

Mg-Esaslı Hidrojen Depolayıcı Malzemelerin Mekanik Alaşımlandırma Yöntemi ile
Üretilmesi ve Depolama Özelliklerine Üretim Koşullarının Etkisi

Hakan Gaşan

DOKTORA TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2008

Preparation Of Mg-Based Hydrogen Storage Materials By Mechanical Alloying And
The Effect Of Milling Conditions On The Hydrogen Storage Properties

Hakan Gaşan

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Metallurgical Engineering

July 2008

Mg-Esaslı Hidrojen Depolayıcı Malzemelerin Mekanik Alaşımlandırma Yöntemi ile
Üretilmesi ve Depolama Özelliklerine Üretim Koşullarının Etkisi

Hakan Gaşan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

1. Danışman: Prof. Dr. Y. Macit Yaman
2. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Osman Nuri Çelik

Temmuz 2008

Metaller Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Hakan Gaşan' ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Mg-Esaslı Hidrojen Depolayıcı Malzemelerin Mekanik Alaşımlandırma Yöntemi ile Üretilmesi ve Depolama Özelliklerine Üretim Koşullarının Etkisi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr.Y.Macit YAMAN

İkinci Danışman : Yrd.Doç.Dr.Osman Nuri ÇELİK

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof.Dr. Y.Macit YAMAN

Üye : Prof.Dr. Soner ALANYALI

Üye : Prof.Dr. Tayfur ÖZTÜRK

Üye : Prof.Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI

Üye : Yrd.Doç.Dr. Nedret AYDINBEYLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK
Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada MgH_2 tozu, katkı malzemesi olmadan ve ağırlıkça %5 V, Nb, Ti ve Grafit katkı malzemeleri ile öğütülmüştür. Öğütülen tozların karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışınları difraksiyon cihazı (XRD), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Öğütmenin MgH_2 tozunun hidrojen geri bırakım sıcaklığında etkili olduğu ve 2 saat öğütme ile MgH_2 tozunun hidrojen geri bırakım sıcaklığının $\sim 60^\circ C$ düştüğü tespit edilmiştir. Hidrojen geri bırakım sıcaklığı ile öğütmeyle meydana gelen yapısal değişimlerin ilişkili olduğu ortaya çıkarılmıştır. Özellikle, tozların partikül boyutunun azalmasının hidrojen geri bırakım sıcaklığının düşüşünde etkili olduğu görülmüştür. İlavelerle yapılan öğütmede de partikül boyutunun hidrojen geri bırakım sıcaklığına etkisi bulunmuştur.

$320^\circ C$, $340^\circ C$ ve $360^\circ C$ sıcaklıklarda volümetrik cihaz kullanılarak yapılan hidrojen depolama deneyleri sonucunda, öğütmenin MgH_2 tozunun hidrojen emilim ve geri bırakım kinetiğini iyileştirdiği görülmüştür. Katkı malzemeleri ile yapılan öğütmeler sonucunda daha yüksek iyileştirici etki elde edilmiştir. Katkı maddeleriyle ya da katkı olmaksızın yapılan öğütmenin MgH_2 'ün termodinamik özelliklerini değiştirmedeği, aktivasyon enerjisini ise düşürdüğü görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen depolama, Mg-esaslı alaşımlar, Mekanik alaşımlama.

SUMMARY

In this study, pure MgH_2 powders and MgH_2 powders added with wt.5% of V, Nb, Ti and Graphite were mechanically milled. The milled powders were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimeter (DSC) and surface area measurement unit (BET). The effect of mechanical milling on the hydrogen desorption temperature and the drop of $\sim 60^\circ\text{C}$ of desorption temperature were found. Correlation between hydrogen desorption temperature and structural properties was clarified. Especially, a profound effect of the decreasing of the powder particle size on the decreasing of the hydrogen desorption temperature was observed. It is also observed that for mechanically milled powders with additives, an apparent effect of the powder particle size on the hydrogen desorption temperature.

After the hydrogen storage experiments were carried out in a Sievert's type apparatus at 320°C , 340°C and 360°C , it was found that mechanical milling improve the hydrogen sorption kinetics. It was obtained that the mechanical milling with additives gives much better sorption kinetics than the mechanical milling of pure MgH_2 . Thermodynamic properties of MgH_2 were not altered by milling with or without additives, while the activation energy for desorption was reduced.

Keywords: Hydrogen storage, Mg-Based alloys, Mechanical Alloying,

TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimim süresince yapmış olduğu tüm katkılarından ötürü, 1. danışmanım Sayın Prof. Dr. Y. Macit YAMAN'a ve 2. danışmanın Sayın Yrd. Doç. Dr. O. Nuri ÇELİK'e içten teşekkürlerimi sunarım. Tezimin deneysel çalışmalarının gerçekleşmesine olanak sağlayan, projemizin yürütücüsü Sayın Yrd. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ'ye değerli yönlendirmeleri ve desteklerini hiçbir zaman eksik etmediği için teşekkür ederim. Çalışmamın en önemli kısmını oluşturan hidrojen depolama deney düzeneğinin kurulması ve deneyler esnasındaki yardımlarından ötürü başta Sayın Prof. Dr. Tayfur ÖZTÜRK olmak üzere, ODTÜ Metal-Hidrojen Araştırma ekibindeki tüm arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarındaki yardımlarından ötürü teknisyenimiz Sayın Akif TUTGUN'a, SEM, DSC, XRD ve BET analizlerinin yapılmasındaki yardımlarından ötürü Sayın Arş. Grv. Nihan TUNCER'e, Sayın Arş. Grv. Gülsüm TOPBAŞ'a, Sayın Havva ÜNLÜCE'ye ve Sayın Göktuğ GÜNKAYA'ya, XRD analizlerini yapmama olanak sağlayan programın lisansını almamızı sağlayan Sayın Prof. Dr. J.D. MARTIN'e, birlikte çalışma imkanı bulduğum başta Sayın Prof. Dr. Nejat VEZİROĞLU olmak üzere UNIDO-ICHET'teki tüm arkadaşlarıma yardımlarından dolayı ayrı ayrı teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım esnasında beni yalnız bırakmayan, manevi desteklerinden büyük güç aldığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ümit Er ve Arş. Grv. Dr. Mustafa ULUTAN'a teşekkür ederim. Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan "200437019" nolu projemize verdiği destekten dolayı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkürlerimi sunarım. Tüm desteklerinden ötürü anneme, eşimin ailesine ve her şeyime ortak olan biricik eşim Tuğba ve canım oğlum Mert CAN'ıma teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN TEKNOLOJİSİ	3
2.1. Hidrojenin Genel Özellikleri	4
2.2. Hidrojenin Üretimi ve Depolanması	5
3. METAL HİDRÜRLER	12
3.1. Metal Hidrürlerin Termodinamik Özellikleri	14
3.2. Metal Hidrürlerin Kinetik Özellikleri	18
3.2. Metal Hidrürlerin Sınıflandırılması	21
3.2.1. AB ₅ metallerarası bileşikleri	23
3.2.2. AB ₂ metallerarası bileşikleri	23
3.2.3. AB metallerarası bileşikleri	24
3.2.4. A ₂ B metallerarası bileşikleri	24
3.2.5. Magnezyum esaslı metal hidrürler	24
4. MEKANİK ALAŞIMLAMA	26
4.1. Tanımı ve Tarihçesi	26
4.2. Mekanik alaşımlamada kullanılan cihazlar	27
4.2.1. Geleneksel yatay bilyalı öğütücü	28
4.2.2. Atritör öğütücü	28

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.3. Titreşimli öğütücü	28
4.2.4. Gezegensel bilyalı öğütücü	29
4.3. Mekanik Alaşımlama Parametreleri	29
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	32
5.1. Öğütmenin Mg ve MgH ₂ 'ün Depolama Özelliklerine Etkisi	32
5.1. Katkıların Mg ve MgH ₂ 'ün Depolama Özelliklerine Etkisi	37
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46
6.1. Malzemeler	47
6.2. Numune Hazırlama	47
6.2.1. İnert atmosfer kabini	47
6.2.2. Mekanik alaşımlama / öğütme cihazı	49
6.3. Hidrojen Depolama Deneyleri	50
6.3.1. Hidrojen depolama deneylerinin yapılışı	54
6.4. Karakterizasyon	58
6.4.1. Mikroyapı incelemeleri	58
6.4.2. X-ışını difraksiyon (XRD) incelemeleri	60
6.4.3. Diferansiyel tarayıcı kalorimetre (DSC) çalışmaları	60
6.4.4. Özgül yüzey alanı (BET) belirleme çalışmaları	60
7. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME	61
7.3. Magnezyum Hidrürün Hidrojen Geri Bırakım Sıcaklığının Belirlenmesi.	61
7.1.1. Hidrojen geri bırakım sıcaklığına öğütme süresinin etkisi	61
7.1.1.1. XRD çalışmaları	61
7.1.1.2. Mikroyapısal incelemeler	66
7.1.1.3. Özgül yüzey alanı (BET) belirleme çalışmaları	70

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.1.1.4. DSC çalışmaları	71
7.1.2. Hidrojen geri bırakım sıcaklığına katkıların (ağ.%5 V, Ti, Nb ve Grafit) etkisi	77
7.1.2.1. XRD çalışmaları	77
7.1.2.2. Mikroyapısal incelemeler	81
7.1.2.3. Özgül yüzey alanı (BET) belirleme çalışmaları	85
7.1.2.4. DSC çalışmaları	85
7.2. Hidrojen Depolama Deneyleleri	89
7.2.1. XRD çalışmaları	90
7.2.2. SEM çalışmaları	102
7.2.3. Depolama Kinetiği	108
7.2.4. Termodinamik İncelemeler	123
8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	129
10. KAYNAKLAR DİZİNİ	132
ÖZGEÇMİŞ	148

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Hidrojen faz diyagramı (Züttel, 2003)	4
Şekil 2.2. Çeşitli yakıtların hacimsel enerji yoğunlukları (Tzimas, et. al., 2003) .	6
Şekil 2.3. Otomobilin boyutuyla orantılı olarak, farklı yollarla depolanan 4 kg hidrojenin hacmi (Schlapbach and Züttel, 2001)	7
Şekil 2.4. 298 °K ve 200 bar hidrojen basıncında bir dizi nanotüpde depolanmış hidrojen yapısının simülasyonu (Dresselhaus, 2004)	9
Şekil 2.5. Zeolitlerin kafes sistemi yapıları, a) A zeolit, b) X ve Y zeolitler, c) Rho zeolit (Her bir kafes sisteminin köşeleri Si veya Al'u temsil etmektedir ve bunlar çizgilerle temsil edilen oksijen köprüleri ile kafes sistemine bağlanmaktadır) (Langmi and McGrady, 2007)	11
Şekil 3.1. Ağırlıkça hidrojen yüzdelerinin verildiği metal hidrürlerin periyodik tablosu (Wagemans, 2006)	13
Şekil 3.2. Metal hidrür soy ağacı (Sandrock, 1999)	14
Şekil 3.3. Hidrojenin metallerde emiliminin şematik gösterimi (Schlapbach and Züttel, 2001; Züttel, 2004 a)	15
Şekil 3.4. Metal yüzeyine yaklaşan hidrojenin Lennard-Jones potansiyeli (Züttel, 2003, 2004 a, 2004 b)	16
Şekil 3.5. Tipik bir metaller arası bileşiğin basınç-bileşim-sıcaklık (P-C-T) diyagramı (Züttel, 2003, 2004 a, 2004 b)	18
Şekil 3.6. a) JMA ve b) CV modellerine göre faz büyümesi şematik gösterimi (Barkhordarian, et. al., 2006)	19
Şekil 5.1. Öğütülmüş magnezyumun kristalin boyutunun hidrojen emilimine etkisi (Zaluska, et al., 1999 a)	33
Şekil 5.2. Mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak nano kristalin MgH ₂ ' ün XRD diyagramları (Huot, et al., 1999)	35
Şekil 5.3. Öğütülmemiş MgH ₂ (▲■) ve öğütülmüş MgH ₂ (Δ□), (a) hidrojen emilim ve (b) geri bırakım eğrileri (Huot, et al., 2001)	35

