

ELEKTROLİZ YÖNTEMİYLE HİDROJEN GAZI ELDESİ

Gülfeza KARDAŞ, Ramazan SOLMAZ, Birgül YAZICI, Mehmet ERBİL

Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 01330, Balcalı-ADANA
gulfeza@cu.edu.tr, rsolmaz@cu.edu.tr, byazici@cu.edu.tr, merbil@cu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada yumuşak çelik (YÇ), ince nikel filmi ve bu filmin üzerine kobalt-çinko kaplanmış yumuşak çelik elektrotlarda (YÇ/Ni/CoZn) 25°C'de hidrojen gazı eldesi araştırılmıştır. Bu amaçla katodik polarizasyon, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ve elektroliz tekniklerinden yararlanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ince nikel kaplanmış yumuşak çeliğin yüzeyinin CoZn ile kaplandıktan sonra yüzeydeki daha aktif çinko metalinin çözülmesi ile elde edilen YÇ/Ni/CoZn elektrotunun hidrojen gazı eldesi için etkinliğinin oldukça arttığını ve elektroliz sisteminde kullanıldığında sistemdeki aşırı gerilimi düşürdüğünü göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, elektroliz, aşırı gerilim, nikel-kobalt-çinko kaplama, EIS.

1. GİRİŞ

Günümüzde dünya enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu oluşturan fosil yakıtların sınırlı kaynakları, fiyatlarının sürekli artması, insan ve çevreye olumsuz etkileri gibi nedenlerden dolayı, bütün dünyada ve özellikle de gelişmekte olan ülkelerde alternatif enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bunların içerisinde HİDROJEN geleceğin yakıtı olarak kabul edilmektedir. Hidrojen gazı çok yönlü kullanılabilirliği, yakıtın taşınması, enerji yoğunluğu, çevreye etkileri, efektif maliyet gibi alternatif enerji kaynaklarının genel özelliklerine tümü ile uyan tek enerji kaynağıdır [1–2]. Geleceğin enerji kaynağı olarak gösterilen hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, su, hava, kömür ve doğal gaz gibi değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen gazı eldesinde en basit yöntem suyun elektrolizi olmakla birlikte elektroliz sisteminde oluşan aşırı gerilimler bu yöntemin maliyetini arttırmaktadır. Bu dezavantajın giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır. Çalışma ortamı olarak genellikle yakıt hücrelerinde de kullanılan KOH ve NaOH çözeltileri kullanılmaktadır. Elektrolizde kullanılacak elektrotların düşük aşırı gerilim göstermesi gerekmektedir [3, 4]. Son yıllarda değişik metaller katalitik etkinlikleri yüksek geçiş metalleri ile kaplanarak daha düşük aşırı gerilimli, elektrokimyasal olarak daha aktif elektrotlar elde edilmektedir. Literatürde değişik metaller çinko ile birlikte kaplandıktan sonra yüzeydeki çinko metali çözülerek daha gözenekli elektrotlar hazırlanmıştır [5]. Ancak çözeltideki korozif iyonlar bu gözeneklerden metal yüzeyine difüzyonla elektrotun korozyonuna neden olmaktadır. Elektrokatalitik etkinliklerinin yanında elektroliz yönteminde elektrot olarak kullanılacak metallerin çalışma ortamındaki korozyon dayanımları da oldukça önemlidir. Elektrotların korozyona uğraması hem elektrotun aşırı geriliminin artmasına ve hem de elektroliz çözeltisinin kirlenmesine neden olacaktır. Korozyon ile elektrotun ömrünün de kısalmaya uğrayacağı unutulmamalıdır. Elektrot yüzeylerinin ince bir nikel filmi ile kaplanması metallerin korozyon dayanımlarını oldukça arttırmaktadır [6]. Bu nedenle bu çalışmada yumuşak çelik elektrotun yüzeyi önce ince bir nikel filmi ile kaplandıktan sonra CoZn ile kaplanmıştır. Kobalt metali hidrojen gazı eldesi için yüksek elektrokatalitik özellik göstermektedir [7–8].

