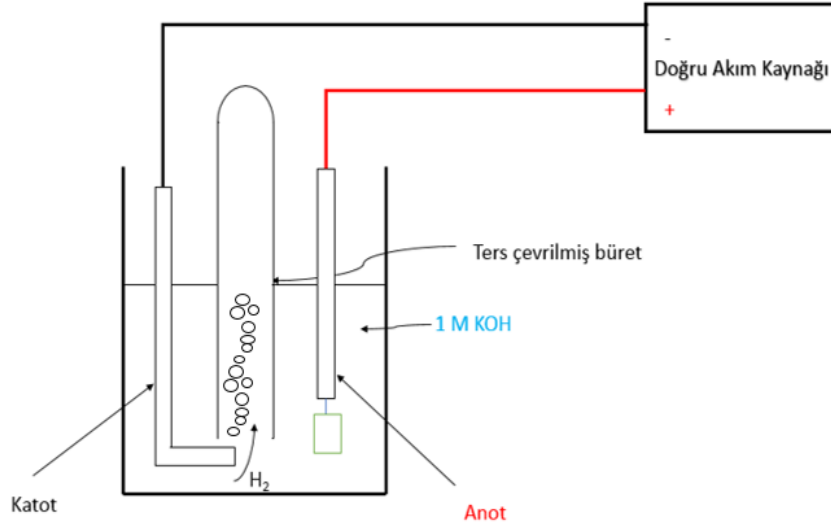
edilen katodik akım-potansiyel eğrileri ve impedans eğrilerinde karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

### **3.2.2 Çalışma Elektrotlarının ve Kaplamaların Oluşturulması**

Ti elektrot yüzeyine oksit modifiyesi için hazırlanan anodik yükseltgenme çözeltisi içerisinde, çeşitli süre ve gerilim uygulanarak Ti anot (+), Pt ise katot (-) olarak kullanılmış ve böylece TiO<sub>2</sub>-NT yapısına sahip elektrotlar oluşturulmuştur. Hazırlanan elektrotlara Ni, Co ve NiCo kaplaması üç elektrot tekniği kullanılarak elektrokimyasal analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. TiO<sub>2</sub>-NT elektrotlar çalışma elektrotu, Ag/AgCl referans elektrot ve Nikel/Kobalt metalleri ise karşı elektrot olarak kullanılmıştır. NiCo kaplamalarının oranları Ni ve Co banyolarından molce 1:1, 2:8 ve 8:2 olarak karıştırılmıştır. Hazırlanan elektrotların isimlendirilmesi ve hazırlanma şekli Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

### **3.2.3. Hidrojen Gazı Hacimlerinin Belirlenmesi**

Hidrojen gazı hacimlerinin ölçülmesi için iki elektrot tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte katot olarak çalışma elektrotları, anot olarak ise Pt elektrot kullanılmıştır. 1 M KOH çözeltisi içerisine anot ve katot elektrotlar daldırılmış, sisteme sabit 3 V, 30 dakika boyunca uygulanarak katot üzerine ters çevrilmiş büretten hacimlerin okunması suretiyle açığa çıkan hidrojen gazlarının hacimleri belirlenmiştir. Şekil 3.1’de hidrojen gazı hacimleri esnasında kullanılan deneysel düzenek gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Hidrojen gazı çıkışı deneysel düzeneği.

Gaz hacimlerinin hesaplanması, basınç düzeltmesi de yapılması gerektiği için aşağıdaki formüller kullanılmıştır:

$$P_T = P_{H_2} + P_{H_2O} \quad (3.1)$$

$P_T$ ; Çalışılan ortamın toplam basıncı,  $P_{H_2}$ ; Hidrojenin kısmi basıncı,  $P_{H_2O}$ ; Çalışılan ortamdaki suyun buhar basıncı,

$$P_{H_2O} = P_{H_2} - P_T \quad (3.2)$$

$$V_{H_2} = \left( \frac{P_{H_2}}{P_T} \right) \times V_{ölçülen} \quad (3.3)$$

Burada  $V_{ölçülen}$  deneysel olarak büret içerisinde toplanan toplam gaz hacmidir. Suyun bu koşullardaki (25 °C) buhar basıncı 23,756 mmHg ve toplam atmosfer basıncı 760 mmHg yerine konduğunda hidrojen gazının bu koşullardaki basıncı 736,244 mmHg olarak belirlenir. Hidrojen hacmi ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$V_{H_2} = \left( \frac{736,244}{760} \right) \times V_{ölçülen} \quad (3.4)$$

### 3.2.4. Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Elde Edilmesi

Ivium Vertex Potansiyostat & Galvanostat cihazı ile katodik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Eğrilerin oluşturulması için üç elektrot tekniği kullanılmış olup bu teknikte Pt karşı, hazırlanan Ti elektrotlar çalışma ve Ag/AgCl, Cl<sup>-</sup> (doy.) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrotları 1 M KOH çözeltisinde daldırıldıktan sonra açık devre potansiyeli ( $E_{ocp}$ ) dengeye gelmesi için bir saat bekletilmiş ve ölçümler alınmıştır. Eğriler  $E_{ocp}$  ile -1,8 V aralığında  $5 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında alınmıştır. Deneyler oda koşullarında ( $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de) yapılmış olup sıcaklığın kontrolü Nuve marka su banyosu tarafından sağlanmıştır.

### 3.2.5. İmpedans Eğrilerinin Elde Edilmesi (Nyquist Eğriler)

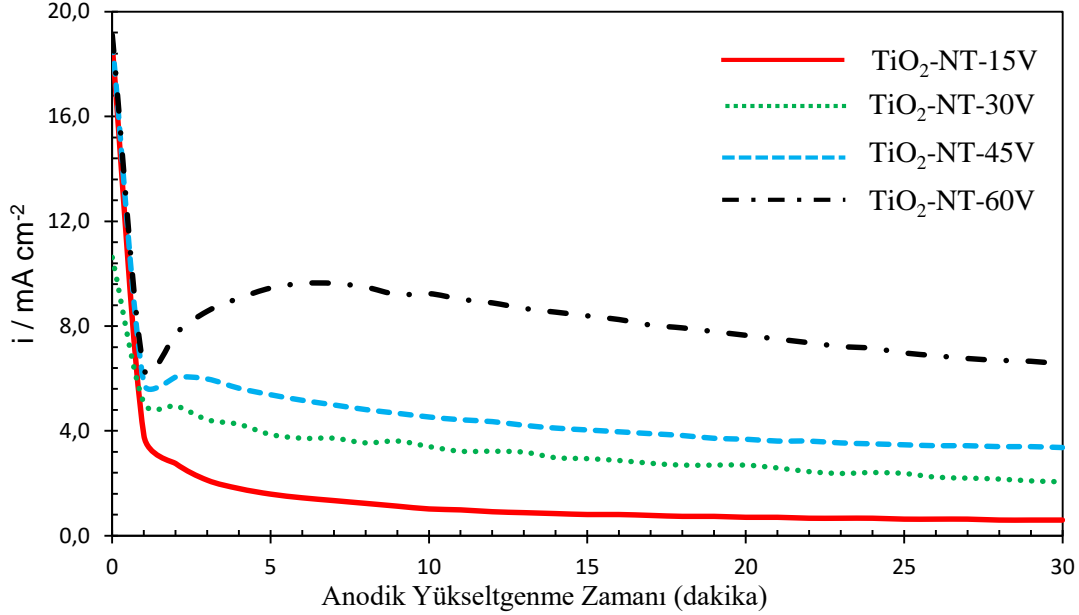
Ivium Vertex Potansiyostat & Galvanostat cihazı ile İmpedans eğrileri elde edilmiştir. Eğrilerin oluşturulması için üç elektrot tekniği kullanılmış olup bu teknikte Pt karşı, hazırlanan Ti elektrotlar çalışma ve Ag/AgCl, Cl<sup>-</sup> (doy.) referans elektrot olarak kullanılmıştır. İmpedans eğrileri 1 M KOH çözeltisi içerisinde katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen değişik aşırı gerilimlerde  $10^5$ - $10^{-3}$  Hz frekans aralığında ve sisteme 5 mV genlik uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.6. Dönüşümlü Voltametri Eğrilerinin Elde Edilmesi (CV)

Ivium Vertex Potansiyostat & Galvanostat cihazı ile CV eğrileri elde edilmiştir. Eğrilerin oluşturulması için üç elektrot tekniği kullanılmıştır. Üç elektrot tekniğinde, bir çalışma elektrotu, bir yardımcı elektrot ve bir referans elektrot galvanostat cihazına bağlanmaktadır. Çalışma elektrotuna anaodik veya katodik olarak dış akım uygulanır. Bir süre beklenerek elektrotta oluşan gerilim referans elektrota karşı ölçülür. Çalışmamızda, Pt karşı, hazırlanan Ti elektrotlar çalışma ve Ag/AgCl, Cl<sup>-</sup> (doy.) referans elektrot olarak kullanılmıştır. CV eğrileri 1 M KOH çözeltisi içerisinde hidrojen çıkış ve oksijen çıkışının olduğu gerilim aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında alınmıştır.

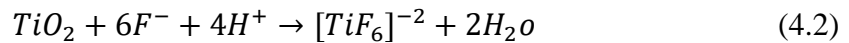
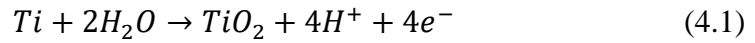
## 4. BULGULAR

### 4.1 Anodik Yükseltgenme Yöntemi ile TiO<sub>2</sub>-NT'lerin Zamana Bağlı Akım Yoğunluğu



Şekil 4.1 30 dakika boyunca farklı gerilimlerde TiO<sub>2</sub>-NT oluşumunun akım yoğunluğu-zaman grafiği.

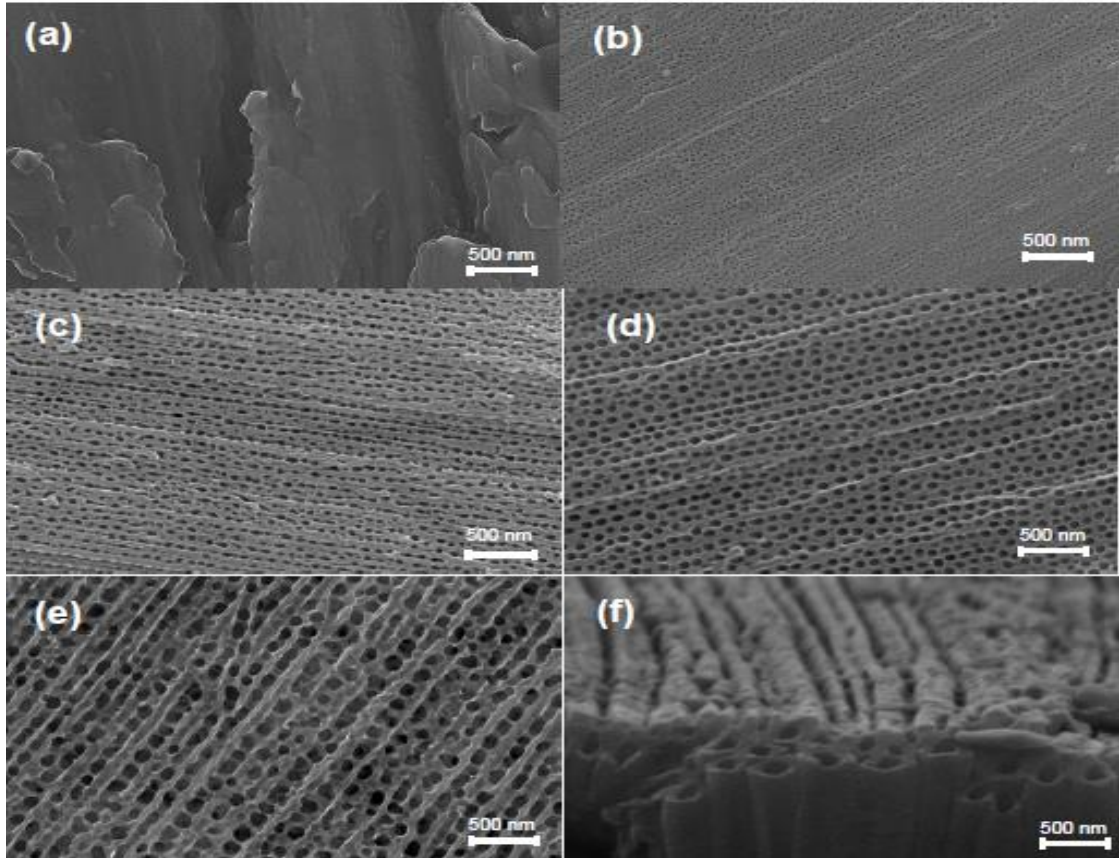
Anodik yükseltgenme işlemiyle Ti yüzeyinde titanyum dioksit nanotüp (TiO<sub>2</sub>-NT) oluşumuna karşılık gelen reaksiyonlar aşağıda ve grafikler ise Şekil 4.1’de verilmektedir. Şekil 4.1 incelendiği zaman, tüm uygulanan gerilimler için, akım yoğunluğunun başlangıçta hızla düştüğü, sonrasında ise 5-10 dakika arasında yükseldiği daha sonra hemen hemen sabitlendiği görülmektedir. Anodik yükseltgenme geriliminin artmasıyla birlikte akım yoğunluklarında artış gözlemlenmiştir. Ti yüzeyinde meydana gelen TiO<sub>2</sub>-NT oluşumu aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşmaktadır:



Başlangıçta, 4.1.reaksiyon ile TiO<sub>2</sub> yüzeyde oluşmaya başlar, uygulanan elektrik alanı ile metal/metal oksit ara yüzeyinde iyon göçü meydana gelir. Çözünen titanyum iyonları

sudan sağlanan hidroksil iyonu ( $\text{OH}^-$ ) veya oksijen iyonu ( $\text{O}^{2-}$ ) ile reaksiyona girerek  $\text{TiO}_2$  oluşturur. Daha sonra 4.2. reaksiyonda elektrolit ile temasta olan Ti metali ve oksit tabakası kimyasal çözünme yoluyla  $\text{F}^-$  iyonları ile çözünür  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  kompleksini oluşturur. Oksitin lokal çözünmesiyle oksit tabaka üzerinde ince çukurlar oluşur ve yavaş yavaş artan anodik yükseltgenme zamanıyla yüzeyde daha büyük porlar gelişir (Şennik *et al.* 2010, Ruff *et al.* 2011, Koh *et al.* 2011, Nischk *et al.* 2014, Pang *et al.* 2014, Gong *et al.* 2016). Elektrik alanının yükseltilmesiyle nanotüp gelişimi değişmekte, çeşitli geometride tüp oluşumu mümkün olabilmektedir. Örneğin kamyş (Kim *et al.* 2008), bal peteği (Baran and Yazıcı 2016) ve dallanmış (Albu *et al.* 2008) şekilde olabilir. Ji vd. (2011) uygulanan anodik potansiyelin değiştirilmesiyle kamyşa benzer çift duvarlı nanotüpler elde etmişlerdir.

#### 4.2 Kaplamalı Elektrotların Yüzey Morfolojilerinin Değerlendirilmesi



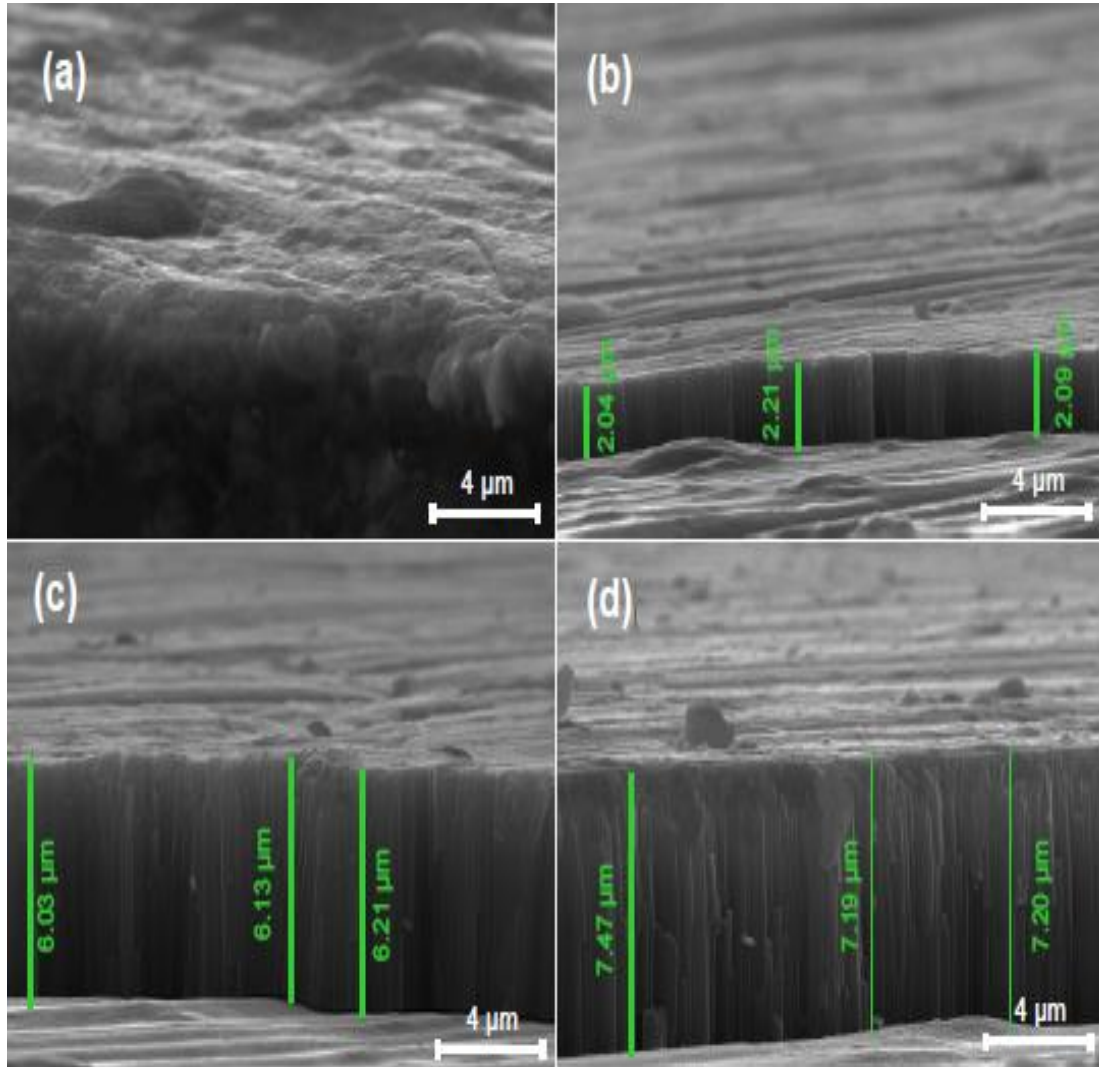
Şekil 4. 2 a) Çıplak Ti, b) 15 V, c) 30 V, d) 45V, e,f) 60 V sabit potansiyelde 30 dakika boyunca anodik yükseltgenme uygulanan  $\text{TiO}_2$ -NT'lere ait SEM görüntüleri (Büyütme 50 000X).

Şekil 4.2’de Ti yüzeyine farklı anodik yükseltgenme gerilimleri uygulanarak elde edilen TiO<sub>2</sub>-NT’lerin SEM görüntüleri ve Çizelge 4.1’de nanotüp uzunlukları verilmiştir. Şekil 4.2-a’da anodik yükseltgenme uygulanmadan çıplak Ti elektrotun SEM görüntüsü ayrıca verilmiştir. İlgili şekil incelendiğinde çıplak Ti’ de zımpara izleri açıkça görülmektedir. Yüzey düz, kompakt yapıdadır ve poröz değildir. Ti yüzeyine 15 V’luk gerilim uygulandığı zaman, tüm yüzeyde nanotüp oluşumları görülmeye başlanmış ve yüzey yapısı değişmiştir. Bu şekilde oluşan nanotüplerin ortalama çapı 16 nm’dir. Uygulanan gerilim 30 V’a çıkarıldığında (Şekil 4.2-c) nanotüp oluşumunun arttığı ve nanotüplerin çapı yaklaşık olarak 34 nm’dir. Buna paralel olarak gerilim 45 V olduğunda daha düzenli ve düzgün yapıları nanotüpler oluşmuştur. 45 V’da oluşan nanotüplerin çapı 55 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.2-d). Şekil 4.2-e ‘de görüldüğü gibi 60 V’daki oluşan nanotüplerin yüzeye homojen olarak dağıldığı ve oluşan nanotüplerin çapı yaklaşık olarak 57 nm’ dir ve en geniş porlar bu gerilimde elde edilmiştir. Şekil 4.2-f’de görüldüğü gibi yüzeyde oluşan nanotüpler sıralı halde düzgün bir yapı sergilemektedir. Ayrıca Şekil 4.2’de görüldüğü gibi uygulanan gerilim miktarı arttırıldıkça yüzeyde meydana gelen porlar geliştirmekte ve por çapları artmaktadır.

