

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUYUN ELEKTROLİZİNDEN HİDROJEN GAZI  
ÜRETİMİ İÇİN YENİ BİR  
YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

**ENİSE KÖSEOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ANALİTİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
DOÇ. DR. İKBAL KOYUNCU**

**İSTANBUL,2013**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SUYUN ELEKTROLİZİNDEN HİDROJEN GAZI**  
**ÜRETİMİ İÇİN YENİ BİR**  
**YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Enise KÖSEOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 14.08.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Doç. Dr. İkbal KOYUNCU  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. İkbal KOYUNCU  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Gülten ÇETİN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gülçin GÜMÜŞ  
İstanbul Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün **(BAPK)**: 2011-01-02-KAP08 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Çalışmalarım sırasında değerli vaktini, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, manevi desteğini esirgemeyen ve kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum tez danışmanım değerli hocam sayın Doç. Dr. İkbal KOYUNCU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tezimle ilgili bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, derin bilgi birikimiyle beni aydınlatan, değerli vaktini ve ilgisini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin AFŞAR'a şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam sürecinde yanımda olduklarını hissettiğim güzel dostlarıma,

Tanıştığımdan beri bana her konuda destek olan ve tezi yazmamda da büyük emeği bulunan sevgili eşim Serdar KÖSEOĞLU'na,

Yeni Köseoğlu ailemin tüm fertlerine ayrı ayrı,

Tüm eğitim hayatım boyunca sonsuz sabır, güven ve ilgileriyle bana daima destek olan ve güç katan sevgili babam Adil KAHRAMAN ve sevgili kardeşim Emel'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Varlığını hep yanımda hissettiğim anneme...

Temmuz, 2013

Enise KÖSEOĞLU

## İÇİNDEKİLER

	SAYFA
SİMGE LİSTESİ .....	viii
KISALTMA LİSTESİ .....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ÖZET .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ 1	
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2.....	3
GENEL BİLGİLER .....	3
2.1 HİDROJEN .....	3
2.1.1 Hidrojenin tarihçesi .....	3
2.1.2 Hidrojenin Özellikleri.....	7
2.1.2.1 Hidrojenin Fiziksel Özellikleri .....	8
2.1.2.2 Hidrojenin Kimyasal Özellikleri.....	9
2.1.3 Hidrojenin Üretim Yöntemleri .....	10
2.1.3.1 Fosil Hammadelerden Hidrojen Üretimi .....	11
2.1.3.2 Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretimi .....	16
2.1.4 Hidrojenin Kullanım Alanları.....	19
2.1.5 Hidrojen Depolanması.....	21
2.1.5.1 Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanması .....	21
2.1.5.2 Sıvılaştırılmış Sıvı Olarak Depolanması .....	22

2.1.5.3 Metal Hidrit Halinde Depolanması.....	22
2.1.5.4 Karbon Adsorpsiyonuyla Depolanması.....	22
2.1.5.5 Cam Mikrofiberlerde Depolanması .....	23
2.1.6 Hidrojen Yakıtının Özellikleri.....	23
2.1.7 Hidrojenden Enerji Üretimi .....	23
2.2 TİTANYUM .....	24
2.2.1 Titanyumun Tarihçesi.....	24
2.2.2 Titanyum Hakkında Genel Bilgi .....	25
2.2.3 Dünya Titanyum Mineralleri Hakkında Bilgiler .....	27
2.2.4 Türkiye Titanyum Mineralleri Hakkında Bilgiler .....	28
2.2.5 Titanyum Ve Titanyum Alaşımlarının Kullanım Alanları .....	28
2.2.5.1 Titanyum Ve Alaşımlarının Biyomedikal Uygulamaları .....	29
2.2.5.2 Titanyum Ve Alaşımlarının Havacılık Uygulamaları.....	29
2.2.5.3 Titanyum Ve Alaşımlarının Otomotiv Uygulamaları.....	30
2.2.5.4 Titanyum Ve Alaşımlarının Dişçilikte Uygulamaları.....	30
2.2.5.5 Titanyum Ve Alaşımlarının Diğer Bazı Kullanım Alanları .....	31
2.3 ELEKTROLİZ .....	31
2.3.1 Elektrolizin Tarihçesi .....	34
2.3.2 Elektroliz Yasaları (Faraday Kanunları) .....	35
2.3.3 Elektrotlar .....	36
2.3.3.1 Referans elektrotlar.....	36
2.3.3.2 Çalışma elektrotları.....	36
2.3.3.3 Karşıt elektrotlar .....	37
2.3.4 Suyun Elektrolizi .....	37
BÖLÜM 3 .....	39
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
3.1 Araştırma Araçları ve Kimyasalları .....	39
3.1.1 Kullanılan Cihazlar.....	39
3.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	39
3.2 Yapılan Çalışmalar.....	40
3.2.1 Titanyum Elektrodunun Oksit Tabakası ile Kaplanması.....	40
3.2.2 Alternatif Akımla Suyun Elektrolizi .....	41
3.2.3 Deney Koşulları.....	43

3.2.4 Süre Çalışması .....	43
3.2.5 Elektroliz Potansiyeli (Volt) ile Deneysel Eşdeğer Gram Hidrojen Arasındaki İlişki .....	43
3.2.6 Zirkonyum ve Grafit Elektrotları ile Suyun Elektrolizi .....	44
3.3 Elektroliz Verimleri .....	44
BÖLÜM 4 .....	45
SONUÇ VE ÖNERİLER .....	45
KAYNAKLAR .....	57
ÖZGEÇMİŞ .....	59

## SİMGE LİSTESİ

---

a.k.b.	Atomik kütle birimi
C	Coulomb
d	Yoğunluk
I	Akım
K	Kelvin
kW	Kilowatt
kJ	Kilojul
M	Molar
M <sub>A</sub>	Molekül ağırlığı
MJ	Megajul
N	Normal
Q	Elektrik yükü
t	Zaman
V	Volt
°C	Derece santigrat
\$	Dolar

## KISALTMA LİSTESİ

---

A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
HTAP	The Hydrogen Technical Advisory Panel
IAHE	International Association for Hydrogen Energy
ICHET	International Centre for Hydrogen Energy Technologies
IEA	International Energy Agency
IPHE	International Partnership for the Hydrogen Economy
NASA	National Aeronautics and Space Administration
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries
THEME	The Hydrogen Economy Miami Energy Conference
UNIDO	United Nations Industrial Development Organization
WE-NET	World Energy Network

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler .....	10
Şekil 2. 2 Metan buhar reformasyonu proses akım şeması.....	12
Şekil 2. 3 Ototermal reformasyonun akım şeması .....	14
Şekil 2. 4 Bir ototermik reaktör ve birleştirilmiş ototermik reaktör sistemleri.....	14
Şekil 2. 5 Hidrojen çevrimi.....	16
Şekil 2. 6 Elektrolitik hidrojenin gelecekteki potansiyel maliyeti.....	17
Şekil 2. 7 Alkalın elektrolizin akış şeması.....	18
Şekil 2. 8 Foto-elektrolitik hücrenin çalışma prensibi.....	19
Şekil 2. 9 Titanyumdioksitin kristal yapıları a)Anataz,b)Rutil,c)Brokit .....	27
Şekil 2.10 Elektrolitik Hücre (Elektroliz Hücresi) .....	33
Şekil 2.11 NaCl çözeltisinin elektroliz hücresi.....	33
Şekil 2.12 İki ayrı hücreye sahip iki elektrotlu bir elektroliz hücresi.....	34
Şekil 2.13 pH potansiyel değişimi .....	38
Şekil 2.14 Suyun elektrolizi için ideal çalışma koşulları.....	39
Şekil 3. 1 Titanyumun oksit tabakası ile kaplanması için kurulan deney düzeneği .....	41
Şekil 3. 2 Suyun elektrolizi için kullanılan deney düzeneği.....	43
Şekil 4. 1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri Gerilim-Deneysel eşdeğer gram Hidrojen arasındaki ilişki .....	47
Şekil 4. 2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KOH,CH <sub>3</sub> COOH ve NH <sub>3</sub> çözeltilerinin farklı konsantrasyonları ve hidrojen verimleri arasındaki ilişki grafiği .....	48
Şekil 4. 3 1,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 1,5 M KOH çözeltileri ile yapılan süre çalışması .....	49
Şekil 4. 4 Zr elektrodu ile yapılan çalışmada elde edilen veriler.....	51
Şekil 4. 5 Grafit elektrodu ile yapılan çalışmada elde edilen veriler.....	52
Şekil 4. 6 1,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizinde Ti,Zr,Grafit elektronlarının karşılaştırılması .....	53
Şekil 4. 7 1,5 M KOH çözeltisinin elektrolizinde Ti,Zr,Grafit elektronlarının karşılaştırılması .....	53
Şekil 4. 8 1,5 M CH <sub>3</sub> COOH çözeltisinin elektrolizinde Ti,Zr,Grafit elektronlarının karşılaştırılması .....	54
Şekil 4. 9 1,5 M NH <sub>3</sub> çözeltisinin elektrolizinde Ti,Zr,Grafit elektronlarının karşılaştırılması .....	54
Şekil 4. 10 Saf Titanyum ve geliştirilen diot elektronların SEM fotoğrafları .....	55

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1	Hidrojenin Bazı Özellikleri .....	8
Çizelge 2. 2	Titanyum ve Zirkonyumun bazı fiziksel özellikleri .....	26
Çizelge 3. 1	Kullanılan kimyasal maddeler .....	41
Çizelge 3. 2	Deney Koşulları .....	44
Çizelge 4. 1	Gerilim (Volt) ve deneysel eşdeğer gram çalışma sonuçları .....	47
Çizelge 4. 2	Konsantrasyon-Verim çalışma sonuçları .....	48
Çizelge 4. 3	Süre çalışması sonuçları .....	49
Çizelge 4. 4	Deneylerde elde edilen sonuçlar .....	50
Çizelge 4. 5	Zirkonyum ve Grafit elektronları çalışmalarının sonuçları .....	51
Çizelge 4. 6	Ti,Zr ve Grafit elektronları verimlerinin karşılaştırılması .....	52
Çizelge 4. 7	Bulunan uygun çalışma koşulları .....	56

**SUYUN ELEKTROLİZİNDEN HİDROJEN GAZI ÜRETİMİ İÇİN  
YENİ BİR YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Enise KÖSEOĞLU

Analitik Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İkbal KOYUNCU

Hidrojen, doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanarak üretilen, enerjinin depolanmasını, taşınmasını ve istenilen türden bir enerjiye çevrilmesini sağlayan sentetik bir yakıttır. Hidrojenin bir enerji taşıyıcısı olarak avantajlarından en önemlisi toksik olmayan ve korozyona neden olmayan bir element oluşudur. Bu yüzden hidrojenin kullanılması tehlikesiz ve çok basittir. Kirliliğe neden olmayan hidrojen, geri dönüşümünde su üreterek doğal çevrime girer.

Bu çalışmada, suyun elektrolizi için yeni bir metal oksit elektrot denenmiştir. Bu amaçla; metalik titanyum özel koşullarda yüzey oksidasyonuna tabi tutularak üzeri metal oksit ile kaplanmış olan titanyum metali elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrolite daldırılmış titanyum metaline alternatif akım verildiğinde bu elektrot metal/ metal oksit/ elektrolit yapısında bir diot davranışı göstermiştir. Elektrolite geçen akım ise doğru akım olmuştur. Böylelikle karşısına konulan inert bir elektrot (örneğin grafit elektrot) ile çözeltideki iyonlar elementel hale geçmiştir. Yapılan ön çalışmalarda bu verim %99 akım verimine kadar çıkılabilmektedir. Isı problemi olmadığından bu oluşturulan diot sisteminden çok yüksek akım geçirme olanağı vardır. Böylece çok kısa bir zaman diliminde büyük miktarda hidrojen gazı üretilenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Hidrojen, hidrojen üretim yöntemi, elektroliz, titanyum, diot

## ABSTRACT

---

### DEVELOPMENT OF A NEW METHOD FOR HYDROGEN GAS PRODUCTION FROM ELECTROHYDROLYSIS OF WATER

Enise KÖSEOĞLU

Department of Analytical Chemistry  
MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. İkbal KOYUNCU

Hydrogen fuel is not a natural fuel; it is a synthetic fuel which produced using primary energy sources, energy storage, transportation and the desired kind of energy to be translated. The most important advantage of hydrogen as an energy carrier element is that non-toxic and non corrosive. This is why hydrogen is not dangerous and very simple to use. Non-polluting hydrogen, producing water recycling into the natural cycle.

In this study, a metal oxide electrode for electrolysis of water will be tested. For this purpose, metallic titanium subjected to surface oxidation special conditions and titanium metal electrode is coated with metal oxide as above will be used. Titanium metal immersed in electrolyte, alternative power comes with this electrode metal / metal oxide / electrolyte structure will show the behavior of a diode. DC will be through the electrolyte. Thus, placed in front of an inert electrode (e.g. graphite electrode) and the solution will become the elemental ions. The preliminary studies, the yield increased to 99% current yield. There is not heat problem so it has created the opportunity to spend diode current system is too high. Thus, in a very short period of time, produce a large amount of hydrogen gas.

**Keywords:** Hydrogen, hydrogen production methods, electrolysis, titanium, diode

---

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

#### 1.1 Literatür Özeti

Enerji kaynağı olarak fosil yakıtlar, modern sanayi toplumunun ekonomik olarak büyümesinde büyük öneme sahiptir (Bora [1]). Fakat günümüzde dünya enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu oluşturan fosil yakıtların sınırlı olması, fiyatlarının sürekli artması (Kardaş vd [2] ), CO<sub>2</sub> emisyonu nedeniyle atmosferin sera etkisinin giderek artması ve bunun dünyadaki ortalama sıcaklığı arttırması (Öztürk vd [3]) gibi nedenlerden dolayı bütün dünyada ve özellikle de gelişmekte olan ülkelerde alternatif enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Kardaş vd [2]).

Bilim insanları, artan enerji tüketimini karşılayacak alternatif yöntemler geliştirirken, bu yöntemlerin çevreye etkileri de önem kazanmıştır (Mert vd [4]). Bu bağlamda, güneş, rüzgar ve yenilenebilir biokütle ön plana çıkmaktadır. Yenilenebilir kaynakların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, fosil kaynaklara göre az olmasına karşın, aralıklı olarak kullanılabilmelerinden ve teknolojilerinin tam olarak gelişmemiş olması gibi nedenlerle, enerjiye katkısı az olmaktadır. Birçok enerji uzmanı, yenilenebilir kaynakların kısıtlı yönlerinin, tüm alanlarda hidrojen enerji sistemi kullanılarak çözülebileceği görüşündedirler (Aslan [5]).

Hidrojen, birincil enerji kaynaklarından üretildiğinden enerji taşıyıcısı olarak adlandırılır (Mert vd [4]). Doğal gazın buhar reformasyonu, günümüzün hidrojen üretiminin temelini oluşturur (Kotari vd [6]). Fakat bu proste çevreye zararlı gazlar açığa çıkmaktadır. Eğer hidrojen gelecekte fosil yakıtların yerini alacaksa, bol miktarda ve yenilenebilir şekilde özellikle çevre dostu proseslerle üretilmelidir (Koku vd [7]). Hidrojen üretiminde enerji kaynağı olarak yenilenebilir kaynaklar kullanılırsa, insan ve çevre sağlığına olumsuz bir etkisi söz konusu olmaz (Mert vd [4]).

Hidrojen eldesinde sık kullanılan yöntemlerden biri de suyun elektrolizidir. Fakat elektroliz sisteminde oluşan aşırı gerilimler, bu yöntemin maliyetini arttırmaktadır. Bu sorunun giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır (Mert vd [4]).

## **1.2 Tezin Amacı**

Projemizin amacı; alternatif akım ile elektroliz yapabilecek elektrot geliştirilerek hidrojen gazı üretimidir. Bu amaçla elektrot olarak, yarı iletken bir metal olan titanyum plaka kullanılacaktır. Gerekli oksitlenme işleminden sonra oluşan titanyum oksit plaka bir diyot gibi çalışacaktır. Bu sayede kuvvetli elektrolit katılmış su alternatif akımla elektroliz edilerek hidrojen gazı üretilecektir.

## **1.3 Hipotez**

Hidrojenin üretim kaynakları bol ve çeşitlidir. Fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi güneş, rüzgar, hidrolik enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile suyun elektrolizi yolu ile üretimi, biyokütleden üretimi ve biyolojik proseslerle üretimi mümkündür. Günümüzde hidrojen ağırlıklı olarak doğal gazdan buhar reformasyonu sonucu elde edilmektedir. Suyun elektrolizi bilinen bir yöntem olmakla beraber ekonomik hale getirilmesi konusunda çalışmalar, gene benzer şekilde güneş enerjisinden biyoteknolojik yöntemlerle hidrojen üretimi konusunda araştırma-geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir.

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1 HİDROJEN

Hidrojen, doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak üretilen (Mert [4]), enerji depolanmasını, taşınmasını ve istenilen türden bir enerjiye çevrilmesini sağlayan (Sarıtış [8]) sentetik bir yakıttır (Mert [4]). Bu şekilde birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, “enerji taşıyıcısı” denmektedir ve hidrojen, 21.yüzyıla damgasını vuracak bir enerji taşıyıcısıdır (Mert [4]).

Hidrojenin bir enerji taşıyıcısı olarak avantajlarından en önemlisi toksik olmayan ve korozyona neden olmayan bir element oluşudur. Bu yüzden normal önlemler alındığında hidrojenin kullanılması tehlikesiz ve çok basittir. Kirliliğe neden olmayan hidrojen, geri dönüşümünde su üreterek doğal çevrime girer (Toprak [9]).

Hidrojenin diğer yakıtlara göre pahalı olmasına rağmen uzun dönemde teknolojik ilerlemelerle enerji kullanımında önemli rol oynayacaktır. Pazarın bölgesine ve boyutuna bağlı olarak hidrojenin kg başına maliyeti 2,35-7\$ arasındadır. Ancak bu maliyet göreceli olup, hidrojen çağına adım atılmakla hızlı düşüşü beklenmektedir. Çevresel zararlar ve yüksek kullanım verimi dikkate alındığında solar hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir (Mert [4]).

##### 2.1.1 Hidrojenin tarihçesi

1766 – Hidrojen ilk defa, ayrı bir element olarak İngiliz bilim insanı Henry Cavendish tarafından çinkonun hidroklorik asitle reaksiyonu sonucunda bulunmuştur. Londra Kraliyet Cemiyetine bir gösteri sunmak amacıyla, hidrojen gazına bir kıvılcım

uygulaması sonucunda su açığa çıktı. Bu buluş, daha sonra suyun (H<sub>2</sub>O) hidrojen ve oksijenden oluştuğunu bulmasına yol açtı.

1783 – Jacques Alexander Cesar Charles, Fransız fizikçi, ilk hidrojenli balon uçuşunu gerçekleştirdi. “Charliere” olarak bilinen bu insansız balon, 3 kilometre yüksekliğe çıktı. Sadece üç ay sonra, Charles ilk insanlı hidrojenli balon ile uçtu.

1788 – Cavendish’in keşiflerini temel alan Fransız kimyager Antoine Lavoisier, hydrogene adını verdi. Hidrojen, Yunanca da su anlamına gelen “hydro” ve oluşturan anlamına gelen “genes” kelimelerinden türetilmiştir.

1800 – İngiliz bilim insanları William Nicholson ve Sir Anthony Charlisle, suya elektrik akımı uygulandığında açığa hidrojen ve oksijen gazlarının çıktığını keşfetmişlerdir. Bu işlem daha sonraları “elektroliz” olarak adlandırılmıştır.

1839 – Yakıt hücresinin, hidrojen ve oksijen gazlarını birleştirip su ve elektrik akımı açığa çıkardığı İsviçreli kimyager Christian Friedrich Schonbein tarafından keşfedilmişlerdir.

1845 – İngiliz bilim insanı ve hakim Sir William Grove, Schonbein’in keşfini pratik ölçekte bir “gaz pili” yaratarak göstermiştir. Bu başarısından ötürü “Yakıt Pili’nin Babası” ünvanını almıştır.