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.1. İnert atmosfer kabini (glove-box); A) Numune hazırlama odası, B) Vakum vanası, C) Argon vanası, D) Transfer odası, E) Vakum vanası, F) Argon vanası, G) Hassas terazi, H) Vakum ölçer	49
Şekil 6.2. a) Spex 8000 D mekanik alaşımlama/öğütme cihazı, b) Öğütme kabı ve bilyalar	50
Şekil 6.3. Hidrojen depolama deney düzeneği şematik görüntüsü	51
Şekil 6.4. Hidrojen depolama deneylerinin gerçekleştirildiği reaktör (a) ve reaktörün ısıtılmasında kullanılan manto tipi fırın (b).	53
Şekil 6.5. Hidrojen depolama deney düzeneği kontrol ünitesi	53
Şekil 6.6. Kalibrasyon deney düzeneği	56
Şekil 6.7. Kalibrasyon deneyleri sonucunda elde edilen eğriler	57
Şekil 6.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	59
Şekil 6.9. Görüntü analiz sistemi	59
Şekil 7.1. MgH ₂ 'ün farklı sürelerde öğütülmesi ile elde edilen XRD diyagramları. (a) 0 saat, (b) 0.5 saat, (c) 1 saat, (d) 2 saat, (e) 5 saat, (f) 10 saat, (g) 20 saat öğütme	63
Şekil 7.2. Öğütülmemiş MgH ₂ 'e ait Williamson-Hall metodu ile elde edilen diyagram	65
Şekil 7.3. Öğütülmemiş MgH ₂ SEM mikroyapı fotoğrafları, a) 320X b) 1000X	66
Şekil 7.4. Öğütülmüş MgH ₂ SEM mikroyapı fotoğrafları (5000X), a) 0.5 saat, b) 1 saat, c) 2 saat, d) 5 saat, e) 10 saat, f) 20 saat	67
Şekil 7.5. Öğütülmüş MgH ₂ SEM mikroyapı fotoğrafları (32000X), a) 0.5 saat, b) 1 saat, c) 2 saat, d) 5 saat, e) 10 saat, f) 20 saat	68
Şekil 7.6. Öğütülmemiş ve farklı sürelerde öğütülmüş MgH ₂ tozunun partikül boyut dağılımları	69
Şekil 7.7. Öğütme süresine bağlı olarak partikül boyutundaki değişim	70
Şekil 7.8. MgH ₂ 'ün DSC eğrileri, a) orijinal, b) 0.5 saat, c) 1 saat, d) 2saat, e) 5 saat, f) 10 saat, g) 20 saat öğütme	73

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.9. MgH_2 +ağ.%5X X=(V, Nb, Ti ve Grafit) 2 saat öğütülmesi sonucu elde edilen XRD diyagramları	80
Şekil 7.10. Öğütülmemiş V,Nb,Ti ve Grafit tozlarının SEM mikroyapı görüntüleri	82
Şekil 7.11. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5x (x=V,Nb,Ti ve Grafit) tozlarının SEM mikroyapı görüntüleri	83
Şekil 7.12. Öğütülmemiş V, Nb, Ti ve Grafit tozlarının ve MgH_2 ile ağ.%5 oranında 2 saat öğütme sonucu elde edilen tozların partikül boyut dağılımları	84
Şekil 7.13. DSC eğrileri; a) MgH_2 +ağ.%5V, b) MgH_2 +ağ.%5Nb, c) MgH_2 +ağ.%5Ti, d) MgH_2 +ağ.%5Grafit	87
Şekil 7.14. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ' ün hidrojen emilimi sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık	91
Şekil 7.15. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ' ün hidrojen geri bırakımı sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık	92
Şekil 7.16. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5V' un hidrojen emilimi sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık	93
Şekil 7.17. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5V' un hidrojen geri bırakımı sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık	94
Şekil 7.18. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5Nb' un hidrojen emilimi sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık	95
Şekil 7.19. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5Nb' un hidrojen geri bırakımı sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık	96
Şekil 7.20. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ. %5Ti' un hidrojen emilimi sonrası XRD diyagramları; a) 320 °C, b) 340 °C ve c) 360 °C sıcaklık	97

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.21. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ. %5Ti' un hidrojen geri bırakımı sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık	98
Şekil 7.22. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5 Grafit' in hidrojen emilimi sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık	99
Şekil 7.23. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5 Grafit' in hidrojen geri bırakımı sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık .	100
Şekil 7.24. 2 saat öğütülmüş MgH_2 tozunun depolama deneyleri sonrası SEM mikroyapı görüntüleri	103
Şekil 7.25. MgH_2 + ağ. %5 V tozunun depolama deneyleri sonrası SEM mikroyapı görüntüleri	104
Şekil 7.26. MgH_2 + ağ. 5% Nb tozunun depolama deneyleri sonrası SEM mikroyapı görüntüleri	105
Şekil 7.27. 2 saat öğütülmüş MgH_2 + ağ. %5Ti tozunun depolama deneyleri sonrası SEM mikroyapı görüntüleri	106
Şekil 7.28. MgH_2 + ağ. 5%Grafit tozunun depolama deneyleri sonrası SEM mikroyapı görüntüleri	107
Şekil 7.29. 2 saat öğütülmüş MgH_2 tozunun 360°C'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	109
Şekil 7.30. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5V tozunun 360°C'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	110
Şekil 7.31. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5Nb tozunun 360°C'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	110
Şekil 7.32. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5Ti tozunun 360°C'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	111
Şekil 7.33. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5Grafit tozunun 360°C' de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	111

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.34. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5X$ $X=(V, Nb, Ti$ ve Grafit) tozlarının $360\text{ }^\circ\text{C}$ ' de a) hidrojen emilim ve b) geri bırakım eğrileri...	112
Şekil 7.35. 2 saat öğütülmüş MgH_2 tozunun $340\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	113
Şekil 7.36. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5V$ tozunun $340\text{ }^\circ\text{C}$ de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	114
Şekil 7.37. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5Nb$ tozunun $340\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	114
Şekil 7.38. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5Ti$ tozunun $340\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	115
Şekil 7.39. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5$ Grafit tozunun $340\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	115
Şekil 7.40. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5X$ $X=(V, Nb, Ti$ ve Grafit) tozlarının $340\text{ }^\circ\text{C}$ 'de a) hidrojen emilim ve b) geri bırakım eğrileri	116
Şekil 7.41. MgH_2 tozunun $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	117
Şekil 7.42. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5V$ tozunun $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	118
Şekil 7.43. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5Nb$ tozunun $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	118
Şekil 7.44. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5Ti$ tozunun $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	119
Şekil 7.45. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5$ Grafit tozunun $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri	119
Şekil 7.46. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5X$ $X=(V, Nb, Ti$ ve Grafit) tozlarının $320\text{ }^\circ\text{C}$ 'de a) hidrojen emilim ve b) geri bırakım eğrileri	120

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.47. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ' ün 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklardaki P-C-T diyagramları	124
Şekil 7.48. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5 V$ ' un 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklardaki P-C-T diyagramları	124
Şekil 7.49. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5 Nb$ ' un 320°C, 340 °C ve 360°C sıcaklıklardaki P-C-T diyagramları	124
Şekil 7.50. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5 Ti$ ' un 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklardaki P-C-T diyagramları	125
Şekil 7.51. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5$ Grafit' in 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklardaki P-C-T diyagramları	125
Şekil 7.52. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5X$ X=(V, Nb, Ti ve Grafit) tozlarının 360°C' de P-C-T diyagramları	125
Şekil 7.53. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5X$ X=(V, Nb, Ti ve Grafit) tozlarının 340°C' de P-C-T diyagramları	126
Şekil 7.54. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5X$ X=(V, Nb, Ti ve Grafit) tozlarının 320°C' de P-C-T diyagramları	126
Şekil 7.55. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ' e ait Van't Hoff diyagramı	127

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Çeşitli yakıtların enerji yoğunlukları (Baybörü, 2001)	5
Çizelge 3.1. Deneysel verilerin değerlendirilmesinde kullanılan kinetik eşitlikler (Barkhordarian, et. al., 2006)	21
Çizelge 3.2. Bazı önemli metal hidrürler (Zhou, 2005)	22
Çizelge 3.3. En çok çalışılan metal hidrürlerin hidrojen depolama karakteristikleri (Pettersson and Hjortsberg, 1999)	22
Çizelge 5.1. Mg-esaslı hidrürlerin hidrojen emilim/geri bırakım özellikleri (Sakintuna, et al., 2007)	38
Çizelge 7.1. XRD diyagramlarından elde edilen, fazların cinsi, kristalin boyutu ve kafes deformasyonu değerleri	65
Çizelge 7.2. Öğütülmemiş ve farklı sürelerde öğütülmüş MgH_2 tozlarının özgül yüzey alanları	71
Çizelge 7.3. Öğütme süresine bağlı olarak hidrojen geri bırakım sıcaklığının değişimi	76
Çizelge 7.4. Öğütülmemiş, 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve MgH_2+X $X=(V, Nb, Ti$ ve Grafit) tozlarından elde edilen kristalin boyutu ve kafes deformasyonu değerleri	81
Çizelge 7.5. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5x$ ($x=V, Nb, Ti$ ve Grafit) tozlarının özgül yüzey alanları	85
Çizelge 7.6. Katkıların hidrojen geri bırakım sıcaklığına etkisi	89
Çizelge 7.7. Öğütülmemiş ve alaşımlandırılmış MgH_2 tozunun depolama deneyleri sonrası elde edilen kristalin boyutu ve kafes deformasyonu değerleri	101
Çizelge 7.8. Hidrojen geri bırakım kinetiğinin incelenmesinde üç farklı modelin kullanılmasıyla elde edilen kinetik veriler	122
Çizelge 7.9. P-C-T diyagramlarından belirlenen hidrojen depolama miktarları ..	127
Çizelge 7.10. Van't Hoff diyagramlarından elde edilen entalpi ve entropi değerleri	128

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
C_xH_y	Hidrokarbon
E_A	Aktivasyon enerjisi
$E_{Ayr.}$	Ayrışma enerjisi
$E_{Fiz.}$	Fiziksel emilim enerjisi
$E_{Kimy.}$	Kimyasal emilim enerjisi
GtC	Gigaton karbon
H/M	Hidrojen/metal oranı
k	Reaksiyon sabiti
P_{denge}	Denge basıncı
P_{plato}	Düzlük basıncı
R	Gaz sabiti
t	zaman (sn)
T	Sıcaklık ($^{\circ}C$, $^{\circ}K$)
T_c	Kritik sıcaklık
V	Reaktör hacmi
z	Düzeltilme katsayısı
α	Dönüşüm kesri

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

η	Büyümenin boyutsallığına bağlı bir parametre
Δn	mol değişimi
ΔP	Basınç değişimi

Kısaltmalar

Açıklama

BET	Brunauer, Emmett and Teller (özgül yüzey alanı)
CV	Daralan hacim
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FWHM	Pik yüksekliğinin yarısının genişliği
JMA	Johnson-Mehl-Avrami
MOFs	Metal-organik kafes sistemleri
P-C-T	Basınç-bileşim-sıcaklık
PID	Oransal integral türevsel
PTFE	Teflon
RMA	Hidrojen atmosferinde öğütme
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SWNT	Tek-duvarlı nano tüp
XRD	X-ışın difraksiyon cihazı

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde artan enerji ihtiyacının karşılanabilmesi ve kullanılan fosil yakıtların yarattığı olumsuz etkilerin ortadan kaldırılabilmesi için alternatif enerji kaynaklarının kullanımına yönelik olarak yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. Hidrojen, temiz olması ve kolay bulunabilirliği ile bilim adamlarının en çok güvendiği alternatif enerji kaynağıdır. Ancak hidrojenin doğal bir yakıt olmaması nedeniyle, enerji kaynağı olarak kullanımının sağlanabilmesi için ekonomik üretim yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Hidrojenin ekonomik üretim yöntemlerinin geliştirilmesi bir yana, daha önemli bir diğer sorun depolanmasıdır.