2. MATERYAL ve METOD

Çalışma elektrotları 8 mm çapında silindirik bir yumuşak çelik çubuktan uzunluğu yaklaşık 5 cm olacak şekilde kesildikten sonra iletkenliği sağlamak için bir ucu bakır tel ile bağlanmış ve sadece diğer ucu açıkta kalacak şekilde polyester ile kaplanmıştır. Bu şekilde elde edilen elektrotun çözelti ile temas eden yüzey alanı 0,50 cm² olmaktadır. Elektrotun kimyasal bileşimi; C (% 0,21), Si (% 0,36), Mn (% 1,25), P (% 0,025), S (% 0,046), Cr (% 0,16), Ni (% 0,16), Cu (% 0,41), Mo (% 0,017), Sn (% 0,017), Al (% 0,003), V (% 0,081). Kaplamadan önce elektrotların yüzeyi 600 gritlik zımpara kâğıdı ile parlatılmış ve sırası ile saf su, aseton ve tekrar saf sudan geçirildikten sonra kaplama banyosuna daldırılmıştır. Kaplama banyolarının bileşimi;

- a) Nikel kaplama banyosu; % 30 NiSO₄, % 1,0 NiCl₂, % 1,25 H₃BO₃ (pH: 5,6-6,2)
- b) Kobalt-Çinko kaplama banyosu; % 30 CoSO₄, % 10 ZnSO₄, % 45 H₃BO₃, % 17 NaCl'dir.

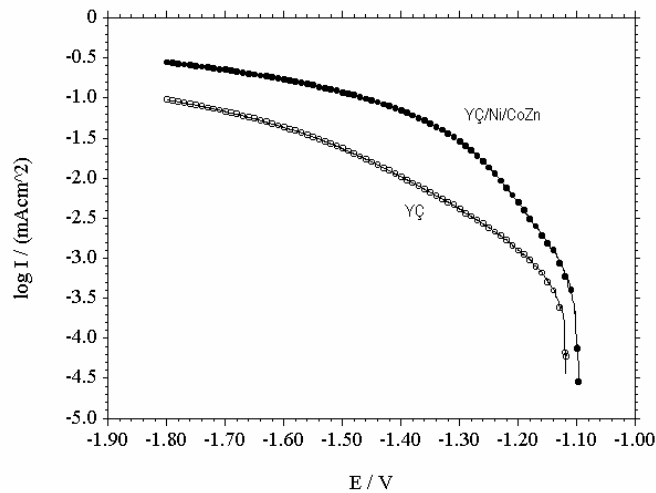
Kaplamalar elektroliz sistemine sabit 40 mAcm⁻² akım, uygun sürelerde uygulanarak oda koşullarında yapılmıştır. Yumuşak çelik elektrotun yüzeyi önce 10 µm kalınlığında Ni ile kaplanmış ve bu kaplamanın üzerine 50 µm kalınlığında CoZn kaplanmıştır. Hazırlanan YÇ/Ni/CoZn elektrot kaplamadan sonra % 30'luk NaOH çözeltisi içerisinde 24 saat bekletilerek yüzeyindeki daha aktif metal (Zn) çözülmüş ve böylece yüzey alanı artırılmıştır.

Katodik polarizasyon eğrileri ve impedans ölçümleri üç elektrot tekniği kullanılarak CHI 604 elektrokimyasal analiz cihazı ile yapılmıştır. Platin karşıt ve Ag/AgCl,Cl⁻ (doy.) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Katodik polarizasyon eğrileri -1,8 V ile korozyon potansiyeli aralığında 0,005 Vs⁻¹ tarama hızı ile elde edilmiştir. İmpedans ölçümleri 100 kHz ile 0,01≤f≤1 Hz frekans aralığında 0,005 V genlik uygulanarak yapılmıştır. Elektroliz sisteminde platin anot ve çalışma elektrotları katot olarak kullanılmıştır. Bir doğru akım kaynağından potansiyel 0,0 V'tan itibaren 0,1 V artırılarak 3,0 V'a kadar uygulanmış ve elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden her bir elektrot çifti için deneysel ayrışma gerilimleri belirlenmiştir. Aynı sisteme sabit 3,0 V potansiyel 1 saat boyunca uygulanmış ve çıkan hidrojen gazı, içerisine elektrolit çözeltisi doldurulmuş ve katot üzerine ters çevrilerek yerleştirilmiş bir büret içerisinde toplanmıştır. Basınç düzeltilmesi yapılarak saf hidrojen hacmi belirlenmiştir [4].