1920’ler – Alman mühendis Rudolf Erren, kamyonların, otobüslerin ve denizaltıların içten yanmalı motorlarını, hidrojen ya da karışımlarını kullanacak şekilde değiştirmiştir. İngiliz bilim insanı ve Marksist yazar J.B.S. Haldane, yenilenebilir hidrojen fikrini ortaya attığı “Science and the Future” isimli makalesinde, rüzgarlı havalarda fazla enerjinin, suyun hidrojene ve oksijene elektrolitik bozunması için kullanılacağı büyük enerji istasyonları olacağı fikrini ileri sürmüştür.

1937 – Hidrojen gazı ile doldurulmuş bir zeplin, “Hindenburg”, Birleşik Devletler’den Almanya’ya 10 başarılı trans-Atlantik uçuşundan sonra, Lakewood’a inerken patlamıştır.

1958 – Amerika Birleşik Devletleri, Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi’ni (NASA) kurmuştur. NASA’nın uzay programı, roket kalkışlarında ve yakıt hücrelerinde yakıt olarak dünya genelinde birincil olarak en fazla sıvı hidrojeni kullanmaktadır.

1959 – Cambridge Üniversitesi’nden Francis T. Bacon, ilk pratik hidrojen-hava yakıt pilini yapmıştır. Bu 5 kilowatt’lık sistem, kaynak makinesine güç sağlamıştır. Yakıt

hücresi dizaynına “Bacon Cell” adını vermiştir. Aynı yıl, Harry Karl Ihrig, “Chalmers Manufacturing Company” için çalışan bir mühendis, ilk yakıt hücreli araç olan 20 beygir gücündeki traktörü göstermiştir. Bacon’un tasarımına dayanan hidrojen yakıt hücreleri, ünlü Apollo uzay aracı ve sonraki tüm uzay mekiği görevlerinde astronotlar için elektrik, ısı ve su üretmek için kullanılmaktadır.

1970 – Elektrokimyager John O’M. Bockris, “hidrojen ekonomisi” terimini ortaya atmıştır. Daha sonra, Amerika Birleşik Devletleri’ndeki şehirlerde güneş enerjisi ile sağlanabileceğini öngördüğü hidrojen ekonomisini tanımladığı “*Energy: The Solar – Hydrogen Alternative*” adlı eserini yayınlamıştır.

1972 – California Üniversitesi tarafından değiştirilmiş 1972 model bir Gremlin, 1972’deki Kentsel Araç tasarım yarışmasına katılmış ve en düşük egzoz emisyonuna sahip olduğundan birincilik ödülünü kazanmıştır. Öğrenciler, Gremlin’in içten yanmalı motoruna depodan sağlanan hidrojenle çalışacak şekilde değiştirmiştir.

1973 – OPEC petrol ambargosu ve sonucundaki arz şoku, ucuz petrolün çağının sona erdiğini ve dünyanın alternatif yakıtlara ihtiyacı olduğunu göstermiştir. Geleneksel ticari uygulamalar için hidrojenli yakıt hücrelerinin geliştirilmesi başlamıştır.

1974 – Miami Üniversitesi’nden Profesör T. Nejat Veziroğlu, hidrojen enerjisi uluslararası olarak ilk kez tartışıldığı “The Hydrogen Economy Miami Energy Conference” ı (THEME) organize etmiştir. Konferans sonrasında, bu konferansa katılan bilim insanları ve mühendisler, “Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği” (IAHE)’yi oluşturmuştur.

1977 – Küresel petrol piyasasının bozulmasına cevap olarak, Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) kurulmuştur. IEA faaliyetleri arasında hidrojen enerjisi teknolojisinin araştırılması ve geliştirilmesi yer almaktadır. Ayrıca A.B.D. enerji Departmanı kurulmuştur.

1978 – Ulusam Bilim Vakfı, Federal Hidrojen Ar-Ge programını Birleşik Devletler Enerji Departmanı’na devretmiştir.

1988 – Sovyetler Birliği Tupolev Dizayn Bürosu, 164 yolcu kapasiteli TU-154 ticari jetinin üç motorundan birini sıvı hidrojenle çalışacak şekilde değiştirmiştir. İlk uçuşu 21 dakika sürmüştür.

1989 – Birleşik Devletler’de 10 üyeye Ulusal Hidrojen Birliği kurulmuştur. Bugün, UHB, otomobil ve havacılık sanayi temsilcileri, federal, eyalet ve yerel yönetimler, üniversiteler, araştırmacılar, kamu hizmetleri ve enerji sağlayıcıları da dahil olmak üzere neredeyse 100 üyeye sahiptir. Ayrıca “Uluslararası Hidrojen Teknolojileri için Standardizasyon Teknik Komitesi” kurulmuştur.

1990 – Dünyanın ilk güneş enerjili hidrojen üretimi, Güney Almanya’daki bir araştırma ve test tesisi olan Solar-Wasserstoff-Bayern’de faaliyete geçirilmiştir. Birleşik Devletler Kongresi’nde, 5 yıllık bir yönetimin oluşturulmasının ve Birleşik Devletler için hidrojen araştırma ve geliştirme uygulama planının öngörüldüğü Spark M. Matsunaga Hidrojen Araştırma, Geliştirme ve Demonstrasyon Yasası (PL 101-566) kabul edilmiştir. The Hydrogen Technical Advisory Panel (HTAP)’ine, Matsunaga Yasası ile hidrojen araştırması üzerine istişare ve koordinasyon sağlaması için yetki verildi.

1991 – Washington’daki Georgetown Üniversitesi, 1. Nesil Otobüs Programı kapsamında, 3 adet 300-foot’luk Yakıt Hücreli Test Otobüsü geliştirdi. 2001’de, Georgetown 100 kW’lık yakıt hücresi “motoruna” enerji sağlamak için metanolden hidrojen üreten 2.Nesil otobüsü bitirmiştir.

1992 – Ar-Ge programının destekçisi olan The Partnership for a New Generation of Vehicles (PNGV), yeni araç teknolojilerinin ve hidrojeni de içeren alternatif yakıtların araştırılması ve geliştirilmesi için otomobil üreticileri ve hükümet arasında ortak bir çaba olması için Clinton yönetimi tarafından kurulmuştur.

1994 – Daimler Benz, ilk hidrojen yakıt hücreli araçları olan NECAR 1 (New Electric CAR)’i Ulm/Almanya’da görücüye çıkardı.

1995 – Chicago Transit Authority, 3 hidrojen yakıt hücreli otobüslerinden ilkini açıkladı. Küçük deneme filosu, sonraki sene faaliyete geçmiştir.

1997 – Emekli NASA mühendisi Addison Bain, hidrojenin Hindenburg kazasına sebep olduğu görüşüne meydan okudu. Bain, hidrojen bu felaket yangına sebep olmadığı, buna sebep olanın statik elektrik ve zeplin üzerindeki son derece yanıcı madde birleşiminin olduğunu gösterdi.

1998 – İzlanda, 2030 yılında ilk hidrojen ekonomisini oluşturmak için hazırladığı planı açıkladı.

1999 – Avrupa'nın ilk hidrojen yakıt istasyonları Almanya'da Hamburg ve Münih'te açıldı. Royal Dutch/Shell şirketi, hidrojen bölümü oluşturarak hidrojen geleceğine kendini hazırlamıştır. Ayrıca, mali grup New Business Venture Fund başkanlığında, Royal Dutch/Shell Group, Daimler Chrysler (Daimler Benz ve Chrysler birleşmesi) ve Norsk Hydro ortaklığıyla, İzlanda'daki hidrojen ekonomisini ileri taşımak için Icelandic Hydrogen and Fuel Cell Company Ltd, adı altında bir konsorsiyum oluşturuldu.

2001 – Ballard Power System, endüstriyel ve tüketici nihai ürün uygulamalarına entegrasyon için hazırlanmış, dünyanın ilk proton exchange membrane (PEM) yakıt hücresi sistemini üretmeye başladı.

2002 – Daimler Chrysler Corporation, Ford Motor Company ve General Motors Corporation yöneticileri Enerji Sekreteri Spencer Abraham ile birlikte U.S. Department of Energy and the U.S. Council for Automotive Research (USCAR) arasındaki ortaklığı açıkladı. "FreedomCAR" isimli bu program, petrolsüz araçlar ve hafif kamyonlar için hidrojen yakıt hücreleri gibi teknolojilerinin geliştirilmesine odaklanmıştır.

2003 – Başkan George W. Bush, 2003 yılında "Bugün doğan bir çocuk tarafından kullanılacak ilk araç hidrojen enerjili ve çevre dostu olabilir" sözleriyle ticari olarak uygun hidrojen enerjili yakıt hücresi teknolojisinin geliştirilmesi için 1,2 milyar dolarlık hidrojen yakıt girişimini açıkladı. Birleşik Devletler Enerji Sekreteri Spencer Abraham, hidrojen teknolojisinin geliştirilmesi için küresel işbirliğinin teşvik edilmesi için International Partnership for the Hydrogen Economy (IHPE) ortaklığını başlattı.

2004 – Birleşik Devletler Enerji Sekreteri Spencer Abraham, hidrojen araştırması ve araç demonstrasyon projeleri için neredeyse Başkan Bush'un açıkladığının 1/3'ü kadar olan 350 milyon doların ayrıldığını duyurdu. Fon, 30 lider organizasyonu ve rekabetçi bir gözden geçirme sonrasında seçilen 100'den fazla ortağı kapsamaktadır (Fact Sheet Series – The History of Hydrogen).

### **2.1.2 Hidrojenin Özellikleri**

Hidrojen periyodik cetvelin ilk elementidir. Hidrojen çekirdeğinde bir proton ve orbitalinde bir elektron vardır. Hidrojen evrende en çok bulunan ve çevreye uyumlu olan bir elementtir (Sarıtaş [8]).

İnsan vücudunu oluşturan moleküllerin üçte ikisini, evreni oluşturan atomların da %90'ını oluşturur. Suyun %11,2'sini hidrojen oluşturur. Kömür ve ham petrolün içinde,

karbonla birleşmiş halde bulunur. Bunun yanında, kil ve minerallerde genelde oksijenle birleşmiş halde önemli ölçüde hidrojen bulunur. Bütün nebati ve hayvani maddelerin içinde karbon, kükürt, azot, oksijenle bileşik halde bulunur.

Hidrojen, kütle başına enerji yoğunluğu en yüksek olan maddedir. Yüksek sıcaklık değerlerinde 141,9 MJ/kg ile benzinden hemen hemen 3 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir. Hidrojenin bazı önemli özellikleri Çizelge 2.1’de görülmektedir (Sarıtış [8]).

### 2.1.2.1 Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

Hidrojen molekülü, birbirinden 0,75 Angstrom uzaklıktaki iki atomun birleşmesinden oluşur. Aradaki bağ, iki elektronun ortaklaşa kullanılmasından meydana gelir ve çok yüksek olan ayrışma enerjisi, molekülün çok kararlı olduğunu gösterir. Hidrojen, renksiz ve kokusuz bir gazdır. Havaya göre yoğunluğu 0,07’dir ve bu bakımdan elementlerin en hafifidir. Dolayısıyla gözenekli çeperlerden diğer gazların tümünden daha hızlı geçer. Aynı şekilde kızıl derecedeki demir, platin ve iridyum gibi metallere de sızar. Hidrojen helyumdan sonra sıvılaştırılması en zor olan gazdır. Dönüşüm sıcaklığı -240 °C olan hidrojen atmosfer basıncında -253 °C’de kaynar, -259 °C’de katılaşır. Özellikle kendi hacminin bin kat fazlasını çözüdürebilen paladyum gibi kimi metaller tarafından kolayca soğurulur (Toprak [9]).

Çizelge 2.1 Hidrojenin bazı özellikleri (Sarıtış [8])

<b>Atom numarası</b>		1
<b>Molekül Ağırlığı</b>	a.k.b.	2.016
<b>Yoğunluk</b>	kg/m <sup>3</sup>	0.0838
<b>Yüksek sıcaklık değeri</b>	MJ/kg	141.90
	MJ/ m <sup>3</sup>	11.89

Çizelge 2.1 Hidrojenin bazı özellikleri (devamı)

<b>Düşük sıcaklık değerleri</b>	MJ/kg	119.90
	MJ/ m <sup>3</sup>	10.05
<b>Kaynama sıcaklığı</b>	K	20.3
<b>Sıvı halde yoğunluğu</b>	kg/ m <sup>3</sup>	70.8
<b>Kritik noktalar</b>		
<b>Sıcaklık</b>	K	32.94
<b>Basınç</b>	Bar	12.84
<b>Yoğunluk</b>	kg/ m <sup>3</sup>	31.40

### 2.1.2.2 Hidrojenin Kimyasal Özellikleri

Hidrojen, etkinleştirilmiş biçimleri dışında soğukta pek etkili değildir. Sıcakta ya da katalizörler eşliğinde pek çok tepkimeye girer. Değerli bir element olması nedeniyle çok belirgin elektropozitif bir özellik taşır. Orta kuvvette bir indirgendir. Alkali metal oksitler (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gibi çok kararlı bileşikler indirgeyemez. Bununla birlikte NiO, CuO, vb. gibi pek çok metal oksidi indirger. Bu yolla katalizör olarak kullanılan çok ufaltılmış metaller elde edilir.

Hidrojen alkali ve toprak alkali metallerde olduğu gibi ametallerin çoğuyla da doğrudan birleşir. Halojenlerin dördüyle de tepkimeye girerek hidrasitleri verir, florndan iyoda doğru gittikçe hem tepkime hızında hem de açığa çıkan ısı miktarında azalma görülür. Oksijenle kızıl derecede ya da düşük sıcaklıkta bir katalizör eşliğinde birleşerek su verir. Mavi bir alevle yanar, oksijenle karışımı oksid-hidrojen hamlacında kullanılır.

Kükürtle 250 °C’de birleşir. Azotla yüksek basınçta, bir katalizör eşliğinde birleşerek amonyak elde edilmesini sağlar (Toprak [9]).

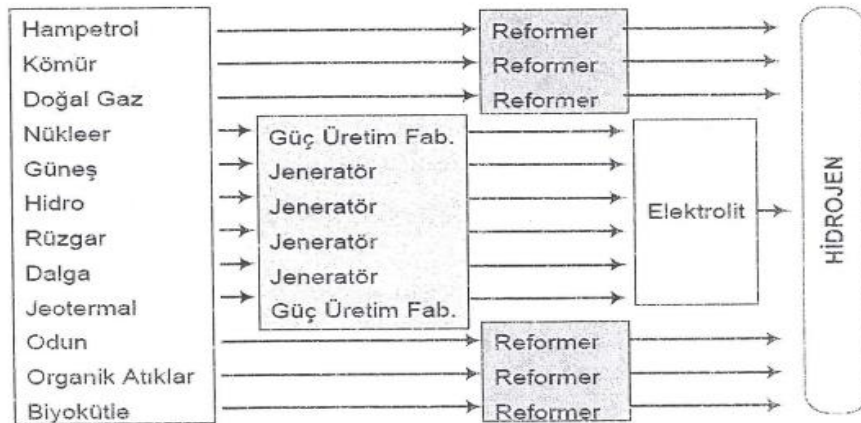
### 2.1.3 Hidrojenin Üretim Yöntemleri

Doğal halde gaz hidrojen oldukça az miktarlardadır; atmosferde, yükseklikle değişen oranlarda, 15000-20000 kısımda sadece 1 kısım bulunur. Doğal hidrojen volkanlardan, kömür yataklarından petrol kuyularından meydana gelir.

Hidrojen evrenin en temel maddesidir, güneş ve yıldızlarda bulunan ana bileşiktir. Yeryüzündeki hidrojenin genellikle tamamı diğer elementlerle bileşik halindedir. Su molekülü iki atom hidrojenin bir atom oksijenle olan bileşiğidir; dolayısıyla tüm okyanuslar çok büyük hidrojen depolarıdır. Ayrıca, bitkiler, hayvanlar ve fosil maddelerini de kapsayan tüm organik maddelerin önemli bir parçası hidrojendir. Volkanik gazların bulunduğu yerlerde hidrojen serbest halde, yani H<sub>2</sub> halindedir; fakat çok hafif olduğundan hemen dağılır, kazanılamaz. Hidrojen, ayrıca alkali metallerle kimyasal olarak birleşmiş halde bulunur (NaBH<sub>4</sub> gibi).

Hidrojen üretiminde kullanılan çeşitli kaynaklar ve teknolojiler vardır; doğal gaz, kömür, benzin, metanol veya biokütleden ısıyla; bakteriler ve alglerden fotosentezle; elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak hidrojen üretilebilir.

Bugün hidrojen üretiminin çoğu fosil hammaddelerden yapılır. Dünya hidrojen üretiminin %48’i doğal gazdan (%90’dan fazlası metandır), %30’u rafineri ürünlerinden, %18’i kömürden ve kalan %4’ü de suyun elektroliziyle elde edilmektedir. Bunların dışında geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan yeni hidrojen üretim prosesleri vardır (Beşergil [10]).



Şekil 2.1 Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler (Beşergil [10])

Hidrojen üretim metotları hammaddeye, elde edilmek istenen hidrojen miktarına ve saflık derecesine göre değişir. Yeni geliştirilmekte olan yöntemler de dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojileri üç grup altında toplanabilir.

- Fosil Hammaddelerden : Buhar Reformasyonu, Ototermal Reformasyon, Kısmi Oksidasyon, Kömürün Gazlaştırılması, Termal Dissosiasyon
- Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından : Suyun Elektrolizi, Fotoelektroliz, Suyun Termal Parçalanması, Biyokütle Gazlaşması
- Atık Gaz Akımlarından Hidrojen Kazanma : Rafineriler (buhar veya metanol reformasyon fabrikaları proses gazı gibi) ve kimyasal madde fabrikaları (amonyak veya metanol sentezi gibi) gibi işletmelerde hidrojen zengin atık gazlardaki hidrojen arıtma (Beşergil [10])

### 2.1.3.1 Fosil Hammaddelerden Hidrojen Üretimi

Hidrojen birçok fosil yakıttan üretilebilir. Proseslerin güçlükleri değişmekle birlikte bu bölümde genel olarak doğalgazdan ve kömürden hidrojen üretimi ele alınacaktır. Karbondioksitin yan ürün olarak ortaya çıkmasından dolayı sürdürülebilir (sıfır emisyon) bir proses sağlamak için karbondioksit yakalanmalıdır.

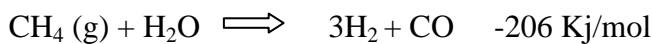
Prosesin uygulanabilirliği, üretim tesisinin merkezi ya da dağıtılmış olmasına göre değişmektedir (IEA [11]).

#### • Buhar Reformasyonu (Buhar Metan Reformasyonu)

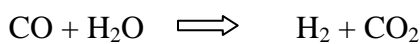
Su buharıyla yapılan endotermik ve çok uygulanan bir reformasyon prosesidir, ancak reaksiyonun endotermik olması dışarıdan ısı verilmesini gerektirdiğinden oldukça komplekstir.

Doğalgazın buhar reformasyonu ile hidrojen üretimi dünya üretiminin %50'sini oluşturur; metanın ağırlıkça %25'i hidrojendir, reaksiyon 3-25 bar basınçtaki katalizörlü (Co-Ni) reaktördeki metana 700-1000 °C sıcaklıktaki buhar verilerek yapılır.