Şekil 4.3’te farklı anodik yükseltgenme gerilimleri uygulanarak elde edilen TiO<sub>2</sub>-NT’lerin kesit kenar SEM görüntüleri verilmiştir. Ti yüzeyine 15 V’luk gerilim uygulandığı zaman, Şekil 4.3-a’da görüldüğü gibi nanotüp oluşumu hemen hemen yok denecek kadar azdır veya kesit kenar uzunluğu belirsizdir. Gerilim 30 V’a arttırıldığı zaman, Şekil 4.3-b’de görüldüğü gibi nanotüpler ortaya çıkmakta ve yaklaşık olarak nanotüp uzunlukları 2 µm’dir. Gerilim 45 V olduğunda ise, nanotüpler oldukça belirginleşmeye başlamış ve ortalama uzunlukları 6 µm’ye yükselmiştir. Ti yüzeyine uygulanan gerilim miktarı 60 V’ a çıkarıldığında ise nanotüp uzunlukları ortalama olarak 7 µm olup yüzeyde iyice belirginleşmiştir. Görüldüğü gibi gerilim miktarının arttırılması nanotüp uzunluklarına etki etmekte ve uzunluklar uygulanan gerilime bağlı olarak artmaktadır (Sun and Yan 2014). Nanotüp oluşumu üzerine farklı gerilimlerin etkisini inceledikten sonra, uygulanan gerilim sabit kalmak koşuluyla farklı anodik yükseltgenme sürelerinin nanotüp oluşumu üzerine etkilerini görmek amacıyla en uygun gerilimde farklı süreler Ti yüzeyine uygulanmış ve en uygun anodik yükseltgenme süresi belirlenmiştir.

**Çizelge 4.1** Ti-TiO<sub>2</sub>-NT elektrotlara ait nanotüp ölçüleri.

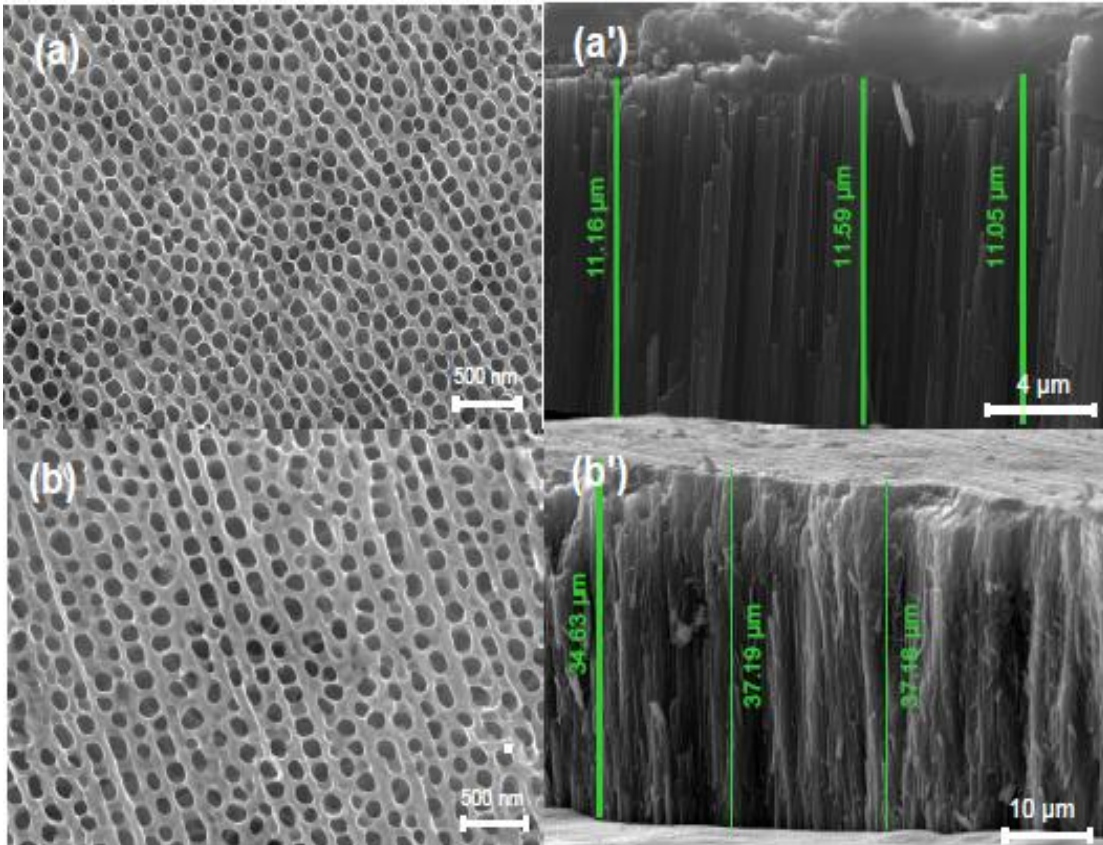
Elektrot	Nanotüp Çapı(nm)	Nanotüp Uzunlukları (µm)
Ti	-	-
TiO <sub>2</sub> -NT-15V	16	-
TiO <sub>2</sub> -NT-30V	34	2
TiO <sub>2</sub> -NT-45V	55	6
TiO <sub>2</sub> -NT-60V	57	7
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-1h	88	11
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-2h	94	36



**Şekil 4.3** 30 dakika farklı gerilimler uygulanarak oluşturulan TiO<sub>2</sub>-NT elektrotların kesit kenar görüntüleri a) 15 V, b) 30 V c) 45 V, d) 60 V (Büyütme 10 000X).



Şekil 4.4' te Ti yüzeyine sabit 60 V farklı süreler uygulanarak elde edilen top görüntüleri ve kesit kenar SEM görüntüleri verilmektedir. 60 V'luk gerilim, 30 dakika boyunca uygulanması sonucu elde edilen nanotüp çapı 56 nm'den, 60 V, 1 saat boyunca uygulanması sonucu elde edilen nanotüp çapı 88 nm'ye yükselmiştir (Şekil 4.4-a). Uygulanan süre 2 saat olduğu zaman, Şekil 4.4-b'de görüldüğü gibi por yapısı bir miktar büyüyerek por çapı artarak 94 nm olarak ölçülmüştür. Ayrıca Şekil 4.4-a', b'de nanotüp kenar uzunluğu yarım saat için 7  $\mu\text{m}$  iken (Şekil 4.3-d, Çizelge 4.1), bu değer bir saate çıkarıldığında 11  $\mu\text{m}$  ve iki saate çıkarıldığında ise ortalama 36  $\mu\text{m}$ 'ye ulaşmıştır. Dolayısıyla Ti yüzeyinde en uygun  $\text{TiO}_2$ -NT oluşumu için 60 V ve 2 saat anodik yükseltgenme kaplama koşulları belirlenmiştir.

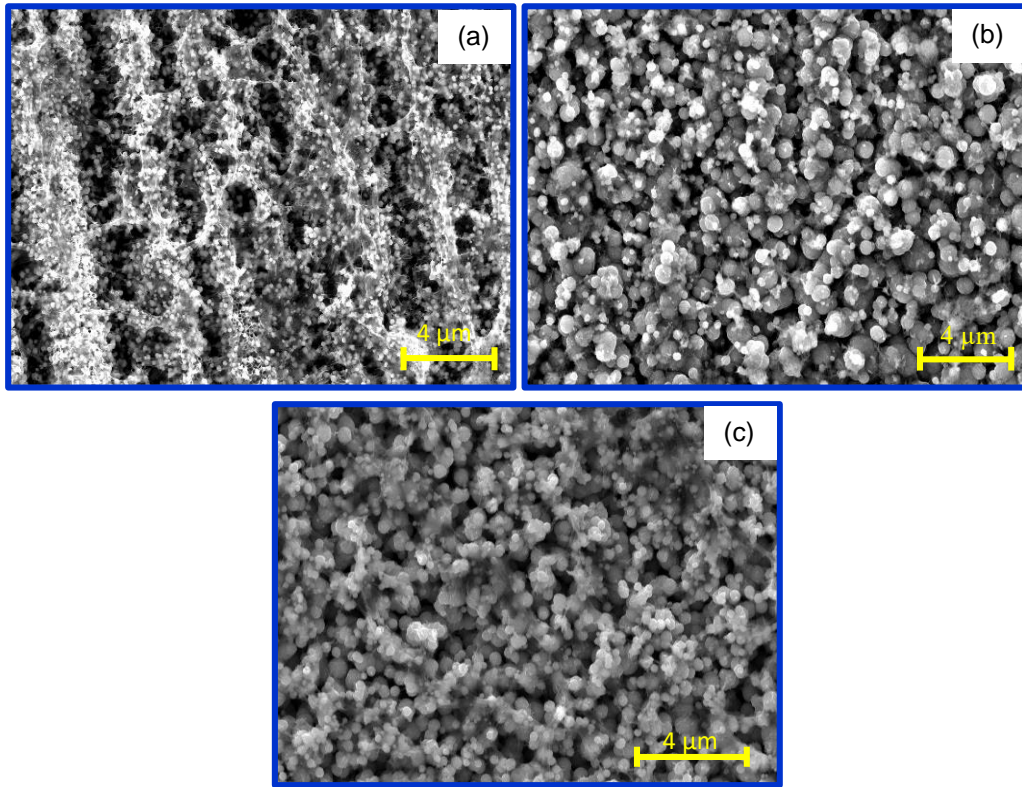


Şekil 4.4 a-b)  $\text{TiO}_2$ -NT-60V-1h ve  $\text{TiO}_2$ -NT-60V-2h SEM görüntüleri, a' -b')  $\text{TiO}_2$ -NT-60V-1h ve  $\text{TiO}_2$ -NT-60V-2h kesit-kenar SEM görüntüleri(Büyütme a-b 50 000X, a'-b' 10 000X).

Ti yüzeyinde en uygun anodik yükseltgenme kaplama koşulları belirlendikten sonra bu yüzeye farklı sürelerde (4, 10 ve 15 dakika),  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda Ni çöktürme işlemi yapılmıştır. Farklı süre uygulanarak yüzeye Ni çöktürülmüş elektrotların SEM



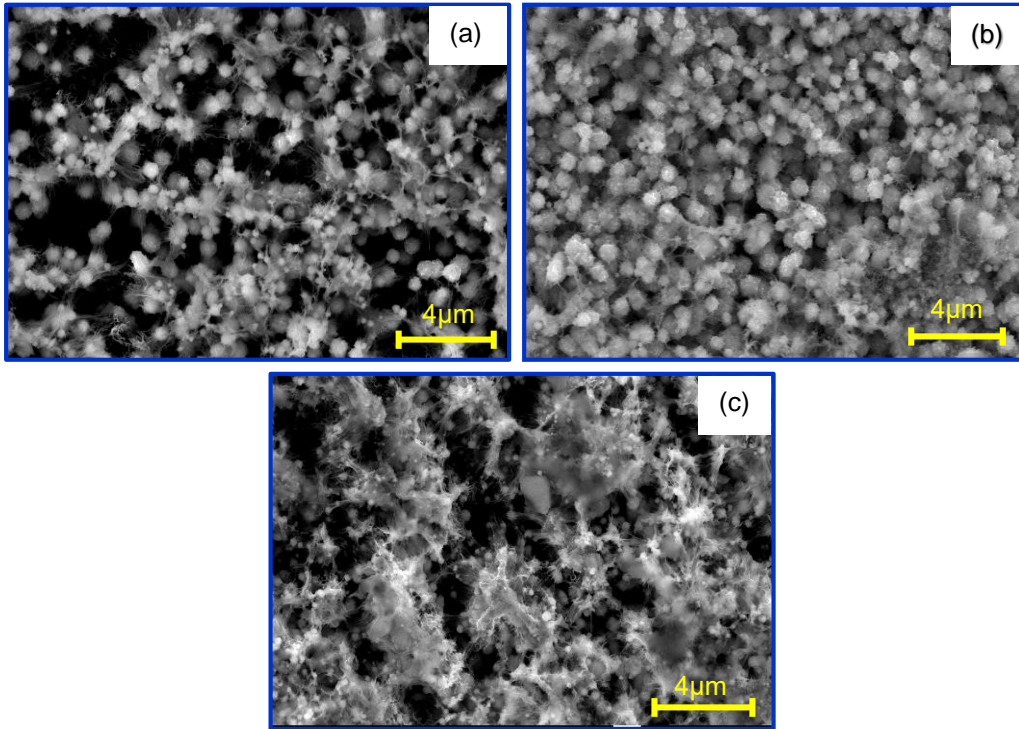
görüntüleri Şekil 4.5' te verilmektedir. Şekil 4.5'e bakıldığında, görüldüğü gibi oksit kaplı elektrotların SEM görüntülerinden oldukça farklı görüntüler elde edilmiştir. Nikel çöktürülmesiyle birlikte yüzey yapısı değişerek tanecikli yapı oluşmuştur. 4 dakika Ni çöktürüldüğünde (Şekil 4.5-a) Ni tanecikleri oksit yapı üzerine dağılmakta ve oksit yapı ile güçlü bir etkileşim kurmuştur. Yüzeyde boşluklar ve gözenekler mevcuttur. Ni çöktürme zamanı 10 dakikaya yükseltildiğinde, Şekil 4.5-b'de görüldüğü gibi Ni tanecikler daha büyük ve yüzeye homojen şekilde dağılmıştır. Ni çöktürme zamanı 15 dakikaya çıkarıldığında ise yüzey yapısı diğer iki şekilden farklılaşmış ve Ni tanecikleri yüzeye daha fazla çökmüş ve tanecik boyutu daha da küçülmüştür. Bunun sebebi Ni'in indirgenme gerilimi ile alakalıdır (Vidales *et al.* 2018). Görüldüğü gibi oksit yapı üzerine Ni çöktürülmesi yüzey yapısında değişikliğe yol açarak morfolojiyi etkilemektedir.



**Şekil 4.5** TiO<sub>2</sub>-Ni elektrotların SEM görüntüleri (TiO<sub>2</sub>-Ni-4dk (a), TiO<sub>2</sub>-Ni-10dk (b) ve TiO<sub>2</sub>-Ni-15dk (c) Büyütme oranı 10 000X).

TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrot yüzeyine farklı sürelerde (4, 10 ve 15 dakika), 10 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda Co çöktürme işlemi yapılmıştır. Farklı süre uygulanarak yüzeye Co çöktürülmüş elektrotların SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmektedir. Şekil 4.6'ya

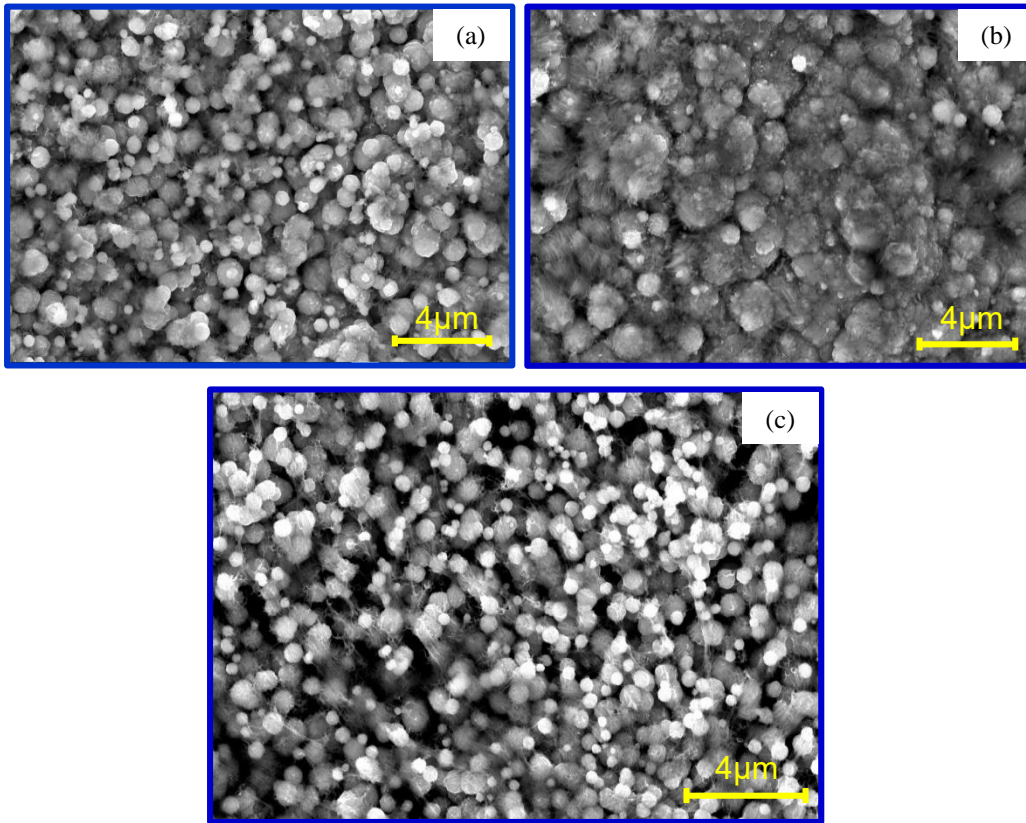
bakıldığında, görüldüğü gibi oksit kaplı elektrotların SEM görüntülerinden oldukça farklı görüntüler elde edilmiştir.  $TiO_2$ -NT-60V-2h yüzeyine 4 dakika boyunca Co çöktürüldüğü zaman, yüzey yapısı oksit yapılı ve Ni yapılı elektrotların yüzey yapısından farklılaşmakta ve Co tanecikler yüzeye gelişigüzel dağılmıştır. Tanecikli yapılar burada da oluşmuştur. Şekil 4.6-b’de ise Co çöktürme süresi 10 dakikaya çıkarılmış olup, Co tanecikleri yüzeye homojen şekilde dağılmaktadır. Co tanecik boyutu 4 dakikadaki görüntüye göre daha büyümüştür. Şekil 4.6-c’de ise 15 dakika Co çöktürülmüş elektrotun SEM görüntüsü verilmektedir. 15 dakikada çöktürülen Co’nun yüzey morfolojisi diğer iki görüntüden biraz daha farklı olup taneciklerin bir araya gelerek kümeleştiği görülmektedir.



**Şekil 4.6**  $TiO_2$ -Co elektrotların SEM görüntüleri ( $TiO_2$ -Co-4dk (a),  $TiO_2$ -Co-10dk (b) ve  $TiO_2$ -Co-15dk (c) Büyütme oranı 10 000X).

$TiO_2$ -NT-60V-2h yüzeyine tekli farklı sürelerde Ni veya Co kaplamaları yapıldıktan sonra yine  $TiO_2$ -NT-60V-2h yüzeyine 10 dakika boyunca sabit  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda Ni ve Co’yu içeren farklı oranlarda NiCo kaplamaları yapılmıştır. Şekil 4.7’de hacimce Ni ve Co’yu içeren 1:1, 2:8 ve 8:2 oranlarında NiCo elektrotların SEM görüntüleri verilmektedir. Elde edilen görüntüler genel olarak Ni ve Co’nun görüntülerine

benzemektedir fakat oksit yapılı görüntülerden oldukça farklıdır. Şekil 4.7-a'ya bakıldığında kaplama içerisindeki Ni ve Co miktarı eşit olduğu zaman (1:1) yüzey görüntüsü tanecikli yapıda olup, bu tanecikler oksit yapı üzerinde homojen şekilde dağılmıştır. NiCo taneciklerinin boyutu farklı farklı olmaktadır. Ni ve Co oranı banyo içerisinde 2:8 tutulduğunda ise Şekil 4.7-b'de görüldüğü gibi morfoloji bir miktar değişmekte ve ikili tanecikler yüzeyi kaplamaktadır. Ni:Co oranı 8:2 oranında değiştirildiğinde ise tanecikli yapı yeniden oluşmakta ve tanecikler yüzeye Şekil 4.7-a'da olduğu gibi homojen yayılmıştır. Yüzeyde bir miktar boşluklar mevcut ve tanecik boyutları hemen hemen sabit kalmıştır. Dolayısıyla oksit yapı üzerine Ni ve Co bir arada kaplandığı zaman yüzey morfolojilerinde değişikliğe yol açarak oksit yapısından farklı görüntüler elde edilmiştir.