Şu anda kullanılmakta olan, hidrojenin gaz, sıvı ve katı halde depolama yöntemlerinden hiçbiri güvenlik ve verimlilik gereksinimlerini tek başına karşılayamamaktadır. Gaz halde depolamanın büyük hacimde güvenli kaplar gerektirmesi, sıvı halde depolamada ise hidrojenin sıvılaştırılması için gereken enerji miktarının fazla olması nedeniyle hidrojen teknolojisinin yaygınlaşmasında bu yöntemlerin kullanımının mümkün olmayacağı görülmektedir. Ancak, son yıllarda hidrojenin katı halde depolanması ile ilgili çalışmalarda umut verici sonuçlar alınmıştır. Hidrojenin katı halde depolanmasında kullanılan malzemeler arasında magnezyum, ucuzluğu, hafifliği ve kolay bulunan bir element olması nedeniyle dikkat çekmektedir. Bunun yanında, magnezyumun hidrojen geri bırakım sıcaklığının yüksek, hidrojen geri bırakım hızının ise düşük olması, katı hal hidrojen depolamada kullanılmasının önündeki en büyük engellerdir. Son yıllarda, magnezyumun hidrojen geri bırakım sıcaklığının düşürülmesi ve hidrojen geri bırakım hızının artırılmasına yönelik olarak yapılan çalışmalar, magnezyum tozunun yüksek enerjili öğütücülerde çeşitli katkı malzemeleri kullanılarak öğütülmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Magnezyum hidrürün hidrojen geri bırakım sıcaklığının düşürülmesinin ve hidrojen geri bırakım hızının artırılmasının amaçlandığı bu çalışma sekiz bölümden oluşmaktadır. Çalışmanın birinci bölümünde genel bir giriş yapılarak, ikinci bölümde hidrojen teknolojisi, hidrojenin özellikleri, üretim ve depolama yöntemleri verilerek açıklanmıştır. Çalışmanın üçüncü bölümünde hidrojenin katı halde depolanmasında kullanılan metal hidrürler sınıflandırılarak, metal hidrürlerin termodinamik ve kinetik özellikleri ayrıntılarıyla sunulmuştur. Dördüncü bölümde bu çalışmada kullanılan üretim yöntemi olan mekanik alaşımlama yöntemi hakkında ayrıntılı bilgiler verilmiştir. Mekanik alaşımlama işlemi, kullanılan cihazlar, uygulama alanları ve işleme etki eden parametreler açısından sunulmuş, bu yöntemi seçmemizin önemi vurgulanmıştır. Beşinci bölüm bu tezle ilgili olarak literatürde yapılan çalışmaların incelemesinden oluşmaktadır. Literatürde, MgH_2 tozunun mekanik alaşımlama yöntemi ile çeşitli katkıları kullanılarak öğütülmesinde elde edilen sonuçlar incelenerek bu çalışmanın yapılış gerekçeleri ortaya konulmuş, tez çalışmasının sonuçlarının değerlendirilebilmesi olanağı sunulmuştur. Altıncı bölüm deneysel çalışmalardan oluşmaktadır. Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar, sarf malzemeler, karakterizasyon yöntemleri ile hidrojen depolama çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Yedinci bölümde, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar verilmektedir. Deneysel çalışma sonuçları; hidrojen geri bırakım sıcaklığına öğütmenin ve katkıların etkisi ile hidrojen geri bırakım hızına katkıların etkisi başlıkları altında değerlendirilmiştir. Çalışmalar sonunda elde edilen malzemelerin özellikleri ayrıntılı biçimde incelenerek, sonuçlar literatürde yapılan çalışmalar ışığında değerlendirilmiştir. Sekizinci bölümde çalışmanın sonuçları özetlenerek, bu alanda yapılacak çalışmalara öneriler verilmiştir. Çalışmanın dokuzuncu bölümünde ise, yararlanılan kaynaklar sunulmuştur.

BÖLÜM 2

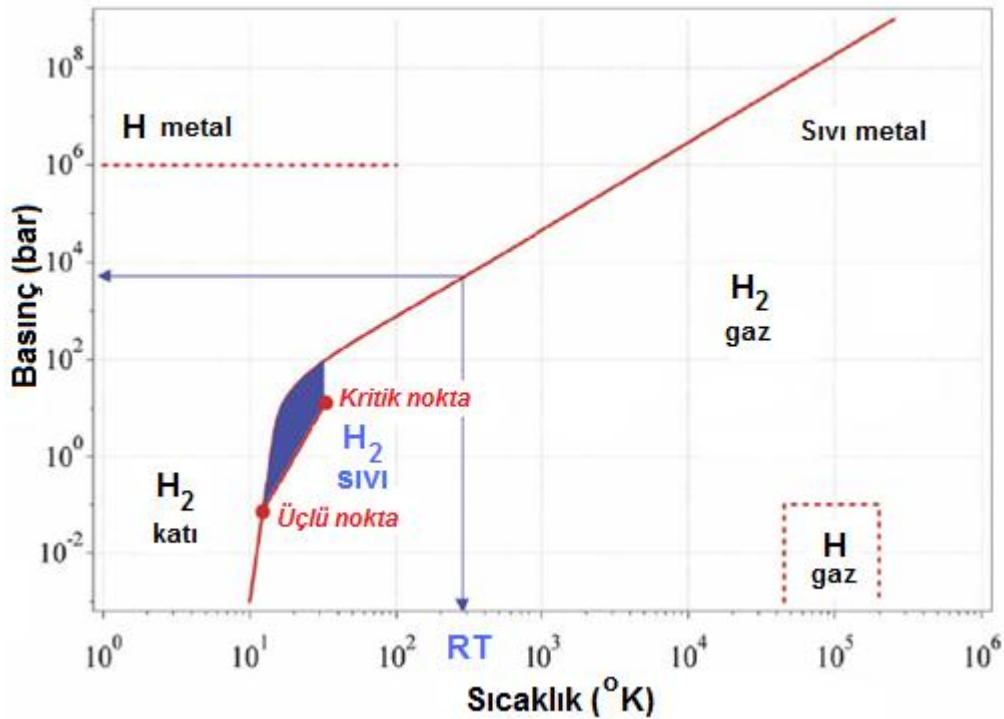
HİDROJEN TEKNOLOJİSİ

Küresel iklimin dengesi ve enerjinin sürdürülebilirliği açısından dünyanın üzerinde durduğu en önemli konu, karbondioksit (CO₂) emisyonları içeren sera gazlarıdır. CO₂ miktarının çok düşük veya çok yüksek değerlerde olması, küresel iklim değişikliklerine, diğer bir deyişle küresel ısınma veya soğumaya neden olmaktadır. Endüstri devriminden önce 280 ppm civarında olan CO₂ konsantrasyonu, %30 artışla günümüzde 370 ppm'e ulaşmıştır. Küresel ısınmaya neden olan bu artış, çoğunlukla fosil yakıtların kullanımından kaynaklanmaktadır. Küresel ısınma etkilerinin minimize edilebilmesi için, bilim adamlarınca belirlenen kabul edilebilir maksimum limit olan 550 ppm'in altında kalmak zorunludur. CO₂'in bu değerde değişmezliğinin sağlanması için 2050 yılında emisyonların %50 azaltılması gerekmektedir. Bunun yanında, dünya nüfus artış hızına bağlı olarak gelecekte daha fazla enerji ihtiyacı doğacaktır. Dolayısıyla, sera gazı etkisine karşı sıkı önlemler alınmazsa, artan enerji ihtiyacına bağlı olarak, fosil yakıtlardan kaynaklanan CO₂ emisyonları oranının 2100 yılında 1990'lardaki 7.1 GtC (gigaton karbon) seviyesinden, 20 GtC'lara kadar yükseleceği öngörülmektedir. Bu da atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunun 700 ppm'e ulaşması anlamına gelmektedir.

Sera gazları emisyonlarının kontrolünün sağlanması; fosil yakıtların tüketiminin azaltılması, fosil yakıtlardan kaynaklanan CO₂'in ayrıştırılması ve düşük karbonlu veya karbon içermeyen doğal gaz, yenilenebilir ve nükleer gibi enerji kaynaklarının kullanımına bağlıdır. Alternatif enerji kaynakları içinde hidrojen; üretim ve kullanımı esnasında emisyon içermemesi ve çok çeşitli kaynaklardan elde edilebilmesi gibi üstün özellikleri nedeniyle geleceğin ideal sürdürülebilir enerji sistemi olarak görülmektedir. Ancak hidrojen teknolojisine geçilebilmesi için; hidrojenin üretilmesi, iletimi, depolanması ve kullanımında karşılaşılan güçlüklerin ortadan kaldırılması gerekmektedir (Conte, et al., 2001).

2.1. Hidrojenin Genel Özellikleri

Normal koşullarda¹ renksiz, kokusuz, tatsız ve zehirsiz bir gaz olan hidrojen, 1.00794 atom ağırlığı ile bütün elementler içinde en hafif olanıdır. Hidrojen, Latince “su” anlamına gelen “*hydro*” ve “oluşturmak” anlamına gelen “*genes*” sözcüklerinden oluşmaktadır. 1766 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilen hidrojen, Lavoisier tarafından isimlendirilmiştir. Evrende en çok (güneş sistemimizin ağırlıkça %91’i), yer kabuğunda dokuzuncu (1400 mg/kg) ve dünya denizlerinde oksijenden sonra ikinci (1.08×10^5 mg/l) en çok bulunan elementtir (Lide, 2003). Şekil 2.1’de verilen H_2 molekülüne ait faz diyagramı incelendiğinde hidrojen, $0^\circ C$ sıcaklık ve 1 bar basınçta gaz halde $0.089886 \text{ kg.m}^{-3}$ yoğunluğunda, $-252.87^\circ C$ sıcaklıkta sıvı halde 70.8 kg.m^{-3} yoğunluğunda ve $-262^\circ C$ sıcaklıkta katı halde 70.6 kg.m^{-3} yoğunluğundadır (Züttel, 2003).



Şekil 2.1. Hidrojen faz diyagramı (Züttel, 2003).

¹ $20^\circ C$ sıcaklık ve 1 atmosfer basınç.

Hidrojen diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında birim ağırlık başına daha fazla enerji üretir. Çeşitli yakıtlar ile hidrojenin enerji yoğunlukları Çizelge 2.1’de verilmiştir (Baybörü, 2001).

Çizelge 2.1. Çeşitli yakıtların enerji yoğunlukları (Baybörü, 2001).

