

Elektroliz Yöntemi İle Hidrojen Gazı Eldesine Cu/NiCu Elektrotunun Katalitik Etkisinin İncelenmesi

R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, M. Erbil

Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01330, Balcalı-Adana

rsolmaz@cu.edu.tr, gulfeza@cu.edu.tr, byazici@cu.edu.tr, merbil@cu.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, özel olarak hazırlanmış kaplama banyolarında farklı oranlarda ve kalınlıklarda nikel-bakır ikili alaşımı (Cu/NiCu) bakır elektrot üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Hazırlanan elektrotların hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi katodik akım-potansiyel eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve elektroliz yöntemleri kullanılarak 1 M KOH çözeltisinde 25°C'de incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kaplamaların alkali ortamda hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi kaplamaların kimyasal bileşimine ve kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Kaplanmamış bakır ile kıyaslandığında, bakır yüzeyinin NiCu ile kaplanması elektrotun ayrışma gerilimini azaltarak hidrojen gazı çıkışını önemli derecede arttırmıştır. Aynı aşırı gerilimlerde kaplı elektrotlarda daha yüksek akım yoğunlukları ve daha düşük yük transfer dirençleri ve daha fazla hidrojen gazı elde edilmiştir. Cu/NiCu elektrotunun yüksek katalitik etkinliği NiCu kaplamanın büyük yüzey alanı, Ni ve Cu metallerinin sinerjistik etkisi ile açıklanmıştır.

Anahtar Kelimeler: CuNi kaplama, elektrokimyasal kaplama, elektroliz, elektrokataliz, hidrojen gazı çıkışı.

Abstract

In this study, NiCu binary alloys (Cu/NiCu) with different metal ratios and thicknesses were electrochemically deposited on a copper electrode from proper coating baths. The electrocatalytic activity of the prepared electrodes for the hydrogen evolution was investigated using cathodic current-potential curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrolysis techniques. It was found that, the catalytic activity of the CuNi coatings depend on chemical composition and thickness of the coatings. By comparing uncoated copper, the overpotential of the electrode was reduced and hydrogen evolution reaction was considerably enhanced when the surface of the copper was coated with the NiCu. The higher current densities, the lower charge transfer resistance values and more hydrogen gas were obtained at the coated electrodes at the same overpotentials. The high catalytic activity of the Cu/NiCu electrodes was related to the high surface area of the NiCu coating as well as synergistic interaction of Ni and Cu.

1. GİRİŞ

Günümüzde dünya enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Ancak fosil yakıtların yanma ürünleri insan sağlığına ve çevreye geri dönüşümü olmayan olumsuz etkileri olmaktadır. Bunun yanında artan enerji ihtiyacı ve fosil yakıtların rezervlerinin sürekli tükenmesi, araştırmacıları alternatif enerji kaynakları üzerine çalışmaya yönlendirmiştir. Hidrojen gazı insan ve çevreye olumsuz herhangi bir etkisinin olmaması, sınırsız bir şekilde üretilebilmesi, enerji içeriğinin yüksek olması gibi nedenlerden dolayı en önemli potansiyel enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir [1, 2]. Hidrojen gazı elektroliz yöntemi ile yüksek saflıkta elde edilebilmektedir. Ancak yüksek elektrik enerjisi tüketimi nedeni ile bu yöntem oldukça pahalı olmaktadır. Sistemde oluşan aşırı gerilimler yöntemin maliyetini daha da arttırmaktadır. Yöntemin ekonomik uygunluğu için düşük aşırı gerilimli, yüksek katalitik etkinliğe sahip ve ucuz elektrot malzemelerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Elektrotların etkinliği elektrotların yüzey alanlarının artırılması ve metallerin elektronik yapıları değiştirilerek artırılabilir. Platin, paladyum gibi pahalı elektrotlar yerine nikel, bakır gibi daha ucuz metallerin kullanılması yöntemin maliyetini önemli derecede azaltacaktır. Literatürde yüksek katalitik etkinliğe sahip geçiş metallerinin ikili ve üçlü alaşımları hazırlanarak elektrotların hidrojen gazı eldesi için etkinliği artırılmıştır. Bunların içerisinde üzerinde en fazla çalışılanlar nikel ve nikel alaşımlarıdır. NiCu alaşımı metanol elektrooksidasyonu [3] ve etanol elektrooksidasyonu [4] için kullanılmıştır.