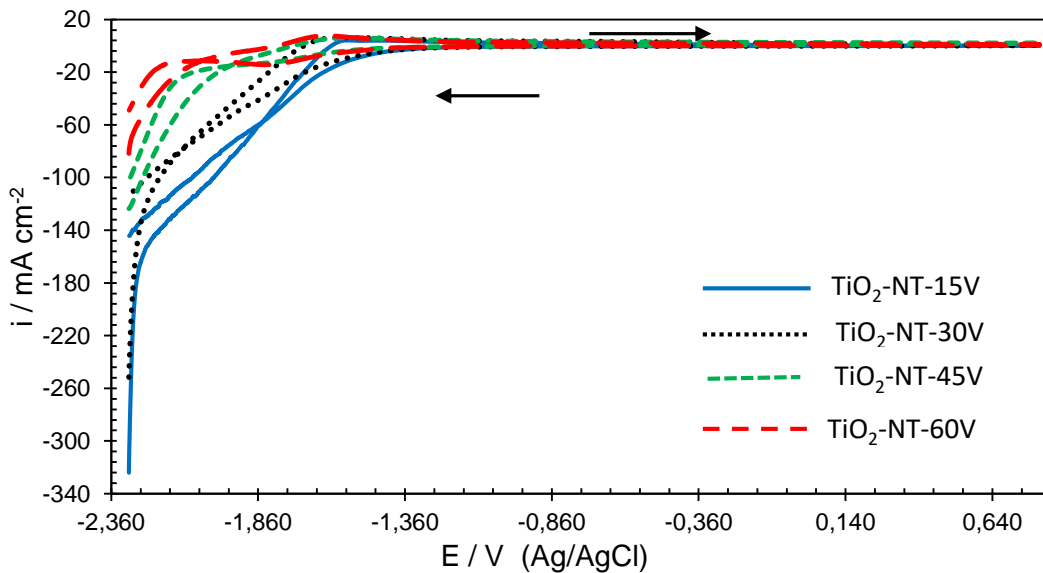
**Şekil 4.7** TiO<sub>2</sub>-NiCo kaplı elektrotlara ait SEM görüntüleri ( a) TiO<sub>2</sub>-NiCo-1:1 b) TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 c) TiO<sub>2</sub>-NiCo-8:2 Büyütme oranı 10 000X).

Elektroliz sistemlerinde kullanılacak katot malzemelerin geniş yüzey alanlı olması istenir. SEM görüntülerinden görüldüğü gibi hazırlanan elektrotların yüzey alanı poröz

yapıda olup oldukça geniş olmaktadır. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar suyun elektrolizinde kullanılmasında etkinliği arttıracığı muhtemel olup PEM yakıt hücreleri için daha fazla hidrojen gazı üretecektir. Bu da otomotiv sektöründe otomobilin veya diğer taşıtların performansının artmasına neden olabileceği düşünülmektedir.

### 4.3 Kaplamalı Elektrotların Dönüşümlü Voltametri Eğrilerinin Değerlendirilmesi

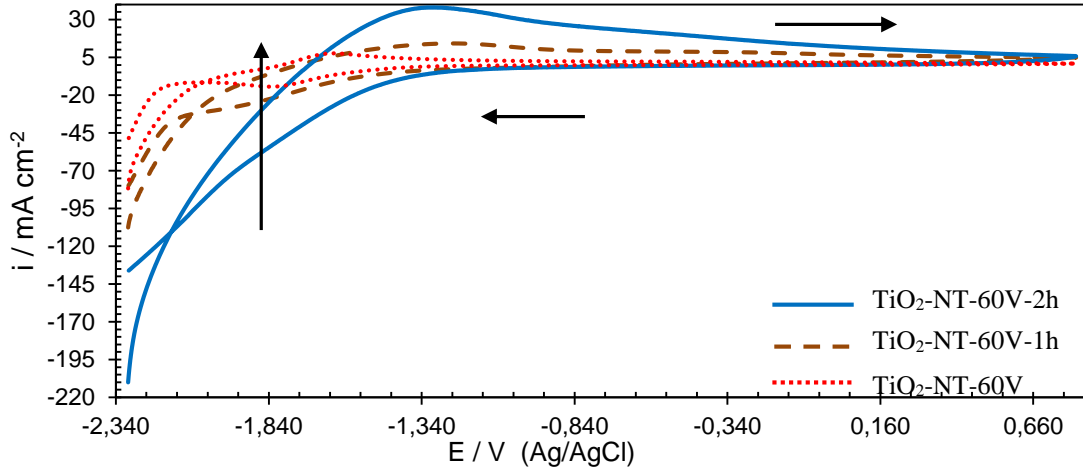
Şekil 4.8’de farklı anodik yükseltgenme gerilimleri uygulanarak elde edilen  $\text{TiO}_2\text{-NT}$ ’lerin CV eğrileri verilmiştir. Tüm uygulanan gerilimlerde  $\text{TiO}_2\text{-NT}$ ’lerin CV eğrilerinde ileri yönlü taramada bir pik ve geri yönlü taramada bir pik ortaya çıkmıştır.  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V}$  elektrotunun CV eğrisi incelendiğinde, 1,63 V’ ta oluşan pik hidrojen oksidasyonuna ve  $\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}$  dönüşümüne karşılık gelmektedir. Geri yönlü taramadaki 1,83 V’da oluşan pik ise önceki pikin indirgenme pikine karşılık gelmektedir (Liao *et al.* 2014, Baran and Yazıcı 2016). Şekil 4.8’de görüldüğü gibi anodik yükseltgenme geriliminin artmasıyla birlikte pik akımları artmıştır. En yüksek yükseltgenme ve indirgenme pik akımı  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V}$  elektrotta elde edilmiştir. Pik akımının artması yüzeyin poröz yapıda ve yüzey alanının artmasıyla ilişkilendirilebilir (Krstajić *et al.* 2008).



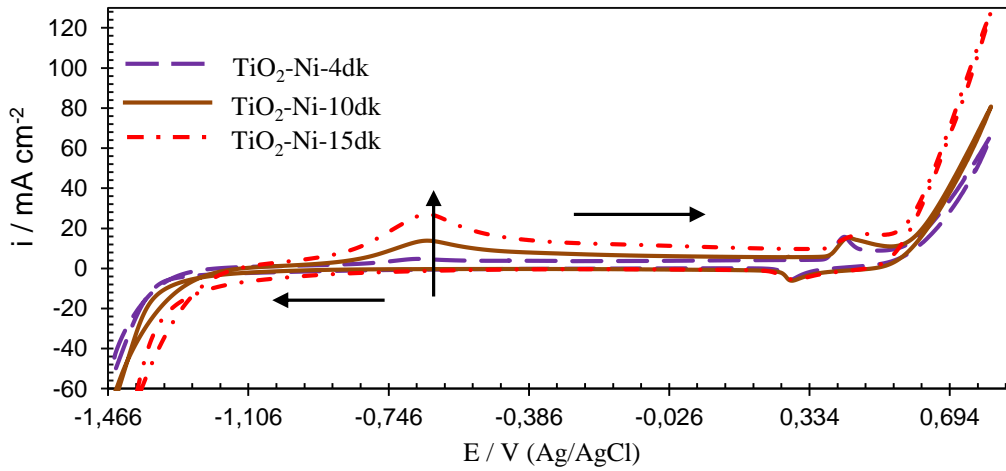
Şekil 4.8 Farklı potansiyellerde 30 dk. anodik yükseltgenme işleminden sonra 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen  $\text{TiO}_2\text{-NT}$ ’lere ait CV eğrileri (tarama hızı:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ).



Şekil 4.9’da Ti yüzeyine sabit 60 V farklı süreler uygulanarak elde edilen TiO<sub>2</sub>-NT’lerin CV eğrileri verilmiştir. Elde edilen eğriler Şekil 4.8’deki farklı anodik yükseltgenme gerilimleri uygulanarak elde edilen TiO<sub>2</sub>-NT’lerin CV eğrilerine benzemektedir. İleri yönlü ve geri yönlü taramada yukarıda bahsedilen pikler burada da açığa çıkmıştır. Fakat anodik yükseltgenme sürelerinin arttırılması piklerde genişlemeye ve pik akımlarında artışa neden olmuştur. Özellikle TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrotun pik akımı diğer TiO<sub>2</sub>-NT’lerin pik akımlarından oldukça yüksektir. Bu da yüzey yapısının diğer TiO<sub>2</sub>-NT’lerinkinden farklı olduğunu ve SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi (Şekil 4.4-b ve b’) yüzeyin oldukça poröz yapıda ve geniş yüzey alanlı olduğu anlamına gelmektedir.

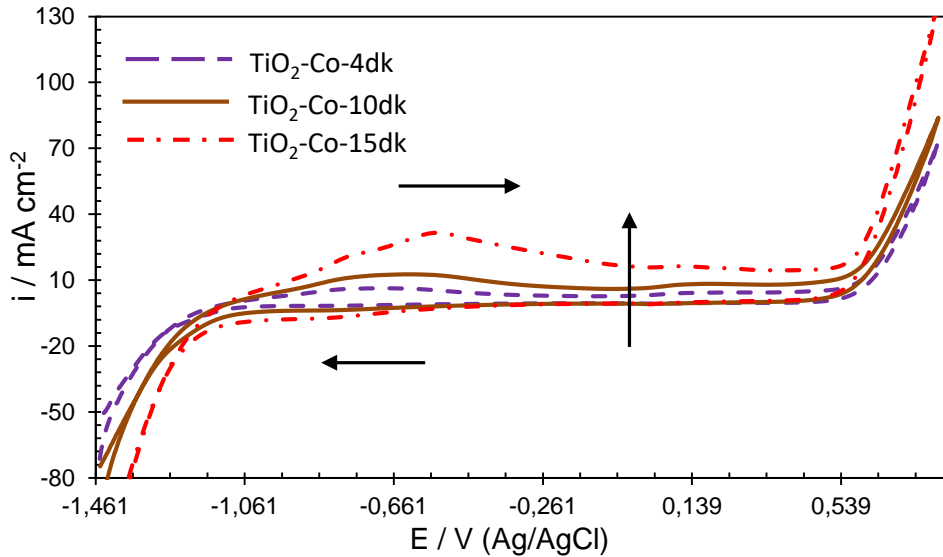


Şekil 4.9 Farklı sürelerde 60 V potansiyelde hazırlanan TiO<sub>2</sub>-NT’lerin 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s<sup>-1</sup>).



Şekil 4.10 TiO<sub>2</sub>-Ni elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s<sup>-1</sup>).

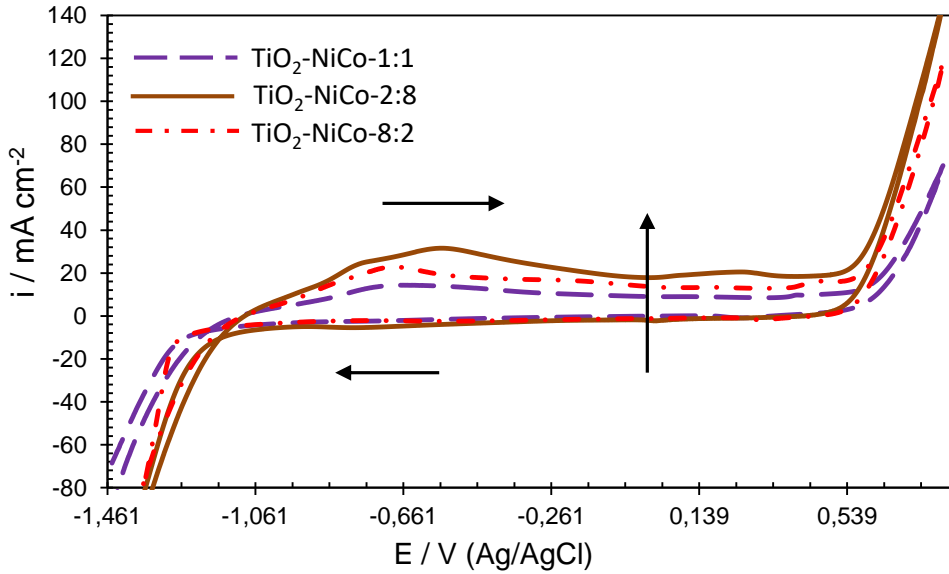
Farklı süre uygulanarak yüzeye Ni çöktürülmüş elektrotların CV eğrileri Şekil 4.10'da verilmektedir. Şekil 4.10'a bakıldığında TiO<sub>2</sub>-NT'lerin piklerinin yerine Ni'nin karakteristik pikleri ortaya çıkmıştır. Uygulanan farklı Ni çöktürme zamanlarında elde edilen tüm TiO<sub>2</sub>-Ni elektrotların CV eğrileri benzer davranış göstermiş olup ileri yönlü taramada iki, geri yönlü taramada ise bir pik ortaya çıkmıştır. İleri yönlü taramada yaklaşık 0,636 V potansiyelde ortaya çıkan yükseltgenme piki Ni/Ni<sup>+2</sup> dönüşümüne ve yaklaşık 0,431 V dolaylarında gözükken yükseltgenme piki Ni<sup>+2</sup>/Ni<sup>+3</sup> dönüşümüne ve ilerleyen taramada hızlıca akım artışı ise oksijen çıkışına karşılık gelmektedir. Geri yönlü taramaya geçildiğinde ise 0,288 V'ta ortaya çıkan redüksiyon piki Ni<sup>+3</sup>/Ni<sup>+2</sup> dönüşümüne karşılık gelmektedir (Fleischmann *et al.* 1971, Vuković 1994). Şekilde görüldüğü gibi TiO<sub>2</sub>-NT yüzeyine metalik formda Ni çöktürülmesi yüzey yapısını değiştirerek TiO<sub>2</sub>'ye ait olan pikleri kapatmıştır (Şekil 4.8 ve 4.9). Şekil 4.10'da görüldüğü gibi Ni çöktürme zamanının arttırılması elektrotlara ait olan pik akımını ve pik şiddetini arttırmıştır. Bu da çöktürme zamanının arttırılması yüzeye daha fazla Ni çöktürüldüğü anlamına gelmektedir.



**Şekil 4.11** TiO<sub>2</sub>-Co elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen CV eğrileri (tarama hızı: 100 mV s<sup>-1</sup>).

Farklı süre uygulanarak yüzeye Co çöktürülmüş elektrotların CV eğrileri Şekil 4.11'de verilmektedir. Şekil 4.11'e bakıldığında TiO<sub>2</sub>-NT'lerin piklerinin yerine Co'nun karakteristik pikleri ortaya çıkmıştır. Uygulanan farklı Co çöktürme zamanlarında elde

edilen tüm  $\text{TiO}_2\text{-Co}$  elektrotların CV eğrileri benzer davranış göstermiş olup ileri yönlü taramada üç, geri yönlü taramada ise iki pik ortaya çıkmıştır. İleri yönlü taramada yaklaşık 0,58 V potansiyelde ortaya çıkan yükseltgenme piki  $\text{Co}/\text{Co}^{+2}$  dönüşümüne, yaklaşık 0,101 V dolaylarında gözükten yükseltgenme piki  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$  de  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  ye ve 0,25 V dolaylarında ortaya çıkan pik ise  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$  dönüşümüne karşılık gelmektedir. İlerleyen taramada hızlıca akım artışı ise oksijen çıkışına karşılık gelmektedir. Geri yönlü taramaya geçildiğinde ise 0,025 V'ta ortaya çıkan redüksiyon piki  $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}$  dönüşümüne ve 0,822 V' taki pik ise  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}$  dönüşümüne karşılık gelmektedir (Correia and Machado 2003, Wu *et al.* 2004). Şekilde görüldüğü gibi  $\text{TiO}_2\text{-NT}$  yüzeyine metalik formda Co çöktürülmesi yüzey yapısını değiştirerek  $\text{TiO}_2$ ' ye ait olan pikleri kapatmıştır (Şekil 4.8 ve 4.9). Co çöktürme zamanının arttırılması elektrotlara ait olan pik akımını ve pik şiddetini arttırmıştır. Bu da çöktürme zamanının arttırılması yüzeye daha fazla Co çöktürüldüğünü ifade etmektedir.



**Şekil 4.12**  $\text{TiO}_2\text{-NiCo}$  elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen CV eğrileri (tarama hızı:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ).

$\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$  yüzeyine tekli farklı sürelerde Ni veya Co kaplamaları yapıldıktan sonra yine  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$  yüzeyine 10 dakika boyunca sabit  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda Ni ve Co'yu içeren farklı oranlarda NiCo kaplamaları yapılmıştır. Şekil 4.12'de molce Ni ve Co'yu içeren 1:1, 2:8 ve 8:2 oranlarında NiCo elektrotların CV eğrileri verilmektedir. Şekil 4.12 incelendiğinde,  $\text{TiO}_2\text{-NT}$  yüzeyi 1:1, 2:8 ve 8:2

oranlarında NiCo ile kaplandığında TiO<sub>2</sub>-NT'lerin CV eğrilerinden daha farklı olup Ni ve Co'nun karakteristik piklerini içermektedir. 1:1 oranında NiCo (TiO<sub>2</sub>-NiCo-1:1) elektrotunun CV eğrisinde Ni ve Co'nun karakteristik pik akım değerleri diğer iki elektrota göre en düşük iken, 2:8 oranında NiCo (TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8) elektrotunun CV eğrisinde karakteristik pik akım değerleri en yüksek olmaktadır. Kaplama içinde Ni içeriği fazla tutulduğu zaman Ni'nin pikleri, kaplama içerisinde Co'nun içeriği fazla tutulduğunda ise Co'nun pikleri belirginleşmeye başladığı söylenebilir. Şekilde 4.12'de görüldüğü gibi her iki metale ait pikler ortaya çıktığı için NiCo kaplamasının TiO<sub>2</sub> yüzeyine başarılı bir şekilde yapıldığı anlaşılmaktadır.

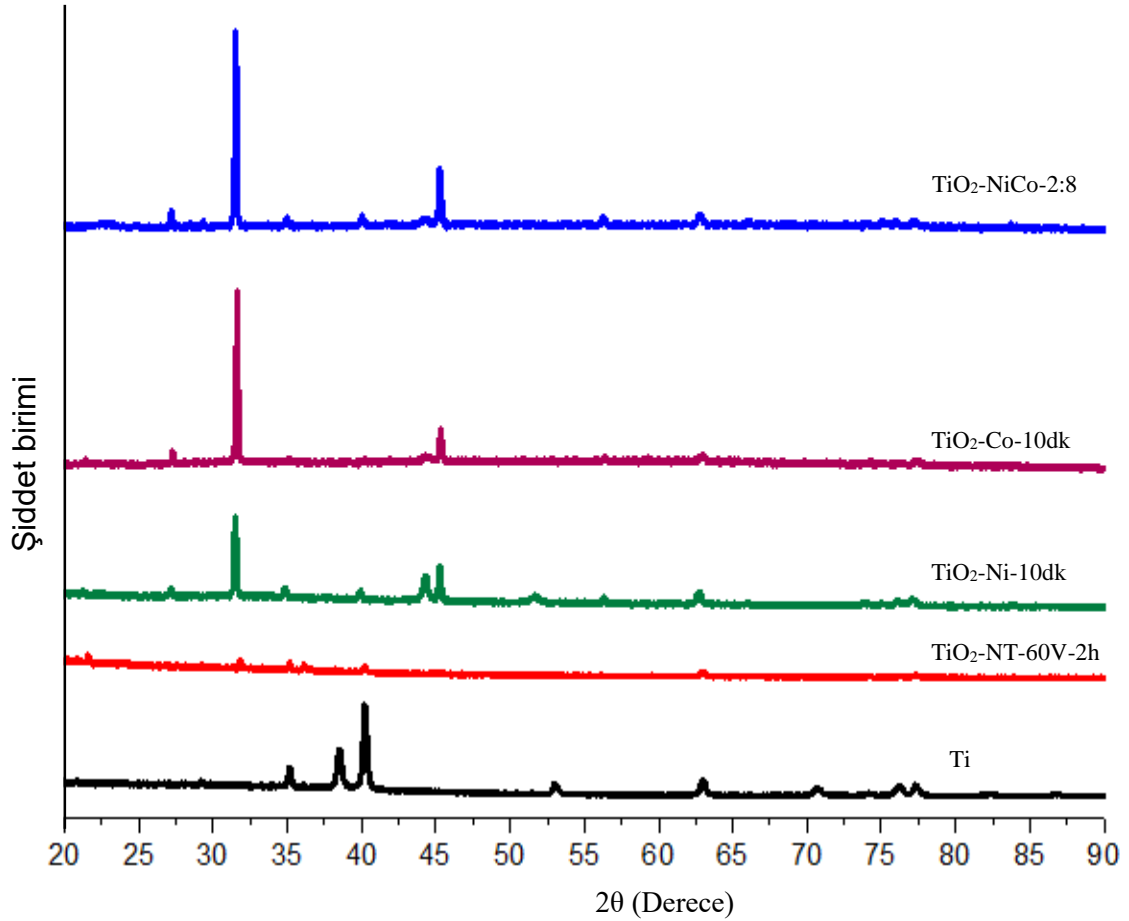
Elde edilen CV sonuçlarına göre yüzeylerde oluşturulan kaplamalar karakteristik pikleri açığa çıkarmış ve yüzey yapısının geniş olması nedeniyle piklerin daha büyük olmasına ve dolayısıyla pik akımlarının artmasına neden olmuştur. Bu da PEM yakıt hücreleri için açığa çıkan hidrojen gazı miktarının artmasına ve dolayısıyla otomotiv uygulamaları için kullanılacak taşıtların veya otomobillerin daha fazla yakıt kullanarak daha etkin güç üretmesine neden olabilecektir.