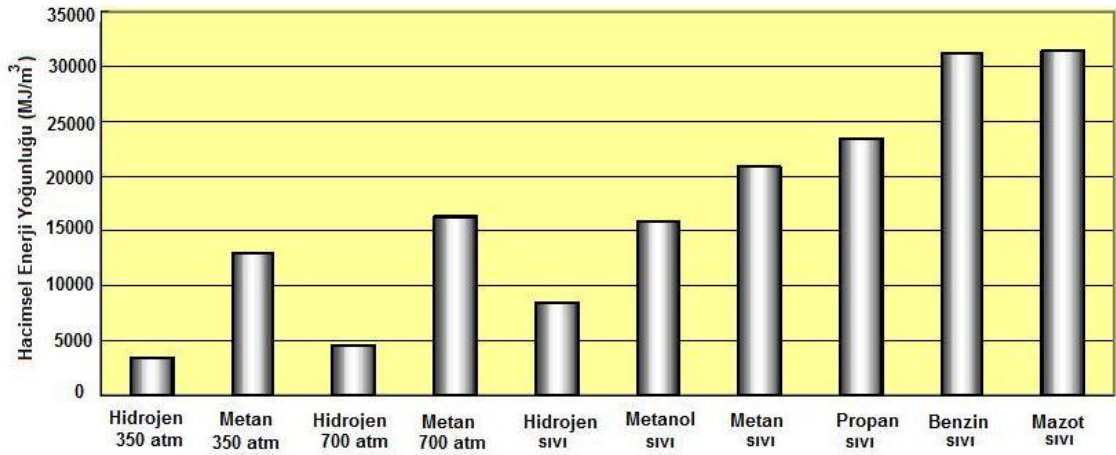
YAKIT	Enerji yoğunluğu (MJ.kg ⁻¹)	YAKIT	Enerji yoğunluğu (MJ.kg ⁻¹)
Hidrojen	141.90	Ham Petrol	45.55
Metan	55.55	Benzen	42.29
Etan	51.92	Kömür	31.38
Propan	50.39	Etanol	29.70
Benzin	47.27	Metanol	22.69
Doğal Gaz	47.21	Amonyak	20.54
Gazyağı	46.00	Odun	17.12

2.2. Hidrojenin Üretimi ve Depolanması

Hidrojen temiz ve petrolden üç kat daha fazla enerji değerine sahip bir yakıt olmasına karşın, doğal bir yakıt olmamasından dolayı, enerji kaynağı olarak kullanımının sağlanabilmesi için gerekli işlemler üretim maliyetini petrol ürünlerinin yaklaşık üç katına yükseltmektedir (Zhou, 2005). Hidrojenin temel kaynakları; hidrokarbon (C_xH_y) fosil yakıtlar ve sudur (H₂O). Hidrojen en çok doğal gaz, benzin ve kömür gibi fosil yakıtlardan üretilmektedir (Veziroğlu and Barbir, 1998). Endüstride yılda on milyonlarca ton hidrojen üretilmektedir. Günümüzde hidrojen üretiminde kullanılan yöntemler kısaca aşağıdaki şekilde özetlenmektedir (Larsen, et al., 2004; Veziroğlu and Barbir, 1998; Sherif, et. al., 2005):

- Hidrojenin fosil yakıtlardan üretimi (i.Doğal gazın buhar yeniden yapılandırılması, ii.Kısmi oksidasyon, iii. Doğal gazın termal ayrışması, iv. Kömürün gazlaştırılması),
- Hidrojenin biyo-kütlelerden üretimi,
- Hidrojenin sudan üretimi (i. Elektroliz, ii. Termoliz, iii. Termokimyasal ayrıştırma, iv. Fotoliz).

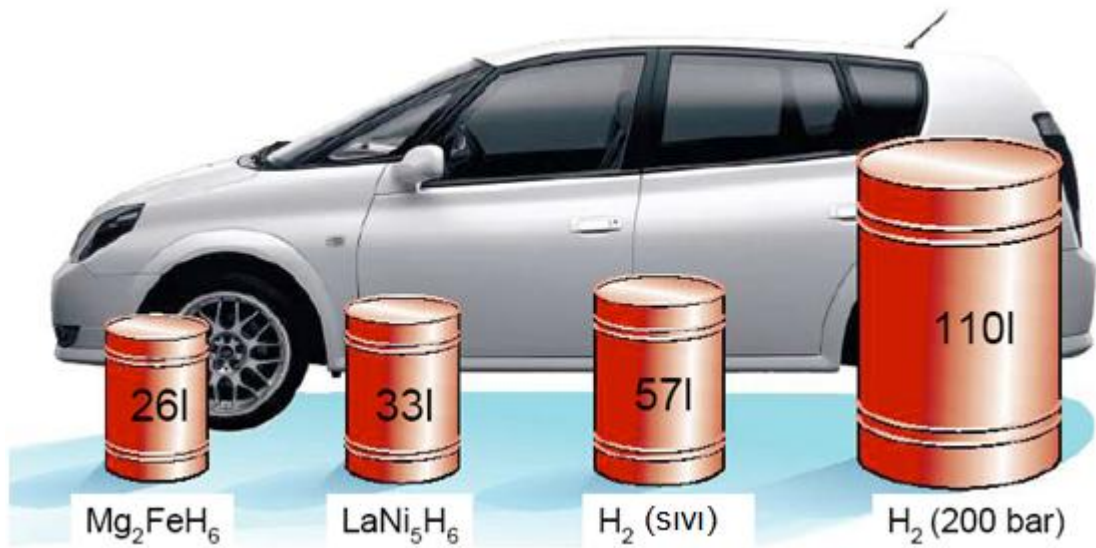
Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanımında, daha ekonomik üretim yöntemlerinin geliştirilmesinin yanında bir diğer sorun da depolanmasıdır. Hidrojen, diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında en yüksek kütleli enerji yoğunluğuna sahip olmasına karşın, en düşük hacimsel enerji yoğunluğundadır (Şekil 2.2). Bu nedenle, belirli bir miktar enerji sağlamak için hidrojen kullanılmasında, diğer yakıtlara oranla daha fazla hacim gerekmektedir (Tzimas, et al., 2003).



Şekil 2.2. Çeşitli yakıtların hacimsel enerji yoğunlukları (Tzimas, et. al., 2003).

Hidrojen gaz, sıvı ve katı halde depolanabilir (Veziroğlu and F.Barbir, 1998; Angus, 1981; Larsen, et al., 2004; Conte, et al., 2004; Sakintuna, et al., 2007; T-Raissi, 1996; Ananthachar and Duffy, 2005; Ewald, 1998; Riis, et al., 2006). Hidrojenin depolama sorunu sabit uygulamalar için çok önemli değilse de, özellikle taşınabilirliğin

gerektiği durumlarda büyük önem taşır. Şekil 2.3’de farklı yollarla depolanmış 4 kg hidrojenin hacmi otomobilin boyutuyla orantılı olarak verilmektedir (Schlapbach and Züttel, 2001). Hidrojenin gaz, sıvı veya katı halde depolama yöntemlerinin hiçbiri depolamadan beklenen hafiflik, güvenlik ve ekonomiklik gibi gereksinimlerin tümünü karşılamamaktadır (Larsen, et al., 2004; T-Raissi, 1996).



Şekil 2.3. Otomobilin boyutuyla orantılı olarak, farklı yollarla depolanmış 4 kg hidrojenin hacmi (Schlapbach and Züttel, 2001).

Gaz halde depolama günümüzde ticari olarak en fazla kullanılan teknoloji olup 200-250 bar basınçta hidrojenin sıkıştırıldığı çelik ve alüminyum basınçlı kaplarda yapılmaktadır. Ancak bu koşullarda, enerji yoğunluğu beklentileri karşılamaktan çok uzaktır ve istenilen enerji yoğunluğu için yaklaşık 4 kat daha fazla basınç gerekmektedir. Hidrojenin çok küçük molekül yapısı nedeniyle depolandığı kapta bağlantı noktalarından sızması ve metallerde hidrojen gevrekliğine yol açması gaz halde depolamanın diğer sorunlarıdır. Dolayısıyla, hidrojenin gaz halde depolanması sıvı fosil yakıtların yerini alacaksa, çok daha hafif basınçlı kapların üretilmesi gibi önemli oranda teknolojik gelişmeye gerek vardır (Pettersson and Hjortsberg, 1999; Zhou, 2005; Larsen, et al., 2004; Utgikar and Thieses, 2005). Hidrojen sabit uygulamalar için, doğal

gazda olduğu gibi yeraltındaki mağaralar, akiferler gibi boşluklar kullanılarak, gaz halinde depolanabilmektedir (Veziroğlu and F.Barbir, 1998).

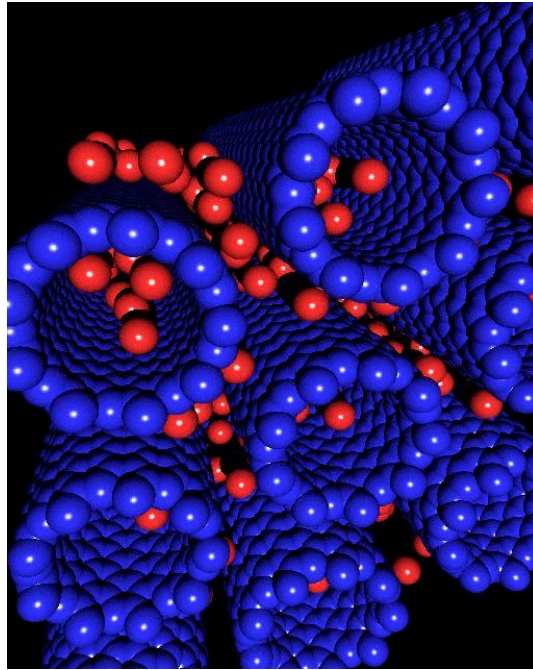
Hidrojenin sıvı halde depolanması -253°C 'ye soğutmayı gerektirir. Sıvı hidrojenin yoğunluğu (70 kg.m^{-3}) her ne kadar sıvı için düşük olsa da, 200 bar basınçta depolanan gaz, hidrojenden daha fazladır. Bu nedenle, endüstriyel dağıtımda sıvı halde depolama, gaz halde depolamadan daha fazla tercih edilmektedir. Ancak, sıvılaştırma işleminin hidrojenin toplam enerji içeriğinin %30-40'ını gerektirmesi, yöntemin dezavantajıdır (Larsen, et al., 2004; Conte, et al., 2004). Hidrojenin sıvı halde depolanmasında kullanılan tankın tasarımı, özellik ve testleri ile ilgili bilgiler, Aceves ve arkadaşları (2006) tarafından ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Hidrojenin uygun bir katı malzeme ile fiziksel veya kimyasal olarak birleşerek depolanması, gaz ve sıvı depolamaya oranla daha yüksek hidrojen yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca, gaz ve sıvı depolamada oldukça yüksek basınç veya düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulurken, katı hal depolamada ortam basınç ve sıcaklığına yakın koşullarda depolama yapılabilmektedir. Hidrojenin katı halde depolanması, en uygun ve güvenli depolama yöntemidir (Mao and Chen, 2007).

Katı hal depolama yöntemleri karbon nanotüpler, metal hidrürler ve alanat veya diğer hafif elementlerin hidrürleri şeklinde sınıflandırılabilir.