Metan reformasyon reaksiyonu:

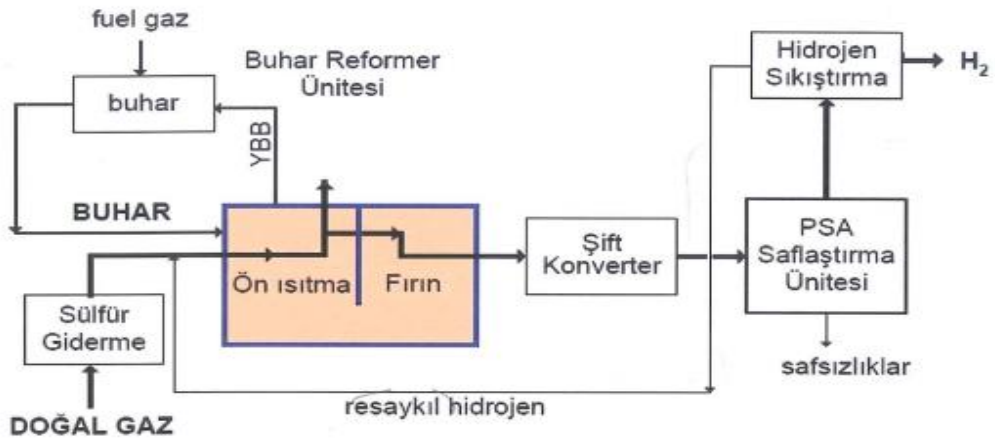


Şift reaksiyonu:



Bu yöntemde açığa çıkan CO miktarı 2000 ppm'den büyüktür; bu değer bir yüksek sıcaklık şift konverterde  $CO < 1000$  ppm seviyesine düşürülür (Şekil 2.2). Buradan çıkan akım PSA (Pressure Swing Adsorption) saflaştırma ünitesine verilerek kalan karbonmonoksit ( $< 10$  ppm düşürülür), karbondioksit, metan, nitrojen vs. uzaklaştırılır ve  $\sim 99,9995$  saflıkta hidrojen elde edilir (Beşergil [10]).

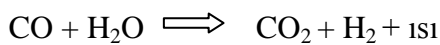
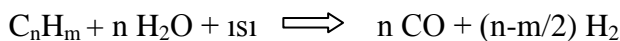
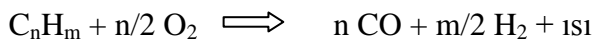
Bu proste ticari olarak, buhar-karbon oranı 2-3 arasındadır. Buharın yüksek stokiometrik oranları dönüşüm oranını artırır fakat termal bozunma ve kok oluşumunu azaltır (Barranon [12]).



Şekil 2.2 Metan buhar reformasyonu proses akım şeması (Beşergil [10]).

### • Kısmi Oksidasyon

Nafta'dan daha ağır olan hidrokarbonların dönüşümü için, buharla iyileştirme uygulanamaz. Bu nedenle kısmi oksidasyon kullanılır. Doğal gazın, etanolün hatta benzinin iyileştirilmesi için kısmi oksidasyon iyileştiriciler son zamanlarda geliştirilmektedir ve bunun otomobilleri tahrik etmek için yakıt hücreleri ile birlikte tatbik edilmesi düşünülmektedir. Kısmi oksidasyon işleminde üç ana adım vardır: (1) sentezle gaz üretimi, (2) su-gaz değişimi reaksiyonu ve (3) gaz arıtımı. Kısmi oksidasyon reaksiyonları şöyledir:



Burada atık akaryakıt için  $n=1$  ve  $m=1, 3$  olur.

Sentezle gaz üretimi adımımda, hidrokarbon malzemesi oksijen ile kısmi olarak okside edilir ve karbon monoksit buharla birleşerek CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> açığa çıkarır. Saf hidrojen elde etmek için nitrojenin ayrılmasındaki güçlük nedeniyle bu işlemde tipik olarak saf oksijen kullanılır.

Kısmi oksidasyonun verimi genellikle buhar ile iyileştirmenin veriminden daha azdır. Yaklaşık %50 kadardır. Benzin, doğal gaz, propan, metanol ve etanol gibi hafif hidrokarbonların ve alkollerin iyileştirilmesinde kısmi oksidasyon, buhar iyileştirme ile birlikte son zamanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Taşımacılık ve sabit güç istasyonlarında küçük ölçekte (50 Kw ve daha az) iyileştirme için iyileştiriciler geliştirilmektedir. Bunlar tipik olarak oksijen yerine hava kullanılırlar. Bu nedenle iyileştirilen gazda daha az hidrojen olur. CO<sub>2</sub>'den arındırma işlemi yapılması gerekmez. Doğru katalizör seçimi ve termik uygulama sayesinde bu iyileştiricilerin verimi %80 olabilir.

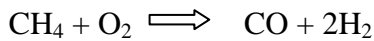
Doğal gazın ekonomik olarak temin edilmediği ve petrolün ucuz fiyatla sağlanabildiği yerlerde hidrokarbon sıvılarından hidrojen üretilmesi için kısmi oksidasyon sistemi kullanılır. Kısmi oksidasyon sonucunda çıkan maddeler içinde bazı kirleticiler, karbon ve kül bulunur. Bunların temizlenmesi için çok iyi bilinen teknikler kullanılır ancak bu işlemlerin yapılabilmesi için yüksek seviyede yatırıma ihtiyaç vardır (Deriş [13]).

#### • **Ototermal Reformasyon**

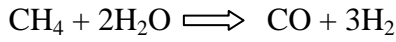
Ototermal reformasyon, kısmi oksidasyon ve buhar reformasyonu birleştirilmiş halidir. Kısmi oksidasyon, hidrokarbonların gerekenden az oksijenli ortamda yakılmasıdır. Ototermal terimi, endotermik buhar reformasyonu ile ekzotermik kısmi oksidasyon reaksiyonları arasındaki ısı alışverişini tanımlar. Hidrokarbonlar bir "ısı reaktörde" katalizör ve oksijen + buharla reaksiyona sokulur.

Ototermal reformasyon prosesleri, birleştirilmiş tek bir ototermik reaktörde veya gaz ısıtmalı ototermik reaktörler kombinasyonunda yapılabilir. Proses, yanma (~ 2200 K) ve reformasyon (1200-1400 K) bölgelerinde gerçekleşir (Beşergil [10]).

Yanma bölgesi;

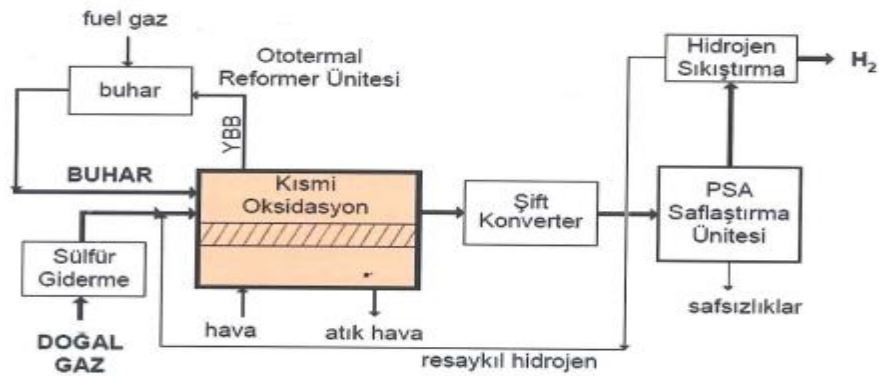


Reformasyon bölgesi:

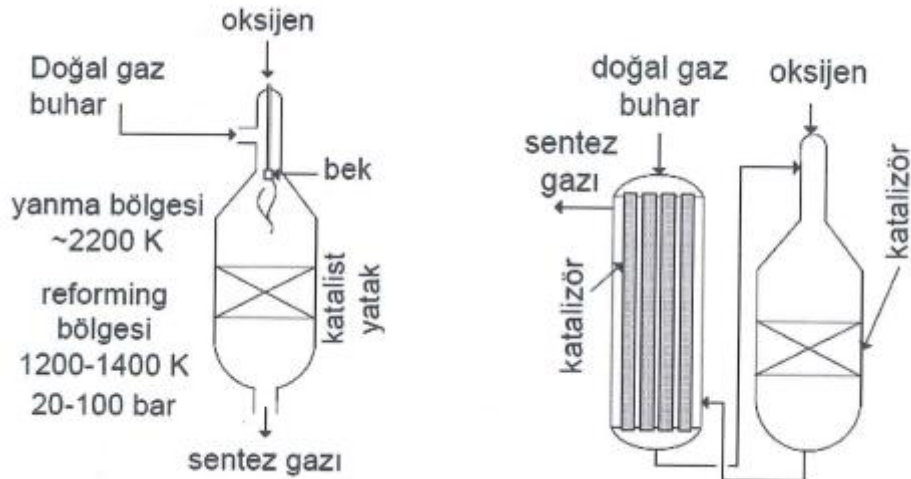


Isıyla tamamlanan reformerlerde ototermal reformerden alınan sıcak gaz buhar reformasyonunda kullanılır (Beşergil [10]).

Şekil 2.3’de ototermal reformasyon akım şeması, Şekil 2.4’de bir ototermik reaktör ile birleştirilmiş bir ototermik reaktör sistemleri görülmektedir (Beşergil [10]).



Şekil 2.3 Ototermal reformasyonun akım şeması (Beşergil [10]).

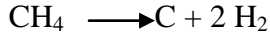


Şekil 2.4 Bir ototermik reaktör ve birleştirilmiş ototermik reaktör sistemleri (Beşergil [10])

### • Termal Disosiyasyon

Hidrokarbon bileşikleri oksijensiz ortamda ve çok yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak parçalanır, hidrojen ve karbon elde edilir. Bu tip proseslerin en avantajlı tarafı sera

gazları emisyonunun olmamasıdır. Hidrokarbon metan ise reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



1 mol metan  $\longrightarrow$  2 mol hidrojen

Bu amaçla geliştirilmiş bir teknoloji plazma reformerlerdir; bunlar  $\sim 2000$  °C da çalışır, Avantajı ağır yağ fraksiyonları da dahil her tür hidrokarbonun reform edilebilmesi ve organik maddelerin hava ve oksijensiz ortamda parçalanarak termal disosiyasyonla, karbon dioksit meydana gelmeden hidrojen ve is şeklinde karbon elde edilmesidir (Beşergil [10]).

#### • Kömür Gazlaştırma

Kömür gazlaştırma, kimya endüstrisinde (özellikle amonyak üretiminde) kullanılmak üzere hidrojen üretiminde kullanılan, günümüzde büyük ölçeklerde çalışan kendini kanıtlamış bir teknolojidir (Demirgil vd [14]).

Kömür gazlaştırma işleminde (Koppers- Totzek işlemi) toz halinde kömür, atmosferik basınçta oksijen ve buhar kullanılarak süratle kısmi oksidasyona tabi tutulur. Sonra atık ısıyı geri kazanmak için ham gaz soğutulur, basınçlama, değişme çevrimi ve gaz saflaştırma adımlarına geçmeden önce kül parçacıklarını temizlemek için su ile ıslatılır. Tekrar geleneksel yağ fırçalama veya basınç adsorpsiyon işlemi kullanılır. Elde edilen ürün hidrojen olur ve saflık oranı %97,5'den daha yüksektir.

Pahalı ve çok enerji tüketen hidrojen basınçlama adımından kurtulmak için Texaco yüksek basınçta kömür gazlaştırma işlemini geliştirmiştir. Bu basınçta doğrudan ıslatma metodunda çalışarak, ilave hidrojen üretimi için geçiş işleminde kullanılmak üzere sentez gazında yüksek buhar miktarı bulunması arzu edilir. Bundan sonra ham gaz kükürttten arındırılır, ayırma işlemine tabi tutulur ve saflaştırılır. Sonuçta elde edilen ürün, %97 değerinden daha yüksek safiyette hidrojen gazıdır.

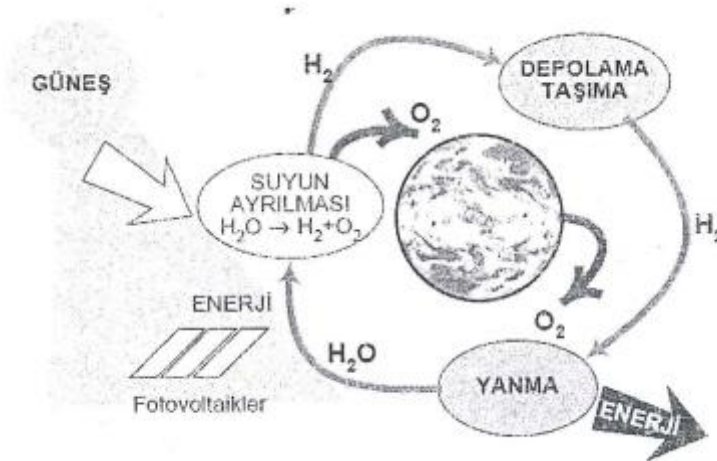
Katı yakıt işlemek zorunluluğu ile çok miktarda kül temizleme gereğinden dolayı kömür gazlaştırma işlemi güçlük arz eder. Katı malzeme ile uğraşmak maliyeti büyük ölçüde yükseltir. Genel olarak, buhar iyileştirme ile kıyaslandığında, kömürün düşük maliyeti, kömür gazlaştırma sisteminin yüksek yatırım maliyetini dengelemez (Deriş [13]).

Kömür gazlaştırma, günümüzde hidrojen üretiminde kullanılan oturmuş bir teknolojidir fakat karbon dioksitin yakalanması ve depolanması için ek teknik ve ekonomik değerlendirmeler gereklidir.

Birleşmiş Devletler hükümeti, bu prosese güvenmektedir ve FutureGen kapsamında, kömür gazlaştırma teknolojisine dayalı tesislerde sıfır emisyon için karbon dioksitin yakalanması ve tutulması araştırmaları için 10 yıllık süreçte 1 milyar dolarlık planını duyurdu (Demirgil vd [14]).

### 2.1.3.2 Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretimi

Yeryüzünün %70'den fazla kısmı suyla kaplıdır ve suyun %11,2 si hidrojenidir; dolayısıyla su çok bol bulunan bir hidrojen üretim kaynağıdır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının avantajı havadaki oksijenle birleşerek yandığında su meydana gelmesidir. Bunun anlamı hidrojenin tamamen “yenilenir” olmasıdır. Örnek olarak Şekil 2.5’de güneş enerjisinden hidrojen üretim çevrimi görülmektedir (Beşergil [10]).

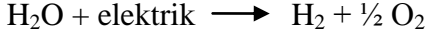


Şekil 2.5 Hidrojen çevrimi (Beşergil [10]).

Sistemdeki çevrimi: Güneş enerjisi fotovoltaik piller yoluyla elektrik enerjisine dönüştürülür, elektrik enerjisi suyu oksijen ve hidrojene ayırmada kullanılır, oksijen atmosfere verilirken hidrojen depolanır, taşınır ve dağıtımına verilir. Son olarak hidrojen oksijenin birleşmesiyle açığa çıkan enerji iş ve ısı için harcanır; bu sırada oluşan su (veya buhar) atmosfere verilir ve çevrim tamamlanır (Beşergil [10]).

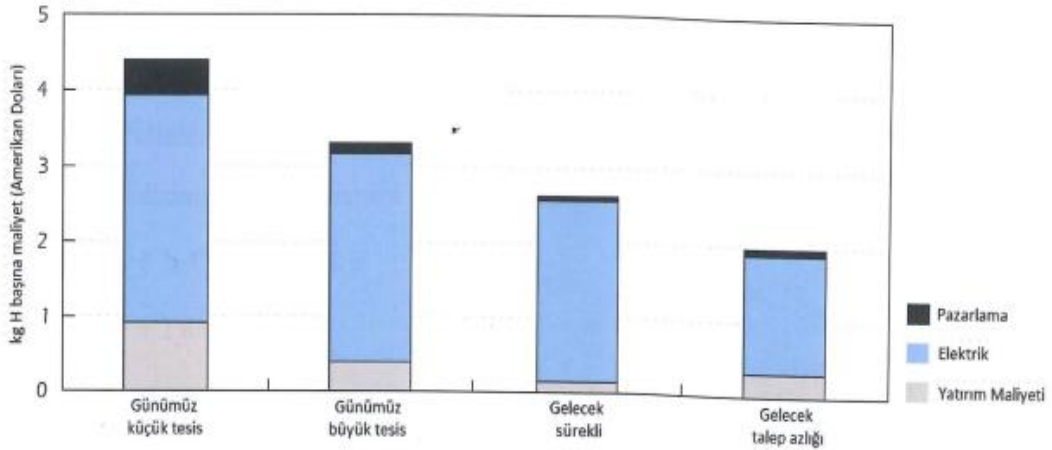
### • Suyun Elektrolizi

Suyun elektrolizi, elektrik enerjisi yardımıyla suyun hidrojene ve oksijene ayrılması işlemidir. (IEA [11]).



Suyun elektrolizi için gerekli olan toplam enerji ihtiyacı sıcaklıkla bir miktar artarken, elektrik enerji ihtiyacı azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta elektroliz işlemi, diğer işlemlerde açığa çıkan atık ısı kullanıldığında daha da uygun hale gelmektedir (IEA [11]).

Bu global olarak elektrik üretimini büyük bir kısmının kıyasla düşük verimle, fosil enerji kaynaklarından sağlandığı düşünüldüğünde özellikle önem taşımaktadır. Elektrolitik hidrojenin gelecekteki potansiyel maliyeti, üretim maliyetinde düşüşün görülebileceği de göz önüne alınarak Şekil 2.6'da gösterilmiştir (IEA [11]).

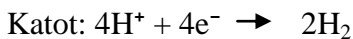
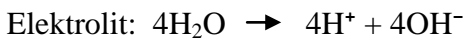


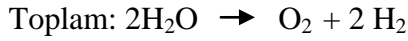
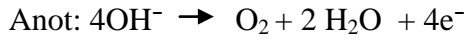
Şekil 2.6 Elektrolitik hidrojenin gelecekteki potansiyel maliyeti (IEA [11]).

### • Alkalin Elektrolizi

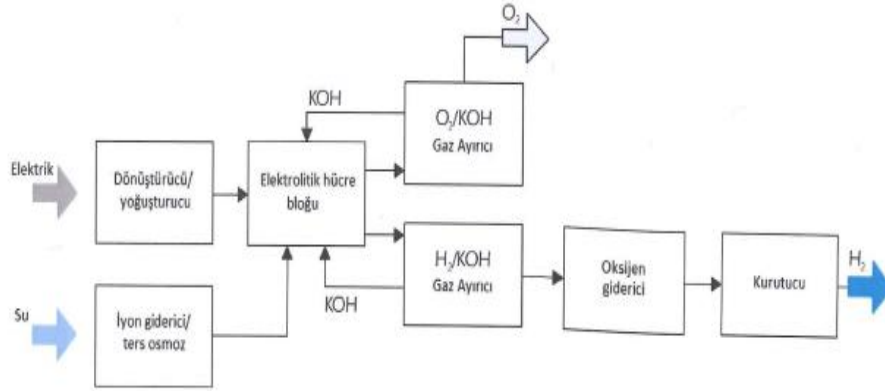
Alkalin elektrolizi, elektrolit olarak KOH'un sulu çözeltisini kullanır. Alkalin elektrolizi sabit uygulamalar için uygundur ve çalışma basıncı 25 bar'a kadar çıkabilir. Alkalin elektrolizi, endüstriyel uygulamalarda uzaktan insansız kontrole imkan veren gelişmiş bir teknolojidir.

Alkalin elektroliz hücresinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.





Ticari elektrolizörler genellikle bir hücre yığını içindeki birçok elektrolitik hücreden meydana gelmektedir. Alkalın elektrolizörler genellikle Şekil 2.7’de gösterilen ana bileşenleri içermektedir.



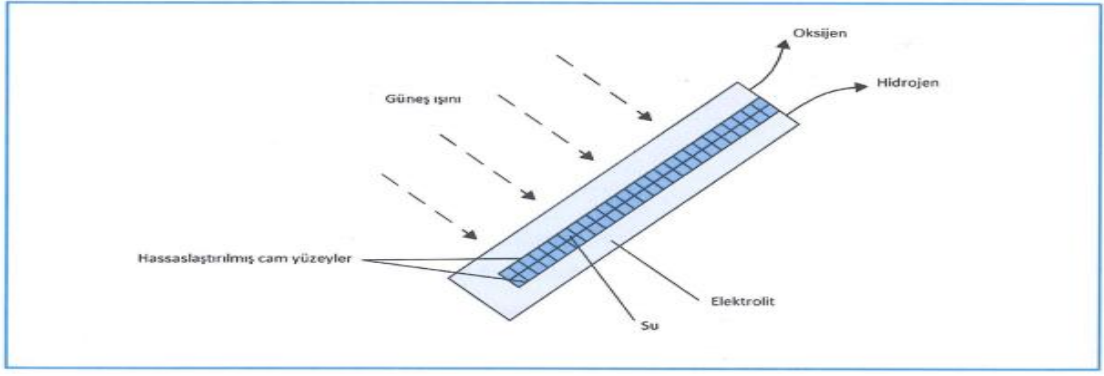
Şekil 2.7 Alkalın elektrolizin akış şeması (IEA [11])

#### • Fotoelektroliz

Elektrolizörlerle birleştirilmiş fotovoltaik sistemler ticari olarak kullanılmaktadır. Bu sistemler, üretim fotovoltaik (PV) hücreden elektrik ya da elektrolizden hidrojen şeklinde olduğundan esneklik sağlamaktadır. Doğrudan fotoelektroliz, iki sistemi tek bir aygıtta birleştiren PV elektroliz sistemine alternatif bir sistemdir (Şekil 2.8).