Bu çalışmada değişik oranlarda nikel ve bakır içeren NiCu kaplamalar özel olarak hazırlanmış kaplama banyoları kullanılarak elektrokimyasal yöntemle bakır elektrot üzerine değişik oranlarda ve kalıklarda kaplanarak alkali ortamda hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi araştırılmıştır. Elektroliz ile hidrojen gazı eldesi için en uygun metal bileşimi ve kaplama kalınlığı önerilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

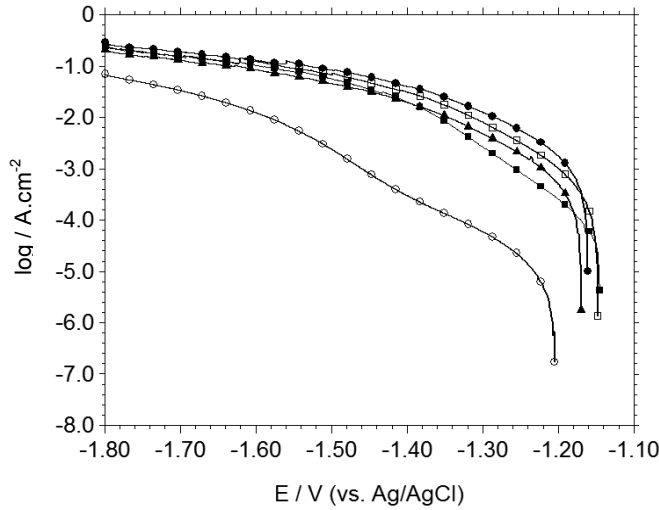
Çalışmada kullanılan bakır elektrotlar yarıçapı 0,3 cm olan silindirik şekildeki bakır çubuklardan yaklaşık 5 cm uzunluklarda kesilip bir ucuna iletkenliği sağlamak için bakır tel geçirildikten sonra sadece ölçüm yapılacak diğer ucu açıkta kalacak şekilde poliester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan elektrotların çözelti ile temas eden yüzey alanı 0.283 cm^2 'dir. Bakır elektrotların yüzeyleri kaplamadan önce mekanik parlaticıda 320-1000 gritlik zımpara kağıtları ile parlatıldıktan sonra saf suda yıkanmış ve peçete ile yüzeyi

temizlenip kurutulduktan sonra sırası ile aseton ve tekrar saf sudan geçirilerek bekletilmeden kaplama banyosuna daldırılmıştır. Kaplama banyolarının kimyasal bileşimi aşağıda verilmiştir. A banyosu: 30 NiSO₄.7H₂O, % 1 NiCl₂.6H₂O, % 1,25 H₃BO₃, % 5 Na₃C₆H₅O₇.2H₂O. Kaplama banyosunda [Ni²⁺] ve [Cu²⁺] iyonlarını içerecek şekilde A banyosuna %5 sitrik asit ve değişik miktarlarda CuSO₄.5H₂O eklenerek hazırlanmıştır. ([Ni²⁺]:[Cu²⁺]= 80:1, 40:1, 20:1, 10:1). Kaplanan elektrotlar metal iyonlarının banyo içerisindeki oranlarına göre adlandırılmıştır. (Cu/NiCu(80:1), Cu/NiCu(40:1), Cu/NiCu(2:1), Cu/NiCu(10:1)). Hazırlanan banyoların pH değerleri 3,5-4,2 aralığında olmaktadır. Kaplamalar, elektroliz sistemine sabit akım yoğunluğu uygulayarak Princeton Applied Research Model 362 Potansiyostat&Galvanostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla çalışma elektrotları katot, bakır anot ve Ag/AgCl,Cl⁻ (3 M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kaplamalar oda sıcaklığında ve banyo çözeltileri karıştırılarak yapılmıştır. Kompozit kaplamalarda her oran için ortalama molekül ağırlıkları ve yoğunluklar kullanılarak kaplama kalınlıkları Faraday yasalarından yararlanılarak teorik olarak hesaplanmıştır [5].