Karbon nanotüpler hidrojenin adsorbsiyonla yüzeyde depolanmasında, kimyasal kararlılıkları, yüksek yüzey alanı, boşluklu yapısı ve hafiflikleri nedeniyle umut verici malzemeler olarak dikkat çekmektedir (Rakhi, et al., 2007). Karbon nanotüpler, karbonun yeni bir formu olarak 1991'de Lijima tarafından keşfedilmiştir (Züttel, et al., 2002). Şekil 2.4'de, 298°K ve 200 bar basınçta hidrojenin (kırmızı küreler) karbon nanotüp yüzey ve iç kısımlarında depolanışının simülasyonu verilmektedir (Dresselhaus, 2004). Nanotüpler, tek-duvarlı ve çok-duvarlı nanotüpler olarak ikiye ayrılmaktadır. Tek-duvarlı nanotüp, aynı ağırlıktaki çeliğe göre 100 kat daha fazla mukavemete sahiptir. Saf karbondan üretilen nanotüplerin bir diğer önemli özelliği,

hidrojeni oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında depolayabilmeleridir (David, 2005). Ancak, metal hidrürlerle ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen depolama sonuçları çok küçük farklılıklar gösterirken, karbon nanotüplerle yapılan depolama çalışmalarının sonuçları, çalışmayı yapan gruplara göre büyük farklılıklar göstermektedir. Bu sorunun, kullanılan karbon bileşiklerinin farklılığından ve karakterize edilmelerinin güç olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Hirscher, et al., 2003; Larsen, et al., 2004).



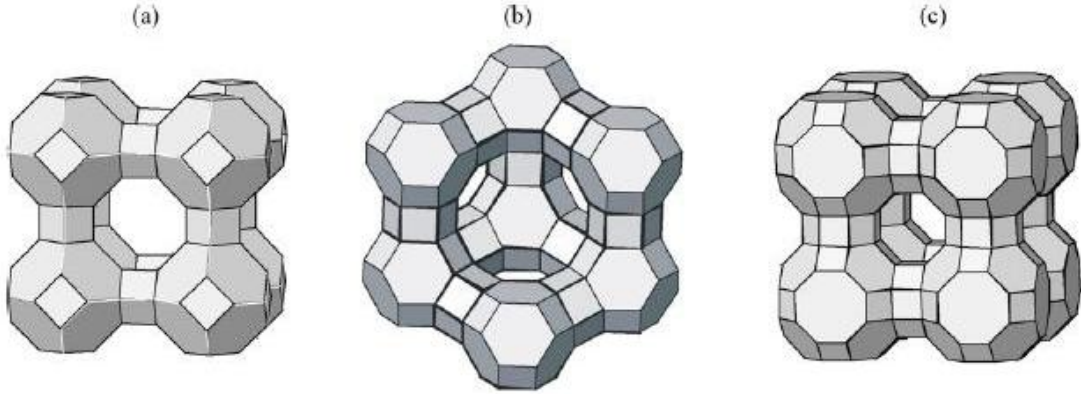
Şekil 2.4. 298°K ve 200 bar hidrojen basıncında bir dizi nanotüpte depolanmış hidrojen yapısının simülasyonu (Dresselhaus, 2004).

Periyodik tablonun en hafif elementlerinden bazıları (lityum, bor, sodyum, alüminyum ve bunların bileşikleri) hidrojen ile kararlı iyonik hidrürleri oluşturarak hidrojen depolayabilmektedir. Bunların içinde LiBH_4 , oda sıcaklığında ağırlıkça %18 hidrojen depolayabilmektedir. Bununla birlikte, hafif metal hidrürlerin hidrojen geri bırakım sıcaklıkları 80-600°C arasında oldukça yüksek olup, tersinirlikleri konusunda da sorunlar bulunmaktadır (David, 2005). Bogdanovic ve Schwickardi (1996), NaAlH_4 ile yaptıkları çalışmada geri bırakım sıcaklığının TiO_2 katkısı ile düşürülebileceğini

göstermişlerdir. Aynı grubun birkaç emilim/geri bırakım çevrimi ile tersinirliği göstermesi, 50 yıl önce keşfedilen hafif metal hidrürlerin hidrojen depolamada kullanımı için önemli bir adımdır. Ancak yine de hafif metal hidrürlerle ilgili olarak, düşük kinetiklerinden kaynaklanan yüksek geri bırakım sıcaklığı sorunu ile tersinir reaksiyon koşullarının aydınlatılması gerekmektedir (David, 2005).

Zeolitler, diğer mikro boşluklu malzemelerle kıyaslandığında, ucuzluk, kolay bulunabilirlik, kolay elde edilebilirlik, sağlamlık, hava veya hidrojen atmosferinde yanıcı olmaması ve çok çeşitli kafes sistemlerinin olması gibi avantajlara sahiptir. Buna ilaveten, zeolitlerin iyon değişimi yetenekleri, kimyasal bileşiminin çeşitliliği ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesine olanak sağlar. Zeolitlerin kafes sistemlerinden bazıları Şekil 2.5'te verilmektedir (Langmi and McGrady, 2007). Zeolitlerde gazların emilimi iyi bilinen bir konu olmasına karşın, hidrojenin depolanmasına çok az önem verilmiştir. Zeolitlerde hidrojen depolamada, hidrojenle karşılıklı değiştirilen katyonların boyutunun ve zeolitinin özgül yüzey alanının etkili olduğu bilinmektedir. Zeolitlerin depolama kapasiteleri Si, Al, O ve ağır katyonları fazlasıyla içermeleri nedeniyle sınırlıdır. Bu tür sistemlerde hidrojen depolamanın geliştirilmesi için; hafif elementler içeren kafes sisteminin ve hidrojen ile kafes sistemi arası etkileşimin geliştirilmesi gerekmektedir (Fichtner, 2005).

Metal-organik kafes sistemleri (MOFs), 0.21 g/cm^3 civarındaki düşük yoğunlukları ile bilinen en hafif kristal yapıları malzemeler olup, kafes sistemlerinde hidrojen ve metan gibi hafif hidrokarbonları depolayabilmeleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Günümüzde hidrojenin MOFs'lerdeki davranışına ilişkin bilgiler çok azdır. Her ne kadar organik bağlayıcıların önemli rol oynadığı düşünülse de, metal oksit kümelerinin rolü henüz açığa kavuşturulamamıştır. Bu malzemelerin hacimsel depolama yoğunluklarının iyileştirilmesi için, hacim başına düşen bağlayıcı bölgelerin ve boşlukların sayısının arttırılmasına yönelik olarak boşluk çaplarının küçültülmesi, üzerinde çalışılması gereken en önemli konudur (Fichtner, 2005).



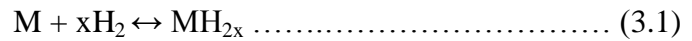
Şekil 2.5. Zeolitlerin kafes sistemi yapıları, a) A zeolit, b) X ve Y zeolitler, c) Rho zeolit (Her bir kafes sisteminin köşeleri Si veya Al'u temsil etmektedir ve bunlar çizgilerle temsil edilen oksijen köprüleri ile kafes sistemine bağlanmaktadır) (Langmi and McGrady, 2007).

Yukarıda açıklananların dışında hidrojen depolama sorununun çözümü için üzerinde çalışılan daha birçok malzeme grubu bulunmaktadır. Bunlar; cam mikro küreler (Rossmeissl, 1995; Riis, et al., 2006; Ewald, 1998), bor nitrür nanotüpler (Fakioğlu, et al., 2004), hacimli amorf malzemeler, hidrojene edilmiş amorf karbon (Tzimas, et al., 2003), kimyasal depolayıcı ortam (metanol, amonyak vb.) (Ewald, 1998) ve bor hidrürler (Ross, 2006; Fakioğlu, et al., 2004) şeklinde sınıflandırılabilir. Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan metal hidrürler ise sonraki bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

BÖLÜM 3

METAL HİDRÜRLER

Oldukça reaktif bir element olan hidrojen, birçok metal ve alaşımı ile birleşerek hidrürleri oluşturur (Şekil 3.1) (Wagemans, 2006). Metalik ve kompleks hidrürler şeklinde sınıflandırılan iki tür hidrür arasındaki temel fark, kompleks hidrürlerde hidrojenin, emilmesi sırasında iyonik veya kovalent bileşiklere dönüşmesidir (Mao and Chen, 2007). Genel olarak metal hidrür oluşumu, H₂ molekülünün metal yüzeyinde kimyasal emilimle ayrışması ve daha sonra H atomlarının kristal kafes içine yayılımı ile gerçekleşir. Metal hidrür oluşumu ekzotermik bir reaksiyondur ve hidrojenin geri bırakımı belirli sıcaklık ve basınçta sağlanır (Chandra, et al., 2006). Toz metal içeren depolama tankına basınçlı hidrojen doldurulduğunda, hidrojen emilerek ısı açığa çıkar. Basıncın azaltılarak ısı sağlanması durumunda ise hidrojen geri bırakılır (Zhou, 2005; T-Raissi, 1996). Metal ve hidrojen arasında reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:



Reaksiyonun yönü hidrojen gazının basıncına bağlıdır. Eğer basınç yeterince yüksekse reaksiyon sağa doğru gerçekleşir ve hidrür oluşur, basınç azaldığında ise hidrür, metal ve hidrojen gazına ayrışır. Kritik basınç, denge basıncı olup sıcaklığın bir fonksiyonudur. Aynı zamanda reaksiyonun oluş hızı da önemlidir ve ikili sistemlerin çoğunda yüksek sıcaklıklarda bile reaksiyon kinetiği çok yavaştır (Angus, 1981).

Alaşımın türüne bağlı olarak çok farklı sıcaklık ve basınçlarda depolamanın gerçekleştirildiği hidrürler bulunmaktadır. Her bir alaşım, hidrojen kapasitesi, geri bırakım hızı (şarj-deşarj kinetiği), çevrim sayısı ve reaksiyon ısısı gibi farklı performans karakterlerine sahiptir (Conte, 2001). Belirli uygulamalar için uygun alaşımın

seçiminde dikkate alınması gereken hidrür özellikleri aşağıda özetlenmiştir (Zhou, 2005; T-Raissi, 1996):

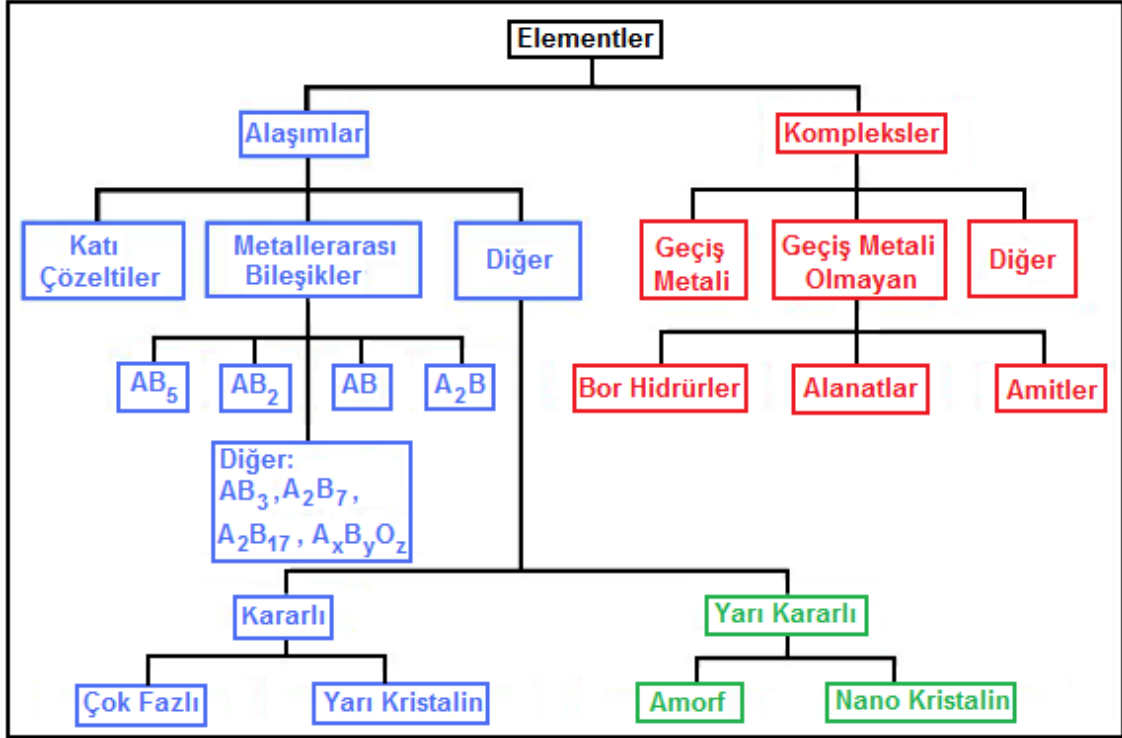
- Aktivasyonun kolaylığı ve çevrimsel kararlılık
- Hidrojen depolama kapasitesi
- Reaksiyon kinetiği hızı
- Gaz empürite direnci
- Alaşımın maliyeti
- Güvenlik