Suyun foto-elektrolizinde, suyun hidrojene ve oksijene ayrılması için ışık kullanılmaktadır. Bu sistemler, konvansiyonel iki aşamalı teknolojilerle karşılaştırıldığında elektrolitik hidrojenin maliyetinin düşmesine olanak sağlamaktadır (IEA [11]).

Genel olarak hidrojen üretimi sadece ultraviyole ışık kullanılarak yapılabilmektedir fakat ultraviyole ışık güneş spektrumunda görünür ışıktan daha az yoğunur (Demirgil vd [14]).



Şekil 2.8 Foto-elektrolitik hücrenin çalışma prensibi (IEA [11]).

- **Suyun Termal Parçalanması**

Merkezi bir kolektörle sağlanan bir termal güneş gücü fabrikasında sıcaklık 3000 °C ye kadar çıkar. Oysa su 2000 °C'nin üstünden ısıtıldığında hidrojen ve oksijene parçalanır, dolayısıyla doğrudan güneş enerjisiyle suyu parçalamak çok ekonomik bir prodestir. Bu konuda, disosiyasyonun daha düşük sıcaklıklarda olması amacıyla çeşitli katalizörler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır (Beşergil [10]).

#### 2.1.4 Hidrojenin Kullanım Alanları

Endüstride, ulaşımda ve evlerde hidrojen kullanımı aslında sanıldığı kadar yeni değildir. (Kükreler [15])

Hidrojenin sanayide başlıca kullanıldığı alanlar şu şekildedir :

**Katalitik hidrojenlenme:** Amonyak sentezi, metil alkol sentezi, sıvı yakıt sentezi, bitkisel yağ katılaştırma, yağ asitlerinden alkol elde edilmesi, fenolden kapalı hegzanol, benzenden kapalı hegzan elde edilmesi, yapay iplik elde edilmesi, ilaç.

**Yakıt olarak:** Kaynak alevi, metal ısı bileşiminde, elektrik üretiminde, roketler ve hava araçlarında kullanılır.

**Metalurjide:** İndirgeme maddesi, tungsten ve molibden elde edilmesi, metal hibritler hazırlamada kullanılır.

Ayrıca hidrojen, direk buhar gerektirecek sanayi alanlarında yüksek verimle kullanılabilir. Örneğin kağıt, kimya endüstrisi, süt fabrikaları, konserve fabrikaları, kükürt ve tekstil, şeker fabrikaları gibi su buharı gereken alanlarda hidrojenin oksijenle

yakılması ile elde edilebilir. Ayrıca demir ve diğer madenlerin eritilmesinde kullanılabilir (Sarıtaş [8]).

Hidrojen ulaşımda ise taşıtlar için çok elverişli bir yakıt olduğundan tercih edilir (Sarıtaş [8]). Uygun şekilde depolandığı takdirde hidrojen, ister sıvı ister gaz halde yakıt olarak kullanılabilir. İdeal yanma nitelikleri, hafifliği ve yüksek enerji yoğunluğuyla taşıtlar için önemli avantajlara sahiptir. Hidrojen, daha yüksek ateşleme hızına, daha geniş ateşleme sınırlarına, daha yüksek patlama sıcaklığına sahiptir, daha yüksek sıcaklıkta yanar ve benzinden daha düşük ateşleme enerjisine ihtiyaç duyar. Ayrıca fosil yakıtlardan daha verimlidir (benzinden %50 daha verimli yanar (Kükreler [15]) ve çevre kirliliğine yol açmaz (Sarıtaş [8]). Kirliliğin azaltılması için benzin, etanol, metanol ve doğalgazla karıştırılabilir. Tamamıyla hidrojen yakan bir motor sadece su ve az miktarda azot oksit üretecektir (Kükreler [15]). Özellikle taşımacılık şirketleri (tren, vapur, uçak) için hidrojen yakıt olarak kullanımı idealdir. Hidrojen süpersonik uçaklar için de çok elverişlidir, hafif olduğu için kalkışı kolaylaştırdığı gibi yakıt tüketimini azaltır (Sarıtaş [8]). Hidrojenin birim ağırlık başına enerji kapasitesi çok yüksek olduğu için hidrojenle çalışan hava taşıtları daha fazla yük taşıyabilirler ya da menzillerini önemli ölçüde arttırabilirler. Fakat hidrojenin taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilmesi için önemli avantajlar olsa da, benzinin yerini alabilmesi için en azından 20 yıllık bir sürenin geçmesi gerektiği öngörülmektedir (Kükreler [15]).

Hidrojen, diğer alternatif enerjiler arasında bir köprü görevi yaptığından, bir birleştirici ve taşıyıcı görevi üstlenir. Bir bölgede alternatif enerjilerden en az bir tanesi kullanılabilir. Bu kurulan merkezde hidrojen üretilip yakın çevreye hidrojen dağıtımı yapılabilir. Belirli bir mesafede enerjiyi elektrik olarak nakletmekten hidrojeni borularla nakletmek daha ekonomik olur. Örneğin ülkemizde elektriğin taşınmasında kaybolan enerji miktarı, Keban barajının yılda ürettiği elektrik enerjisinin 1,5 katı kadardır. Ayrıca yer altında taşındığından daha az yer işgal eder. Elektrik nakledildiği yerde kullanılmalıdır, fakat hidrojen depolanabilir ve istenildiğinde kullanılabilir. Bu şekilde enerji dağıtımı, uzak bölgelerde üretilen elektriği naklederken oluşan kayıplardan dolayı, elektrik olarak taşımaktan daha verimli ve kolaydır (Sarıtaş [8]).

Hidrojen sürekli üretim yapmayan (güneş, rüzgar) ya da enerji tüketim merkezlerinin çok uzağında inşa edilen (hidroelektrik, jeotermal) enerji tüketim tesislerinde üretilen enerjinin tamamının ya da o su için kullanılmayan kısmının depolanması için kullanılabilir.

Yakıt pilleri, hidrojen elde edilmesi için geliştirilen bir teknolojidir. Yakıt pillerinde elektroliz prosesi tersine çevrilerek, hidrojenle oksijen elektro-kimyasal bir prosesle birleştirilir. Bunun sonucu elektrik, su ve ısı açığa çıkar. ABD'nin uzay programında, otomobil ve otobüsleri çalıştıracak güçte yakıt pilleri geliştirilmiştir ve çeşitli şirketler yakıt pilleri üzerine çalışmalara devam etmektedirler (Kükrer [15]).

Hidrojenin, ileride geniş olarak kullanılması beklenen alanlar yukarıda anlatılanlardan elektrik elde edilerek sanayi ve evlere dağıtılması, araçlarda yakıt olarak ve evlerde ısıtma amaçlı olarak kullanılmasıdır (Sarıtış [8]).

### **2.1.5 Hidrojen Depolanması**

Hidrojen birçok kişi tarafından ideal bir yakıt olarak düşünülmesine rağmen, depolanması, dağıtımı ve taşınması problem olmaya devam etmektedir (İzgi [16]).

Hidrojen depolamada amaçlanan özellikler şöyledir;

- 1) Olabildiğince yüksek geri dönüşümlü depolama kapasitesi
- 2) Olabildiğince düşük geri bırakım sıcaklığı
- 3) Zehirlenmeye karşı direnç ve bağlı olarak olabildiğince yüksek tekrarlanabilir dolum sayısı (Kükrer [15])

Hidrojen, gaz, sıvı ve katı olmak üzere 3 farklı şekilde saklanabilir (İzgi [16]).

Hidrojenin depolanmasında dört ana teknik mevcuttur. Bunlar;

- |                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| a) Sıkıştırılmış gaz, | b) Karyojenik sıvı,    |
| c) Metal hidrit       | d) Karbon adsorpsiyonu |

Kısa dönemde en uygulanabilir olanlar ilk ikisidir. Metal hidrit yöntemi gelişmiş bir yöntem olsa da rekabet edebilir olması için daha fazla araştırma gereklidir. Karbon adsorpsiyonu ise henüz olgunlaşmamış bir teknik değildir, ancak araştırma-geliştirme çalışmalarının sonunda hedefler gerçekleştirilirse uygulanabilir yöntem olarak görülmektedir. Hidrojenin son kullanımda depolama teknikleri her bir uygulama için farklıdır (Mert [4]).

#### **2.1.5.1 Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanması**

Bu depolama oda sıcaklığında yüksek basınca dayanıklı tankta yapılmaktadır. Sıkıştırılmış gaz depolamada tankın ağırlığına dolayısıyla tankın tipine bağlı olarak

ağırlıkça %1-7 hidrojen depolanmaktadır. Daha hafif, dayanıklı ve ağırlıkça daha fazla hidrojen depolayabilen tanklar daha pahalıdır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin %20'si kadarı harcanır (Mert [4]).

#### **2.1.5.2 Sıvılaştırılmış Sıvı Olarak Depolanması**

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

Ayrıca sıvılaştırma yakıtın enerji içeriğinin %40 kadarını gerektirir. Diğer bir dezavantaj izolasyona rağmen tanka ısının sızmasıdır. Bu sızma sonucunda hidrojen kaynar. Ancak basınçlı tank kullanılarak bu problem çözülebilir ama bu da ağırlığı ve boyutu arttırır (Mert [4]).

#### **2.1.5.3 Metal Hidrit Halinde Depolanması**

Hidrojen atomları çok küçük olduğundan granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa kolay girmekte ve titanyum, zirkonyum ve vanadyum veya nadir elementler ile kolaylıkla M-H bağları oluşturabilmektedir. Burada  $H_2$ , hidrojen saklayan maddeler olarak isimlendirilen maddelere bağlanmakta veya absorbe edilmektedir (İzgi [16]).

Bu amaçla çeşitli metaller kullanılmaktadır. Kullanım sırasında da ısıtma ile hidrojen salınır. Metal hidrit sistemler güvenilir ve az yer kaplar, ancak ağırdır ve pahalıdır. Araştırma aşamasında olan uygulamalarda ağırlıkça %7 hidrojen depolanabilmektedir. Sıkıştırılmış gaz veya karyojenik sıvı depolamanın aksine metal hidrit yeniden doldurulmada çok az enerji gerektirir. Ancak yakıtın dışarıya salınımı için enerji harcanır. Düşük sıcaklıkta metal hidrit depolanmasında bu enerji, yakıt hücresinin veya motorun atık ısısından elde edilebilir (Mert [4]).

#### **2.1.5.4 Karbon Adsorpsiyonuyla Depolanması**

Bu teknik hidrojeni basınç altında oldukça gözenekli süperaktif grafit yüzeyine depolar. Bazı uygulamalarda soğuk ortam bazılarında oda sıcaklığı gereklidir. Mevcut sistem ağırlıkça %4 hidrojen depolar. Bu verimin %8'e çıkması beklenmektedir. Bu teknik sıkıştırılmış gaz depolamaya benzer, ancak burada basınçlandırılmış tank, grafit ile

doldurulur. Grafitler ek ağırlık getirmesine rağmen aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolanabilmektedir (Mert [4]).

### **2.1.5.5 Cam Mikrofiberlerde Depolanması**

Küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 mm arasında değişen ve duvar kalınlıkları ~1mm olan cam küreler kullanılır. Bu mikroküreler 200-400°C’de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerin içine dolar. Cam oda sıcaklığına soğutulduğunda, hidrojen kürelerin içine hapsolür. Kullanılacağı zaman kürelerin ısıtılması ile hidrojen tekrar açığa çıkar (Mert [4]).

### **2.1.6 Hidrojen Yakıtının Özellikleri**

Bugün yakıt seçimindeki kriterler olarak; motor yakıtı olma özelliği, dönüşebilirlik ya da çok yönlü kullanıma uygunluk, kullanım verimi, çevresel uygunluk, emniyet ve efektif maliyet açısından yapılan değerlendirmeler, hidrojen lehine sonuç vermektedir. Yakıtın dönüşebilirliği ya da çok yönlü kullanımı, yanma işlemi dışında, diğer enerji dönüşümlerine uygunluğunu gösterir. Hidrojen alevli yanmaya, katalitik yanmaya, direkt buhar üretimine, hibritleşme ile kimyasal dönüşüme ve yakıt hücresi ile elektrik dönüşümüne uygun bir yakıt iken, fosil yakıtlar yalnızca alevli yanmaya uygundur.

Hidrojen alevli yanma özelliği ile içten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde ve ocaklarda yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin direkt buhara dönüşüm özelliği, buhar türbinleri uygulamasında kolaylık sağlamaktadır. Hidrojenin katalitik yanma özelliğinden mutfak ocakları, su ısıtıcılar ve sobalara uygulanmasından yararlanılmaktadır. Hibritleşme özelliği, emniyetli hidrojen depolaması açısından önemlidir.

### **2.1.7 Hidrojenden Enerji Üretimi**

Hidrojenin oksidasyonunun kimyasal enerjisi içten yanmalı uygun bir motorda termal enerji ve daha sonra da mekanik enerjiye çevrilebilir. Hidrojen, otomotiv yakıtı olarak benzinden daha yararlıdır. Bu yararları bu şekilde sıralayabiliriz;

- a) Hidrojen havada yanması yüksek sıcaklığa sahip olur ve bu da NO<sub>x</sub> gazlarının oluşmasına sebep olur. Fakat bunların miktarı benzinle çalışan bir motorun sadece %20’si kadardır.

b) Hidrojenin enerji yoğunluğu (28,700 kcal/kg) oysa bu miktar benzinin enerji yoğunluğu olan 10,630 kcal/kg den yaklaşık 3 katı kadar daha fazladır.

Hidrojenin yanmasıyla oluşan CO<sub>2</sub> gazlarının miktarı 0 iken benzinin yanmasıyla 2,27 lg/Q kadar CO<sub>2</sub> gazı üretir. Burada geçen Q<sub>x</sub> , bir litre benzinin ısı değeridir. Üstelik hidrojenin tutuşma sıcaklığı benzininkinden daha düşüktür. Hidrojen, benzinden daha fazla havayla karışmakta ve bunun sonucu olarak tam yanma reaksiyonu tamamen gerçekleşmekte ve bu yüzden verim daha fazla olmaktadır.

## 2.2 TİTANYUM

### 2.2.1 Titanyumun Tarihçesi

Titanyum, 1791'de William Gregor tarafından İngiltere'de keşfedildi ve Martin Heinrich Klaproth tarafından Yunan mitolojisindeki Titan'a atfen bu şekilde isimlendirildi. Gregor bir mineralde tanımlayamadığı beyaz bir metal oksit buldu ve bu oksitin bilinen hiçbir elementin özelliklerine uymadığını fark etti. Aynı zaman zarfında Franz Joseph Muller de tanımlayamadığı benzer bir maddeyi üretti. Bunlardan bağımsız olarak Alman kimyager Martin Heinrich Klaproth 1795'de Macaristan'da bir rutil mineralinde oksidi yeniden keşfetti. Klaproth oksidin yeni bir element içerdiğini buldu ve elemente titanyum ismini verdi.

Titan, mühendislikte kullanılan metaller arasında doğadaki yaygınlığı bakımından alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra dördüncü sıradadır. En önemli titan cevherleri rutil (TiO<sub>2</sub>) ve ilmenittir (FeTiO<sub>3</sub>). Rutil cevheri yaklaşık % 95 TiO<sub>2</sub> , ilmenit cevheri ise yapısındaki farklılıklara bağlı olarak % 40 - % 60 arasında TiO<sub>2</sub> içerir (Girgin [17]).

Titanyum neredeyse tüm canlı varlıklarda, kayalarda, sulara ve toprakta bulunur. En yaygın bileşiği olan titanyum dioksit beyaz pigment imalatında kullanılır. Diğer bileşiklerinden titanyum tetraklorid (TiCl<sub>4</sub>) sis perdelerinde, havaya yazı yazımında kullanılır.

Titanyumu cevherlerinden çıkarmak zahmetli ve pahalı bir süreç gerektirir. Titanyumu karbonun varlığında normal biçimde ısıtarak ayırmak mümkün değildir, çünkü bu işlemin sonucu titanyum karbittir. Metal yüksek sıcaklıklarda oksijen ile reaksiyon verdiği için kendi dioksidinin redüksiyonu ile üretilemez. Bu yüzden titanyum metali

ticari olarak, karmaşık ve pahalı bir yığın işleme metodu olan Kroll süreci ile üretilir. Titanyumun görelî olarak yüksek piyasa değeri esas olarak metalin bir diğeri pahalı metal olan magnezyumun feda edildiği işlem süreciyle bağlantılıdır. Kroll sürecinde ilk olarak oksit klorlama yöntemi ile klorüre dönüştürülür. Bu sayede klor gazı, karbonun varlığında  $TiCl_4$  oluşması için akkor rutil veya ilmenite geçiş yapar.

Doğada ticari önemde rutil cevherinin çok az olmasına karşın ilmenit cevheri bol ve yaygın olarak bulunmaktadır. Rutilin hemen tümü sahil kumlarından, ilmenit ise sahil kumlarından olduğu kadar diğeri tür cevher yataklarından da elde edilmektedir. Başlıca rutil yatakları Avustralya, Hindistan ve Meksika'da; ilmenit yatakları da Avustralya, Norveç, SSCB, ABD, Kanada ve Brezilya'dadır.

### 2.2.2 Titanyum Hakkında Genel Bilgi

Titanyum sembolü Ti olan 22 atom numaralı kimyasal elementtir. Hafif, güçlü, parlak, korozyona karşı dirençli grimsi bir geçiş metalidir. Titanyumun atom numarası 22, atom ağırlığı  $47.867 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  dir. Elektron dizilimi  $[Ar] 3d^2 4s^2$  şeklindedir.

Metalik bir ak element olan titanyum sahip olduğu yüksek dayanıklılık-ağırlık oranı ile bilinir. Düşük yoğunluklu hafif ve güçlü bir metaldir. Saf haliyle tamamen esnektir (özellikle oksijensiz ortamda). Parlak, metalik beyaz renklidir. Görelî olarak yüksek erime noktası ( $1,649 \text{ }^\circ\text{C}$  or  $3,000 \text{ }^\circ\text{F}$ 'nin üstünde) ile dayanıklı metallere olması açısından kullanışlıdır.

Titanyumun kimyasal ve fiziksel özellikleri zirkonyumunkiler ile benzerlik gösterir. Ti ve Zr elementlerinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Titanyum ve Zirkonyumun bazı fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikleri	Titanyum	Zirkonyum
Atom Numarası	22	40
Atom Ağırlığı	47.867	91.22
Yoğunluk, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.506	6,49

Çizelge 2.2 Titanyum ve Zirkonyumun bazı fiziksel özellikleri devamı

Fiziksel Özellikleri	Titanyum	Zirkonyum
Erime noktası, °C	1668	1830
Kaynama noktası, °C	3287	2900
20 °C'de elektrik direnci, ohm.cm	$42 \times 10^{-6}$	$40 \times 10^{-6}$
Elektronik konfigürasyonu	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>

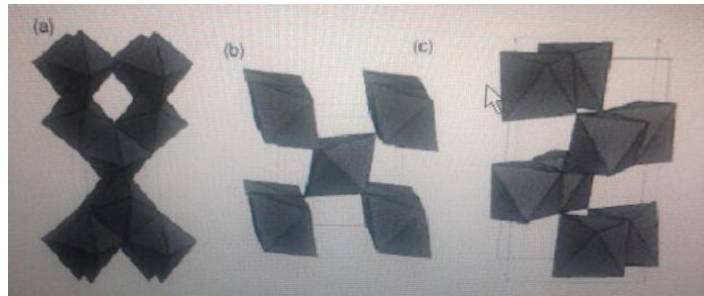
Titanyum elementinin iki allotropik türü ve <sup>46</sup>Ti'den <sup>50</sup>Ti'ye beş tane doğal izotopu bulunur. Bunlardan <sup>48</sup>Ti doğal olarak en bol bulunan izotoptur (73.8%).