3. DENEYLER ve SONUÇLARI

3.1. Katodik Polarizasyon Eğrileri

YÇ ve YÇ/Ni/CoZn elektrotları için elde edilen katodik polarizasyon eğrileri Şekil 1'de verilmiştir. Polarizasyon eğrilerinden 0,200 V aşırı gerilimde belirlenen akım yoğunlukları Çizelge 1'de verilmiştir. Şekil 1'e bakıldığında hidrojen gazı çıkışı YÇ/Ni/CoZn elektrotta çıplak elektrotta göre daha düşük potansiyelde gerçekleşmiştir. Hidrojen gazı oluşumu ile orantılı olan akım yoğunlukları aynı aşırı gerilimlerde karşılaştırıldığında kaplı elektrotta daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 1, Çizelge 1).



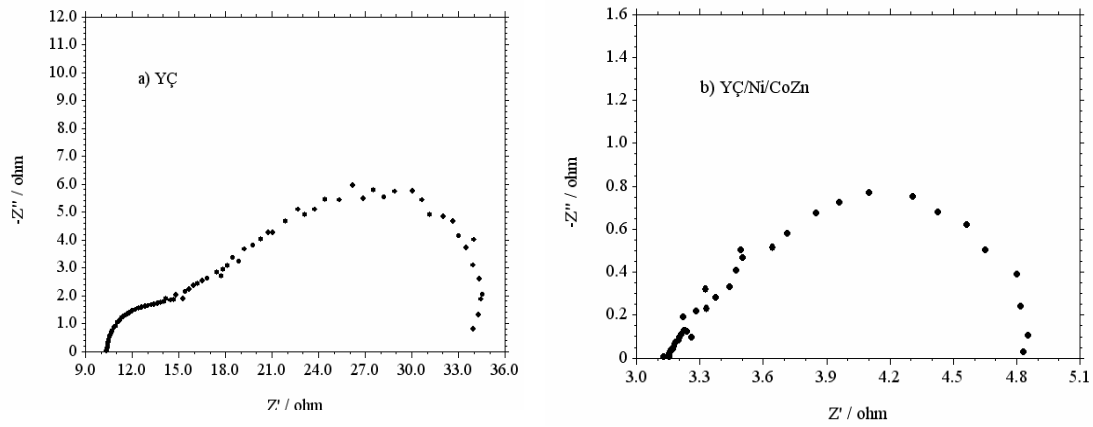
Şekil 1. Çalışma elektrotları için elde edilen katodik polarizasyon eğrileri.

Çizelge 1. Hidrojen çıkış potansiyelinden itibaren 0,200V aşırı gerilimde katodik polarizasyon eğrilerinden belirlenen akım yoğunlukları ve impedans ölçümlerinden belirlenen direnç değerleri.

Elektrot	I / mAcm ⁻²	R / Ω
YÇ	5,01	24,3
YÇ/Ni/CoZn	27,48	1,68

Çalışma elektrotları için hidrojen çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve 0,200 V aşırı gerilimde elde edilen eğriler Şekil 2’de verilmiştir. AC impedans tekniği ile elde edilen Nyquist eğrilerinde en düşük ve en yüksek frekanslar arasındaki uzaklık (elde edilen yarı elipsin çapı) sistemdeki polarizasyon direncini verir. 0,200 V aşırı gerilimlerde elde edilen eğrilerden belirlenen direnç değerleri Çizelge 1’de verilmiştir. Şekil 2 ve Çizelge 1 incelendiğinde yumuşak çeliğin yüzeyinin Ni/CoZn ile kaplanması ile polarizasyon direncinin düştüğü görülmektedir. Çıplak elektrotta 0,200 V’ta direnç 24,3 Ω iken YÇ/Ni/CoZn elektrotta oldukça düşük, 1,68 Ω olmaktadır. Bu değerler YÇ/Ni/CoZn elektrotunda hidrojen gazı oluşumu sırasında çok daha düşük bir dirençle karşılaşıldığını ve YÇ/Ni/CoZn elektrotunun hidrojen gazı üretimi için oldukça uygun, daha ekonomik olabileceğini göstermektedir.