#### **4.4 Kaplamalı Elektrotların XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi**

Çıplak titanyum ve TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h, TiO<sub>2</sub>-Ni-10dk, TiO<sub>2</sub>-Co-10dk ve TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 hazırlanan elektrotların kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile karakterize edilmiştir ve sonuçlar Şekil 4.13 'te gösterilmiştir. İlgili şekil incelendiğinde tüm elektrotlara ait karakteristik piklerinin yüzeylerde görüldüğü gözlemlenmektedir. Anodik yükseltgenme ile oluşturulan titanyum oksit yapılar amorf fazı şeklinde görülmektedir. 21,59° ve 31,92° de ortaya çıkan pikler bu kristal yapıyı işaret etmektedir. Titanyum oksit yapıların üzerine Ni veya Co nanotaneceklerin çöktürülmesi sonucunda TiO<sub>2</sub>-Ni-10dk ve TiO<sub>2</sub>-Co-10dk elektrotlarının XRD şekillerinin değiştiği söylenebilir. 27,26 °, 31,54 °, 44,34 °, 45,24 °, 51,66 ° pikler metalik Ni piklerine karşılık gelmektedir (Vidales *et al.* 2018). Bu değerler Ni' in Ni (111) ve (200) kristal yapısına karşılık gelebilir. Bunun dışında Co kaplı elektrotun XRD kırınımı incelendiğinde 27,26 °, 31,64 ° ve 45,38 °'de ortaya çıkan pikler, TiO<sub>2</sub> yüzeyi üzerindeki kristal Co'yu göstermektedir. Ek olarak hem Ni hem de Co nano taneciklerinin TiO<sub>2</sub> yüzeyinde meydana gelmesi nedeniyle hem Ni



hem de Co piklerinin Şekil 4.13 'te görülmesi beklenen bir şeydir. Liang vd. (2019) NiCo kaplaması için elde ettikleri XRD spektrumunda neredeyse benzer şekilleri bulmuşlardır ve kısmen piklerdeki kaymalar çöktürme koşullarına, banyo çözeltisindeki Ni ve Co'nun molar oranına ve safsızlığa bağlanabilir.



Şekil 4.13 Hazırlanan elektrotlara ait XRD sonuçları.

#### 4.5 Kaplamalı Elektrotların EDX Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Enerji dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) yönteminde kaplama yüzeyinde bulunan metallere ait elementel miktarlar bulunabilir. Ni, Co ve NiCo kaplı elektrotlara ve TiO<sub>2</sub> yapılı elektrotlara ait kaplama içerisindeki atomik miktarlar % olarak Çizelge 4.2'de verilmektedir. TiO<sub>2</sub> yüzeyinde bulunan Flor elementinin anodik yükseltgenme çözeltisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ni ve Co'ya ait oranlar incelendiğinde çöktürme süresi 4 dakikadan 10 dakikaya çıkartıldığında Ni veya Co'ya ait oranların

arttığı açıkça görülmektedir. İkili TiO<sub>2</sub>-NiCo kaplamalarında Ni ve Co'ya ait miktarlar görülmektedir. İkili kaplamalardaki Co yüzdeleri, banyo çözeltisindeki Co iyonlarının daha hızlı indirgenmesi nedeniyle Ni miktarlarından daha yüksek çıkmaktadır (Döner 2018). EDX sonuçları Ti yüzeyine oksit yapının oluştuğunu ve kaplamaların başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermekte ve CV sonuçlarıyla desteklenmektedir.

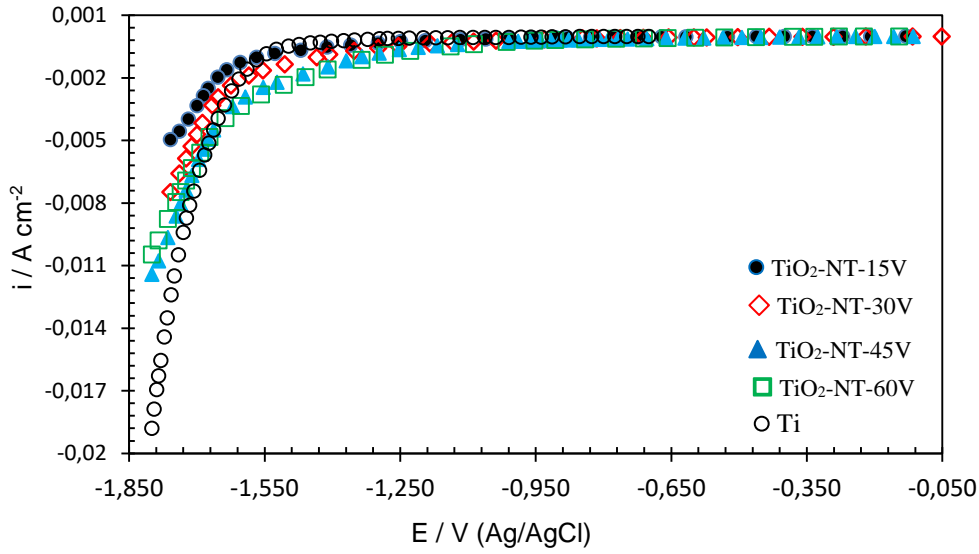
**Çizelge 4.2** Çalışma elektrotlarına ait EDX sonuçları (Atomik Kütle Oranları %).

	O	F	Ti	Co	Ni
TiO <sub>2</sub> -NT-15V	46	13	40		
TiO <sub>2</sub> -NT-30V	49	14	36		
TiO <sub>2</sub> -NT-45V	53	15	31		
TiO <sub>2</sub> -NT-60V	55	15	30		
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-1h	53	15	32		
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-2h	57	16	28		
TiO <sub>2</sub> -Ni-4dk	55	14	29	-	1
TiO <sub>2</sub> -Ni-10dk	52	9	24	-	14
TiO <sub>2</sub> -Ni-15dk	41	7	21	-	20
TiO <sub>2</sub> -Co-4dk	60	13	27	0,5	-
TiO <sub>2</sub> -Co-10dk	55	10	19	16	-
TiO <sub>2</sub> -Co-15dk	51	8	2	18	-
TiO <sub>2</sub> -NiCo-1:1	42	10	20	26	2
TiO <sub>2</sub> -NiCo-2:8	14	2	5	77	2
TiO <sub>2</sub> -NiCo-8:2	47	12	20	16	4

#### 4.6 Kaplamalı Elektrotların Katodik Akım-Potansiyel Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Şekil 4.14'de çıplak titanyum ve 30 dakika boyunca farklı anodik yükseltgenme gerilimleri uygulanarak elde edilen TiO<sub>2</sub>-NT'lerin katodik akım-potansiyel eğrileri verilmiştir ve şekil incelendiğinde, çıplak Ti'nin açık devre potansiyeli ( $E_{ocp}$ ) -0,68 V olarak ölçülmüştür. Bu potansiyelden itibaren, potansiyel değeri arttıkça akım değerlerinde bir miktar artış olmuştur. Daha sonra potansiyel değerinin artmaya devam etmesi ile birlikte akım yoğunluğu değerleri doğrusal şekilde artmaktadır. Ti için elde

edilen eğri klasik bir katodik akım-potansiyel eğrisidir. Çizelge 4.3’de çıplak Ti’nin katodik akım-potansiyel eğrisinden ölçülen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunluğu değerleri verilmektedir. Çizelge 4.3’e bakıldığında, aşırı gerilim arttıkça akım yoğunluğu değerlerinin arttığı görülmektedir. Potansiyelin artmasıyla birlikte akım değerlerinin artması beklenen bir durumdur.



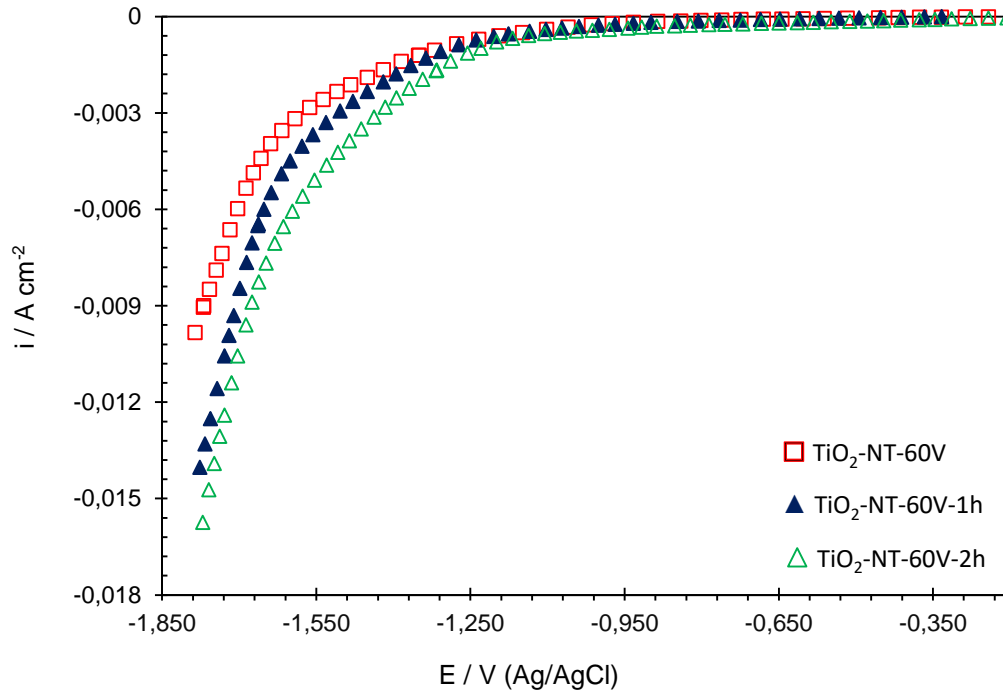
**Şekil 4. 14** Ti ve çeşitli potansiyellerde elde edilen TiO<sub>2</sub>-NT’lerin 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (tarama hızı: 5 mV s<sup>-1</sup>).

Şekil 4.14 incelediğinde, başlangıçta yani her bir TiO<sub>2</sub>-NT elektrotların açık devre potansiyelinden sonra potansiyelin artmasıyla birlikte akım yoğunluğunda fazla bir artış gözlemlenir. Yaklaşık -1,35 V potansiyel değerinden sonra potansiyel değerinin artmasıyla birlikte tüm elektrotlar için akım değerlerinde hızla artış görülmüştür. Şekilde görüldüğü gibi Ti yüzeyine sabit 30 dakika boyunca farklı gerilimlerin (15-60 V) uygulanması her bir elektrotta farklı akım değerlerinin oluşmasına sebep olmuştur. Uygulanan gerilim değerinin kademeli olarak 15 V’tan 60 V’a yükseltilmesi ile akım yoğunluğunun kademeli olarak arttığını söyleyebiliriz. En yüksek akım yoğunluğu değerleri TiO<sub>2</sub>-NT-60V elektrotunda olduğu görülmektedir. Farklı anodik yükseltgenme gerilimlerin katodik akım-potansiyel eğrilerine etkisini araştırdıktan sonra sabit 60 V’ta farklı anodik yükseltgenme sürelerinin katodik akım-potansiyel eğrilerine etkisini araştırmak için 30 dakika, bir saat ve iki saat anodik yükseltgenme süreleri uygulanmış ve bu şekilde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.15’de verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere uygulanan anodik yükseltgenme süresinin değiştirilmesi kullanılan elektrotların akım değerlerinin

farklı değerlerde oluşmasına sebep olmaktadır. Anodik yükseltgenme süresinin 30 dakikadan bir veya iki saate çıkartılmasıyla ilgili elektrotların akım değerlerini arttırmaktadır.

**Çizelge 4.3** TiO<sub>2</sub>-NT Elektrotunun katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri.

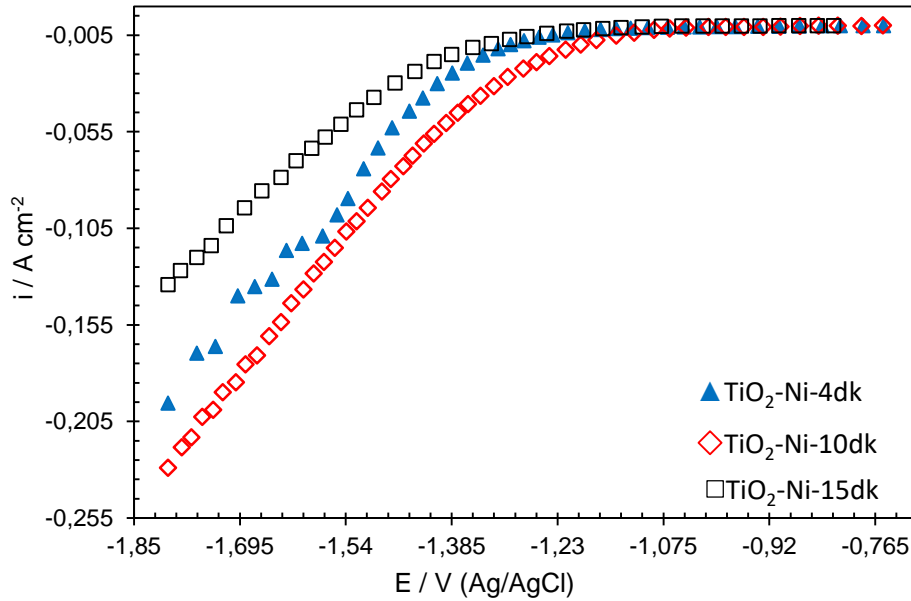
Çalışma Elektrotu	$i_{-1,35}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,45}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,55}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$E_{ocp}/V$
Ti	0,2	0,3	0,9	-0,68
TiO <sub>2</sub> -NT-15V	0,4	0,6	0,9	-0,1
TiO <sub>2</sub> -NT-30V	0,7	1,1	1,6	-0,06
TiO <sub>2</sub> -NT-45V	1,1	1,7	2,4	-0,07
TiO <sub>2</sub> -NT-60V	1,2	1,9	2,7	-0,13
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-1h	1,4	2,3	3,6	-0,32
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-2h	2,0	3,3	5,0	-0,03



**Şekil 4. 15** Çeşitli sürelerde elde edilen TiO<sub>2</sub>-NT elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (tarama hızı: 5 mV s<sup>-1</sup>).

Çizelge 4.3’de TiO<sub>2</sub>-NT elektrotların katodik akım-potansiyel eğrilerinden ölçülen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunluğu değerleri verilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi anodik yükseltgenme geriliminin ve süresinin arttırılması akım değerlerini

arttırmakta ve hidrojen çıkışında elektroların katalitik aktivitesini değiştirerek, olumlu etkiye sahip olduğu kolayca söylenebilir. Örneğin iki saat 60 V anodik yükseltgenme yapılarak elde edilen TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrot ile yarım saat 60 V anodik yükseltgenme yapılarak elde edilen TiO<sub>2</sub>-NT-60V elektrotun -1,35 V'taki akım yoğunlukları kıyaslandığında TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrot için 2 ve TiO<sub>2</sub>-NT-60V elektrotu için ise 1,2 mA cm<sup>-2</sup> olarak ölçülmüştür. Elde edilen ölçümler çıplak Ti ile kıyaslandığı zaman daha yüksek akım değerlerinin oluştuğu Çizelge 4.3'den açıkça görülmektedir. Dolayısıyla Ti yüzeyinde TiO<sub>2</sub>-NT'lerin oluşturulması hidrojen çıkış reaksiyonu (HER) için kullanılan elektrotların katalitik aktivitesini arttırmıştır. TiO<sub>2</sub>-NT'li elektrotlarda katalitik aktivitenin artması yüzey yapısıyla ve yüzey morfolojisiyle ilişkilidir. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi büyük, gözenekli ve daha fazla elektrokimyasal aktif bölgeler, elektrokatalitik aktiviteye katkıda bulunmuş olabilir. TiO<sub>2</sub>-NT'li yüzey, hidrojen oluşumunu kolaylaştırabilir ve akımın artmasında rol oynayabilir (Zhang and Cao 2011).



**Şekil 4. 16** TiO<sub>2</sub>-Ni elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (tarama hızı: 5 mV s<sup>-1</sup>).

Ti için ölçülen E<sub>ocp</sub> değeri -0,68 iken bu değer TiO<sub>2</sub>-NT-60V elektrotu için -0,13 V ve TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrotu için -0,03 V'tur. TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrotunun yüzeyine 4 dakika boyunca 10 mA cm<sup>-2</sup> sabit akım yoğunluğunda Ni kaplandığı zaman TiO<sub>2</sub>-Ni-4dk

elektrotunun  $E_{ocp}$  değeri -0,83 V olmaktadır. Görüldüğü gibi Ti yüzeyi önce  $TiO_2$ -NT ile ve sonra Ni ile modifiye edildiği zaman  $E_{ocp}$  değerleri değişmekte ve daha negatif değerlere kaymaktadır. Şekil 4.16'da tüm Ni kaplı elektrotlar için  $E_{ocp}$ 'den itibaren potansiyel arttırılınca yaklaşık olarak -1,23 V potansiyele kadar akımlarda fazla bir değişiklik olmamıştır. Bu potansiyelden sonra akımlarda hızla artış görülmektedir. Ni çöktürme süresi katodik akım-potansiyel eğrileri üzerine etki ederek farklı akım değerlerinin oluşmasına sebep olmuştur.

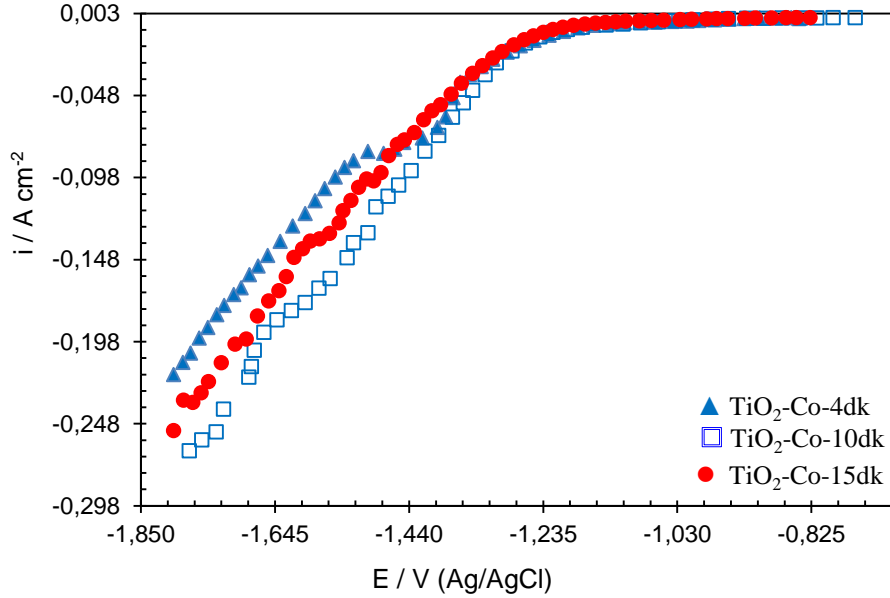
**Çizelge 4.4**  $TiO_2$ -Ni Elektrotlarının katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri.

Çalışma Elektrotu	$i_{-1,15}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,25}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,35}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,45}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,55}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$E_{ocp}/V$
$TiO_2$ -Ni-4dk	1,3	4,3	11,0	25,8	52,5	-0,83
$TiO_2$ -Ni-10dk	5,7	17,1	37,8	70,5	112,4	-0,79
$TiO_2$ -Ni-15dk	1,8	5,7	17,2	45,9	97,7	-0,75

Çizelge 4.4'de  $TiO_2$ -Ni elektrotların katodik akım-potansiyel eğrilerinden ölçülen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunluğu değerleri verilmektedir. Ni süresinin arttırılması akım değerlerini arttırmakta ve hidrojen çıkışında elektrotların katalitik aktivitesini değiştirerek, olumlu etkiye sahip olduğu söylenebilir. Şekil 4.14 ve 4.15'de görüldüğü gibi  $TiO_2$ -Ni elektrotların hidrojen çıkışları  $TiO_2$ -NT'li elektrotlardan daha erken potansiyelerde gerçekleşmektedir. Bu da sistemde aşırı gerilimin düştüğünü ifade etmektedir. Çizelge 4.4 ve Şekil 4.16 incelendiğinde en yüksek akım yoğunluğunu  $TiO_2$ -Ni-10dk elektrotunda olduğu söylenebilir. Dolayısıyla en yüksek katalitik aktivitenin  $TiO_2$ -Ni-10dk elektrotunda meydana gelmiştir.

Farklı süre uygulanarak yüzeye Co çöktürülmüş elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 4.17'de verilmektedir.  $TiO_2$ -NT-60V-2h elektrotunun yüzeyine 4 dakika boyunca 10 mA cm<sup>-2</sup> sabit akım yoğunluğunda Co kaplandığı zaman  $TiO_2$ -Co-4dk elektrotunun  $E_{ocp}$  değeri -0,83 V olmaktadır. Bu değer Ti ve  $TiO_2$ -NT elektrotlarından çok farklı iken Ni kaplı  $TiO_2$ -NT elektrotlarına yakın değerdedir. Görüldüğü gibi Ti yüzeyi önce  $TiO_2$ -NT ile ve sonra Co ile modifiye edildiği zaman  $E_{ocp}$  değerleri değişmekte ve daha negatif değerlere kaymaktadır. Şekil 4.17'de tüm Co kaplı elektrotlar

için  $E_{ocp}$ 'den itibaren potansiyel arttırıkça yaklaşık olarak -1,20 V potansiyele kadar akımlarda fazla bir değişiklik olmamıştır. Bu potansiyelden sonra akımlarda hızla artış görölmektedir. Co çöktürme süresi katodik akım-potansiyel eğrileri üzerine etki ederek farklı akım değerlerinde eğrilerin oluşmasına sebep olmuştur.