Metal dimorfik allotroptur. Kristal yapısı 882 °C'de (1,619 °F) cisim merkezli kübik beta formdan hegzagonal alfa forma değişir. Alfa formunun özgül ısısı titanyum geçiş sıcaklığına ulaşıncaya kadar çarpıcı bir şekilde yükselir sonra tekrar düşer ve sabit kalır, beta form için ise sıcaklıktan bağımsızdır.

Zirkonyum ve hafnyuma benzer şekilde, ekstra bir omega fazı vardır, bu faz yüksek basınçlarda termodinamiksel olarak kararlıdır ancak normal basınçta yarı kararlı olabilir.

Titanyumun en ünlü kimyasal özelliği korozyona karşı gösterdiği müthiş direncidir. Neredeyse platin kadar dirençli olan element asitler, klor gazı ve yaygın tuz çözeltilerinin maruziyetine karşı koyabilecek yeterliliktedir. Saf titanyum su içerisinde çözünmez ancak yoğun asit içinde çözünebilir.

Titanyum dioksidin anataz, rutil ve brokit formlarının kristal yapıları Şekil 2.9'da görülmektedir.



Şekil 2.9 Titanyum dioksidin kristal yapıları: a) Anataz b) Rutil c) Brokit

Titanyum havada 610 °C (1,130 °F) ve daha yüksek sıcaklıklarda titanyum dioksit oluşturarak yanar. Titanyum ayrıca saf azot içinde yanan birkaç elementten biridir (800 °C veya 1,472 °F sıcaklığında yanarak titanyum nitrit oluşturur). Titanyum klor gazı, klorid solüsyonları ve organik asitlerin çoğu ile birlikte, seyreltik sülfürik ve hidroklorik aside karşı dirençlidir. Element paramanyetiktir (miknatısla zayıf etkileşim gösterir), elektriksel ve ısı iletkenliği düşüktür.

Titanyum ve titanyum alaşımları düşük yoğunluk, yüksek mukavemet, yüksek korozyon direnci gibi özellikleri, bir arada bulundurduğu için birçok değişik uygulama için uygun malzemelerdir. Titanyumun mühendisleri ilgilendiren en önemli özellikleri; yüksek korozyon, yüksek ısı verime ve yüksek mukavemet/yoğunluk oranına sahip olmasıdır. Kimyevi madde ve petrol üretiminde, denizel ortam yapılarının inşasında, biyomedikal ağıtlarda, otomotiv endüstrisinde ve spordan elektroniğe kadar birçok tüketim malında titanyum kullanımı, sunduğu önemli özellikleri nedeniyle vazgeçilmez olmuştur.

Son 60 yıldan beri önemi giderek artan titanyum, dünyada en çok kullanılan metalik malzemeler arasında alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra dördüncü sırada yer almaktadır (Zitnansky ve Caplovic [18]).

Titanyum ve titanyum alaşımlarının günden güne tüketimi artmaktadır. Titanyum ve alaşımları havacılık endüstrisi, kimyasal tesisler ve prosesler, denizcilik ve kıyı ötesi uygulamalar, savunma sanayi, mimari, takı ve süs eşyası üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. 1960'lardan itibaren yüksek korozyon dayanımı ve biyolojik uyumluluğu nedeniyle biyomedikal alanda ve dışçilikte de yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Long ve Rack [19]).

Sonuç olarak titanyum ve titanyum alaşımları; mühendislik uygulamalarında kullanımı giderek artan bir metal grubu haline gelirken günlük yaşantımızda da bazen bir gözlük çerçevesi, bazen bir kol saati kayışı, bazen de bir spor ayakkabının tabanında destek malzeme olarak karşımıza çıkabilmektedir.

### **2.2.3 Dünya Titanyum Mineralleri Hakkında Bilgiler**

Dünya toplam rutil rezervi görünür-muhtemel olarak 125 milyon ton, ilmenit rezervleri ise 428 bin tondur. Rezervlerin ve üretimin önemli bir kısmını Avustralya'nın doğu ve batı kıyılarındaki sahil plaserleri oluşturmaktadır. Avustralya'yı Brezilya, Hindistan, Güney Afrika Cumhuriyeti, Sri Lanka, A.B.D. izlemektedir.

En önemli üretici ülke konumunda Avustralya yer almaktadır. En önemli rutil ve ilmenit tüketici ve ithalatçı ülke ise A.B.D.'dir. Avustralya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Hindistan gibi önemli üretici ülkeler daha çok dış pazarlar için üretim yaparlar.

#### **2.2.4 Türkiye Titanyum Mineralleri Hakkında Bilgiler**

1951 yılından bu yana Türkiye sahil kumlarında yapılan araştırmalar sonunda titanyum mineralleri (rutil ve ilmenit) ve zirkon varlığı tespit edilmiştir. Özellikle İstanbul- Şile, Adapazarı-Karasu ve Çanakkale-Odun İskelesi mevkinde bulunan sahil kumlarında bu minerallerin zenginleştiği belirlenmiştir. Bunlardan sadece Adapazarı-Karasu bölgesinde yapılan sondaj çalışmaları sonunda %4 TiO<sub>2</sub> içeren bir bölge tespit edilmiştir. Yapılan ön değerlendirmelere göre ortalama tenörün %1,5 TiO<sub>2</sub> ve rezervin yaklaşık 1,5 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu bölgeden alınan temsili numune üzerinde yapılan cevher zenginleştirme çalışmaları sonunda %41 TiO<sub>2</sub> içeren bir ağır mineral ön konsantresi elde edilmiştir (İ.Ü.Maden Müh.Böl.ve MTA). Elde edilen bu konsantre kimyasal ve mineralojik açıdan Avustralya'nın Murray Basın Bölgesindeki kumlardan elde edilen ağır mineral konsantresiyle benzerlik göstermektedir.

#### **2.2.5 Titanyum Ve Titanyum Alaşımlarının Kullanım Alanları**

Titanyum ve alaşımlarının; kimyasal, endüstriyel, denizcilik ve uzay ile ilgili uygulamaların geniş bir yelpazesinde üstün, oldukça güvenilir ve ekonomik olduğu teknik açıdan kanıtlanmıştır. Geleneksel olarak titanyumun kullanımı uzay, uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Metalin kuvvetli ve rijit yapısı, düşük özgül ağırlığı ve görece hafif oluşu, yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve korozyona karşı direnci kullanımın bu özel alanlarda yaygınlaşmasına neden olmuştur. Son yıllarda metalin yeni işleme yöntemlerinin gelişimine paralel olarak biyomedikal aparatlardaki ve dental implantlardaki kullanımı artmaktadır(AKAGÜNDÜZ [20]).

En yaygın kullanılan beyaz pigment olan titanyum dioksit çok beyaz olup, çok yüksek bir refraktif indekse (n=2,4) sahiptir. Sahip olduğu yüksek refraktif indeks ve parlak beyazlıktan dolayı, pigmentler için etkili bir opaklaştırıcı olmaktadır. Titanyum dioksidin önemli bir diğer avantajı da, UV ışık altında renginin solmamasıdır. Sahip olduğu iyi bir dispersiyon ve optik özelliklerden dolayı boyalar için mükemmel bir katkı

maddesi olmaktadır. Toz formu, boya ve kaplama, plastikler, kağıt mürekkep, fiber, gıda ve kozmetik ürünlerinde beyazlık ve opaklık vermek amacıyla kullanılmaktadır.

### **2.2.5.1 Titanyum Ve Alaşımlarının Biyomedikal Uygulamaları**

Biyomalzemelerde en önemli özellik biyouyumluluk olup, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı vb.) oluşturmeyen malzemelerdir. Metalik biyomalzemelerden olan titanyum ve titanyum alaşımları, kemikle bağlanması iyi olan ve doku tarafından kabul edilirliliği yüksek olan biyomalzemelerdir.

Titanyum ve alaşımlarının biyomedikal alanda kullanımlarını sağlayan faktörler şunlardır:

- Mekanik dayanıklılığın uygun olması
- Titanyum ve alaşımlarının havada okside olmasıyla meydana gelen oksit tabakasının, materyalin fizyolojik çevrede kararlı kalmasını sağlamak
- Bu oksit tabakasının vücut içinde titanyumu korozyona karşı dirençli kılması
- Titanyumun diğer benzeri olan pasif olmayan metallerle kaplanabilir olması ve vücutta galvanik akıma neden olmaması
- Biyolojik olarak uyumlu olması

Titanyum oksijenle çok çabuk reaksiyona girdiği için yüzeyinde daima koruyucu bir titanyum dioksit tabakası görülür. Bu sayede korozyona karşı yüksek direnç gösterir dolayısıyla doku uyumu en iyi olan metaldir.

### **2.2.5.2 Titanyum Ve Alaşımlarının Havacılık Uygulamaları**

Titanyum kullanımı ilk olarak uçak ve uzay endüstrisiyle başlarken zamanla, söz konusu üstün özellikleri nedeniyle birçok alana yayılmaya başlamıştır. Hafifliği ve yüksek mukavemeti nedeniyle havacılık uygulamalarında kendine yer bulmuştur.

Titanyumun havacılık sanayinde yaygın kullanımının önemli sebepleri;

- Hafiflik
- Çalışma sıcaklığı
- Korozyon direnci

- Polimer matriksli kompozitlerle galvanik uyumluluk
- Hacim kısıtlamasıdır.

### **2.2.5.3 Titanyum Ve Alaşımlarının Otomotiv Uygulamaları**

Yakıt tasarrufu sağlayan ve çevreye daha az zarar veren araçlara olan talebin artması araçların ağırlığının hafiflemesi ve performansın artırılmasını gerektirmiştir. Bu noktada yüksek korozyon direnci ve güce sahip titanyum alaşımları başlıca tercih maddesi olmuştur. Ancak titanyumun maliyeti arttırması otomotiv endüstrisinde daha yaygın olarak kullanılmasının önündeki en büyük engeldir ve kullanımını yarış otomobilleri, motorları ve Formula 1 araçları gibi yüksek performans ve dayanıklılık gerektiren araçlarla sınırlamıştır.

Titanyumun pahalı bir malzeme olması kullanım yaygınlığının önündeki en önemli engeldir. Yakın gelecekte titanyum fiyatlarının çok fazla düşmesi beklenmemektedir. Umut edilen yüksek hacimli otomotiv pazarında fiyatların havacılık alanındakinin yarısı ya da üçte biri oranında ucuzlayacağı ve böylece otomotiv endüstrisinde de titanyumun daha yaygın olarak kullanılmasıdır.

### **2.2.5.4 Titanyum Ve Alaşımlarının Dişçilikte Uygulamaları**

Titanyum, 1950'li yıllarda ilk olarak havacılık endüstrisinde “muhteşem metal” olarak kullanılmaya başlanmıştır. Sonraki dönemde ise medikal ve dental alanda geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Titanyum ve alaşımları, mükemmel biyolojik uyumları ve korozyon dirençleri, düşük elastiklik değerleri ve yüksek direnç gibi özellikleri sayesinde diş hekimliğinde dental implantların, hareketli ve sabit protezlerin yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır(UZUN,BAYINDIR [21]).

Diğer özelliklerinin yanı sıra titanyum ve alaşımlarının diş hekimliği uygulamalarında tercih edilmelerinin en önemli nedeni, biyolojik uyum özellikleridir. Titanyum ve alaşımlarının biyoyuyum özellikleri, üstün korozyon direncinden kaynaklanmaktadır. Korozyon direnci ise yüzeyde oluşan ve materyali elektrokimyasal ataklara karşı koruyan pasif oksit tabakasının bir sonucudur. Biyolojik uyumu belirleyen diğer bir kriter de normal şartlar altında titanyumun kemikle temasının mükemmel olması ve üzerinde hidroksiapatite benzer tarzda kalsiyum fosfattan zengin bir tabakanın şekillenmesine imkan tanınmasıdır.

### **2.2.5.5 Titanyum Ve Alaşımlarının Diğer Bazı Kullanım Alanları**

Titanyum daha çok asit yağmuru, volkanik serpinti, kentsel kirlilik gibi Őiddetli atmosfer koşullarına maruz kalan parçalarda da kullanılmaktadır. Burada titanyum, binanın atmosfer koşullarından en az hasar almasını sağlamaktadır. Titanyumun bir başka avantajı da paslanmaz çeliğin yarısı, alüminyum da öte biri kadar bir ısıl genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Bu durum inşasında fazla cam ya da beton kullanılan binalarda titanyum kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Düşük ısıl genleşme katsayısının bir sonucu olarak hareketli çatılar gibi büyük titanyum yapılarda gece gündüz ısı farkının neden olduğu gerilim en aza indirilebilmektedir.

Titanyum alaşımları yüksek performanslı malzemeler olarak bilinmektedir. Yeni kullanım alanları araştırılırken yine yüksek performans gerektirecek alanların araştırılması gerekmektedir ve bu durum özellikle yüksek performans gerektiren spor dallarında ne çıkmaktadır. Titanyum ve titanyum alaşımlarının kullanıldığı başlıca alanlar golf, tenis, bisiklet, su altı sporları, dağcılık, trekking ve kış sporlarıdır. Örneğin, golf oynarken ana amaç topu mümkün olduğunca uzağa atabilmektir ve bunu sağlamak için golf sopasının ucu en önemli elemandır. Önceleri ağaç kullanılarak üretilen uçlar daha sonra elik kullanılarak üretilmeye başlanmıştır.1990'ların ortalarında ise ilk kez titanyum kullanılarak üretilen uçlar pazara sürülmüştür. Düşük ağırlıklı metaller kullanmak üreticilere daha büyük uçlar üretip ağırlığı hafif tutma şansını tanımaktadırlar.

Titanyum oksit şu anda bilinen en beyaz boya maddesidir. Titanyum beyazı adı altında boya endüstrisinde geniş çapta kullanılır. Bunun dışında; kozmetik endüstrisi, linolyum (muşamba), yapay ipek, beyaz mürekkep, renkli cam, deri ve kumaş boyanması, kaynak elektrotları yapımı ve kağıt endüstrisi gibi pek çok alanda da kullanılabilir.

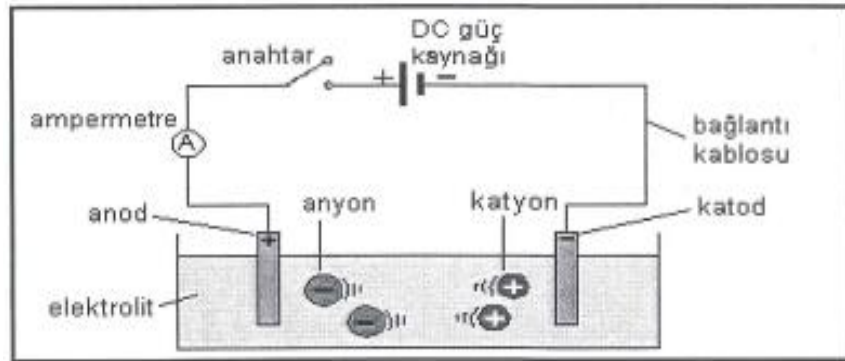
## **2.3 ELEKTROLİZ**

Bir elektrolit içine iki elektrot daldırılıp, bu hücreye dıştan bir akım uygulayarak elektrotlarda kimyasal reaksiyonlar meydana getirilmesi olayına elektroliz denir. Elektrolizin meydana gelmesi için, hücreye anot ve katot denge potansiyellerinin toplamından daha büyük potansiyelde bir dış akımın uygulanması gerekir.

Katotta yürüyecek olan indirgenme reaksiyonları için elektrona ihtiyaç vardır. Bu elektronlar dış akım kaynağından sağlanır. Elektroliz hücresinde de akım yönü katotdan

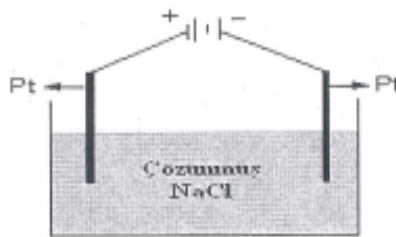
anoda doğrudur. Bir elektroliz hücresi ve bir pil arasında elektrokimyasal olaylar açısından bir fark yoktur. Aradaki fark pillerde anot ve katot reaksiyonlarının kendiliğinden yürümesidir. Elektroliz hücresinde dışardan uygulanan akım ile anot ve katot potansiyelleri denge potansiyellerinden daha yüksek bir değere çıkarılarak kimyasal reaksiyonların oluşması zorlanır.

Asit, baz ve tuzlar sıvı halde ya da çözeltileri elektrik akımını iletirler. Elektrik akımını ileten bu sıvılara elektrolit denir. Elektrolit maddelerden, elektrik akımı geçirilirse bunların çözeltilerinde bulunan katyonlar indirgenerek katot elektrodunda, anyonlar yükseltgenerek anot elektrodunda toplanırlar. Elektroliz kabında birden fazla cins katyon varsa bu katyonlardan ilk önce en kolay indirgenen, yani indirgenme potansiyeli en büyük olan indirgenir. Daha sonra sırası ile indirgenme devam eder. Kapta birden fazla cins anyon varsa, anotta ilk önce en kolay yükseltgenen yani yükseltgenme potansiyeli en büyük olan anyonlar toplanır. Şekil 2.10'da bir elektrolitik hücre gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Elektrolitik Hücre (Elektroliz Hücresi)

**Çözünmüş tuzların elektrolizi :** Tuzlar çözüldüğünde iyonlarına ayrıştığından dolayı çözünmüş tuzlar elektriği iletirler. Bir çözünmüş tuzda (+) iyonlar indirgenecek, (-) iyonlar yükseltgenecektir.



Şekil 2.11 NaCl çözeltisinin elektroliz hücresi

**Çözeltilerin elektrolizi :** Sulu bir tuz çözeltisinde sudan  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları göz önüne alınmalıdır. Çözünen tuzun metali hidrojenen aktif olan bir metal ise katotta  $H_2$  gazı toplanacaktır. Tuzun metali, hidrojenen daha pasif metal ise katotta metal toplanacaktır.

Anotta ise en kolay yükseltgenebilen anyon yükseltgenecektir.

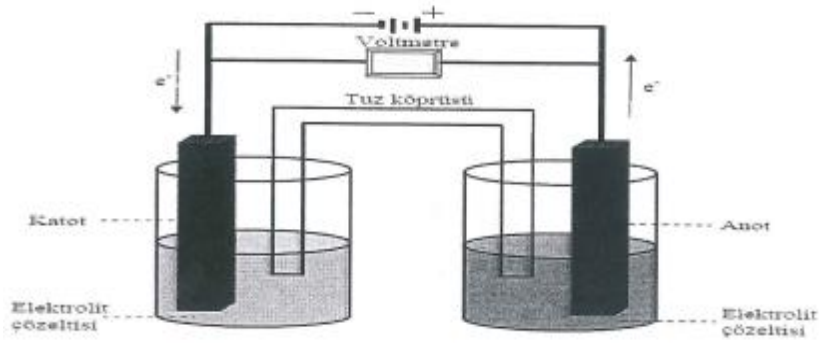
Sulu bir çözeltide soy bir metalin katyonu bulunuyorsa elektroliz olayında katotta bu metal toplanır. Ancak sulu çözeltilerde diğer metallerin katyonu bulunuyorsa  $H^+$  iyonu daha kolay indirgeneceğinden katotta  $H_2$  toplanır.