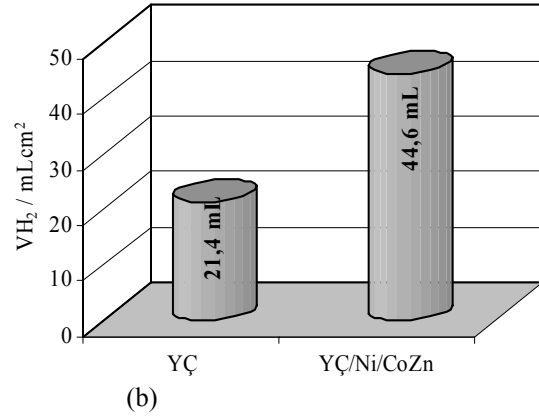
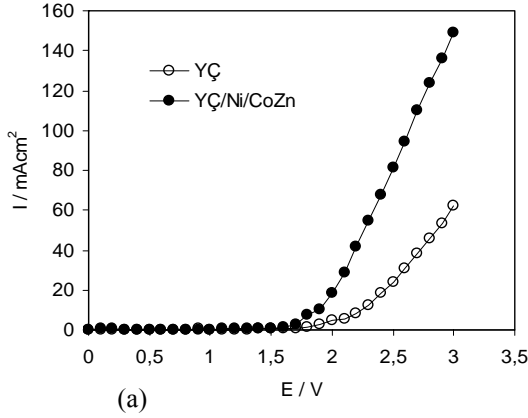
Nikel, kobalt vb gibi metallerin hidrojen gazı eldesi için oldukça etkin oldukları bilinmektedir. Kobalt, çinko ile birlikte kaplandıktan sonra yüzeyindeki çinkonun çözülmesi ile elde edilen elektrot daha geniş yüzey alanına sahiptir. YÇ/Ni/CoZn elektrotunun çıplak elektrota oranla daha aktif olması kobalt metalinin elektrokatalitik özelliği ve yüzey alanının artması ile açıklanabilir.



Şekil 2. 0,200 V aşırı gerilimde çalışma elektrotları için elde edilen Nyquist eğrileri.

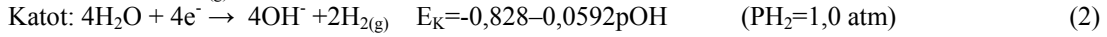
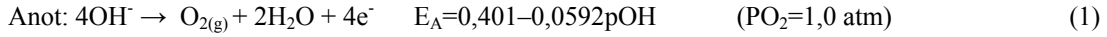
3.3 Elektroliz

İki elektrot tekniği ile katot olarak kullanılan YÇ ve YÇ/Ni/CoZn elektrotları için elde edilen akım-potansiyel eğrileri Şekil 3a’da verilmiştir. Şekil 3a’dan da görüldüğü gibi yaklaşık 1,7 V’a kadar iki eğri de birbirine benzemekte ve sistemlerden hemen hemen hiç akım geçmemektedir. Bu potansiyelden itibaren (~1,7 V) katotta hidrojen ve anotta da oksijen gazı çıkışı nedeni ile akım yoğunluklarında hızlı bir artış olmaktadır. Çıplak elektrotla kıyaslandığında YÇ/Ni/CoZn elektrotta gaz çıkışı daha erken (düşük potansiyelde) başlamaktadır. Elde edilen eğrilerin doğrusal kısımları uzatılarak kesim noktalarından her bir çalışma elektrotu-Pt çifti için deneysel ayrışma gerilimleri (E_d) belirlenmiştir.