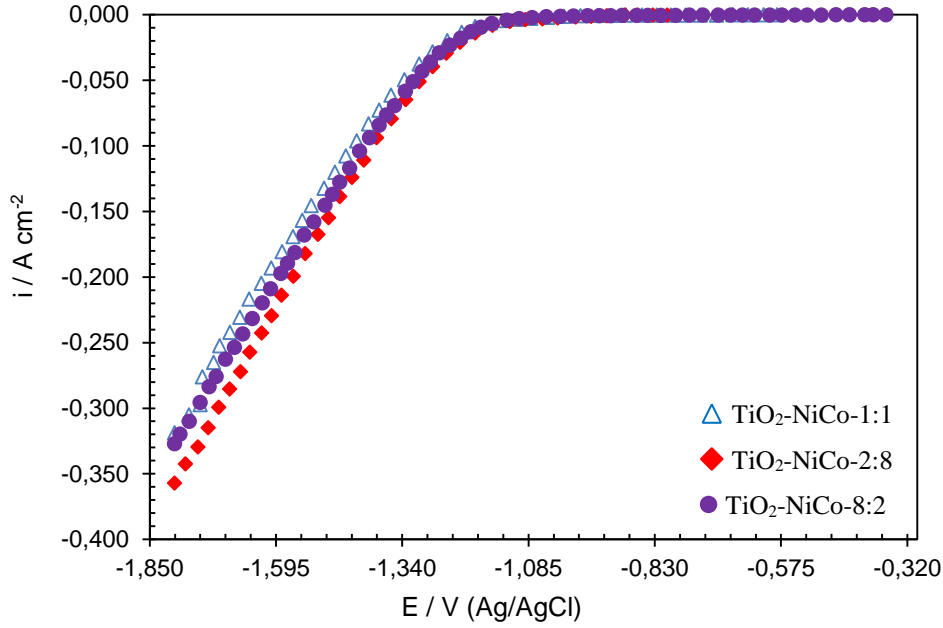


**Şekil 4.17** TiO<sub>2</sub>-Co elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (tarama hızı: 5 mV s<sup>-1</sup>).

Çizelge 4.5'de TiO<sub>2</sub>-Co elektrotların katodik akım-potansiyel eğrilerinden ölçülen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunluğu değerleri verilmektedir. Co süresinin arttırılması akım değerlerini arttırmakta ve hidrojen çıkışında elektrotların katalitik aktivitesini değiştirerek, olumlu etkiye sahip olduğu söylenebilir. Şekil 4.15, 4.16'da göröldüğü gibi TiO<sub>2</sub>-Co elektrotların hidrojen çıkışları TiO<sub>2</sub>-NT'li elektrotlardan daha erken potansiyelerde gerçekleşmektedir. Bu da sistemde aşırı gerilimin düştüğünü ifade etmektedir. Çizelge 4.5 ve Şekil 4.17 incelendiğinde en yüksek akım yoğunluğunun TiO<sub>2</sub>-Co-10dk elektrotunda oluştuğu ifade edilebilir. Dolayısıyla en yüksek katalitik aktivite TiO<sub>2</sub>-Co-10dk elektrotunda meydana gelmiştir.

**Çizelge 4.5** TiO<sub>2</sub>-Co Elektrotlarının Katodik akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde elde edilen akım yoğunluğu değerleri.

Çalışma Elektrotu	$i_{-1,15}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,25}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,35}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,45}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,55}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$E_{ocp}/V$
TiO <sub>2</sub> -Co-4dk	4,4	14,1	35,4	77,2	96,2	-0,84
TiO <sub>2</sub> -Co-10dk	5,0	13,3	48,3	97,5	154,8	-0,76
TiO <sub>2</sub> -Co-15dk	3,2	11,1	36,6	74,4	123,4	-0,83



**Şekil 4.18** TiO<sub>2</sub>-NiCo elektrotların 1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri (tarama hızı: 5 mV s<sup>-1</sup>).

TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h yüzeyine 10 dakika boyunca sabit 10 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğunda Ni ve Co'yu içeren farklı oranlarda NiCo kaplamaları yapılmıştır. Şekil 4.18'de hacimce Ni ve Co'yu içeren 1:1, 2:8 ve 8:2 oranlarında hazırlanan NiCo elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri verilmektedir. Kaplama içerisindeki Ni:Co oranı 1:1 şeklinde hazırlanan TiO<sub>2</sub>-NiCo-1:1 elektrotun  $E_{ocp}$  değeri -0,58 V olmaktadır. Bu değer Ti ve TiO<sub>2</sub>-NT elektrotlarından çok farklı iken Ni ve Co kaplı TiO<sub>2</sub>-NT elektrotlarına hemen hemen yakın değerdedir. Görüldüğü gibi Ti yüzeyi önce TiO<sub>2</sub>-NT ile ve sonra NiCo ile modifiye edildiği zaman  $E_{ocp}$  değerleri değişmekte ve daha negatif değerlere kaymaktadır. Şekil 4.18 incelendiği zaman tüm NiCo kaplı elektrotlar için  $E_{ocp}$ ' den itibaren potansiyel arttıkça yaklaşık olarak -1,15 V potansiyele kadar akımlarda fazla bir değişiklik olmamıştır. Bu potansiyelden sonra akımlarda hızla artış görülmektedir. İkili NiCo çöktürülmesi katodik akım-potansiyel eğrileri üzerine etki ederek katalitik aktivitenin



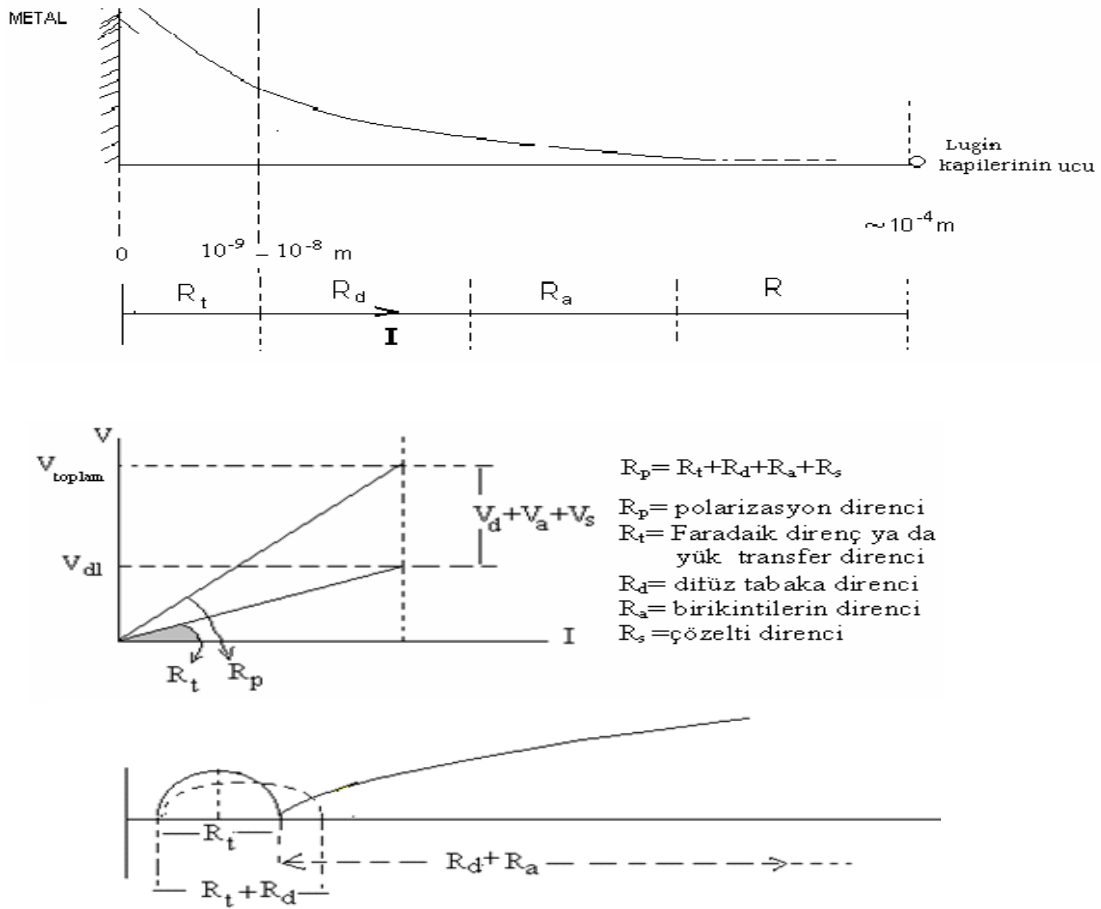
değişmesine neden olmuştur. Çizelge 4.6'da TiO<sub>2</sub>-NiCo elektrotların katodik akım-potansiyel eğrilerinden ölçülen değişik aşırı gerilimlerdeki akım yoğunluğu değerleri verilmektedir. Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi kaplama içerisindeki Ni:Co oranı 1:1'den 2:8'e değiştirildiğinde akım değerlerinin artmasına sebep olmaktadır. Kaplama içerisindeki Ni:Co oranı 2:8'den 8:2 olacak şekilde hazırlandığı zaman, akım değerlerinin bir miktar düşüş olduğu söylenebilir. Ayrıca Şekil 4.14, 4.15 ve 4.18'de görüldüğü gibi TiO<sub>2</sub>-NiCo elektrotların hidrojen çıkışları TiO<sub>2</sub>-NT'li elektrotlardan daha erken potansiyelerde gerçekleşmektedir. Bu da sistemde aşırı gerilimin düştüğünü ifade etmektedir. Çizelge 4.6 ve Şekil 4.18 incelendiğinde en yüksek akım yoğunluğunun TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 elektrodunda olduğu ve HER için katalitik aktivitesinin diğer elektrotlara göre yüksek olduğu söylenebilir. Sonuç olarak ikili TiO<sub>2</sub>-NiCo elektrotların akım değerleri en yüksek -1,35 V'ta TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 için 72 mA cm<sup>-2</sup> iken, bu değer Ni kaplamalı TiO<sub>2</sub>-Ni-10dk elektrotu için en yüksek 37,8 mA cm<sup>-2</sup>, Co kaplamalı TiO<sub>2</sub>-Co-10dk elektrotu için en yüksek 48,3 mA cm<sup>-2</sup> ve TiO<sub>2</sub>-NT'ler arasında en yüksek TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrotu için 2 mA cm<sup>-2</sup> olmaktadır. Görüldüğü gibi TiO<sub>2</sub> yüzeyinde Ni çöktürülmesi akım değerlerini arttırmakta, TiO<sub>2</sub> yüzeyinde Co çöktürülmesi akım değerlerini Ni'ye ve TiO<sub>2</sub>'ye göre daha arttırmakta ve TiO<sub>2</sub> yüzeyine ikili NiCo çöktürülmesi akım değerlerini çok daha fazla arttırmaktadır. Bu artış TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrotuna göre 35 kat, TiO<sub>2</sub>-Ni-10dk elektrotuna göre 2 kat ve TiO<sub>2</sub>-Co-10dk elektrotuna göre ise 1,5 kat daha fazla olmaktadır. Bu da hidrojen çıkış için en yüksek katalitik aktivite ikili NiCo elektrotlarda olduğu şeklindedir. İkili NiCo elektrotlar arasında en yüksek aktivite ise TiO<sub>2</sub>-Co-10dk elektrotunda elde edilmiştir. Elde edilen yüksek aktivite geniş yüzey alanına, yüzeyin porözlüğüne ve Ni ve Co arasında meydana gelen sinerjistik etkiye bağlanabilir. Literatüre bakıldığında, Gao vd. (2016), yaptıkları çalışmada bakır (Cu) elektrot yüzeyine ikili NiCu kaplamasını yapmışlar ve hazırlanan bu elektrotun hidrojen çıkış özelliği CV, katodik akım-potansiyel eğrileri ve EIS teknikleriyle alkali çözelti içerisinde araştırmışlardır. Yüzey karakterizasyonu ise SEM, X-ışını kırınımı (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüzey yapısı nano-poröz olup, nano-yapraklardan oluşmuştur. NiCu kaplamasında -0,128 V ve -0,150 V aşırı gerilimlerinde 10 ve 20 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu ile en yüksek katalitik aktivite elde edilmiş olup, bu aktivite ise Ni ve Cu'nun sinerjistik etkisine ve poröz yapıya bağlanmıştır (Gao *et al.* 2016).

**Çizelge 4.6** TiO<sub>2</sub>-NiCo Elektrotlarının Katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri.

Çalışma Elektrotu	$i_{-1,15}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,25}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,35}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,45}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$i_{-1,55}$ /mA cm <sup>-2</sup>	$E_{ocp}/V$
TiO <sub>2</sub> -NiCo-1:1	5,2	20,0	55,6	105,8	163,6	-0,58
TiO <sub>2</sub> -NiCo-2:8	7,2	29,0	71,7	129,3	193,0	-0,81
TiO <sub>2</sub> -NiCo-8:2	5,7	24,9	65,4	119,4	175,5	-0,36

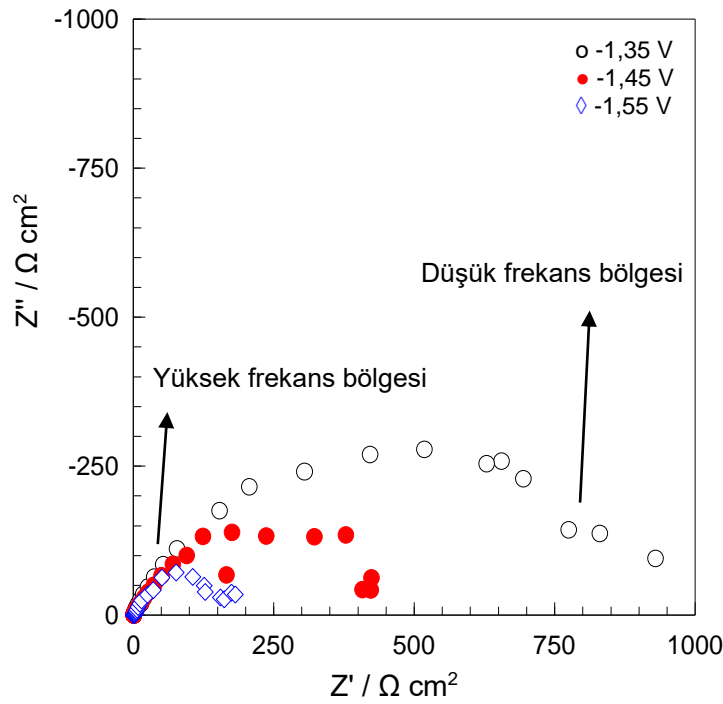
Katodik akım potansiyel eğrileri değerlendirildiğinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri NiCo kaplı elektrotlarda fazla olmuş olup bu da PEM yakıt hücreleri için daha fazla oranda hidrojenin üretilmesi demektir, bu sayede otomobil daha fazla yakıt kullanarak etkin bir şekilde güç yoğunluğunu arttıracaktır.

#### 4.7 Kaplamalı Elektrotların Nyquist Eğrilerinin Değerlendirilmesi



**Şekil 4.19** İmpedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil and Dehri 2000).

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ile düşük genlikli alternatif akım (AC) metal yüzeyine uygulandığı zaman yüzey yapısını değiştirmediği için metala ait direnç ölçülebilir. Bu yöntemle ölçülen toplam dirence polarizasyon direnci ( $R_p$ ) denilmekte olup, çeşitli dirençleri içermektedir (film direnci  $R_f$ , difüz tabaka direnci  $R_d$ , yük transfer direnci  $R_t$ ) (Erbil 1987, Erbil and Dehri 2000). EIS ile elde edilen eğrilere Nyquist eğrileri denip, bu eğriler metalin hidrojen davranışı hakkında bilgi edinilmesi açısından son derece önemlidir ve yüzeyin poröz yani gözenekli olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir (Hitz and Lasia 2001). Metal çözelti içerisine daldırıldığında metal/çözelti ara yüzeyi Şekil 4.19'da görüldüğü gibi tasarlanabilir. Ara yüzeyde iyonların ve elektronların sıralandığı bir tabaka oluşmaktadır, buna dış Helmholtz tabası (OHP) denilir ve elektrota mesafesi yaklaşık  $10^{-9}$  -  $10^{-8}$  m'dir. Bu mesafede elektron transferi gerçekleşir. OHP' den sonra difüz tabaka olarak adlandırılan iyon difüzyonunun oluşturduğu tabaka gelmektedir. Burada ölçülen direnç yük transfer ve difüz tabaka direncidir ve yarım elips oluşmaktadır. Difüz tabakadan sonra iyonların rastgele dağılımı ise akümüstasyon direnci olup toplam direnç bunların toplamıdır ve polarizasyon direnci olarak adlandırılır ( $R_p = R_t + R_d + R_a + R_s$ ).



Şekil 4.20 Çıplak Ti elektrotuna ait değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri.

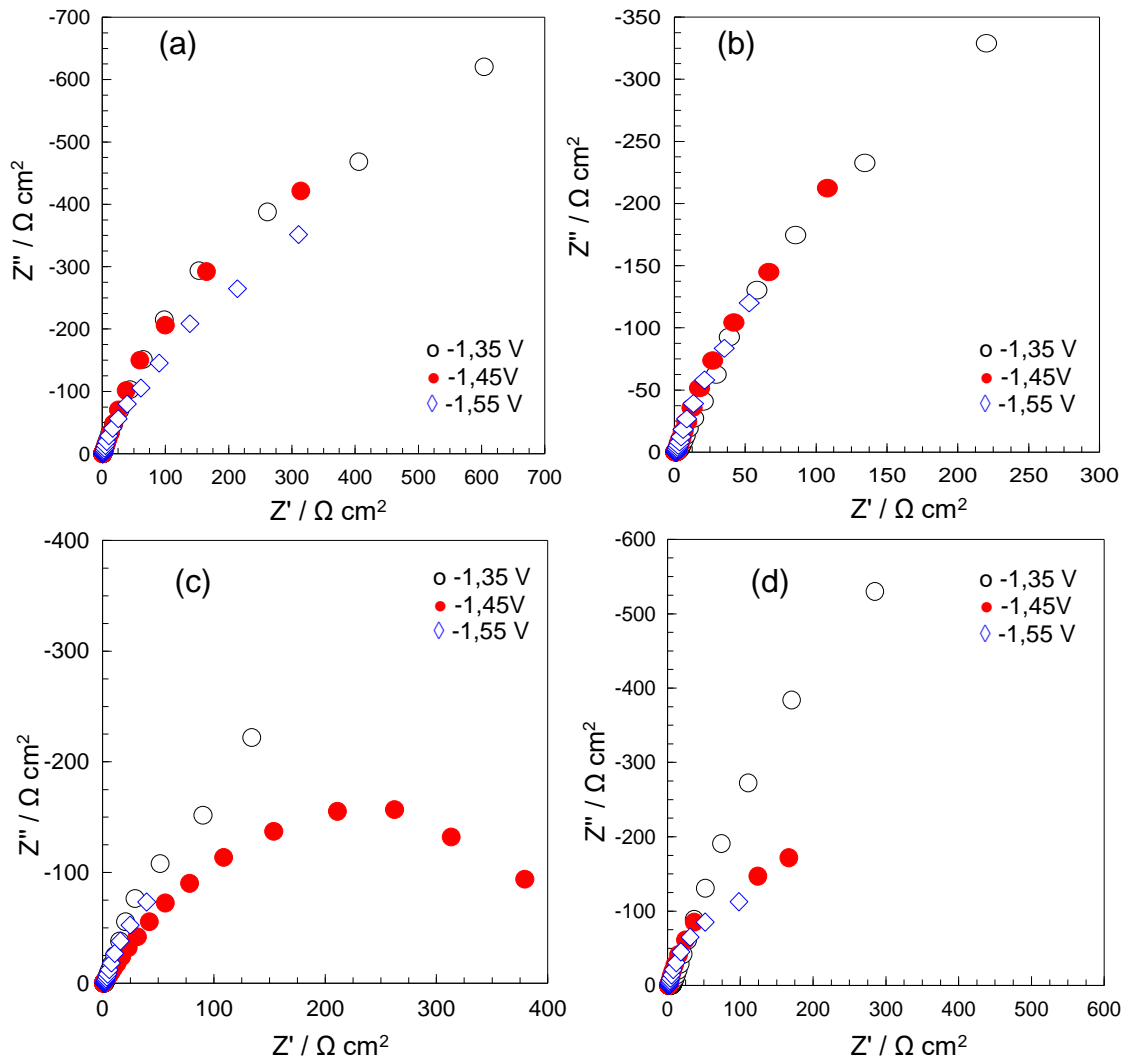
Şekil 4.20’de çıplak Ti elektrotuna ait Nyquist eğrileri verilmiştir. Ölçümler katodik akım-potansiyel eğrilerinin -1,35, -1,45 ve -1,55 V aşırı gerilimlerde gerçekleştirilmiştir. Şekil incelendiğinde, tüm aşırı gerilimlerde yüksek frekans bölgesinde küçük, düşük frekans bölgesinde büyük iki basık yarım daire elde edilmiştir. Yüksek frekans bölgesinde oluşan yarım daire yüzey porözlüğünü, düşük frekans bölgesinde oluşan yarım daire ise hidrojen çıkışının kinetiğine karşılık gelmektedir (Solmaz 2013, Herraiz-Cardona *et al.* 2011, Krstajić *et al.* 2008). Elde edilen direnç polarizasyon direnci ( $R_p$ ) olup, tüm direnç değerlerinin toplamıdır. Aşırı gerilim arttıkça oluşan yarım dairelerin çapı değişmektedir. Çıplak Ti elektrotuna ait çözelti direnci ve polarizasyon direnç değerleri Çizelge 4.7’de verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi Ti elektrotta -1,35 V’da ölçülen  $R_p$  direnci  $843,9 \Omega \text{ cm}^2$ ’dir. Bu değer -1,45 ve -1,55 V aşırı gerilimler için 431,3 ve  $167,4 \Omega \text{ cm}^2$ ’dir. Görüldüğü gibi aşırı gerilimin artmasıyla birlikte direnç değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bunun sebebi yüksek aşırı gerilimlerde elektron transferi daha kolay olmaktadır (Hitz and Lasia 2001).