Çalışma elektrotlarının hidrojen gazı çıkışına katalitik etkisi katodik akım-potansiyel eğrileri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve elektroliz teknikleri ile 1 M KOH çözeltisinde 298 K'de incelenmiştir. Katodik akım-potansiyel eğrileri ve EIS ölçümleri CHI 604 elektrokimyasal analizör cihazı ile üç elektrot tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak Ag, AgCl/Cl⁻ (3 M KCl) referans elektrotu kullanılmıştır. Deneyler sırasında anot bölmesi Nafyon 117 kullanılarak katot kısmından ayrılmıştır. Deneyler oksijen indirgenmesini ortadan kaldırmak için atmosfere kapalı ortamda gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerden önce sisteme sabit -1,80 V potansiyel 30 dakika boyunca uygulanarak elektrotun yüzeyi temizlenmiş ve aynı zamanda çıkan hidrojen gazı ile çözelti içerisindeki oksijen gazı uzaklaştırılmıştır. Katodik akım-potansiyel eğrileri -1,80 V ile açık devre potansiyeli aralığında 0,005 Vs⁻¹ tarama hızı ile elde edilmiştir. Katodik akım-potansiyel eğrilerinden belirlenen ve hidrojen gazı çıkışının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri yapılmıştır. EIS ölçümleri 10⁵ Hz ile 0,003-0,1 Hz frekans aralığında sisteme 0,005 V genlik uygulanarak elde edilmiştir. Elektroliz sisteminde platin anot ve çalışma elektrotları katot olarak kullanılmıştır. Elektroliz sistemine sabit 3,0 V potansiyel 1 saat boyunca uygulanmış ve çıkan hidrojen gazı, içerisine çalışma çözeltisi doldurulmuş ve katot üzerine ters çevrilerek yerleştirilmiş bir büret içerisinde toplanmıştır. Basınç düzeltilmesi literatürde [6] verildiği gibi yapılarak saf hidrojen hacmi belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma elektrotlarının 1 M KOH çözeltisinde elde edilen katodik akım-potansiye eğrileri Şekil 1'de verilmiştir. Elde edilen eğrilerden -0,100mV, -0,200mV ve -0,300 V aşırı gerilimlerde belirlenen ve hidrojen gazı çıkışı ile doğru orantılı olan akım yoğunlukları Tablo 1'de verilmiştir.



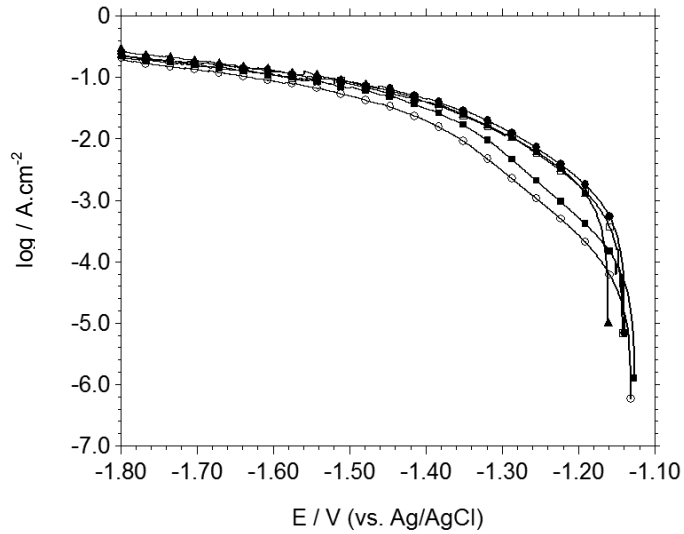
Şekil 1. Cu (○) ve farklı oranlarda oranlarda Ni^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarını içeren kaplama banyolarında NiCu kaplanmış bakır elektrotlarda elde edilen katodik akım-potansiye eğrileri; Ni^{+2}/Cu^{+2} , 80:1 (■), 40:1 (□), 20:1(●), 10:1(▲) (kaplama kalınlığı: 50 μm).

Elde edilen eğrilerden ve Tablo 1'den görüldüğü gibi NiCu kaplı elektrotlarda akım değerlerinin kaplanmamış bakırdan daha yüksek olduğu görülmektedir. Akım yoğunluğu değerleri kompozit kaplamalarda sırasıyla 20:1, 40:1, 20:1, 10:1 Ni-Cu oranlarında artmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre hidrojen gazı çıkışı için katalitik etkinliği en yüksek kaplamanın 20:1 oranında Ni^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarını içeren kaplama banyosunda oluşturulduğu görülmektedir (Cu/NiCu(20:1)). Kaplanan metallerin banyo içerisindeki mol oranlarının değiştirilmesi ile kaplamanın kimyasal bileşimi ve yüzey alanı değişmektedir. Metal oranının değişmesi ile alaşımın elektronik yapısı değişmekte ve bu şekilde hidrojen gazı oluşumu reaksiyonunu daha iyi katalizlemektedir.