Anyonlarda kararlılık sırası şu şekildedir buna göre sulu çözeltilerde ortamda  $OH^-$  iyonuna göre daha kararsız iyonlar olan  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  varsa anotta önce bu iyonlar yükseltgenir. Eğer çözeltide  $OH^-$  'den daha kararlı olan  $F^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  gibi iyonlar varsa  $OH^-$  daha kolay yükseltgeneceğinden,

$2OH^- \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$  reaksiyonu sonucu  $O_2$  gazı toplanır. Çözeltideki  $Ag^+$  iyonları Fe üzerinde Ag haline gelerek toplanır ve Fe metali Ag ile kaplanmış olur. Anotta ise toplanan Ag metali kadar, Ag elektrot çözünür.

**Elektrolizde EMK :** Bir elektrokimyasal reaksiyonda, elektronların bir dış iletken aracılığıyla anottan katota doğru akması iki elektrot arasındaki gerilim farkından kaynaklanır. Anot, katota göre daha yüksek negatif gerilime sahip olduğundan elektron akışı anottan katota doğru olur. Bir elektrokimyasal hücreyi oluşturan iki yarı hücrenin gerilim farkı “ elektromotor kuvveti (emk)” veya “elektrokimyasal hücre gerilimi” veya “pil gerilimi” olarak bilinir ve değeri, reaksiyonun bileşenlerine, sıcaklığa ve derişime bağlıdır. Elektromotor kuvvetinin birimi volt olup, değeri elektrolit hacmine ve elektrotların boyutlarına bağlı olarak değişmez.

**Tuz köprüsü :** Ayrı hücrelerdeki anot ve katot bölmeleri dışarıdan cam ya da plastikten yapılmış bir tuz köprüsü vasıtasıyla birleştirilmiştir. Tuz köprüsünün amacı, elektriksel bağlantıyı sağlarken, hücrenin iki yarısının içeriklerini birbirinden ayrı tutmaktır. Şekil 2.12'de iki ayrı hücreye sahip iki elektrotlu bir elektroliz hücresi gösterilmektedir.



Şekil 2.12 İki ayrı hücreye sahip iki elektrotlu bir elektroliz hücresi

Tuz köprüsünde genellikle KCl,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  gibi tuzlar kullanılır ve bu tuzların anyon ve katyonları yaklaşık olarak aynı hızda hareket eder. Bu tuzlardan birinin çözeltisini içeren tuz köprüsü, iki yarı hücre arasında bağlantıyı sağladığında, iki daldırma sınırında oluşacak sıvı bağlantısı gerilimleri küçük ve birbirine ters yönde olacaktır. Dolayısıyla sıvı bağlantı gerilim değeri en aza indirilmiş olur.

### 2.3.1 Elektrolizin Tarihçesi

1800 – Alessandro Volta, 1800 yılında elektrik pilini keşfetti. 2 Mayıs da ise iki İngiliz kimyager, William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle, bir üreteç olarak volta pili kullanarak ilk elektrolizi (suyun elektrolizini) gerçekleştirdiler.

1801 – Tuzlu suyun elektrolizinde platin tel elektrotlar kullanıldı.

1805 – Grootthuss tarafından elektrolitin kimyasal ayrışma gücüyle elektrik üreten bir çözelti olduğu teorisi ortaya atıldı.

1820 – Elektroliz : Sudan hidrojen eldesi : Güneş-Hidrojen Ekonomisinin Temeli. Elektroliz prensibi ilk kez Michael Faraday tarafından formüle edildi.

1833 – Faraday, anot, katot, elektrot, elektrolit ve elektroliz kavramlarını türetti. Elektroliz boyunca meydana gelen kimyasal değişim miktarının devreden geçen elektrik miktarıyla orantılı olduğunu keşfetti.

1834 – Michael Faraday tarafından elektrokimyasal araştırmalara dayanarak kantitatif bağlantıları içeren Faraday elektroliz kanunları yayınlandı.

1845 – Williamson, elektrolit olarak sülfirik asitte çözülmüş bakır oksit kullanarak elektrolitik oksijen ve hidrojen elde etmeden elektrolizle ozon gazı hazırladı.

1869 – İyi huylu bir kanser, elektrolizle tedavi edildi.

1881 – Alexander Classen ve öğrencileri neredeyse bütün metalleri içeren elektrolizle kantitatif analiz üzerine bir araştırma başlattı.

1899 – C.Luckow, elektrolizde bakır anotlar kullanarak saf bakır fosfat elde etti.

1905 – Elektrolizle Bor Üretimi, John A.Lyons ve Edward C.Broadwel

1912 – RM von Bbrneck ve arkadaşları, HNO<sub>3</sub> elektroliziyle saf nitrik oksit üretti.

1953 – Voltaj artarsa elektroliz daha hızlı bir şekilde gerçekleşir ve akım artar. Clark, bir membranla kaplanan platin elektrotun kullanımını bildirdi. Katot, anot ve elektrolit bir membranla kan örneğinden ayrıldı.

1960 – Modern bilim radyo dalga elektroliziyle kadınlarda istenmeyen tüy sorununa çözüm buldu.

1973 – Alcoa, alüminyum klorür elektroliziyle alüminyum üretimi için bir yöntem geliştirdiğini duyurdu.

1987 – Yeni Zelanda Elektroliz ve Güzellik Terapi Enstitüsü kuruldu.

1999 – Elektroliz aparatları: Anwer Puthawala tarafından patenti alındı.

2003 - Elektroliz için taşıyıcı ve izolasyon cihazı : Tuomo Kivistö ve Tom Marttila tarafından patenti alındı.

2004 - Molten Oksit Elektroliziyle Karbon – Serbest Metal üretimi, Khetpal, D.,Ducret, A. ve Sadoway

2005 - Bayan McBeth uzun bir fizyolojik evalasyon yöntemi, hormon terapisi ve elektrolizi sonrasında cinsiyet değiştirme ameliyatı oldu.

2007 - Sterling D.Allan, hiç enerji kullanmadan suyu ayrıştırabileceği görüşünü savundu.

### **2.3.2 Elektroliz Yasaları (Faraday Kanunları)**

Elektrik ile maddesel değişiklikler arasındaki bağıntıyı 1832-1833 yılında İngiliz bilgin M.Faraday ortaya attı.

- a) Elektrolizde elektrotlarda açığa çıkan madde miktarı, devreden geçen yük miktarına bağlıdır. (96500 coulomb =1 faradaylık yük=1 mol elektron yükü=eşdeğer gram)
- b) Elektroliz kaplarından aynı elektrik miktarı geçirildiğinde, elektrotlarda toplanan maddelerin eşdeğer gram sayıları birbirine eşittir.

Devreden 1 mol elektron geçirildiğinde, anotta ve katotta 1 eşdeğer gram madde toplanır. (A/e) Elektrolizde toplanan madde miktarı:

$$\text{Eşdeğer gram} = \frac{\text{Atom ağırlığı}}{\text{Aldığı değerlik}}$$

$$m = \frac{I \cdot t \cdot A}{n \cdot 96500}$$

**m:** Elektrolizde toplanan madde miktarı (gram)

**I:** Akım şiddeti (amper)

**t:** Süre (saniye)

**A:** Metalin ağırlığı

**n:** Metalin değeriği

### 2.3.3 Elektrotlar

Tanım olarak, elektrokimyasal bir hücrenin katodu indirgenmenin olduğu elektrottur, anot ise yükseltgenmenin olduğu elektrottur. Bu tanımlar hem galvanik hem de elektrolitik hücreler için geçerlidir.

Elektrotlar 3 tiptir :

- Referans (karşılaştırma) elektrotları
- Çalışma (ölçme, indikatör) elektrotları
- Karşıt (yardımcı) elektrotları

#### 2.3.3.1 Referans elektrotlar

Elektrokimyasal işlemlerde elektrotlardan birinin değeri bilinen ve sabit bir potansiyele sahip olması ve çalışılan çözeltinin bileşenlerinden bağımsız olması gerekir. Bu özellikleri taşıyan elektrotlar referans elektrot olarak adlandırılmaktadır. Referans elektrot, potansiyelinin potansiyostat tarafından çalışma elektrotunun gerçek potansiyelini belirlemede referans olarak alındığı bir elektrottur.

#### 2.3.3.2 Çalışma elektrotları

Çalışma elektrotu üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. İdeal bir çalışma elektrotu, analit iyon aktivitesindeki değişimlere hızlı ve tekrarlanabilir

cevaplar verir. Çalışma elektrotu seçilirken aktivitesi ve yüzey morfolojisi göz önünde bulundurulmalıdır. Çalışma elektrotu olarak genellikle altın, platin, gümüş, ve bazı metaller tercih edilir.

### 2.3.3.3 Karşıt elektrotlar

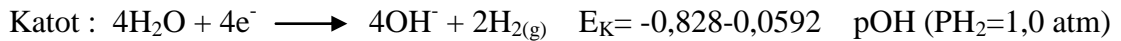
Karşıt elektrotun görevi devreyi tamamlamaktır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda karşıt elektrot olarak genelde, altın, platin, grafit, karbon ve çeşitli metal oksitler kullanılmaktadır.

### 2.3.4 Suyun Elektrolizi

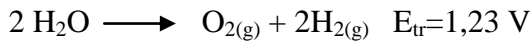
Günümüzde elektrolitik hidrojenin maliyeti doğal gazlar, naftanın kısmen oksidasyonu veya yeniden düzenlenmesi ile üretilen hidrojenden çok daha fazladır ve elektrolitik hidrojen, sadece yüksek hidrojen saflığı gerektiren işlerde kullanılır.

Örneğin besin maddelerinin üretimi ve yarı iletken eşyaların yapımında, Hidrojene olan talep sürekli artmaktadır ve bu büyük orandaki artış hidrojenin maliyetine dikkat çekmiştir. Böylelikle elektrolitik hidrojen maliyetiyle ilgili olarak son zamanlarda geliştirilen su elektroliz sistemlerinin hızlı ve verimli çalışmalarının olasılıkları incelenerek, elektrolitik hidrojen üretimi için maliyeti düşük verimli hücreler hedeflenmektedir.

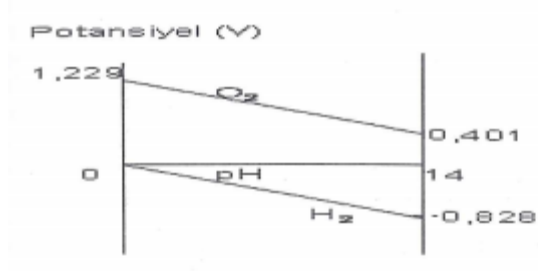
Genelde elektrolitik hidrojen, KOH veya NaOH'ın sulu çözeltisinin elektrolizi ile üretilir. Alkali suyun elektrolizi sırasında anotta oksijen ve katotta hidrojen gazı oluşur, elektrokimyasal reaksiyon;



Toplam tepkime;

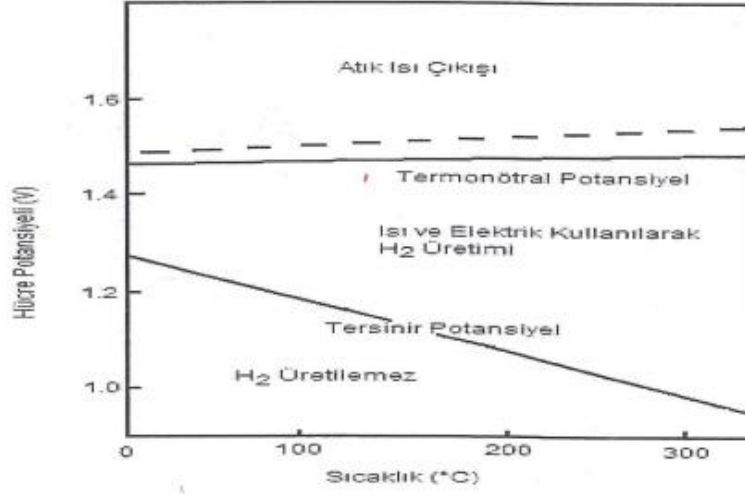


Eşitliklerden teorik olarak  $E_A - E_K$  değeri 25 °C'deki suyun ayrışması için en düşük voltaj 1,229 V olarak belirlenebilir ( pH değerine bakmaksızın),  $E_A$  ve  $E_K$  'nın pH'a bağlı değişimi Şekil 2.13'de gösterilmektedir.



Şekil 2.13 pH potansiyel değişimi

Su izotermal olarak elektroliz olur. Suyun elektrolizi için gerekli potansiyel (1,481 V) termodinamik olarak hesaplanan potansiyelden (1,229 V) daha büyüktür. Şekil 2.14, suyun elektrolizi için ideal çalışma koşullarını gösterir.



Şekil 2.14 Suyun elektrolizi için ideal çalışma koşulları

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Araştırma Araçları ve Kimyasalları

Kullanılan malzeme ve cihazların tümü Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü (BAPK): 2011-01-02-KAP08 nolu araştırma projesinden karşılanmıştır.

##### 3.1.1 Kullanılan Cihazlar

- 1) Redresör (0-50 V) – 15 Amper
- 2) Ayarlı Transformatör Varsan
- 3) Borucam Elektroliz hücresi
- 4) Düz büret Teknik Cam 25 ml
- 5) Yıkama şişesi Teknik Cam
- 6) Zirkonyum (Zr) elektrod
- 7) Titanyum elektrod
- 8) Grafit elektrod
- 9) Platin elektrod
- 10) Elektron Mikroskobu Jeol JSM 5410 LV
- 11) Ampermetre (0,1-10 A)

##### 3.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddeler, MERCK firmasının analitik saflıktaki kimyasallarıdır ve daima taze çözeltiler kullanılmıştır.

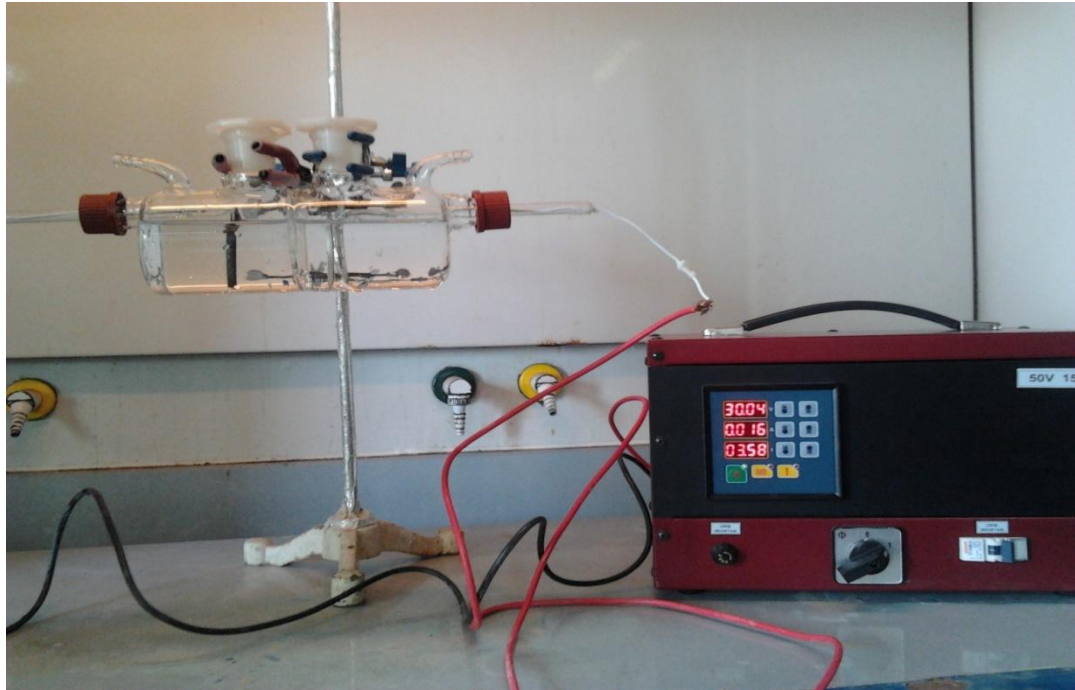
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasalın Adı	Mol Kütlesi (g/mol)	Üretici Firma
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	Merck
CH <sub>3</sub> COOH	60,05	Merck
NH <sub>3</sub>	17,03	Merck
KOH	56,10	Merck

### 3.2 Yapılan Çalışmalar

#### 3.2.1 Titanyum Elektrodunun Oksit Tabakası ile Kaplanması

Titanyumun oksit tabakası ile kaplanması amacıyla oluşturulan elektroliz sisteminde anot olarak titanyum, katot olarak da platin tel kullanılmıştır. Titanyum plaka 2x5 cm ebatlarında kesilmiş ve dış yüzeyi etanol ile yıkanarak kurutulmuştur. Elektroliz sistemi Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Titanyumun oksit tabakası ile kaplanması için kurulan deney düzeneği

Titanyum plakanın yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturmak amacıyla, 0,5 ile 2,5 M aralığındaki derişimlerde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden sırasıyla

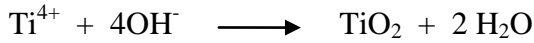
250'şer ml alınarak elektroliz işlemi için elektroliz kabına konulmuştur. Elektroliz esnasında alternatif akım kaynağı olarak kullanılan redresörün (+) ucuna titanyum plaka, (-) ucuna ise platin tel bağlanmıştır. Titanyum plaka redresörün (+) ucuna bağlanmasından dolayı anot, platin tel ise redresörün (-) ucuna bağlanmasından dolayı katot olarak görev yapmıştır.

Elektrotlar, elektroliz kabında yerlerine konulduktan sonra redresör açılarak gerilim 6 V'a ayarlanmıştır ve deney süresince de 6 V'ta sabit tutulmuştur. Deney süresi 1,5 saat olarak belirlenmiştir. Elektroliz süresince, devreye gerilim uygulanmasıyla, devreden geçen akımın çok düşük değerde olduğu gözlemlendi.

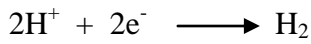
Elektroliz başlatıldıktan 10 dakika kadar sonra titanyum elektrot yüzeyinde menekşe-mor bir renk değişimi gözlemlenmiştir. Elektrolizin ilerlemesiyle, titanyum yüzeyinde görülen menekşe-mor renk, turkuaz-yeşil karışımı bir renge dönüşmüştür. Deneyin 1,5 saatlik süresi sona erdiğinde, redresör kapatılmış ve titanyum diot elektrot, elektrolit çözeltisinden çıkarılıp saf suyla yıkandıktan sonra kurutulmuştur.

Elektroliz sırasında gerçekleşen anot ve katot tepkimeleri aşağıda belirtilmiştir.

Anot tam tepkimesi :



Katot tam tepkimesi :



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektroliti ile yapılan deneyler aynı şekilde 0,5 ve 2,5 M aralığındaki derişimlerde KOH, CH<sub>3</sub>COOH ve NH<sub>3</sub> çözeltileri ile de gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen diot elektrotlarının ve farklı elektrolit çözeltileri ile yapılan elektrolizden sonra elektrotların yüzey özelliğini belirlemek için elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey analizleri 20.0 kv. ve 500 nm de yapılmıştır. Kullanılan elektron mikroskobu Jeol JSM 5410 LV markalıdır. Elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 4. 10'da verilmiştir.

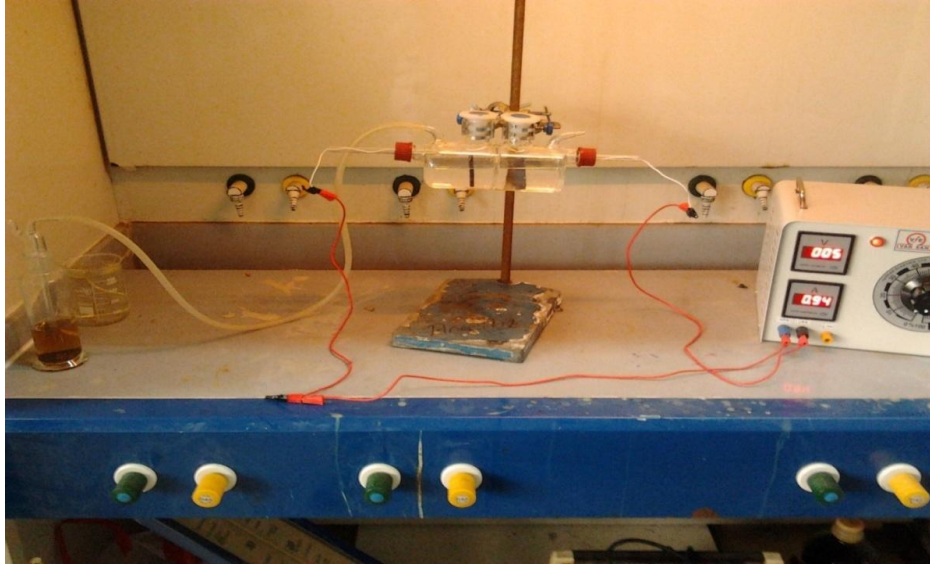
### 3.2.2 Alternatif Akımla Suyun Elektrolizi

İlk aşamada titanyum plakanın üzerinin oksit tabakası ile kaplanmasıyla elde edilen elektrodun performansının belirlenebilmesi amacı ile bu aşamada alternatif akımla suyun elektrolizi yapılmıştır.