**Çizelge 4.7** Ti Elektrotun 1 M KOH içerisinde değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen çözelti ve polarizasyon dirençleri.

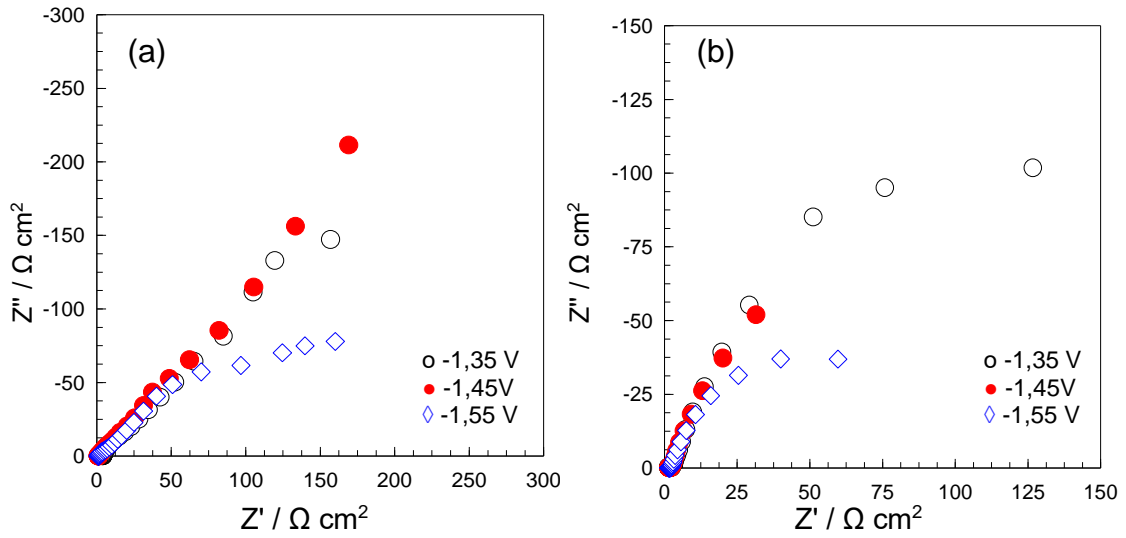
Çalışma Elektrotu	$-\eta / \text{V}$	$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$
Ti	1,35	13,4	843,9
	1,45	13,1	431,3
	1,55	17,6	167,4

Şekil 4.21’de 30 dakika süreyle farklı anodik yükseltgenme gerilimleri uygulanarak elde edilen  $\text{TiO}_2\text{-NT}$ ’lerin Nyquist eğrileri verilmiştir. Şekildeki eğriler incelendiğinde kapanmayan yarım dairelerin çapının uygulanan anodik yükseltgenme geriliminin artmasıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Nyquist eğrilerinden elde edilen  $R_s$  ve  $R_p$  değerleri Çizelge 4.8’de verilmektedir.  $R_p$  değerleri kendi arasında kıyaslandığında, örneğin -1,35 V aşırı gerilimdeki değerlere bakıldığında,  $\text{TiO}_2\text{-NT-15V}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NT-30V}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-NT-45V}$  ve  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V}$  için sırasıyla 1403, 1083,8, 586,8 ve  $621,6 \Omega \text{ cm}^2$ ’dir.  $R_p$  değerlerinin azaldığı görülmektedir. Anodik yükseltgenme geriliminin  $R_p$  değerleri üzerinde olumlu yönde etkilediği söylenebilir. Dolayısıyla en düşük direnç değerinin  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V}$ ’da elde edilmiştir.  $R_p$  üzerine anodik yükseltgenme geriliminin etkisi

incelendikten sonra, anodik yükseltgenme süresinin  $R_p$  üzerine etkisi de ayrıca incelenmiş ve elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Şekilden,  $R_p$  dirençlerinde önemli düşüşler gerçekleşirken  $TiO_2$ -NT-60V-1h’da oksijen indirgenmesi baskın olmaktadır. Bu da  $R_p$  direncini etkilemiştir. Dolayısıyla  $R_p$  direnci en düşük  $TiO_2$ -NT-60V-2h elektrotta elde edilmiştir. Bu nedenle hidrojen çıkışı esnasında en düşük direnç bu elektrotta oluşmaktadır. Tüm oksit kaplamalı elektrotlar arasında hidrojen çıkışı için en etkin elektrotun  $TiO_2$ -NT-60V-2h olduğu söylenebilir.  $R_s$  dirençleri hemen hemen aynı kalmaktadır.



**Şekil 4.21**  $TiO_2$ -NT elektrotların değişik aşırı gerilimlerde 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri ( $TiO_2$ -NT-15V (a),  $TiO_2$ -NT-30V (b),  $TiO_2$ -NT-45V (c),  $TiO_2$ -NT-60V (d)).



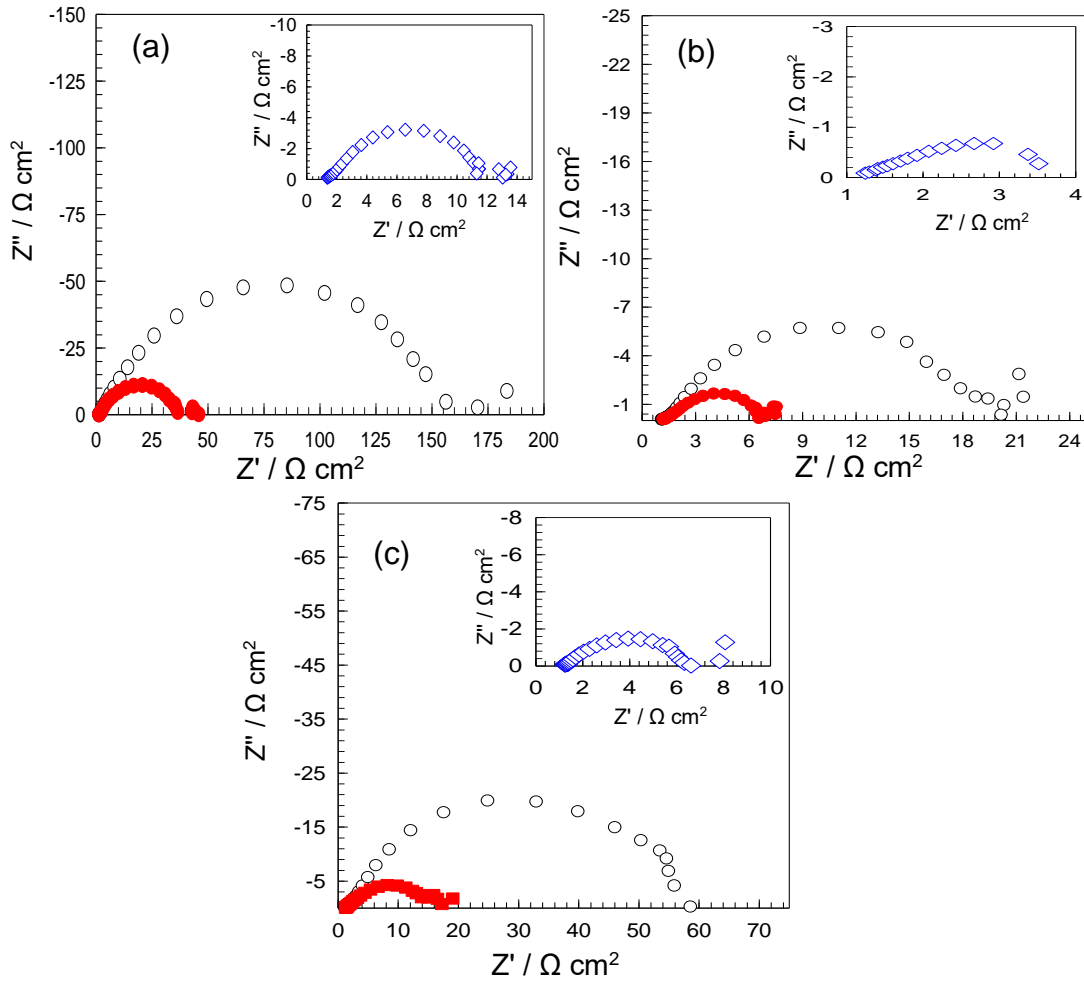
Şekil 4.22 TiO<sub>2</sub>-NT-60V-1h (a), TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h (b), elektrotların değişik aşırı gerilimlerdeki 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri.

Çizelge 4.8 TiO<sub>2</sub>-NT Elektrotların EIS ölçümlerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Çalışma Elektrotu	$-\eta / V$	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_p / \Omega \text{ cm}^2$
TiO <sub>2</sub> -NT-15V	1,35	13	1403
	1,45	12	1508
	1,55	12	583
TiO <sub>2</sub> -NT-30V	1,35	14	1083,8
	1,45	13	978,3
	1,55	14	537,5
TiO <sub>2</sub> -NT-45V	1,35	15	586,8
	1,45	13	461
	1,55	16	326,7
TiO <sub>2</sub> -NT-60V	1,35	17	621,6
	1,45	16	444,6
	1,55	16	286,0
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-1h	1,35	14	3,6
	1,45	14	0,0
	1,55	13	251,2
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-2h	1,35	17	300,3
	1,45	18	215,2
	1,55	18	96,6

En etkin oksit kaplamalı elektrot belirlendikten sonra, TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h yüzeyine farklı süre uygulanarak Ni çöktürülmüş ve bu elektrotlara ait çeşitli aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.23’de verilmiştir. Ayrıca bu eğrilerden belirlenen  $R_p$  ve  $R_s$  değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Öncelikle her bir elektrotun eğrisine bakıldığında, hepsi için aşırı gerilim arttıkça yarımların çapı azalmaktadır. Bunun sebebi yüksek aşırı gerilimlerde elektron transferi daha kolay olmaktadır (Hitz and Lasia 2001). Çizelge

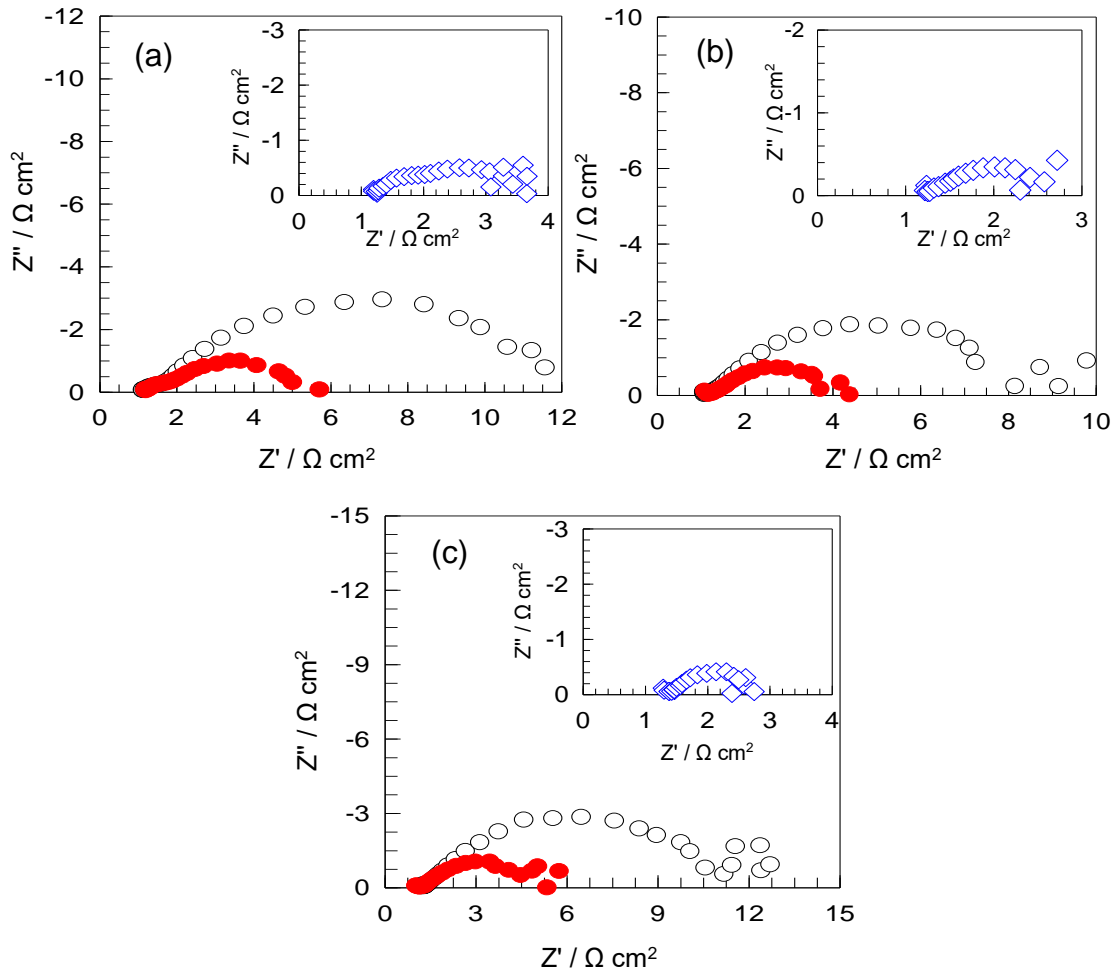
4.9'a bakıldığında ise  $\text{TiO}_2\text{-Ni-4dk}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Ni-10dk}$  ve  $\text{TiO}_2\text{-Ni-15dk}$  elektrotların örneğin  $-1,35\text{ V}$  aşırı gerilimde  $R_p$  değerleri ise  $10,4$ ,  $2,6$  ve  $6,5\ \Omega\ \text{cm}^2$  olmuştur. Görüldüğü gibi en düşük  $R_p$  değeri  $\text{TiO}_2\text{-Ni-10dk}$  elektrotta elde edilmiştir. Bu değer çıplak Ti ve  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$  elektrotları ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Bu durum  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  elektrotların katalitik aktivitesinin çok yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi yüzeyde bulunan Ni taneciklerinin spesifik katalitik etkisinin yüksek olmasına dayandırılabilir.



**Şekil 4.23**  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  elektrotların  $-1,15\text{ V}$  ( $\circ$ ),  $-1,25\text{ V}$  ( $\bullet$ ) ve  $-1,35\text{ V}$  ( $\diamond$ ) aşırı gerilimlerdeki  $1\text{ M KOH}$  çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri ( $\text{TiO}_2\text{-Ni-4dk}$  (a),  $\text{TiO}_2\text{-Ni-10dk}$  (b),  $\text{TiO}_2\text{-Ni-15dk}$  (c)).

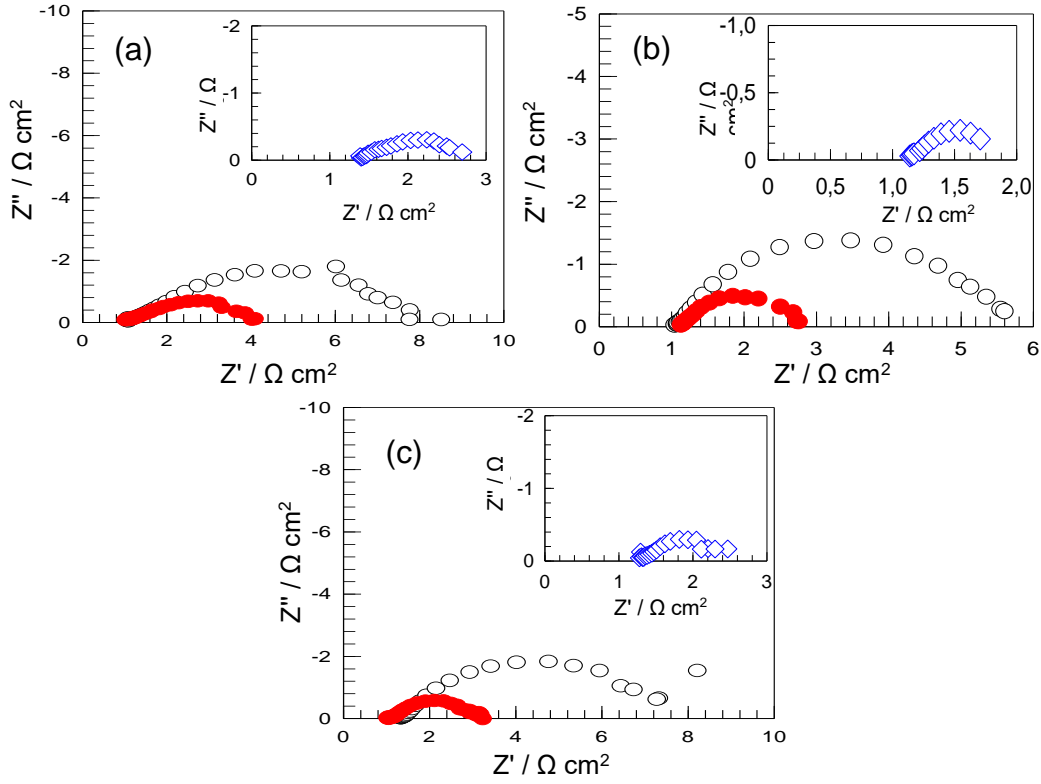
Ni kaplı elektrotlara benzer olarak,  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$  yüzeyine farklı süre uygulanarak Co çöktürülmüş ve bu elektrotlara ait çeşitli aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.24'de verilmiştir. İlgili parametreler ise Çizelge 4.9'da görülmektedir. Her iki

Şekil ve Çizelgeden de görülebileceği gibi, Ni kaplı elektrotlara benzer davranış Co kaplı elektrotlarda da elde edilmiştir.  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$  yüzeyine Co kaplama yapıldığında Şekilde de görülebileceği gibi yarımların çapı azalmakta ve dolayısıyla  $R_p$  değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bilindiği üzere Co, Ni gibi katalitik etkinliği yüksek bir metaldir. Bu nedenle  $R_p$  değerlerinin oldukça düştüğü söylenebilir. Co kaplı elektrotlar arasında en etkin elektrotun  $\text{TiO}_2\text{-Co-10dk}$  elektrotta olduğu kolaylıkla görülebilir. Oksit kaplı yüzeye ayrı ayrı hem Ni'nin hem de Co'nun çöktürülmesi katalitik aktiviteyi Ti'ye ve  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$  elektrotuna göre çok daha fazla arttırmıştır.



**Şekil 4.24**  $\text{TiO}_2\text{-Co}$  elektrotların -1,15 V (○), -1,25 V (●) ve -1,35 V (◇) aşırı gerilimlerdeki 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri ( $\text{TiO}_2\text{-Co-4dk}$  (a),  $\text{TiO}_2\text{-Co-10dk}$  (b),  $\text{TiO}_2\text{-Co-15dk}$  (c)).





**Şekil 4.25** TiO<sub>2</sub>-NiCo elektrotların -1,15 V (○), -1,25 V (●) ve -1,35 V (◇) aşırı gerilimlerdeki 1 M KOH çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri (TiO<sub>2</sub>-NiCo-1:1 (a), TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 (b), TiO<sub>2</sub>-NiCo-8:2 (c)).

TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h yüzeyine ayrı ayrı Ni ve Co kaplamalar yapıldıktan sonra, aynı şekilde oksit kaplı elektrotun yüzeyine değişik miktarlarda Ni ve Co bir arada kaplanmıştır ve bu elektrotların katalitik etkisi araştırılmıştır. Bunun için elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.25’de ve ilgili direnç değerleri Çizelge 4.9’da verilmektedir. Şekil incelendiği zaman üç farklı NiCo kaplamalı elektrotlarda aşırı gerilim arttıkça yarımların çapı düşmektedir. Çizelge 4.9’a bakıldığında ise R<sub>p</sub> değerlerinin bu elektrotlar üzerinde oldukça azaldığı belirlenmiştir. En düşük R<sub>p</sub> değerleri TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 elektrotta ölçülmüştür. Bu değer hem NiCo elektrotlarının kendi arasında hem de diğer hazırlanan tüm elektrotlardan daha düşüktür. Bunun anlamı TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 elektrotunun süper katalitik etki gösterdiği söylenebilir. Bu kadar yüksek etkinlik TiO<sub>2</sub>’nin yüksek yüzey alanına ve porözitesine, hidrojen iyonlarının adsorpsiyonu için artan aktif merkezlerin sayısına ve Ni ve Co’nun sinerjistik etkisine bağlıdır (Shetty and Hegde 2018, Nikolic *et al.* 2015, Bachvarov *et al.* 2016). Hazırlanan NiCo elektrotların R<sub>p</sub> değerleri literatürle kıyaslandığında, örneğin Döner vd. (2012) yaptıkları çalışmada, karbon keçe elektrot

üzerine NiCo kaplaması yapmış ve -1,35 V'da taki  $R_p$  değerini  $4,7 \Omega \text{ cm}^2$  olarak bulmuşlardır. Bir başka çalışmada, Gomez ve ark. (Gomez vd. 2018) yaptıkları çalışmada ise  $\text{Ni}_x\text{Co}_y$  elektrotunu hazırlayıp hidrojen etkinliğini 1,0 M KOH çözeltisinde araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre  $\text{Ni}_{89}\text{Co}_{11}$  elektrotunda çok yüksek  $R_p$  değeri bulmuşlardır. Bu çalışmada hazırlanan ikili elektrotların  $R_p$  değeri yukarıda örneği verilen çeşitli literatür verilerinden düşüktür.

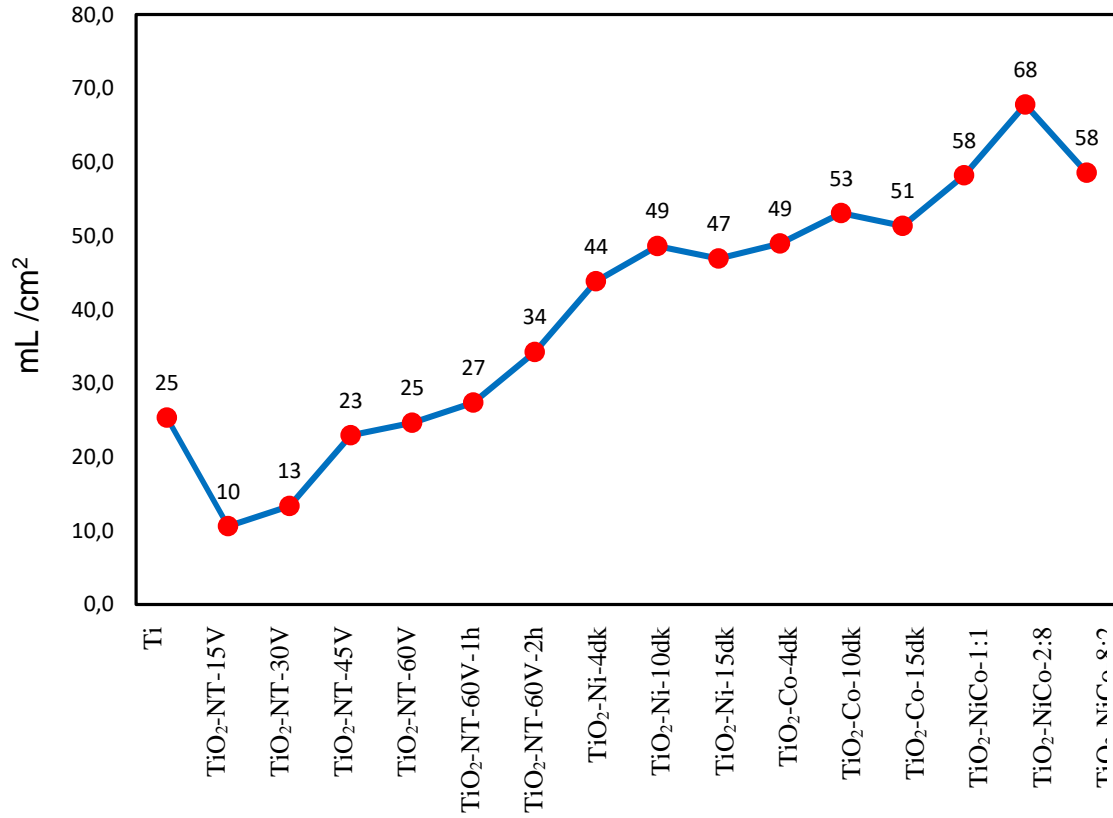
**Çizelge 4.9** Kaplamalı elektrotların EIS ölçümlerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler.

Çalışma Elektrotu	$-\eta / V$	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_p/\Omega \text{ cm}^2$
TiO <sub>2</sub> -Ni-4dk	1,15	16,9	158,4
	1,25	16,5	36,2
	1,35	17,1	10,4
TiO <sub>2</sub> -Ni-10dk	1,15	13,7	18,0
	1,25	15,1	6,0
	1,35	15,4	2,6
TiO <sub>2</sub> -Ni-15dk	1,15	14,3	57,3
	1,25	15,9	17,3
	1,35	15,3	6,5
TiO <sub>2</sub> -Co-4dk	1,15	13,9	10,9
	1,25	14,6	4,2
	1,35	15	2,7
TiO <sub>2</sub> -Co-10dk	1,15	13,3	9,1
	1,25	14	4,4
	1,35	15,2	1,4
TiO <sub>2</sub> -Co-15dk	1,15	15	11,1
	1,25	13,3	4,4
	1,35	16,6	1,6
TiO <sub>2</sub> -NiCo-1:1	1,15	13,3	7,6
	1,25	12,7	3,5
	1,35	17,3	1,4
TiO <sub>2</sub> -NiCo-2:8	1,15	12,9	4,7
	1,25	13,5	1,7
	1,35	13,3	0,6
TiO <sub>2</sub> -NiCo-8:2	1,15	16,2	7,5
	1,25	12,8	2,4
	1,35	15,9	2,3

Ti yüzeyinde TiO<sub>2</sub>-NT oluşturulması ve NiCo çöktürülmesi ile birlikte sistemin direnç değerinin düştüğü açıkça görülmektedir ve bu sayede hidrojen üretimi daha fazla olacaktır. Buna bağlı olarak PEM yakıt pillerinde daha fazla yakıt kullanılarak taşıtın güç miktarını kW cinsinden artıracaktır. Otomotiv sektöründeki uygulamalarda olumlu katkısı olacağı beklenmektedir.

#### 4.8 Kaplamalı Elektrotların Hidrojen Gazı Hacimlerinin Değerlendirilmesi

Su elektroliz edildiği zaman anotta oksijen, katotta ise hidrojen gazı çıkmaktadır. Bazık ortamda meydana gelen suyun ayrışma reaksiyonları aşağıda verilmektedir. Hazırlanan tüm elektrotların ayrı ayrı katot ve Pt'in anot olduğu iki elektrot sistemine DC kaynaktan 3 V sabit potansiyel, 30 dakika boyunca uygulanmış ve katot üzerine ters çevrilerek yerleştirilen büret aracılığıyla açığa çıkan hidrojen gazın hacmi ölçülmüştür. Belirlenen hidrojen gazı hacimleri Şekil 4.26'da ve bu esnada sistemdeki akım yoğunluğu değerleri Çizelge 4.10'da verilmektedir.

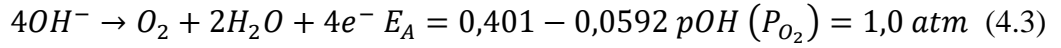


Şekil 4.26 Tüm hazırlanan elektrotların elektroliz sisteminden ölçülen hidrojen gazı hacimleri.

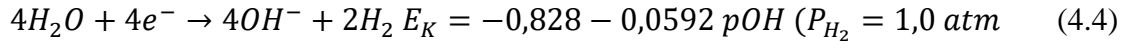
Şekil 4.26 incelendiği zaman, çıplak Ti'nin hidrojen gazı hacmi 25 mL/cm<sup>2</sup> iken oksit kaplamalı elektrotlar arasında en yüksek gaz hacmi 34 mL/cm<sup>2</sup> ile TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrotta ölçülmüştür. TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrotu önce Ni ile daha sonra da Co ile modifiye edilmesi neticesinde ise elde edilen gaz hacimleri sırasıyla en yüksek Ni veya Co kaplamalı elektrotlarda 49 ve 53 mL/cm<sup>2</sup>'dir. TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h yüzeyi NiCo ile

modifiye edilmesinde ise bu değerler gittikçe artarak 68 mL/cm<sup>2</sup> ile TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 elektrotta ölçülmüştür. Gaz hacimlerinin artması TiO<sub>2</sub>-NT yüzeyinin metaller ile modifiye edilmesine bağlı olarak artmıştır. Bu sonuçlar katodik akım-potansiyel eğrilerinden ve EIS ölçümlerinden elde edilen sonuçları desteklemektedir.

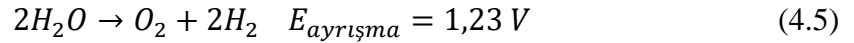
Anot:



Katot:



Toplam reaksiyon;



**Çizelge 4.10** Tüm hazırlanan elektrotların elektroliz sisteminden ölçülen akım yoğunluğu değerleri.

Çalışma Elektrotu	Akım Yoğunluğu (mA cm <sup>-2</sup> )
Ti	100
TiO <sub>2</sub> -NT-15V	49
TiO <sub>2</sub> -NT-30V	52
TiO <sub>2</sub> -NT-45V	111
TiO <sub>2</sub> -NT-60V	101
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-1h	122
TiO <sub>2</sub> -NT-60V-2h	166
TiO <sub>2</sub> -Ni-4dk	152
TiO <sub>2</sub> -Ni-10dk	204
TiO <sub>2</sub> -Ni-15dk	197
TiO <sub>2</sub> -Co-4dk	177
TiO <sub>2</sub> -Co-10dk	198
TiO <sub>2</sub> -Co-15dk	183
TiO <sub>2</sub> -NiCo-1:1	229
TiO <sub>2</sub> -NiCo-2:8	232
TiO <sub>2</sub> -NiCo-8:2	182

Hazırlanan kaplamaların yüzeyi oldukça gözenekli olmaktadır. Bu şekilde elektrotun yüzey alanı artırılmış ve çok daha fazla hidrojen gazı hacimleri elde edilmiştir. Elektrot yüzeylerinin oldukça poröz yani gözenekli yapıda olduğunu SEM resimleri de desteklemektedir. Çizelge 4.10'da verilen akım değerleri kendi arasında kıyaslandığında ise, sabit 3 V'da en yüksek akım değeri yine 232 mA cm<sup>-2</sup> ile TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 elektrotunda elde edilmiştir.

TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 elektrotun açığa çıkan hidrojen miktarı Ti elektrotundan daha fazla olduğu için, bu elektrot suyun elektrolizinde etkin performans göstererek PEM yakıt pilleri için daha fazla üretilmiş hidrojeni yakıt olarak kullanma imkânı sunmaktadır. Bu sayede otomobil gibi taşıt uygulamalarında yüksek performanslı araçlar, düşük maliyetle ekonomiye katkı sağlayabilir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Günümüz enerji kaynakları fosil yakıtlar olup bunlar petrol, kömür ve doğal gazdır. Enerji ihtiyacı günden güne arttığı için bu talebi karşılayacak kadar rezerve sahip olmayan fosil yakıtlar ve bunların çevreye verdiği zararlar düşünüldüğünde, bu yakıtlara alternatif olabilecek başka enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu enerji kaynağının gelecekte hidrojen olması beklenmektedir.

Otomotiv endüstrisinde hidrojen enerjisi PEM yakıt pillerinde kullanılmaktadır. İçten yanmalı motorlara göre daha sessiz, çevreci ve yakıt olarak yenilenebilir özelliktedir. İçten yanmalı motorlarda oluşan zararlı gazlar ve yakıt rezervi problemlerinden dolayı PEM yakıt pilli araçlar ulaşım için en uygun aday olmaktadır. PEM yakıt pilinde hidrojen yakıt olarak anot tarafından gönderilerek katot tarafındaki oksijenle reaksiyona girerek elektrik enerjisi üretmekte ve bu enerji taşıta iletilerek hareket sağlanmaktadır. Hidrojen enerjisinin bu özellikleri yanında en büyük dezavantajı üretim ve depolama maliyetleridir. Günümüzde bu maliyetleri düşürmek için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada çıplak Ti yüzeyine, daha geniş yüzey alan elde etmek için farklı sürelerde ve potansiyellerde oksit kaplaması yapılmış ve hidrojen çıkışının katalitik aktivitesini arttırmak için yüzeye çeşitli sürelerde tekli Ni, Co metalleri ve Ni ve Co'nun farklı oranlarında ikili NiCo kaplamaları yapılmıştır. Hazırlanan elektrotların yüzey karakteristikleri SEM görüntüleri ve CV eğrileriyle belirlenmiştir.

Buna göre: Çıplak Ti yüzeyine başarılı bir şekilde anodik yükseltgenme yöntemiyle  $TiO_2$ -NT yapısı oluşturulmuştur. Oluşturulan oksit yapıların SEM görüntülerinde de anlaşılacağı üzere  $TiO_2$ -NT yapılarda oluşan nanotüp çapı ve genişliği anodik yükseltgenme gerilimi ve süresine bağlı olarak değişmektedir. NT çapları başlangıçta 16 nm iken bu değer 2 saat 60 V'ta elde edilen  $TiO_2$ -NT-60V-2h elektrotu için 94 nm'ye ulaşmıştır. Uygulanan anodik yükseltgenme geriliminin ve süresinin arttırılmasıyla daha geniş çaplı, uzun ve kaliteli nanotüplerin oluştuğu gözlemlenmiştir. En uygun oksit kaplamalı elektrot olan  $TiO_2$ -NT-60V-2h yüzeyine Ni, Co ve NiCo kaplaması

çöktürülerek elde edilmiştir. Kaplama ile birlikte oluşan elektrotların yüzey yapısı oksit ve çıplak Ti elektrotlardan daha farklı olmuştur. Oluşan yeni yapılarda metal tanecikler yüzeye homojen olarak dağıldığı ve gözenekli yapıların oluştuğu görülmüştür. CV eğrilerine göre yüzeye kaplama yapılan metallere ait karakteristik pikler ortaya çıkmıştır.

SEM, CV, EDX ve XRD yöntemleriyle elektrotların karakterizasyonlarından sonra, hazırlanan tüm elektrotların hidrojen çıkışı için katalitik aktivitesi incelenmiştir. Bu amaçla, hazırlanan tüm elektrotlarda 1 M KOH çözeltisi içerisinde oda şartlarında (~25 ° C) katodik akım-potansiyel eğrileri ve EIS teknikleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre:

- 1) Ti yüzeyinde oksit kaplaması yapıldığında en yüksek akım yoğunluğu değeri -1,35 V için 0,2 mA cm<sup>-2</sup>'den 2 mA cm<sup>-2</sup> ile yükselmiştir.
- 2) Oksit kaplamalar arasında en yüksek akım yoğunluğu değeri TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h elektrotunda meydana gelmiştir. Bu elektrot yüzeyine çeşitli sürelerde Ni çöktürüldüğünde -1,35 V' da en yüksek akım yoğunluğu 37,8 mA cm<sup>-2</sup> ile TiO<sub>2</sub>-Ni-10dk elektrotunda ölçülmüştür. Co kaplamalar için bu değer 48,3 mA cm<sup>-2</sup> ile TiO<sub>2</sub>-Co-10dk elektrotunda elde edilmiştir. Bunlara ek olarak oksit kaplı yüzeye farklı oranlarda NiCo çöktürmesi yapıldığında ise akım yoğunluğu değeri -1,35 V için 71,7 mA cm<sup>-2</sup> ile TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 elektrotunda gözlemlenmiştir. Görüldüğü gibi başlangıçta 0,2 mA cm<sup>-2</sup> iken ikili NiCo kaplaması ile 71,7 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Yaklaşık olarak akım yoğunluğundaki artış çıplak Ti için 400 kat, nikel kaplamalar için 2 kat, kobalt kaplamalar için ise 1,5 kat artmıştır. Baran and Yazıcı (2016) 2 saat 60 V ve daha sonra 21 V, 4 saat süreyle oluşturduğu TiO<sub>2</sub>-NT elektrotların üzerine Ag püskürterek, SEM, CV, Katodik akım-potansiyel eğrisi, EIS, elektroliz yöntemiyle katalitik aktiviteyi araştırmışlardır. -1,6 V aşırı gerilim değerinde 3,98 mA cm<sup>-2</sup> akım yoğunluğu değeri belirlenmiştir.

EIS tekniğiyle elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen R<sub>p</sub> değerleri kıyaslandığında şu sonuçlar bulunmuştur:

- 1) Çıplak Ti için R<sub>p</sub> değeri -1,35 V'da 843,9 Ω cm<sup>2</sup>, TiO<sub>2</sub>-NT-60V-2h için 300 Ω cm<sup>2</sup>, TiO<sub>2</sub>-Ni-10dk için 2,6 Ω cm<sup>2</sup>, TiO<sub>2</sub>-Co-10dk için 1,4 Ω cm<sup>2</sup> ve TiO<sub>2</sub>-NiCo-

2:8 için  $0,6 \Omega \text{ cm}^2$  olarak ölçülmüştür.  $R_p$  değerlerindeki düşüş % olarak şu şekilde sıralanabilir: %64 Ti'den  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$  'ye göre, %99  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$  den  $\text{TiO}_2\text{-Ni-10dk}$ 'ya göre, %99,5  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$ 'den  $\text{TiO}_2\text{-Co-10dk}$ 'ya göre ve %99,8  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$ 'den  $\text{TiO}_2\text{-NiCo-2:8}$ 'e göre gerçekleşmiştir. Görüldüğü gibi çıplak Ti yüzeyinde çok yüksek  $R_p$  değeri elde edilmişken, oksit kaplamasıyla bu değer oldukça azalmıştır. Hem Ni hem Co ve ikili NiCo kaplamalarının  $R_p$  değerlerindeki düşüş önemli ölçüde olmuştur.

Bu çalışma için hazırlanan kaplamalı elektrotlar katot (-), Pt anot (+) olacak şekilde 3 V potansiyel ve 30 dakika süre boyunca 1 M KOH çözeltisi içerisinde elektroliz edilmiş ve açığa çıkan hidrojen gazı hacmi ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlarda oksit kaplamalar içerisinde en yüksek hidrojen gazı hacmi  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$  elektrotunda meydana gelmiştir.  $\text{TiO}_2\text{-NT-60V-2h}$  yüzeyine yapılan metal çöktürmeler ile birlikte hidrojen gazı hacimlerinin arttığı görülmekte ve en yüksek hacim değerinin yine  $\text{TiO}_2\text{-NiCo-2:8}$  elektrotunda olduğu görülmüştür.

Otomotiv uygulamaları açısından değerlendirildiğinde şu sonuçlar elde edilmiştir:

- 1) Elektroliz sistemlerinde kullanılacak katot malzemelerin geniş yüzey alanlı olması istenmekte ve SEM görüntülerinden görüldüğü üzere hazırlanan elektrotların yüzey alanı poröz yapıda olup, oldukça geniştir. Bu şekilde hazırlanan elektrotlar suyun elektrolizinde kullanılması durumunda etkinliği arttıracak muhtemel olup PEM yakıt hücreleri için daha fazla hidrojen gazı üretecektir. Bu da otomotiv sektöründe otomobilin veya diğer taşıtların performansının artmasına neden olabileceği düşünülmektedir.
- 2) Elde edilen CV sonuçlarına göre yüzeylerde oluşturulan kaplamaların karakteristik pikleri açığa çıkmış ve yüzey yapısının geniş olması nedeniyle piklerin daha büyük olmasına ve dolayısıyla pik akımlarının artmasına neden olmuştur. Bu da PEM yakıt hücreleri için açığa çıkan hidrojen gazı miktarının artmasına ve dolayısıyla otomotiv sektörü için kullanılacak taşıtların veya otomobillerin daha fazla yakıt kullanarak daha etkin güç üretmesine neden olabilecektir.
- 3) Katodik akım potansiyel eğrileri değerlendirildiğinde elde edilen akım yoğunluğu



değerleri NiCo kaplı elektrotlarda fazla olmuş olup bu da PEM yakıt hücreleri için daha fazla oranda hidrojenin üretilmesi ve bu sayede otomobil daha fazla yakıt kullanarak etkin bir şekilde güç yoğunluğunu arttıracaktır.

- 4) Ti yüzeyinde TiO<sub>2</sub>-NT oluşturulması ve NiCo çöktürülmesi ile birlikte sistemin direnç değerinin düştüğü açıkça görülmektedir ve bu sayede hidrojen üretimi daha fazla olacaktır. Buna bağlı olarak PEM yakıt pillerinde daha fazla yakıt kullanılarak taşıtın güç miktarı kW cinsinden artacaktır. Otomotiv sektöründeki uygulamalarda olumlu katkısı olacağı beklenmektedir.
- 5) TiO<sub>2</sub>-NiCo-2:8 elektrotun açığa çıkan hidrojen miktarı Ti elektrotundan daha fazla olduğu için, bu elektrot suyun elektrolizinde etkin performans göstererek PEM yakıt pilleri için daha fazla üretilmiş hidrojeni yakıt olarak kullanma imkânı sunmaktadır. Bu sayede otomobil gibi taşıt uygulamalarında yüksek performanslı araçlar düşük maliyetle ekonomiye katkı sağlayabilir.