Tablo 1. Çalışma elektrotları için elde edilen katodik akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde belirlenen akım yoğunlukları (kaplama kalınlığı: 50 μm)

Elektrot	I / mA.cm ⁻²		
	-0,100 V	-0,200 V	-0,300 V
Cu	0,066	0,33	2,71
Cu/NiCu(80:1)	0,75	7,62	33,48
Cu/NiCu(40:1)	3,14	16,96	47,28
Cu/NiCu(20:1)	5,14	21,87	55,80
Cu/NiCu(10:1)	2,88	14,11	37,17

Hidrojen gazı çıkışı için en etkin kaplamanın oluşturulduğu 20:1 banyosunda değişik kalınlıklarda NiCu kaplamaları oluşturulmuş ve hazırlanan elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri Şekil 2'de verilmiştir.



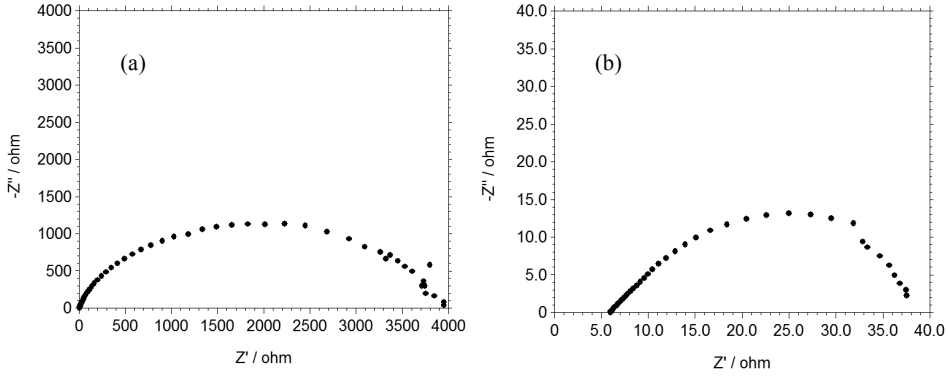
Şekil 2. 10 μm (○), 25 μm (■), 50 μm (▲), 75 μm (●) ve 100 μm (□) NiCu kaplanmış bakır elektrotlarda (Cu/NiCu(20:1)) elde edilen katodik akım-potansiyel eğrileri.

Tablo 2. 20:1 oranında Ni^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarını içeren kaplama banyosunda farklı kalınlıklarda NiCu kaplanmış bakır elektrotlarda (Cu/NiCu(20:1)) katodik akım-potansiyel eğrilerinden değişik aşırı gerilimlerde belirlenen akım yoğunlukları

Kalınlık	I / mA.cm ⁻²		
	-0,100 V	-0,200 V	-0,300 V
10 µm	0,61	6,13	28,30
25 µm	1,05	11,08	41,45
50 µm	5,14	21,87	55,80
75 µm	5,29	25,95	61,27
100 µm	4,55	21,55	54,17

Şekil 2 ve Tablo 2'den de görüldüğü gibi kaplama kalınlığının artması ile elektrotun etkinliği artmaktadır. En yüksek akım yoğunlukları 75 µm NiCu kaplı elektrotta elde edilmiştir. Daha yüksek kalınlıklarda ise yüzeyde sıkı bir şekilde tutunamayan kaplamalar oluşmuştur.

Kaplanmamış bakır ve 75 µm kalınlıkta NiCu kaplanmış bakır (Cu/NiCu(20:1)) elektrotları için hidrojen gazının gerçekleştiği değişik aşırı gerilimlerde EIS ölçümleri yapılmış ve -0.100 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'ten de görüldüğü gibi her iki elektrot için de yarım daireden sapan basık eliptik luplar oluşmuştur. Elde edilen yarım dairelerin yarıçapı genellikle yük transfer direnci olarak kabul edilmektedir. Nyquist eğrilerinden belirlenen yük transfer dirençleri Tablo 3'te verilmiştir. Elde edilen değerler incelendiğinde aynı aşırı gerilimde kaplı elektrotta yük transfer direncinin önemli ölçüde düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar elektrot yüzeyinin NiCu ile kaplanması ile sistemdeki aşırı gerilimlerin düştüğü ve hidrojen gazı oluşumu sırasında daha düşük bir dirençle karşılaştığını göstermektedir. Cu/NiCu elektrotunun yüksek katalitik etkinliği elektrot yüzeyinin gözenekli olması ve Ni ve Cu metallerinin sinerjistik etkisi ile açıklanabilir. Nyquist eğrilerinde sadece bir lupun oluşması hidrojen çıkış reaksiyonunun aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir [7, 8]. Oluşan lupun yarım daireden sarması elektrot yüzeyinin gözenekli olduğunu göstermektedir [9]. Benzer eğriler -0.200 V ve -0.300 V aşırı gerilimlerde de elde edilmiştir.