Şekil 3. İki elektrot tekniği ile elde edilen akım potansiyel eğrileri (a) ve sabit 3,0 V potansiyel uygulanması ile 1 saat sonunda çalışma elektrotlarında açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri (b).

Alkali suyun elektrolizi sırasında anotta oksijen ve katotta hidrojen gazı oluşur;



Toplam tepkime;



Suyun 25°C'de tersinir ayrışma gerilimi 1,23 V'tur. Teorik olarak katotta hidrojen ve anotta oksijen çıkışının gerçekleşebilmesi için sisteme 1,23 V potansiyel uygulanmalıdır. Fakat sistemdeki aşırı gerilimler nedeni ile (aktivasyon aşırı gerilimi, difüzyon aşırı gerilimi, çözelti aşırı gerilimi vb) 1,23V'tan daha yüksek potansiyel uygulanması gerekmektedir. Sistemdeki aşırı gerilim (η) değerleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmış ve deneysel ayrışma gerilimleri (E_d) ile birlikte Çizelge 2'de verilmiştir.

$$\eta = E_{\text{tr}} - 1,23 \quad (4)$$

Çizelge 2. Deneysel ayrışma gerilimi ve aşırı gerilim değerleri.

Elektrot çifti	E_d / V	η / V
Pt-YÇ	2,15	0,92
Pt-YÇ/Ni/CoZn	1,85	0,62

Çizelge 2'den de görüldüğü gibi YÇ/Ni/CoZn elektrotunun katot olarak kullanıldığı durumda elektroliz sistemindeki aşırı gerilim daha az olmaktadır.

Sisteme sabit 3,0 V potansiyel 1 saat boyunca uygulanmış ve katotta açığa çıkan hidrojen gazı hacimleri ölçülmüştür (Şekil 3b). Şekil 3b'den de görüldüğü gibi YÇ/Ni/CoZn-Pt elektrot çiftinin kullanıldığı durumda daha fazla hidrojen gazı oluşmaktadır.

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. Elde edilen sonuçlara göre yumuşak çelik elektrotun yüzeyinin Ni/CoZn ile kaplanması hidrojen gazı eldesi için elektrotun etkinliğini arttırmaktadır. Aynı aşırı gerilimde YÇ/Ni/CoZn elektrotta daha yüksek akım ve daha düşük direnç oluşmaktadır.
2. YÇ/Ni/CoZn elektrotunun katot olarak kullanıldığı durumda elektroliz sistemindeki aşırı gerilim düşmekte ve daha fazla hidrojen gazı elde edilmektedir.
3. Bu sonuçlara göre YÇ/Ni/CoZn elektrotu hidrojen gazı üretiminde kullanıldığı zaman hidrojen gazı oluşumu sırasında elektroliz sisteminde daha düşük direnç oluşur ve dolayısı ile de sistemde oluşan aşırı gerilimler için daha az elektrik enerjisi harcanacaktır.

Teşekkür

Bu çalışmayı destekleyen, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederiz (Proje No: FEF2004BAP9).

Kaynaklar

- [1] J.O'M. Bokris, T.N. Veziroğlu, Int. J. Hydrogen Energy, 8(1983) 323–340.
- [2] T.N. Veziroğlu and F. Barbir, Int. J. Hydrogen Energy, 17(1992) 391–404.
- [3] B. Yazıcı, G. Kardaş, G. Galip ve M. Erbil, Int. J. Hyd. Energy, 20 (1995) 957–965.
- [4] G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil, Int. J. Hydrogen Energy, 28 (2003) 1213–1218.
- [5] C. Hitz, A. Lasia, J. Electroanal. Chem., 500 (2001) 213.
- [6] R. Solmaz, Değişik Metal Elektrotlarla Elektrokimyasal Yolla Asidik ve Bazik Ortamlarda Hidrojen Gazı Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, 2004, ADANA.
- [7] A. Altube, A.R. Pierna, F.F. Marzo. J. Non-Cris. Solids, 287 (2001) 297–301.
- [8] M.U. Kleinke, M. Knobel, L.O. Bonugli ve O. Teschke, Int. J. Hyd. Energy, 22 (1997) 759–762.