PEM yakıt pilleri, otomotiv alanında yüksek güç yoğunluğu, hızlı başlama ve düşük sıcaklıklarda çalışabilme gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir (Williams 2004) ve içten yanmalı motorlara alternatif olarak kullanılabilir. PEM yakıt hücresinin temel yakıtı hidrojen olup bu çalışmada hazırlanan TiO<sub>2</sub>-NT-NiCo elektrotları hidrojen gazı üretiminde kullanılması yakıtın miktarını arttırmakta ve dolayısıyla otomotiv uygulamasında kullanılan taşıtın hem güç yoğunluğunu arttıracığı hem de maliyetlerin düşeceği beklenmektedir. Bu sayede bu çalışma, gelecekte otomotiv uygulamaları için hidrojen gazının üretiminde kullanılacak farklı elektrotların başka araştırmacılar tarafından hazırlanmasında yol gösterici olması düşünülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Albu, S. P., Kim, D., and Schmuki, P. (2008). Growth of Aligned TiO<sub>2</sub> Bamboo-Type Nanotubes and Highly Ordered Nanolace. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**:1916–1919.
- Altunbas Şahin, E., Dogru Mert, B., Toprak Döslü, S., Kardas, G., and Yazıcı, B. (2012). Investigation of the hydrogen evolution on Ni deposited titanium oxide nano tubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 11625–11631.
- Amini Horri, B., Choolaei, M., Chaudhry, A., and Qaalib, H. (2019). A highly efficient hydrogen generation electrolysis system using alkaline zinc hydroxide solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**: 72–81.
- Atkinson, K., Roth, S., Hirscher, M., and Grünwald, W. (2001). Carbon nanostructures: An efficient hydrogen storage medium for fuel cells?, *Fuel Cells Bulletin*, **4**: 9–12.
- Aydın, K. (2017). Future of Hydrogen Usage in Automotive Industry. 2. Uluslar arası Hidrojen Teknolojileri Kongresi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 15-18 Mart, 28-34.
- Azzolina, N. A., Peck, W. D., Hamling, J. A., Gorecki, C. D., Ayash, S. C., Doll, T. E., Melzer, L. S. (2016). How green is my oil? A detailed look at greenhouse gas accounting for CO<sub>2</sub>-enhanced oil recovery (CO<sub>2</sub>-EOR) sites. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **51**: 369–379.
- Bachvarov, V., Lefterova, E. and Rashkov, R. (2016). Electrodeposited NiFeCo and NiFeCoP alloy cathodes for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**: 12762–12771.
- Baran, E., and Yazici, B. (2016). Effect of different nano-structured Ag doped TiO<sub>2</sub>-NTs fabricated by electrodeposition on the electrocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**: 2498–2511.
- Baran, E., Baz, Z., Esen, R., and Yazici Devrim, B. (2017). TiO<sub>2</sub>-NT electrodes modified with Ag and diamond like carbon (DLC) for hydrogen production by alkaline water electrolysis. *Applied Surface Science*, **420**: 416–428.

- Batmaz, İ. (2007). Buji Ateşlemeli Motorlarda Yakıtta Hidrojen İlavesinin Motor Performansına Ve Egzoz Emisyonlarına Etkisinin Deneysel Analizi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Dergisi*, **22**: 137–147.
- Baykara, S. Z. (2004). Experimental solar water thermolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**: 1459–1469.
- Baykara, S. Z. (2018). Hydrogen: Sources and Production. 2. Uluslar arası Hidrojen Teknolojileri Kongresi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 15-18 Mart, 21-26.
- Behling, N. H. (2012). Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs. Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs. Elsevier.
- Berkem, A. R. (1993). Elektrokimya. Final Ofset A.Ş. İstanbul.
- Çelik, S. (2018). Akış Kanalı Tasarımının Pem Yakıt Pili Performansına Etkilerinin İncelenmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **7**: 407–416.
- Chakik, F. E., Kaddami, M., and Mikou, M. (2017). Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**: 25550–25557.
- Chanda, D., Hnát, J., Paidar, M., Schauer, J., and Bouzek, K. (2015). Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis using different polymer binders. *Journal of Power Sources*, **285**: 217–226.
- Chi, J., Yu, H., Chi, J., and Yu, H. (2018). Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production. *Chinese Journal of Catalysis*, **39**: 390–394.
- Cipriani, G., Di Dio, V., Genduso, F., La Cascia, D., Liga, R., Miceli, R., and Ricco Galluzzo, G. (2014). Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 8482–8494.
- Coralli, A., Sarruf, B. J. M., de Miranda, P. E. V., Luigi Osmieri, Specchia, S., and Minh, N. Q. (2019). Fuel Cells. In *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*, 39–122.

- Correia, A. N., and Machado, S. A. S. (2003). Anodic linear sweep voltammetric analysis of Ni–Co alloys electrodeposited from dilute sulfate baths. *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**: 367–372.
- Darband, G. B., Aliofkhaezai, M., Rouhaghdam, A. S., and Kiani, M. A. (2019). Three-dimensional Ni-Co alloy hierarchical nanostructure as efficient non-noble-metal electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science*, **465**: 846–862.
- Dehri, I., and Erbil, M. (2000). The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach. *Corrosion Science*, **42**: 969–978.
- Díaz, M., Ortiz, A., and Ortiz, I. (2014). Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, **469**: 379–396.
- Dincer, I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**:2 1954–1971.
- Dincer, I., and Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40**: 11094–11111.
- Döner, A. (2018). Hydrogen evolution on Pd modified CoCuZn and CoMnZn cathodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**: 22797–806.
- Döner, A., Karcı, İ. and Kardaş, G. (2012). Effect of C-felt supported Ni, Co and NiCo catalysts to produce hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**:9470–9476.
- Elsemary, I. M. M., Attia, A. A. A., Elnagar, K. H., and Elaraqy, A. A. M. (2016). Experimental investigation on performance of single cylinder spark ignition engine fueled with hydrogen-gasoline mixture. *Applied Thermal Engineering*, **106**: 850–854.
- Erbil, M. (1987). Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. *Doğa Türk Kimyası*, **11**: 100–111.
- Erdinc, O., and Uzunoglu, M. (2010). Recent trends in PEM fuel cell-powered hybrid

systems: Investigation of application areas, design architectures and energy management approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**: 2874–2884.

Fleischmann, M., Korinek, K., and Pletcher, D. (1971). The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **31**: 39–49.

Gao, M.Y., Yang, C., Zhang Q.B., Yu, Y.W., Hua, Y.X. and Dong, P. (2016). Electrochemical fabrication of porous Ni-Cu alloy nanosheets with high catalytic activity for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*, **215**: 609–616.

Giacoppo, G., Hovland, S., and Barbera, O. (2019). 2 kW Modular PEM fuel cell stack for space applications: Development and test for operation under relevant conditions. *Applied Energy*, **242**: 1683–1696.

Gomez, M. J., Franceschini, E. A. and Lacconi, G. I. (2018). Ni and Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub> Alloys Electrodeposited on Stainless Steel AISI 316L for Hydrogen Evolution Reaction. *Electrocatalysis*, **9**: 459–470.

Gong, M., Wang, D.-Y., Chen, C.-C., Hwang, B.-J., and Dai, H. (2016). A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Research*, **9**: 28–46.

Gonzalez-de-Soto, M., Emmi, L., Benavides, C., Garcia, I., and Gonzalez-de-Santos, P. (2016). Reducing air pollution with hybrid-powered robotic tractors for precision agriculture. *Biosystems Engineering*, **143**: 79–94.

Grimes, P. G. (2000). Historical pathways for fuel cells. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, **15**: 7–10.

Guaitolini, S. V. M., and Fardin, J. F. (2018). Advances in Renewable Energies and Power Technologies. Fuel Cells: History (Short Remind), Principles of Operation, Main Features and Applications. Elsevier, England, 123-150.

Gurz, M., Baltacioglu, E., Hames, Y., and Kaya, K. (2017). The meeting of hydrogen and automotive: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**: 23334–23346.

- Gürbüz, Y., and Kulaksız, A. A. (2016). Elektrikli Araçlar ile Klasik İçten Yanmalı Motorlu Araçların Çeşitli Yönlerden Karşılaştırılması. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **6**: 117-125.
- Hamdan, M. O., Selim, M. Y. E., Al-Omari, S.-A. B., and Elnajjar, E. (2015). Hydrogen supplement co-combustion with diesel in compression ignition engine. *Renewable Energy*, **82**:54–60.
- Herraiz-Cardona, I. Ortega E, Vázquez-Gómez L. and Pérez-Herranz, V. (2011). Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**:11578–11587.
- Hitz, C., and Lasia, A. (2001). Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **500**: 213–222.
- İçingür, Y., and Kireç, L. (2011). Bir Polimer Elektrolit Membran Yakıt Piliinde Kullanılmak Üzere Gaz Akış Plakaları Tasarımı ve Denenmesi. *Politeknik Dergisi*, **14**: 31–37.
- Hoogers, G. (2003). Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press, 1st Edition, Boca Raton, USA.
- Ji, Y., Lin, K.-C., Zheng, H., Zhu, J., and Samia, A. C. S. (2011). Fabrication of double-walled TiO<sub>2</sub> nanotubes with bamboo morphology via one-step alternating voltage anodization. *Electrochemistry Communications*, **13**: 1013–1015.
- Kahraman, N., Akansu, S. O., ve Albayrak, B. (2005). İçten Yanmalı Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen Kullanılması. *Mühendis Makina*, **48**: 9–15.
- Kardaş, G., Solmaz, R., and Yazici, B. (2005). Elektroliz Yöntemiyle Hidrojen Gazı Eldesi II. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları /Enerji Yönetimi Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Mersin, 19-21 Ekim, 262-265.
- Khare, V., Khare, C., Nema, S., and Baredar, P. (2019). Introduction to Energy Sources, Tidal Energy Systems. Elsevier, 1st Edition, 1-39.
- Kibria, A., Akhundjanov, S. B., and Oladi, R. (2019). Fossil fuel share in the energy mix and economic growth. *International Review of Economics and Finance*, **59**: 253–264.

- Kim, D., Ghicov, A., Albu, S. P., and Schmuki, P. (2008). Bamboo-Type TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Improved Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **130**: 16454–16455.
- Koh, J. C. H., Ahmad, Z. A., and Mohamad, A. A. (2011). Self-aligned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays produced by air-cathode as electrode. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**: 8707–8715.
- Koten, H. (2018). Hydrogen effects on the diesel engine performance and emissions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**: 10511–10519.
- Krstajić, N. V., Ortega E., Vázquez-Gómez L., Pérez-Herranz, V. (2008). Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**: 3676–3687.
- Krstajić, N., Popović, M., Grgur, B., Vojnović, M., and Šepa, D. (2001). On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution: Part I. The mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **512**: 16–26.
- Kumar, S. S., Ramakrishna, S. U. B., Krishna, S. V., Srilatha, K., Devi, B. R., and Himabindu, V. (2018). Synthesis of titanium (IV) oxide composite membrane for hydrogen production through alkaline water electrolysis. *South African Journal of Chemical Engineering*, **25**: 54–61
- Lei, Q., Wang, B., Wang, P., and Liu, S. (2019). Hydrogen generation with acid/alkaline amphoteric water electrolysis. *Journal of Energy Chemistry*, **38**: 162–169.
- Liang, H., Yang, C., Ji, S., Jiang, N., An, X., Yang, X., Wang, H., and Wang, R. (2019). Cobalt-nickel phosphides@carbon spheres as highly efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Catalysis Communications*, **124**, 1–5.
- Liao, W., Yang, J., Zhou, H., Muruganathan, M., and Zhang, Y. (2014). Electrochemically Self-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Efficient Visible Light Photoelectrocatalytic Degradation of Contaminants. *Electrochimica Acta*, **136**: 310–317.
- Madadi, F., Rezaeian, A., Edris, H., and Zhiani, M. (2019). Improving performance in

- PEMFC by applying different coatings to metallic bipolar plates. *Materials Chemistry and Physics*, **238**: 121911.
- Mahrous, A.-F., Sakr, I. M., Balabel, A., and Ibrahim, K. (2011). Experimental Investigation of the Operating Parameters Affecting Hydrogen Production Process through Alkaline Water Electrolysis. *International Journal of Thermal and Environmental Engineering*, **2**: 113–116.
- Mehta, V., and Cooper, J. S. (2003). Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, **114**: 32–53.
- Mench, M. M. (2008). *Fuel Cell Engines*. John Wiley and Sons Ltd, London.
- Miller, A. R. (2013). Applications – Transportation | Rail Vehicles: Fuel Cells. In Reference Module in Chemistry. *Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 313-322.
- Nikolaidis, P., and Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **67**: 597–611.
- Nikolic, V. M., Maslovara SL, Tasic, GS., Brdaric, TP., Lausevic, PZ., Radak, BB., et al. (2015). Kinetics of hydrogen evolution reaction in alkaline electrolysis on a Ni cathode in the presence of Ni–Co–Mo based ionic activators. *Applied Catalysis B: Environmental*, **179**: 88–94.
- Nikolic, V. M., Zugic, L. D., Perovic, I. M., Saponjic, A. B., Babic, B. M., Pasti, I.A., Kaninski, M.P.M. (2013). Investigation of tungsten carbide supported Pd or Pt as anode catalysts for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 11340–11345.
- Nischk, M., Mazierski, P., Gazda, M., and Zaleska, A. (2014). Ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes: The effect of preparation parameters on the photocatalytic activity in air purification process. *Applied Catalysis B: Environmental*, **144**: 674–685.
- Oral, E., ve Çelik, V. (2004). Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi. *Mühendis ve Makina*, **46**:30–40.
- Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C., and Chong, W. T. (2014). A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes



- photocatalysts. *Applied Catalysis A, General*, **481**: 127–142.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., and Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**: 1513–1524.
- Patel, C. R. P., Tripathi, P., Vishwakarma, A. K., Talat, M., Soni, P. K., Yadav, T. P., and Srivastava, O. N. (2018). Enhanced hydrogen generation by water electrolysis employing carbon nano-structure composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**: 3180–3189.
- Perry, M. L., and Fuller, T. F. (2002). A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century. *Journal of The Electrochemical Society*, **149**: 59-67.
- Pourbaix, M. (1974). Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, TX: NACE, Houston.
- Ruff, T., Hahn, R., and Schmuki, P. (2011). From anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes to hexagonally ordered TiO<sub>2</sub> nanocolumns. *Applied Surface Science*, **257**: 8177–8181.
- Scopa, P., Scapellato, M. L., Perissinotto, E., Trevisan, A., Carrieri, M., and Bartolucci, G. B. (2016). The greenhouse gas automotive advertisement study. *Transport Policy*, **45**: 77–85.
- Şefkat, G., and Özel, M. A. (2018). Pem Yakıt Pilinin Simulink Modeli Ve Analizi. *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, **23**: 351–366.
- Şennik, E., Çolak, Z., Kılınç, N., and Öztürk, Z. Z. (2010). Synthesis of highly-ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes for a hydrogen sensor. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 4420–4427.
- Shanmugam, S. and Gedanken, A. (2009). Synthesis and Electrochemical Oxygen Reduction of Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**: 18707-18712
- Shetty, A. R. and Hegde, A. C. (2018). Effect of TiO<sub>2</sub> on electrocatalytic behavior of Ni-Mo alloy coating for hydrogen energy. *Materials Science for Energy Technologies*, **1**: 97–105.
- Shivaprasad, K. V., Raviteja, S., Chitragar, P., and Kumar, G. N. (2014). Experimental

Investigation of the Effect of Hydrogen Addition on Combustion Performance and Emissions Characteristics of a Spark Ignition High Speed Gasoline Engine. *Procedia Technology*, **14**: 141–148.

Silva, R. F., Franchi, D., Leone, A., Pilloni, L., Masci, A., and Pozio, A. (2006) Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, **51**: 3592–8.

Simons, A., and Bauer, C. (2015). A life-cycle perspective on automotive fuel cells q. *Applied Energy*, **157**: 884–896.

Sinigaglia, T., Lewiski, F., Santos Martins, M. E., and Mairesse Siluk, J. C. (2017). Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**: 24597–24611.

Solmaz, R. (2004). Değişik metal elektrotlarla elektrokimyasal yolla asidik ve bazik ortamlarda hidrojen gazı eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Solmaz, R. (2013). Electrochemical preparation and characterization of C/Ni–NiIr composite electrodes as novel cathode materials for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 2251–2256.

Solmaz, R., and Kardeş, G. (2009). Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, **54**: 3726–3734.

Sørensen, B., and Spazzafumo, G. (2018). Hydrogen and Fuel Cells Emerging Technologies and Applications . Academic Press, 3.Edition, England.

Stauffer, D. B., Hirschenhofer, J. H., Klett, M. G., and Engleman, R. R. (1998). Fuel Cell Handbook. 4. Edition, United States.

Sun, Y., and Yan, K.-P. (2014). Effect of anodization voltage on performance of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for hydrogen generation in a two-compartment photoelectrochemical cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 11368–11375.

- Veziroğlu, T. N., and Barbir, F. (1998). Hydrogen Energy Technologies. United Nations Industrial Development Organisation, Vienna, Austria.
- Vidales, A. G., Choi, K., and Omanovic, S. (2018). Nickel-cobalt-oxide cathodes for hydrogen production by water electrolysis in acidic and alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**: 12917–12928.
- Voitic, G., Pichler, B., Basile, A., Iulianelli, A., Malli, K., Bock, S., and Hacker, V. (2018). Hydrogen Production. In Fuel Cells and Hydrogen. Elsevier. 215-241.
- Vuković, M., 1994, Voltammetry and anodic stability of a hydrous oxide film on a nickel electrode in alkaline solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, **24**: 878–882.
- Williams, M. C. (2004). Fuel Cell Handbook. : EG and G Technical Services, 7. Edition, West Virginia, USA.
- Wu, G., Li, N., Zhou, D.-R., Mitsuo, K., and Xu, B.-Q.(2004). Anodically electrodeposited Co+Ni mixed oxide electrode: preparation and electrocatalytic activity for oxygen evolution in alkaline media. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**: 3682–3692.
- Yıldırım, O., ve Nuri, F. İ. (2018). Yenilenebilir Enerji ve Sürdürülebilir Kalkınma İlişkisi. *Journal of International Banking Economy and Management Studies*, **1**: 105–143.
- Yıldız, İ. (2018). Fossil Fuels. In Comprehensive Energy Systems. Elsevier, Canada, 521-567.
- Yin, Z., and Linga, P. (2019). Methane hydrates: A future clean energy resource. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **27**: 2026-2036.
- Yüce, A. O., Döner, A., and Kardaş, G. (2013). NiMn composite electrodes as cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 4466–4473.
- Zakaria, I., Mohamed, W. A. N. W., Azmi, W. H., Mamat, A. M. I., Mamat, R., and Daud, W. R. W. (2018). Thermo-electrical performance of PEM fuel cell using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **119**: 460–471.
- Zhang, Q., and Cao, G. (2011). Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar

cells. *Nano Today*, **6**: 91–109.

### **İnternet Kaynakları**

- 1) <https://schoolworkhelper.net/energy-resources-renewable-nonrenewable/>  
02.05.2019
- 2) <http://www.bp.com/statisticalreview> 13.05.2019
- 3) <http://newbusfuel.eu/local-studies/> 16.05.2019
- 4) <https://www.alternative-energy-news.info/hydrogen-fuel-cell-bikes/> 20.05.2019

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hasan UZAL  
Doğum Yeri ve Tarihi : Çivril/Denizli 15.04.1987  
Yabancı Dili : İngilizce  
İletişim (Telefon/e-posta) : 0 537 930 5503 / huzal266@gmail.com

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Çivril Lisesi (2001-2004)  
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Otomotiv Öğretmenliği (2004-2008)  
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı (2017-2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Şırnak Üniversitesi, Şırnak Meslek Yüksekokulu, 2018-Devam Ediyor.

Yayınlar :

Uzal, H., Döner, A. And Bayrakçeken, H. “Hydrogen evolution behavior of Nickel coated TiO<sub>2</sub>.” International Journal of Hydrogen Energy”, (kabul tarihi 25.12.2019).

Uzal, H., Döner, A. And Bayrakçeken, H. (2019). Hydrogen Evolution Behavior of Nickel coated TiO<sub>2</sub>. 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC-2019), Trakya Üniversitesi, Edirne, 20-23 Haziran, 310-313.

Uzal, H., Döner, A. And Bayrakçeken, H. (2019). Kobalt Kaplı TiO<sub>2</sub> Elektrotun Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Hidrojen Gazı Çıkışının Araştırılması. I. Uluslararası Bilim ve İnovasyon Kongresi – (INSI 2019), Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 26-29 Ağustos, 70-76.