Suyun elektrolizi yapılırken, transformatörden alternatif akımın iletildiği kablunun bir ucu Ti elektroda, bir ucu da platin elektroda bağlanmıştır. Transformatör alternatif akım kaynağı olup, 220 V'luk şehir elektriğini yaklaşık 16 V'a düşürmektedir.

1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlandıktan sonra geliştirilen elektrodun da alternatif akım kaynağına bağlanmasıyla, akım fazı açılarak suyun elektrolizi başlatılmıştır. Elektroliz, 1,5 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Suyun elektrolizi sonunda hücreden geçen akım miktarının çok düşük olduğu görülmüştür. Hidrojen miktarı, elektroliz kabına takılan ters bürete başlangıçta çekilen su miktarında gerçekleşen değişim sayesinde ölçülür. Böylece 1,5 saat sonunda her deney için hidrojen miktarı ölçülmüş ve elektroliz verimi hesaplanabilmiştir.

Yukarıda anlatıldığı gibi 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2 ve 2,5 M derişimindeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, CH<sub>3</sub>COOH ve NH<sub>3</sub> çözeltilerinin tümü ile aynı şekilde suyun elektrolizi yapılmış ve geliştirilen elektrodun hangi şartlarda en iyi elektroliz verimini sağladığı belirlenmiştir. Şekil 3.2'de suyun elektrolizi için kullanılan deney düzeneği gösterilmektedir.



Şekil 3.2 Suyun elektrolizi için kullanılan deney düzeneği

### 3.2.3 Deney Koşulları

Deneylerde etkisi incelenen parametreler Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Deney Koşulları

<b>ELEKTROLİT</b> <b>KONSANTRASYON</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>KOH</b>	<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b>ELEKTROTLAR</b>
0,5	X	X	X	X	Titanyum
1,0	X	X	X	X	
1,5	X	X	X	X	Zirkonyum
2,0	X	X	X	X	
2,5	X	X	X	X	Grafit

### 3.2.4 Süre Çalışması

Süre çalışması için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri ile çalışılmıştır. 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1,5 M KOH çözeltileri sırayla elektroliz kabına yerleştirilmiştir. Geliştirilen elektrot ile elektroliz başlatılmıştır. Her 10 dakikada bir hidrojen miktarı (ml) ölçülmüştür. Elde edilen veriler Çizelge 4.3'de ve Şekil 4.3'de görülmektedir.

### 3.2.5 Elektroliz Potansiyeli (Volt) ile Deneysel Eşdeğer Gram Hidrojen Arasındaki İlişki

1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH çözeltileri ile uygun gerilimi bulmak için elektroliz gerçekleştirilmiş ve deneysel eşdeğer gram hidrojen miktarları hesaplanmıştır. Deneyler geliştirilen elektrot ile gerçekleştirilmiştir ve 0-8 V aralığında çalışılmıştır. Elde edilen veriler Çizelge 4.1'de ve Şekil 4.1'de görülmektedir.

### 3.2.6 Zirkonyum ve Grafit Elektrotları ile Suyun Elektrolizi

Daha önce titanyum elektrodu ile yapılan deneyler daha sonra zirkonyum ve grafit elektrotları ile gerçekleştirilmiştir. Zirkonyum plaka 2x5 cm ebatlarında kesilmiştir. Grafit çubuk ise 2x5x1 cm ebatlarında hazırlanarak çalışılmıştır. Elektroliz kabına önce Zr elektrot yerleştirilerek 1,5 M derişimindeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, CH<sub>3</sub>COOH ve NH<sub>3</sub> çözeltilerinin tümü ile suyun elektrolizi yapılmış ve elektroliz verimleri hesaplanmıştır. Daha sonra elektroliz kabına grafit elektrot yerleştirilmiş ve aynı şekilde deneyler tekrarlanarak elektroliz verimleri hesaplanmıştır. Çalışmada elde edilen veriler de Çizelge 4.5’de ve Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de görülmektedir.

### 3.3 Elektroliz Verimleri

Elektroliz verimleri deneysel eşdeğer gram hidrojenin, teorik eşdeğer gram hidrojene bölünmesiyle hesaplanmıştır. 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisinin geliştirilen titanyum elektrodu ile elektrolizi için yapılan örnek hesaplama şöyledir :

İlk olarak çalışma sıcaklığındaki hidrojen hacmi hesaplanmıştır :

$$P * V = n * R * T$$

$$P = 740 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg} = 0,974 \text{ atm}$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$R = 0,082 \text{ atm*lt/mol*K}$$

$$T = 273,15 + 25 = 298,15 \text{ K}$$

$$V (25 \text{ }^\circ\text{C}) = 25,10 \text{ lt}$$

Daha sonra;

$$\text{Akım şiddeti (I)} = 0,223 \text{ amper}$$

$$\text{Harcanan elektrik enerjisi} = I \times t = 0,223 \text{ A} \times 5400 \text{ sn} = 1204,2 \text{ C}$$

$$\text{Teorik eşdeğer gram hidrojen} = 1204,2 \text{ C} / 96500 \text{ C} = 0,01247 \text{ eşd.gr}$$

$$\text{Deneysel eşdeğer gram hidrojen} = 0,128 \text{ lt} / 12,55 \text{ lt} = 0,0102 \text{ eşd.gr}$$

$$\text{Verim} = (0,0102/0,01247) * 100 = \% 81,73$$

Geliştirilen elektrotlar ile yapılan çalışmaların diğer sonuçları da Çizelge 4.4’de görülmektedir.

### SONUÇ VE ÖNERİLER

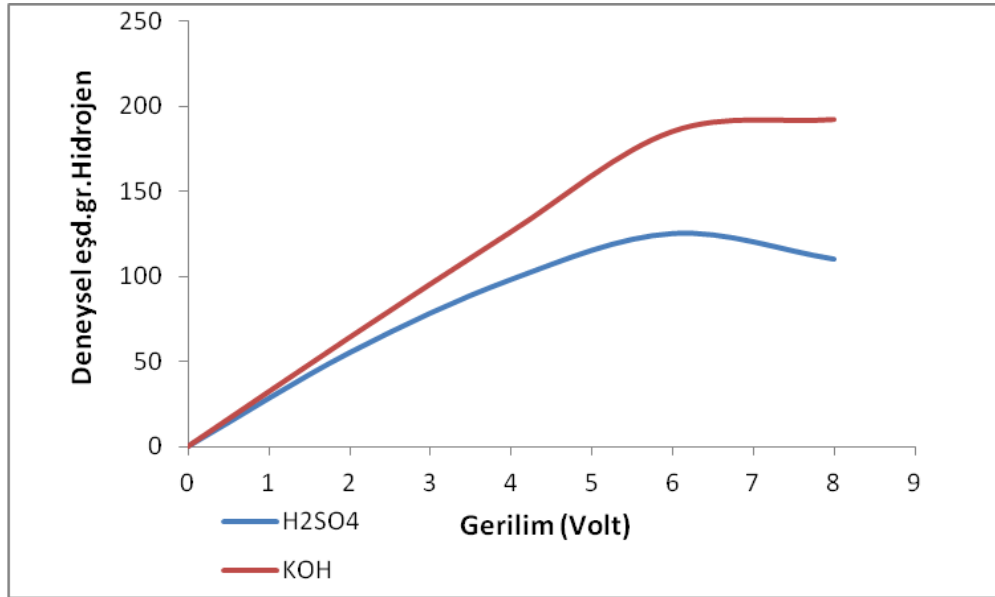
Bu çalışmada, titanyum metali direkt elektrot olarak kullanıldı. Titanyum plaka asidik ve bazik çözeltilerde anot, referans elektrot olan platin tel ise katot görevindeydi. Elektroliz kabına redresör bağlanarak, titanyum elektrot 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 25 °C sıcaklık ve 6 V gerilim altında 1,5 saat boyunca elektroliz gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sonrası titanyum yüzeyinde gözlemlenen renk değişimi ile metal oksit (TiO<sub>(1+x)</sub>) tabakanın oluştuğu gözlenmiştir. Bu, elektrodun yarı iletken bir malzemeye dönüştüğünü göstermektedir.

Bundan sonraki aşamada, elde edilen diot elektrodun elektroliz performansı üzerine elektrolitin, konsantrasyonun ve sürenin etkileri araştırılmıştır. Elektrolit olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, CH<sub>3</sub>COOH ve NH<sub>3</sub> çözeltileri ; konsantrasyon olarak da 0,5 M ; 1 M ; 1,5 M ; 2 M ve 2,5 M lık derişimlerde çözeltiler kullanılmıştır. Ayrıca zirkonyum ve grafit elektrotları ile de elektroliz gerçekleştirilmiş ve titanyumdan elde edilen veriler, zirkonyum ve grafit elektrotlarının elektrolizi ile elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

Deneyler için uygun gerilimi bulmak için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH çözeltileri ile elektroliz gerçekleştirilmişti. Çizelge 4.1'de elde edilen veriler, Şekil 4.1'de gerilim ve deneysel eşdeğer gram hidrojen miktarları arasındaki ilişki görülmektedir. Verilerden görüldüğü gibi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH çözeltileri kullanıldığında elde edilen hidrojen veriminin, gerilimin 6 V civarında olduğu zaman en yüksek olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 Gerilim (Volt) ve deneysel eşdeğer gram Hidrojen çalışma sonuçları

Volt	Deneysel eşdeğer gram Hidrojen	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KOH
0	0	0
2	0,00431	0,00501
4	0,00767	0,00986
6	0,00978	0,0145
8	0,00861	0,015



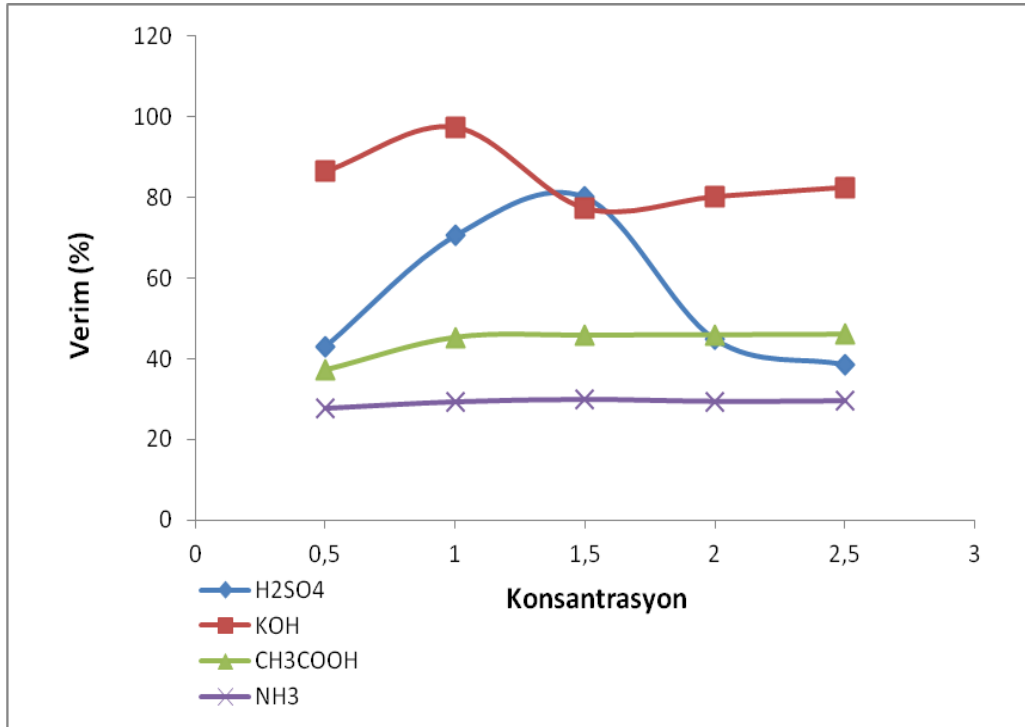
Şekil 4.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri Gerilim – Deneysel eşdeğer gram hidrojen arasındaki ilişki

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, CH<sub>3</sub>COOH ve NH<sub>3</sub> çözeltilerinin 0,5 M; 1,0 M; 1,5 M; 2,0 M ve 2,5 M konsantrasyonları için elektrolizleri yapılmış ve hidrojen verimleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.2’de ve Şekil 4.2’de elektrolit konsantrasyonları ile hidrojen verimleri arasındaki ilişki görülmektedir. Elektrolit ve konsantrasyonun elektroliz üzerine etkileri

incelendiğinde kuvvetli asit ve bazların elektrolize daha uygun olduğu, yüksek konsantrasyon değerlerinde açığa çıkan hidrojen miktarının arttığı söylenebilir.

Çizelge 4.2 Konsantrasyon – Verim çalışma sonuçları

Konsantrasyon	Verim			
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KOH	CH <sub>3</sub> COOH	NH <sub>3</sub>
0,5	43,03	86,43	37,37	27,84
1,0	70,58	97,36	45,37	29,3
1,5	80,13	77,32	45,87	29,82
2,0	44,84	80,22	45,98	29,39
2,5	38,58	82,51	46,1	29,52

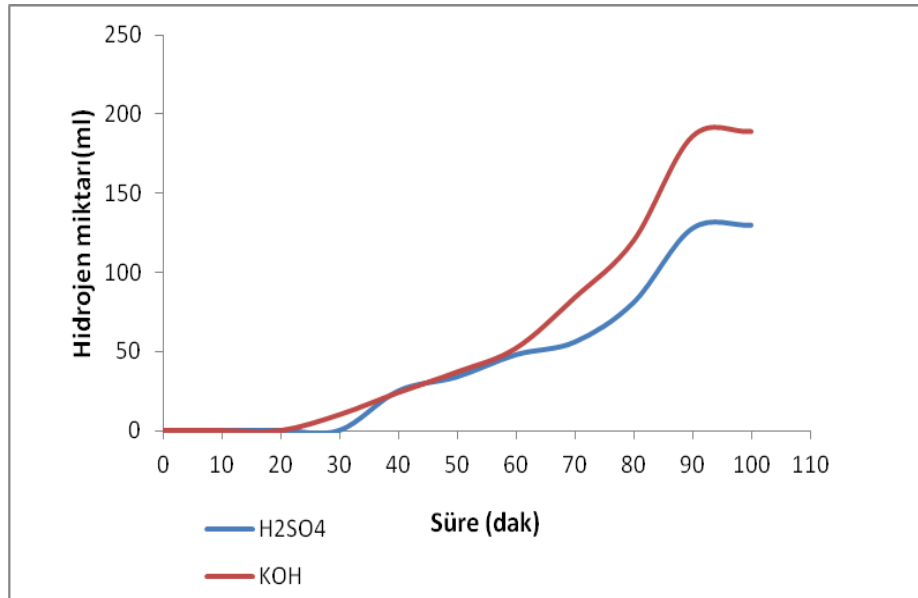


Şekil 4.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, CH<sub>3</sub>COOH ve NH<sub>3</sub> çözeltilerinin farklı konsantrasyonları ve hidrojen verimleri arasındaki ilişki grafiği

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri için yapılan süre çalışmasında elde edilen veriler Çizelge 4.3’de ve Şekil 4.3’de görülmektedir. Elektroliz için uygun olan deney süresinin 1,5 saat (90 dak) olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 Süre çalışması sonuçları

Süre (dak)	Hidrojen miktarı (ml)	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KOH
0	0	0
10	0	0
20	0	0
30	0	10
40	25	24
50	34	37
60	48	52
70	56	84
80	81	120
90	128	186
100	130	189



Şekil 4.3 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1,5 M KOH çözeltileri ile yapılan süre çalışması

Elektrot performansının belirlenmesi amacıyla teorik ve deneysel eşdeğer gram hidrojen miktarlarından yararlanarak elektroliz verimleri hesaplanmıştır. Geliştirilen elektrot ile yapılan çalışmaların sonuçları Çizelge 4.4’de görülmektedir.

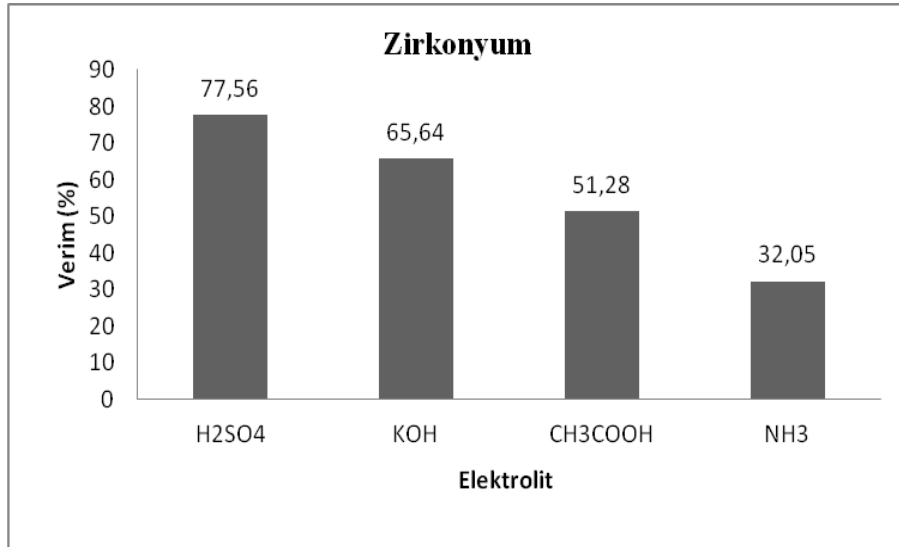
Çizelge 4.4 Deneylerde elde edilen sonuçlar

Deney No	Elektrolit	Konsantrasyon (g/ml)	Elde Edilen Hidrojen (ml)	Akım Şiddeti (Amper)	Teorik Eşd.gram Hidrojen	Deneysel Eşd.gram Hidrojen	Verim (%)
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	50,5	0,164	0,00918	0,00395	43,03
2	"	1	82,7	0,164	0,00918	0,00648	70,58
3	"	1,5	128	0,223	0,01248	0,01	80,13
4	"	2	145	0,45	0,0252	0,0113	44,84
5	"	2,5	160	0,58	0,0324	0,0125	38,58
6	KOH	0,5	123,6	0,2	0,0112	0,00968	86,43
7	"	1	142	0,204	0,0114	0,0111	97,36
8	"	1,5	171,1	0,308	0,0172	0,0133	77,32
9	"	2	186,4	0,325	0,0182	0,0146	80,22
10	"	2,5	234,9	0,4	0,0223	0,0184	82,51
11	CH <sub>3</sub> COOH	0,5	18,7	0,07	0,00391	0,00146	37,37
12	"	1	19,5	0,06	0,00335	0,00152	45,37
13	"	1,5	16,34	0,05	0,00279	0,00128	45,87
14	"	2	9,807	0,03	0,00167	0,000768	45,98
15	"	2,5	9,83	0,03	0,00167	0,00077	46,1
16	NH <sub>3</sub>	0,5	20,3	0,102	0,00571	0,00158	27,84
17	"	1	22,6	0,108	0,00604	0,00177	29,3
18	"	1,5	23,9	0,112	0,00627	0,00187	29,82
19	"	2	24,2	0,115	0,00643	0,00189	29,39
20	"	2,5	24	0,114	0,00638	0,00188	29,52