	I	II											XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
1	H																	He
2	LiH 12.7	BeH ₂ 18.3	<i>İyonik Hidrürler</i>										<i>Kovalent Hidrürler</i>					Ne
3	NaH 4.2	MgH ₂ 7.7	<i>Metalik Hidrürler</i>										<i>Kovalent Polimerik Hidrürler</i>					Ar
4	KH 2.5	CaH ₂ 4.8	ScH ₂ 4.3	TiH ₂ 4.0	VH _{1/2} 1.9/3.8	CrH _{1/2} 1.9/3.7	Mn	Fe	Co	NiH _{<1} <1.7	CuH 1.6	ZnH ₂ 3.0	GaH ₃ 4.2	GeH ₄ 5.3	AsH ₃ 3.9	H ₂ Se 2.5	HBr 1.2	Kr
5	RbH 1.2	SrH ₂ 2.2	YH _{2/3} 2.2/3.3	ZrH ₂ 2.2	NbH ₂ 2.1	Mo	Tc	Ru	Rh	PdH _{<1} <0.9	Ag	CdH ₂ 1.8	InH ₃ 2.6	SnH ₄ 3.3	SbH ₃ 2.4	H ₂ Te 1.6	HI 0.8	Xe
6	CsH 0.8	BaH ₂ 1.4	LaH _{2/3} 1.4/2.1	HfH ₂ 1.1	TaH 0.6	W	Re	Os	Ir	Pt	AuH ₃ 1.5	HgH ₂ 1.0	TlH ₃ 1.5	PbH ₄ 1.9	BiH ₃ 1.4	H ₂ Po 1.0	HAt 0.5	Rn
7	Fr	Ra	AcH ₂ 0.9															

Şekil 3.1. Ağırlıkça hidrojen yüzdelерinin verildiği metal hidrürlerin periyodik tablosu (Wagemans, 2006).

Uygun hidrürün hidrojen emilim ve geri bırakılma sıcaklıklarının düşük, hidrojen depolama kapasitesinin yüksek, reaksiyon kinetiğinin hızlı, çevrimsel kararlılığının yüksek ve maliyetinin düşük olması gerekmektedir (T-Raissi, 1996).

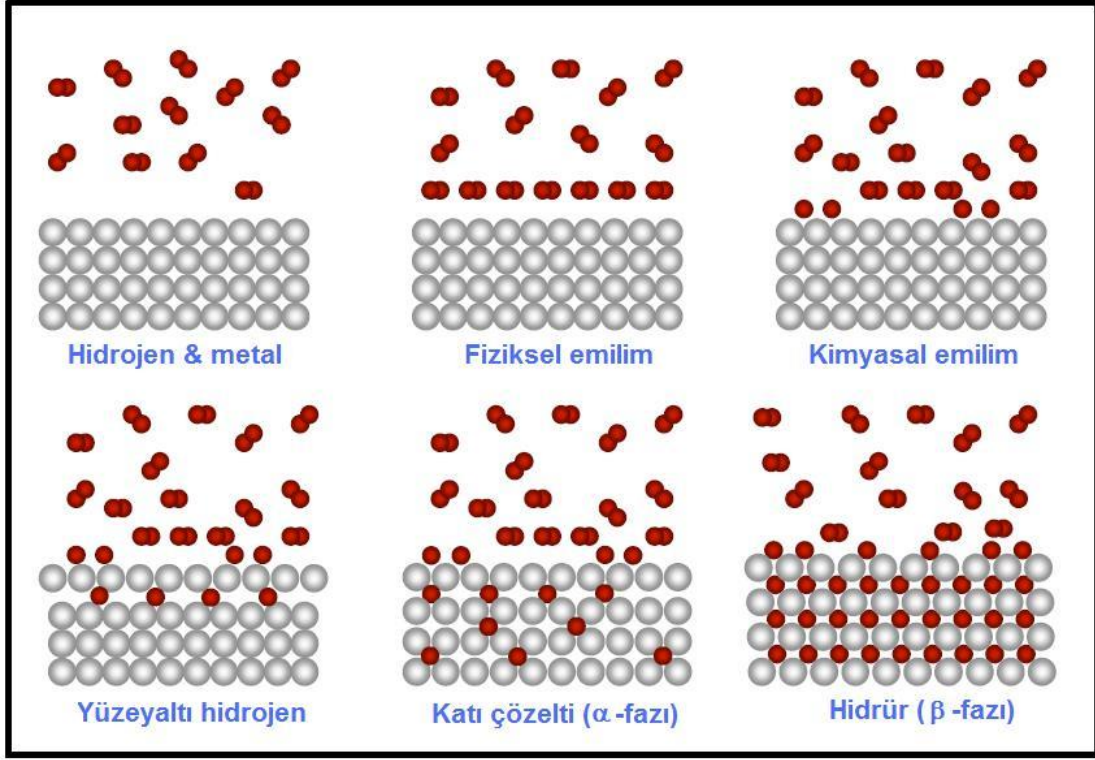
Katı hal hidrojen depolamada kullanılan hidrürlerin “soy ağacı” Şekil 3.2’de verilmektedir (Sandrock, 1999).



Şekil 3.2. Metal hidrür soy ağacı (Sandrock, 1999).

3.1. Metal Hidrürlerin Termodinamik Özellikleri

Şekil 3.3’te şematik gösterimi verilen, hidrojen gazının metal ile reaksiyonu “emilim (absorbsiyon)” olarak adlandırılır. Metal hidrür oluşumu kısaca; hidrojen moleküllerinin metal yüzeyine yaklaşması, burada hidrojen atomlarına ayrılarak yüzeyde fiziksel emilimin gerçekleşmesi ve kimyasal emilimi takiben hidrojen atomlarının metalle reaksiyona girmesi şeklinde açıklanabilir (Schlapbach and Züttel, 2001; Züttel, 2004 a).

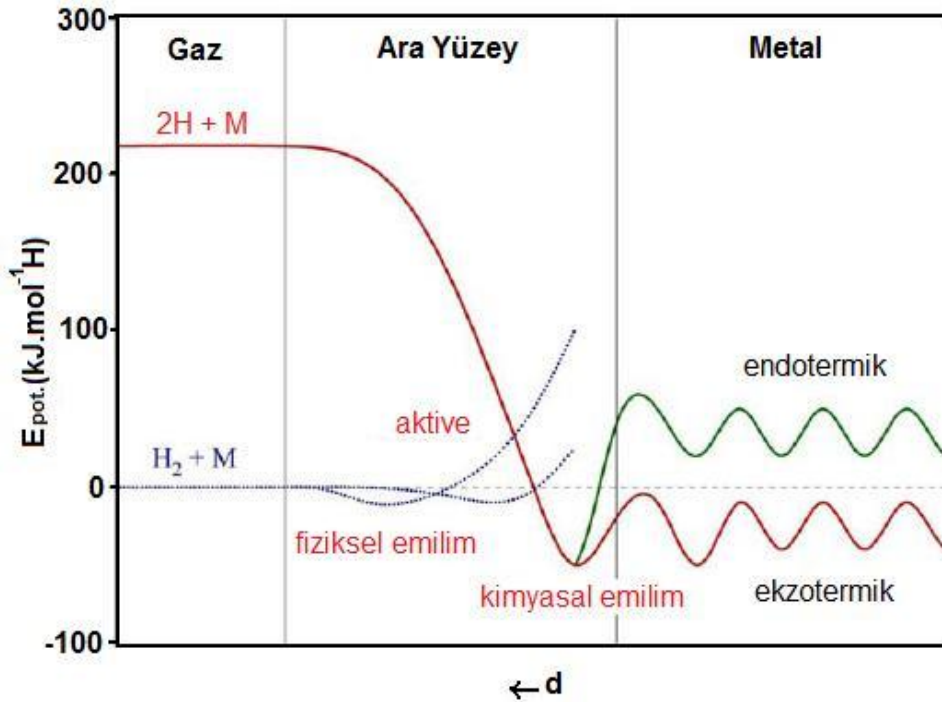


Şekil 3.3. Hidrojenin metallerde emiliminin şematik gösterimi (Schlapbach and Züttel, 2001; Züttel, 2004 a).

Hidrojenin emilimi daha ayrıntılı olarak basitleştirilmiş tek-boyutlu potansiyel enerji eğrisi (tek-boyutlu Lennard-Jones potansiyeli) kullanılarak açıklanabilir (Şekil 3.4). Metal yüzeyinin uzağında hidrojen molekülü, 2 hidrojen atomuna ayrışır ($H_2 \rightarrow 2H$, $E_{Ayr.} = 435.99 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Metal yüzeyine yaklaşan hidrojen molekülünün dikkat çeken ilk etkileşimi, metal yüzeyinden yaklaşık olarak bir hidrojen molekülü çapı ($\approx 0.2 \text{ nm}$) uzaklıkta Van der Waals kuvvetlerinin yarattığı fiziksel emilim ($E_{Fiz.} \approx 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) durumundadır. Herhangi bir kimyasal bağ meydana gelmeksizin, moleküllerin yüzeye yapıştığı fiziksel emilim tersinir bir işlem olup yüksek oranda sıcaklık ve basınca bağlıdır. Eğer basınç ve sıcaklık yeterince yüksekse hidrojen, ayrışma için gerekli aktivasyon bariyerini aşarak hidrojen metal bağlarını oluşturur ve hidrojen atomları elektronlarını metal atomları ile paylaşır. Böylece kimyasal emilim ($E_{Kimy.} = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$) gerçekleşir. Kimyasal emilmiş hidrojen atomları yüksek yüzey hareketliliğine sahip olup birbirleriyle etkileşerek yüksek oranda yüzey fazlarını

meydana getirirler. Bir sonraki adımda ise, hidrojen atomları yüzey altı tabakalara atlayarak metal kafesi içindeki arayer boşluklara yerleşirler.

Küçük hidrojen konsantrasyonunda ($H/M < 0.1$) hidrojen metal içinde ekzotermik olarak çözünerek α -fazı katı çözeltisi meydana gelir. Hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak metal kafesi, hidrojen atomu başına yaklaşık olarak 2-3 \AA^3 oranında genişler. Yüksek hidrojen konsantrasyonlarında ($H/M > 0.1$), güçlü H-H etkileşimi nedeniyle kafes genişlemesi önemli hale gelir ve hidrür fazı (β -fazı) çekirdeklenerek büyür. Hidrojen fazındaki hidrojen konsantrasyonu genellikle $H/M = 1$ oranında bulunur. α -fazından β -fazına dönüşümde, metal kafesinde genellikle %10-20 hacimsel genişleme meydana gelir. Bu yüzden faz sınırlarında çok büyük gerilmeler gelişerek metallerarası bileşikler gibi gevrek metallerde çatlamalara neden olur (Züttel, 2003, 2004 a, 2004 b, Berube, et al., 2007).