Şekil 3. Kaplanmamış bakır (a) ve 75 µm kalınlıkta NiCu kaplanmış bakır (Cu/NiCu(20:1)) (b) elektrotlarının -0.100 V aşırı gerilimde elde edilen Nyquist eğrileri.

Tablo 3. Kaplanmamış bakır ve 75 µm kalınlıkta NiCu kaplanmış bakır (Cu/NiCu(20:1)) elektrotları için değişik aşırı gerilimlerde elde edilen Nyquist eğrilerinden belirlenen yük transfer dirençleri

Çalışma Elektrotu	Rct (Ω)		
	-0.100 V	-0.200 V	-0.300 V
Cu	4000	1000	300
Cu/NiCu(20:1)	32.3	5.6	3.0

Çalışma elektrotları katot ve platin anot olmak üzere iki elektrot tekniği kullanılarak elektroliz sistemine sabit 3,0 V potansiyel uygulanarak katotta oluşan hidrojen gazının hacmi ölçülmüştür. 1 saat sonunda kaplanmamış bakırda 52 mL.cm², 75 µm NiCu kaplanmış bakır elektrotta (Cu/NiCu(20:1)) ise 137.8 mL.cm² hidrojen gazı oluşmuştur.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Elde edilen sonuçlara göre bakır elektrotun yüzeyinin Ni/CoZn ile kaplanması hidrojen gazı eldesi için elektrotun katalitik etkinliğini arttırmaktadır. Kaplamanın etkinliği kaplama banyosunun bileşimi ve kaplama kalınlığı ile değişmektedir. 20:1 oranında Ni⁺² ve Cu⁺² iyonlarını içeren kaplama banyosunda hidrojen gazı eldesi için katalitik etkinliği en yüksek kaplamalar elde edilmiştir. Kaplama kalınlığının artması ile elektrotun etkinliği artmakta, 75

µm'den sonra tekrar azalmaktadır. Cu/NiCu elektrotunun yüksek katalitik etkinliği elektrot yüzeyinin gözenekli olması ve Ni ve Cu metallerinin sinerjistik etkisi ile açıklanmıştır.

Teşekkür: Bu çalışmayı destekleyen Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (Proje No: FEF2006D8) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) (Proje No: TBAG106T542) teşekkür ederiz.

Kaynaklar

1. Barbir F., Veziroğlu T.N., Plass H.J., Environmental-damage due to fossil-fuels use, *Int. J. Hydrogen Energy*. 15 (1990) 739-749.
2. Veziroğlu T. N., Şahin S., 21st Century's energy Hydrogen energy system, *Energy Conversion and Management* 49 (2008) 1820–1831.
3. Danae I., Jafarian M., Foruuzandeh F., Gopal F., Mahjani M.G., Electrocatalytic oxidation of methanol on Ni and NiCu alloy modified glassy carbon electrode, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4367-4376.
4. Gupta S.S., Mahapatra S.S., Datta J., A potential anode material for the direct alcohol fuel cell, *J. Power Sources* 131 (2004) 169-174.
5. Stavanovic J., Gojkovic S., Despic A., Obradovic M., Nakic V., Hydrogen evolution at Zn-Ni alloys, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 705-711.
6. Kardaş G., Yazici B., Erbil M., Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 28 (2003) 1213-1218.
7. Navvaro-Flores E., Chong Z., Omanovic S., Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226 (2005) 179-197.
8. Rosalbino F., Maccio D., Angelini E., Saccone A., Delfino S., Electrocatalytic properties of Fe-R (R= rare earth metal) crystalline alloys as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis, *J. Alloys Compd.* 403 (2005) 275-282.
9. Elumalai P., Vasan H.N., Munichandraiah N., Shivashankar S.A., Kinetics of hydrogen evolution on submicron size Co, Ni, Pd and Co-Ni alloy powder electrodes by d.c. polarization and a.c. impedance studies, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 1005-1010.