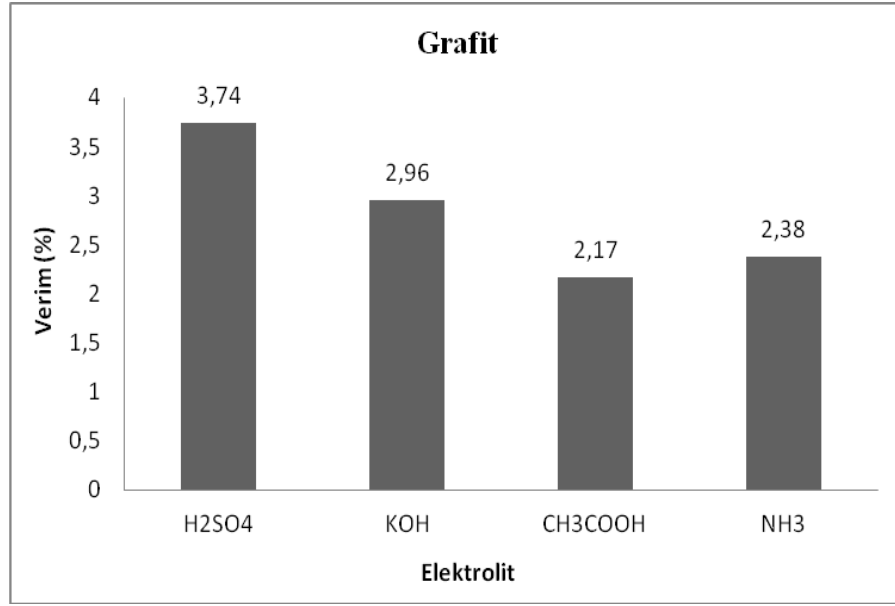
Zirkonyum ve grafit elektrotları ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de ve şekiller Şekil 4.4 ve 4.5’de görülmektedir. Geliştirilen titanyum elektrodunda olduğu gibi zirkonyum ve grafit elektrodu ile yapılan çalışmalarda da kuvvetli asit ve bazların elektrolize daha uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.5 Zirkonyum ve grafit elektronları çalışmalarının sonuçları

Elektrolit	Verim (%)	
	Zirkonyum	Grafit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	77,56	3,74
KOH	65,64	2,96
CH <sub>3</sub> COOH	51,28	2,17
NH <sub>3</sub>	32,05	2,38



Şekil 4.4 Zr elektrodu ile yapılan çalışmada elde edilen veriler

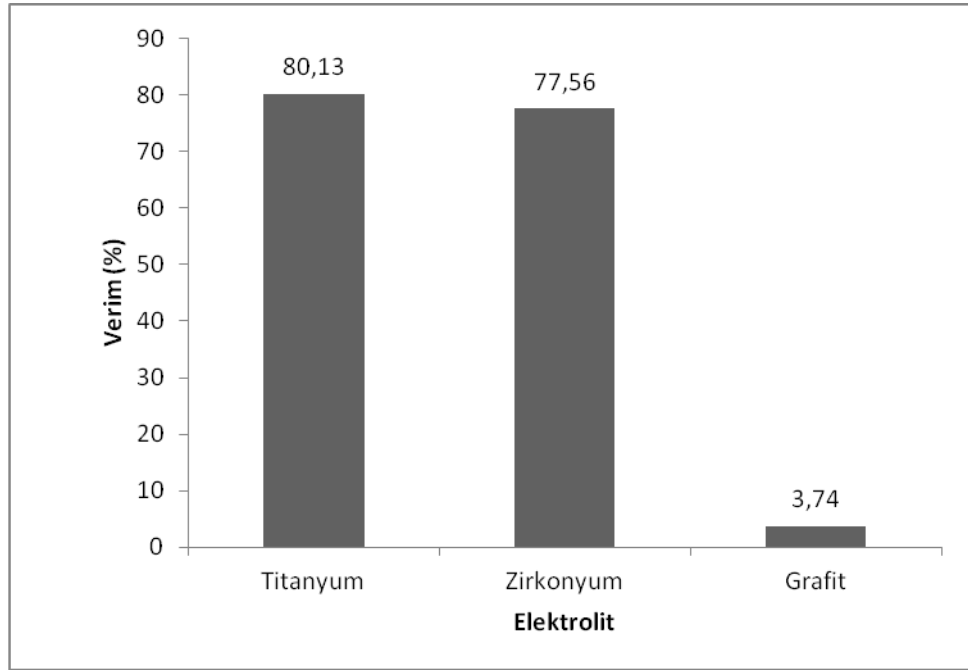


Şekil 4.5 Grafit elektrodu ile yapılan çalışmada elde edilen veriler

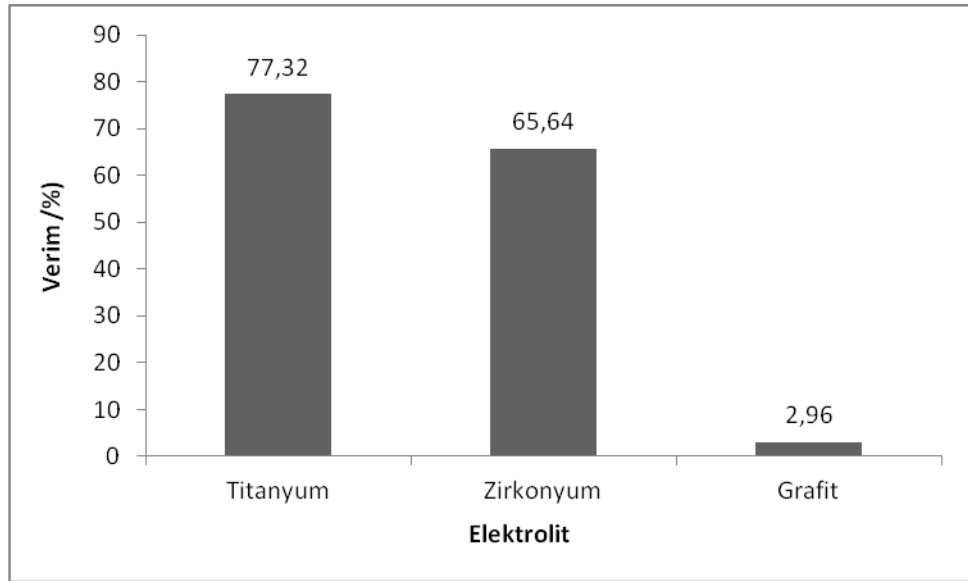
1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, CH<sub>3</sub>COOH ve NH<sub>3</sub> çözeltilerinin Ti, Zr ve grafit elektrotları ile elektrolizleri yapılmış ve hidrojen verimleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'da yer almaktadır. Şekil 4.6, 4.7, 4.8 ve 4.9'da da her bir çözeltiyle ilgili karşılaştırma grafikleri yer almaktadır.

Çizelge 4.6 Ti, Zr ve Grafit elektronları verimlerinin karşılaştırılması

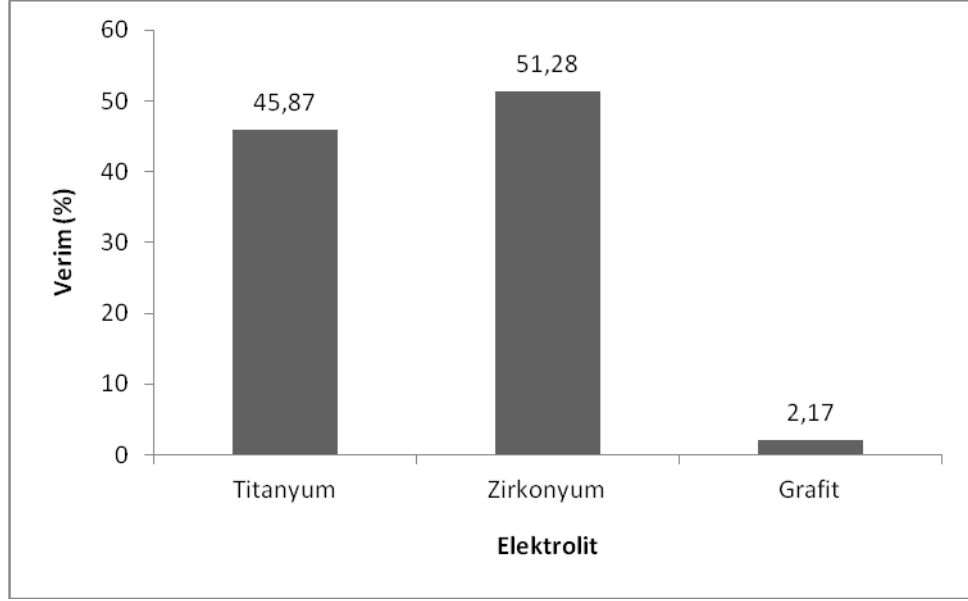
Elektrolit	Verim (%)		
	Titanyum	Zirkonyum	Grafit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80,13	77,56	3,74
KOH	77,32	65,64	2,96
CH <sub>3</sub> COOH	45,87	51,28	2,17
NH <sub>3</sub>	29,82	32,05	2,38



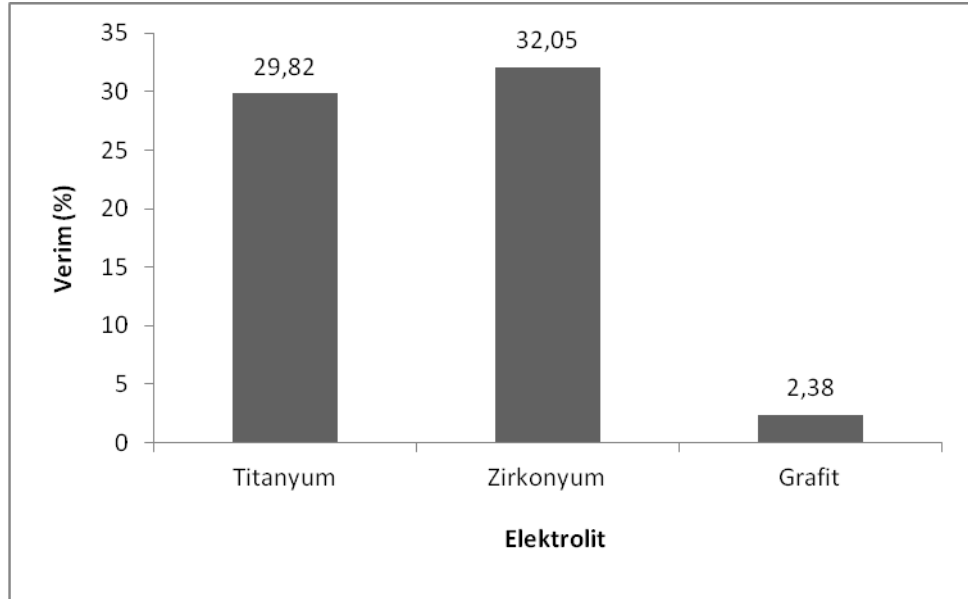
Şekil 4.6 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizinde Ti, Zr ve Grafit elektronlarının karşılaştırılması



Şekil 4.7 1,5 M KOH çözeltisinin elektrolizinde Ti,Zr ve Grafit elektronlarının karşılaştırılması



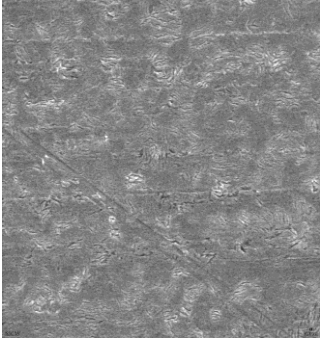
Şekil 4.8 1,5 M CH<sub>3</sub>COOH çözeltisinin elektrolizinde Ti,Zr ve Grafit elektronlarının karşılaştırılması



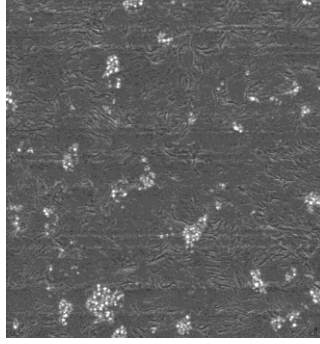
Şekil 4.9 1,5 M NH<sub>3</sub> çözeltisinin elektrolizinde Ti,Zr ve Grafit elektronlarının karşılaştırılması

Her bir çözelti için için karşılaştırmalar görülmektedir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH elektrolitleri için Titanyum elektrodu ile hidrojen veriminin daha yüksek olduğu, CH<sub>3</sub>COOH ve NH<sub>3</sub> elektrolitleri içinse Zirkonyum elektrodu ile çalışıldığında hidrojen veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir.

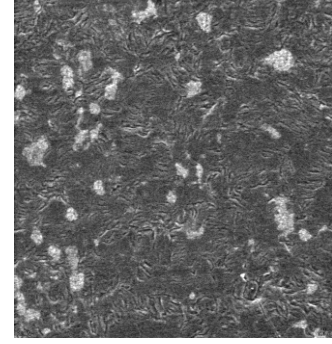
Deneyde kullanılan elektrodların ve saf titanyum elektrodunun SEM fotoğrafları alındı ve Şekil 4.10'da verilmiştir.



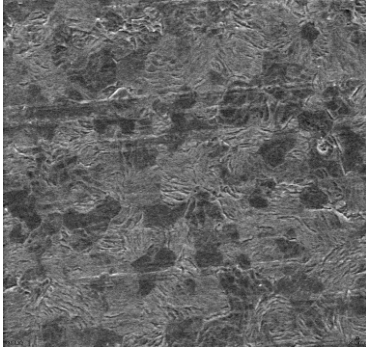
(a) Saf Titanyum



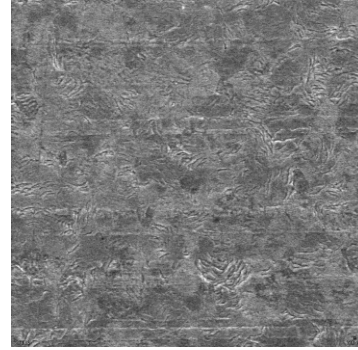
(b) 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde



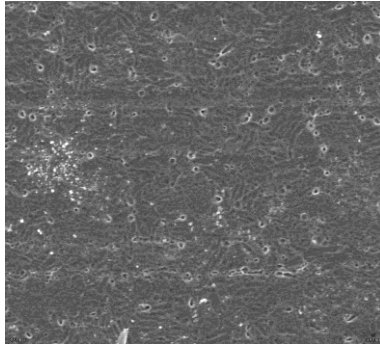
(c) 1,5 M KOH çözeltisinde



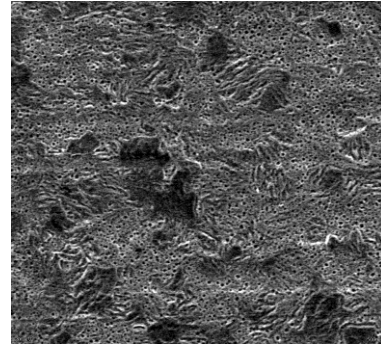
(d) 1,5 M NH<sub>3</sub> çözeltisinde



(e) 1,5 M CH<sub>3</sub>COOH çözeltisinde



(f) Saf Ti elektrodun 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde elektrolizi



(g) Diot elektrodun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde elektrolizi

Şekil 4.10 Saf titanyum ve geliştirilen diot elektronların SEM fotoğrafları

SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi, geliştirilen diot elektrotlardan 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) ve 1,5 M KOH (c) elektrolitlerindeki, NH<sub>3</sub> ve CH<sub>3</sub>COOH elektrolitlerindeki elektrotlardan daha fazla aşınmaya uğramıştır. Bundan dolayı elektroliz veriminin aynı şekilde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH çözeltilerinde daha yüksek olduğunu görmüştük (Çizelge 4.4). Saf Ti elektrodunun (f) ve diot elektrodun (g) elektrolizlerinden sonraki elektrotların SEM fotoğraflarına bakacak olursak; diot elektrotun daha fazla aşınmaya uğradığı görülmektedir. Oksit tabakası, geliştirilen diot elektrotta daha fazla olduğundan, SEM fotoğrafında görülen aşınma da daha belirgindir. Elektroliz veriminin de diot elektrot ile çalışıldığında daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Çizelge 4.4).

Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda en uygun çalışma koşulları belirlendi, anot olarak TiO<sub>2</sub> elektrodu kullanıldığında, 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine 6 V gerilim, 90 dak süresince uygulandığında hidrojen veriminin en yüksek olduğu gözlenmiştir. Çalışma koşulları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Bulunan uygun çalışma koşulları

<b>Gerilim (V)</b>	<b>t (dak)</b>	<b>Elektrolit</b>	<b>Derişim (g/ml)</b>	<b>Elektrot</b>	<b>Verim(%)</b>
6	90	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	TiO <sub>2</sub>	80,13

## KAYNAKLAR

- 
- [1] Bora, K., (2000), Hydrogen Gas Production By Escherichia Coli In a Bioreactor, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Biyoteknoloji Bölümü
- [2] Kardaş, G., Solmaz, R., Yazıcı, B. ve Erbi, M., (2007), “Elektroliz Yöntemiyle Hidrojen Gazı Eldesi”, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu
- [3] Öztürk, N., Bilgiç, M. ve Arslan, C., (2007), Hidrojen Enerjisi ve Türkiye’deki Hidrojen Potansiyeli
- [4] Mert, M. E., (2005), Nikel Kaplı Gümüş, Bakır ve Çinko Elektrotlarda Bazik Ortamda Hidrojen Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [5] Aslan, Ö., (2007), “Hidrojen Ekonomisine Doğru”, İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 11: 283-298
- [6] Kotari, R., Buddhi, D., ve Sawhney, R. L., (2006), Comparison of Environmental and Economic Aspects of Various Hydrogen Production Methods, 12 (2008) 553-563
- [7] Koku, H., Eroğlu, İ., Gündüz, U. Yücel, M. ve Türker, L., (2002), Aspects of the metabolism of hydrogen production by Rhodobacter sphaeroies
- [8] Sarıtaş, F., (2004), Hidrojenin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Gelecekteki Önemi, Uygulama Alanları ve Yakıt Hücrelerindeki Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [9] Toprak, K., (2006), Rüzgar Enerji Santralleri Yardımıyla Hidrojen Eldesinin Ekonomik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [10] Beşergil, Prof. Dr. B., (2009), Yakıtlar Yağlar, Elektronik Makale
- [11] International Energy Agency (IEA) Hydrogen Co-Ordination Group, (2006), Hydrogen Production And Storage – R&D Priorities and Gaps, Fransa
- [12] Barranon, D. C. C., (2006), Methanol and Hydrogen Production, Yüksek Lisans Tezi, Lulea University of Technology Division of Energy Engineering
- [13] Deriş, N., (2006), Geleceğin Yakıtı Hidrojen, Birsan Yayınevi, İstanbul
- [14] Demirgil, M. S., Duman, M., Yiğitbaşı, B. ve Gok, U. M., (2007), “Hydrogen Production”, İTÜ Mekanik Mühendisliği Bölümü
- [15] Kükreler, B., (2007), Hidrojen Enerjisinin Gelişme Potansiyeli ve Türkiye Ekonomisi Açısından Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü

- [16] İzgi, M. S., (2006), Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [17] Girgin, H., Hidrojen Üretici Olarak Rüzgar, Anel Grup
- [18] Zitnansky, M., ve Caplovic, L., (2006), Metamorphosis Quality Preparing of Alloy Ti64 in Laboratory Conditions
- [19] Long, M., ve Rack, H.J., (1998), Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective
- [20] Akagündüz, E., (2008), Isıl işlem görmüş Ti-6Al-4V alaşımının yüzey özelliklerinin mikroyapı ve yüzey çizilme dayanımları açısından incelenmesi
- [21] Bayındır, F., ve Uzun, İ.H., (2010), Dental Uygulamalarda Titanyum ve Özellikleri, Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Derg.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Enise KÖSEOĞLU  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 14.02.1988 İSTANBUL  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : enise\_koseoglu@hotmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
Lise	Fen Bilimleri	Rıfat Canayakın Lisesi	2005