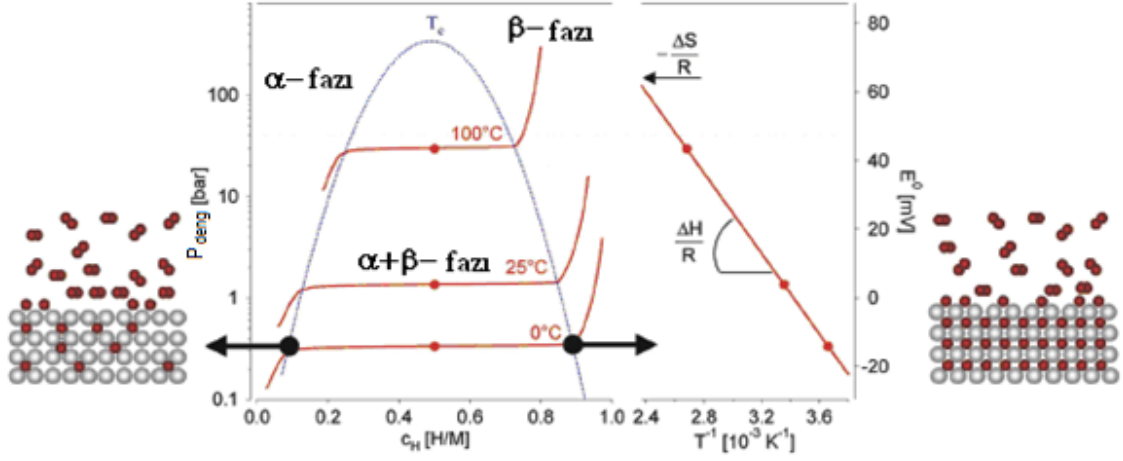


Şekil 3.4. Metal yüzeyine yaklaşan hidrojenin Lennard-Jones potansiyeli (Züttel, 2003, 2004 a, 2004 b).

Hidrür oluşumunun termodinamik açıdan açıklaması basınç-bileşim-sıcaklık (P-C-T) diyagramları ile yapılmaktadır (Şekil 3.5). Katı çözeltiler ve hidrür fazının bir arada bulunduğu durumda izoterm, düzlük (plato) görülür ve bu düzlüğün uzunluğu depolanan hidrojenin miktarını verir. Sadece β -fazının bulunduğu bölgede, hidrojen basıncı konsantrasyonla hızla artmaktadır. İki fazlı bölgenin sona erdiği kritik noktanın (T_c) üzerinde $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü sürekli'dir. Van't Hoff eşitliğine göre, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak denge basıncı (p_{denge}), ΔH (entalpi) ve ΔS (entropi) değişimlerine bağlıdır (Züttel, 2003, 2004 a, 2004 b);

$$\ln\left[\frac{P_{denge}}{P_{denge}^o}\right] = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R} \dots \dots \dots 3.2)$$

Denge koşullarında, hidrojen emilim/geri bırakım termodinamiği $\ln\left[\frac{P}{P_0}\right] - 1/T$ grafiğinden türetilir. Grafikte $\ln\left[\frac{P}{P_0}\right]$ ekseninin kesildiği nokta emilim/geri bırakım entropisini verir. Van't Hoff eğrisinin eğiminden de emilim/geri bırakım entalpisi bulunabilir. Hidrojen geri bırakım sıcaklığının 10^5 Pa basınçta, 373- 473°K aralığında olması için hidrojen geri bırakım entalpisi 48-61 kJ.mol⁻¹ aralığında olması gerekir. Kompleks hidrürlerden bazıları bu aralıkta entalpiye sahip olmakla birlikte, tersinirlik göstermemeleri sebebiyle hidrojen depolamada kullanılamamaktadır. Diğer yandan, tersinirlik gösteren bazı kompleks hidrürler, çok düşük veya çok yüksek entalpilerle sahip olduklarından işlem sıcaklık ve basınçları istenilen seviyelerde değildir. MgH₂ hafif metal hidrürün entalpisi istenilen seviyenin biraz üzerindedir. MgH₂'ün entalpisinin düşürülmesine yönelik yapılan çalışmalar başarıya ulaştığında bu malzeme, hidrojen depolamada oldukça dikkat çekici duruma gelecektir (Wagemans, 2006).



Şekil 3.5. Tipik bir metallerarası bileşiğin basınç-bileşim-sıcaklık (P-C-T) diyagramı (Züttel, 2003, 2004 a, 2004 b).

3.2. Metal Hidrürlerin Kinetik Özellikleri

Hidrojen emilim veya geri bırakım kinetiği, reaksiyonun en yavaş basamağı ile belirlenir. Bu yüzden, kinetik hız-belirleyici basamağa doğru karar verilmeli ve deneysel verilerle uyum içinde olan doğru analitik yöntem uygulanmalıdır. Hidrojen emilim ve geri bırakım reaksiyonlarının farklı basamaklarının tanımlanmasında genelde üç farklı kinetik model kullanılmaktadır (Barkhordarian, et. al., 2006);

1. Yüzey reaksiyonu,
2. Johnson-Mehl-Avrami (JMA),
3. Daralan hacim (contracting volume: CV)

Yüzey reaksiyon modelinde reaksiyonun en yavaş basamağı, hidrojen moleküllerinin partikül yüzeyinde ayrışması veya yeniden bir araya gelmesini tanımlayan kimyasal emilim olarak kabul edilir. Bu durumda, dönüşüm kesri (α) ile zaman (t) doğrusal olarak bağlıdır. Reaksiyon sabitinin (k) kullanılması ile aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\alpha = kt \dots \dots \dots (3.3)$$

JMA modeli yeni fazın çekirdeklenme ve büyümesinin, gelişigüzel olarak partikül yüzey veya içinde başladığı durumlarda uygulanmaktadır (Şekil 3.6a). JMA eşitliği aşağıdaki şekilde verilmektedir;

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/\eta} = kt \dots \dots \dots (3.4)$$

Burada η , büyümenin boyutsallığına bağlı parametredir. Örneğin, $\eta=2$ olduğu çekirdeklenme durumunda iki-boyutlu büyüme, $\eta=3$ olduğu durumda üç-boyutlu büyüme gerçekleşir. Her iki durumda da hız-belirleyici basamak, metal/hidrür ara yüzeyi ilerleme hızıdır. JMA eşitliğinin iki ana varsayımı vardır. Bunlardan ilki;

$$\frac{d\alpha}{d\alpha_{ext}} = 1 - \alpha \dots \dots \dots (3.5)$$

Burada α_{ext} , dönüşmüş kesrin örtüşmüş alanları içerdiği genişletilmiş kesirdir. JMA modelinin ikinci varsayımı çekirdeklenme hızı ile ilgilidir. $[-\ln(1 - \alpha)]^{1/\eta} = kt$ eşitliği sadece çekirdeklenme hızının süreye bağlı olmadığı durumda geçerlidir.

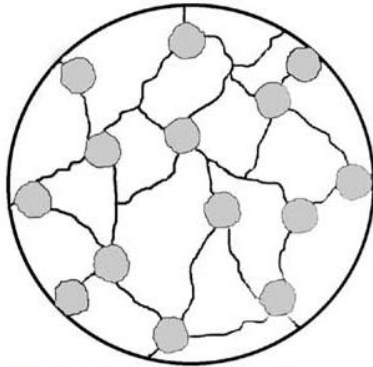
CV modelinde çekirdeklenme partikül yüzeyinde başlar ve yüzeyden içeri doğru büyüme gerçekleşir (Şekil 3.6b). Analitik modellemede, partiküllerin yüzeyi üzerinde ince bir dönüşmüş faz tabakasının bulunduğu varsayılmaktadır. Bundan dolayı, bu modelin esas varsayımı, yüzeydeki bu başlangıç çekirdeklenmesinin büyüme kinetikleri ile karşılaştırıldığında oldukça hızlı olması ve partikül çapına oranla çekirdeklenme bölgesinin ince olduğudur. Bu durumda, hidrojen difüzyonu hız-belirleyici olmayıp yeni fazın büyümesi sabit ara yüzey hızında meydana gelir. Kinetik eşitlik aşağıdaki şekilde verilmektedir;

$$1 - [1 - \alpha]^{1/\eta} = kt \dots \dots \dots (3.6)$$

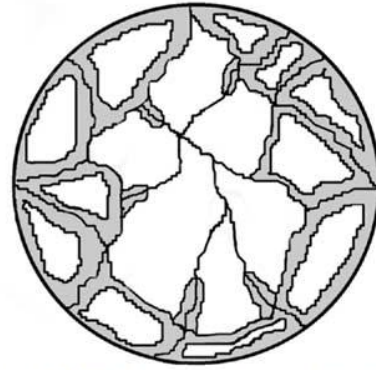
Burada η yine büyümenin boyutsallığına bağlı bir parametre olup, $\eta=3$ durumunda üç-boyutlu, $\eta=2$ durumunda ise iki-boyutlu büyüme vardır. $\eta=2$ olması durumu, silindir şekilli kütleler veya bir boyutun kinetik olarak sınırlandırılmış olduğu durumlarda uygulanmaktadır (Şekil 3.6b).

Dönüşmüş faz arasında difüzyonunun hız belirleyici basamak olması durumunda, ara yüzey hızı süre ile azalır. CV ve üç-boyutlu büyüme durumunda, deneysel verilerle en iyi uyum gösteren eşitlik aşağıdaki şekilde olur;

$$1 - \left(\frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \dots \dots \dots (3.7)$$



(a) JMA 3-D ara yüzey büyümesi



(b) CV 2-D ara yüzey büyümesi

Şekil 3.6. a) JMA ve b) CV modellerine göre faz büyümesi şematik gösterimi. Koyu bölgeler dönüşmüş fazı göstermektedir (Barkhordarian, et. al., 2006).

Kinetik verilerin değerlendirilmesinde kullanılan farklı eşitlikler Çizelge 3.1' de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Deneysel verilerin değerlendirilmesinde kullanılan kinetik eşitlikler (Barkhordarian, et. al., 2006).

Model eşitliği	Açıklama
$\alpha = kt$	Yüzey kontrollü (kimyasal emilim)
$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3} = kt$	JMA: sabit ara yüzey hızında çekirdeklerin üç-boyutlu büyümesi
$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = kt$	JMA: sabit ara yüzey hızında çekirdeklerin iki-boyutlu büyümesi
$1 - [1 - \alpha]^{1/3} = kt$	CV: daralan hacim; sabit ara yüzey hızında üç-boyutlu büyüme
$1 - [1 - \alpha]^{1/2} = kt$	CV: daralan hacim; sabit ara yüzey hızında iki-boyutlu büyüme
$1 - \left(\frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$	CV: daralan hacim; azalan ara yüzey hızı ile kontrol edilen üç-boyutlu büyüme difüzyonu

3.3. Metal Hidrürlerin Sınıflandırılması

Hidrojen depolayıcı metal hidrürlerden bazıları Çizelge 3.2’de verilmiştir. İki elementin bileşiminden oluşan metal hidrür prototipinde A elementi genellikle nadir toprak ya da alkalın toprak metali olup kararlı hidrür oluşturma eğilimindedir. B elementi ise genellikle geçiş metali olup sadece kararsız hidrür oluşturur. Hidrojenin ayrışmasında mükemmel bir katalizör olmasından dolayı, nikel genellikle B elementi olarak kullanılır (Zhou, 2005).

Sandrock (1999), Çizelge 3.2’de özetlenen çeşitli metal hidrürlerin basınç-bileşim-sıcaklık (P-C-T) özelliklerini temel alarak ayrıntılı bir incelemesini gerçekleştirmiştir. Buna ilaveten, Sandia Ulusal Laboratuvarı veri tabanında binlerce hidrojen depolayıcı metal ve alaşımın özellikleri ile uygulamalarına ilişkin ayrıntılı bilgiler bulunmaktadır (Sandia, 2008). Çizelge 3.3’te ise, son yıllarda üzerinde en çok çalışılan metal hidrürlerin hidrojen depolama karakteristikleri verilmiştir (Pettersson and Hjortsberg, 1999).

Çizelge 3.2. Bazı önemli metal hidrürler (Zhou, 2005).

Metallerarası bileşik	Prototip	Hidrür
AB₅	LaNi ₅	LaNi ₅ H ₆
AB₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	ZrV ₂ H _{5.5}
AB₃	CeNi ₃ , YFe ₃	CeNi ₃ H ₄
A₂B₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇	Y ₂ Ni ₇ H ₃
A₆B₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	Ho ₆ Fe ₂₃ H ₁₂
AB	TiFe	TiFeH ₂
A₂B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄

Çizelge 3.3. En çok çalışılan metal hidrürlerin hidrojen depolama karakteristikleri (Pettersson and Hjortsberg, 1999)

Hidrojen depolayıcı alaşım	%H ₂ ağırlıkça	Ort. ayrışma basıncı (bar)	Ort. ayrışma sıcaklığı (°C)	Oluşum ent. (kJ/mol)
MgH₂	7.6	1.0	290	-74.5
Fe_{0.8}Ni_{0.2}TiH₆	5.5	1.0	80	---
Mg₂NiH₄	3.6	1.0	250	-64.5
Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{0.15}V_{0.2}Cr_{0.4}H_{3.2}	2.1	9.0	20	-29.3
Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.45}Fe_{0.10}Cr_{0.05}Mn_{1.5}H_{3.4}	2.1	10.0	24	---
TiFeH_{1.9}	1.8	10.0	50	-23.0
TiFe_{0.85}Mn_{0.15}H_{1.9}	1.8	5.0	40	---
TiMn_{1.5}H_{2.47}	1.8	7.0	20	-28.5
Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{0.8}Mn_{1.2}H_{3.0}	1.8	5.0	20	-28.9
Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.8}Mo_{0.2}H_{3.0}	1.7	~58	20	-7.0
MmNi_{4.5}Mn_{0.5}H_{6.6}	1.5	~58	50	-4.2
LaNi₅H_{6.7}	1.4	~58	50	-7.2
MmNi₅H_{6.3}	1.4	~493	50	-6.3
LaNi_{4.6}Al_{0.4}H_{5.5}	1.3	~29	80	-9.1
TiCoH_{1.4}	1.3	~15	130	-1.38

3.3.1. AB₅ metallererarası bileşikleri

AB₅ metallererarası bileşikleri 100°C sıcaklığa kadar birkaç atmosfer basınçta hidrürleri oluştururlar. Bu bileşiklerin dikkat çekici diğer özellikleri ise; düşük histerisiz, gaz empüriteleri tolere edebilmeleri ve aktivasyonlarının kolay olmasıdır (Esayed, 2001). AB₅ metallererarası bileşikleri genellikle hegzagonal kristal yapısındadır. A elementi Ca veya Y, Zr, vd. gibi elementlerden bir veya birkaçıdır. B elementleri ise başta Ni olmak üzere Co, Al, Mn, Fe, Cu, Sn, Si, Ti, vd. elementlerden oluşur. Günümüz ticari AB₅ hidrürleri genellikle A tarafında La esaslı karışık metallerin (Ce+La+Nd+Pr), B tarafında ise Ni+Al+Mn+Co+... kullanılması ile üretilmektedir. Metalurjisi çok iyi bilinen bu bileşiklerin vakum indüksiyon ergitmesi ile büyük ticari miktarlarda kolayca üretilmesi mümkündür. Alaşım hammadde maliyeti AB₂ ve AB grubu hidrürlerden bir miktar yüksektir. Bu grubun en dikkat çekici olanları LaNi₅ ve CaNi₅ metallererarası bileşikleridir (Sandrock, 1999).

3.3.2. AB₂ metallererarası bileşikleri

AB₂ metallererarası bileşikleri genellikle hegzagonal veya kübik yapıdadır. A tarafı, IVA grubu (Ti, Zr, Hf) ve/veya nadir toprak serisi (at. no: 57-71) veya Th elementidir. B tarafı ise, geçiş veya geçiş metali olmayan, atom numarası 23-26 (V, Cr, Mn, Fe) olan elementlerdendir. AB₂ grubu, özellikle A tarafı Zr yerine Ti metalinden oluşuyorsa, maliyet açısından AB₅ grubundan çok daha avantajlıdır. Ancak aktivasyonları daha zordur. Ticari üretimleri de oldukça güç olup, çok ciddi metalurjik dikkat gerektirmektedir (Sandrock, 1999).

3.3.3. AB metallerarası bileşikleri

AB grubu, hidrojenin en düşük maliyetle depolandığı bileşiklerdir. En önemli bileşik TiFe metallerarası bileşiğidir (Esayed, 2001). TiFe esaslı AB alaşımları düzenli hacim merkezli kübik yapıdadır. TiFe ve $TiFe_{0.85}Mn_{0.15}$ bileşikleri hacimsel ve ağırlıkça hidrojen kapasiteleri, AB_5 ve AB_2 gruplarının en iyilerinden bile daha yüksektir. Ancak yüzeylerinde oluşan pasif oksit tabakasına bağlı olarak, aktivasyonları nispeten yavaş ve güçtür (Sandrock, 1999).

3.3.4. A_2B metallerarası bileşikleri

A_2B grubu metallerarası bileşikleri, farklı kristal yapılarda olabilirler. Yüksek depolama kapasitelerine sahip olmalarına rağmen, yüksek termal kararlılıkları teknolojik gelişmelerinin önünde engeldir. Bu sınıfın en önemli alaşımı Mg_2Ni (ağ. %3.6 H_2 depolama kapasitesi), hafifliğinin yanı sıra aktivasyona ihtiyaç duymaması ve hızlı kinetik özelliği ile oldukça dikkat çekmektedir (Esayed, 2001).

3.3.5. Magnezyum esaslı metal hidrürler

Magnezyum, düşük maliyeti ve yüksek depolama kapasitesi (ağ.%7.6) ile hidrojen depolama uygulamalarında oldukça dikkat çeken bir malzemedir. Ancak, MgH_2 'ün katı hal hidrojen depolamada kullanılmasındaki engellerin başında hidrojen geri bırakım sıcaklığının yüksek (>300°C) ve hidrojen emilim ve geri bırakım hızının düşük oluşu gelmektedir (Huot, et al., 2001; Fichtner, 2005; Sakintuna, et al., 2007; Zaluska, et al., 1999 a; Varin, et al., 2007; Czujko, et al., 2007; Fujii and Ichikawa, 2006). Metal hidrürlerin hidrojen depolama kinetiği; partikül boyutu (yüzey alanı), kristalin boyutu (tane sınırlarının oranı) ve katılan elementlerle ilişkilidir (Dornheim, et

al., 2006). Toz karışımlarının kontrollü (genellikle inert) atmosfer altında, kolaylaştırıcı bir dizi yüksek enerjili çarpışma ile alaşıma dönüştürüldüğü, katı-hal reaksiyon işlemi olan mekanik alaşımlama (Wang, 2000); partikül boyutuna ve kristalin boyutuna etki etmekle birlikte hidrürün katkılarla karıştırılmasını da sağladığından, depolama kinetiğinin iyileştirilmesinde kullanılan önemli bir üretim yöntemidir (Dornheim, et al., 2006).

Hidrojen depolama kinetiğinin geliştirilmesine yönelik olarak Mg veya MgH_2 'ün; geçiş metalleri (Rivoirard, et al., 2003; Huot, et al., 2003 a; Bobet, et al., 2000; Carbonnier, et al., 2004; Güvendiren, et al., 2004), bunların metallerarası bileşikleri (Wang, et al., 2002), oksitler ve klorürlerle (Oelerich, et al., 2002; Ivanov, et al., 2003; Barkordarian, et al., 2004) mekanik olarak alaşımlama çalışmaları yapılmıştır. Bunun yanında, MgH_2 'ün öğütülmesinin hidrojenin emilim ve geri bırakım davranışı üzerindeki etkisinin incelendiği çalışmalar da yapılmıştır (Hanada, et al., 2004; Varin, et al., 2006 a, 2006 b).

Bu çalışmada kullanılan mekanik alaşımlama yöntemi ve bu yöntem ile MgH_2 'ün hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalarla ilgili ayrıntılı bilgiler ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

BÖLÜM 4

MEKANİK ALAŞIMLAMA

Partikül boyutunun azaltılması, metal hidrürün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli iyileştirmeler sağlamaktadır. Bu açıdan mekanik alaşımlama/öğütme tekniği metal hidrür araştırmalarında kullanılan en önemli üretim tekniğidir. Özellikle magnezyumun düşük kaynama sıcaklığına sahip olması, diğer metallerle alaşımlandırılmasında geleneksel yöntemlerin kullanımını güçleştirmekte ve mekanik alaşımlama yöntemini MgH_2 esaslı çalışmalarda üstün kılmaktadır. MgH_2 'ün hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesine yönelik bu çalışmada da kullanılan mekanik alaşımlama yönteminin açıklanması, çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi açısından yararlı olacaktır.

4.1. Tanımı ve Tarihçesi

Mekanik alaşımlama, toz(ların) karışımlarının kontrollü (genellikle inert) atmosfer altında, kolaylaştırıcı bir dizi yüksek enerjili çarpışmalar ile alaşıma dönüştürüldüğü, katı hal reaksiyon işlemidir (Wang, 2000). Literatürde sıklıkla kullanılan *Mekanik Alaşımlama* ve *Mekanik Öğütme* terimleri arasındaki fark; mekanik alaşımlamanın, toz karışımlarının (farklı metaller veya alaşımlar / bileşikler) birlikte öğütüldükleri işlemi; mekanik öğütmenin ise, uniform bileşimdeki tozların (saf metaller, metallerarası bileşikler ve ön alaşımlama yapılmış tozlar) öğütülmesini tanımlamasıdır. Ancak bazı araştırmacılar mekanik alaşımlama işlemi hem mekanik alaşımlamayı hem de mekanik öğütmeyi içeren genel bir terim olarak kullanmaktadır (Suryanarayana and Froes, 1992).

Mekanik alaşımlama, 1966'da John Benjamin tarafından oksit dağılım sertleştirmeli alaşımların üretilmesinde geliştirilmiştir (Benjamin, 1992).

Mekanik alaşımlama ile ilk denemeler, thoria dağılımı ile Ni-Cr-Al-Ti ve nikel alaşımlarının üretilmesi üzerine yapılmıştır. Bu denemelerde elde edilen başarılar, bu işlemle ilgili ilk patentin alınmasını sağlamıştır (Wang, 2000). 1981'de Y-Co metallerarası bileşiğinden ve 1983'te Ni-Nb sisteminde mekanik öğütme ile amorf fazın oluşturulması, mekanik alaşımlama işleminin önemini artırmıştır. 1980'lerin ortalarından başlayarak, farklı türde malzemelerin üretilmesi için çok sayıda inceleme ortaya koyulmuştur. Bu basit ancak etkili mekanik alaşımlama tekniğini, metallere, seramiklere, polimerlere ve kompozit malzemelere uygulamak ve tekniğin esaslarını anlayabilmek için yapılan çalışmalar 1990'ların başından beri devam etmektedir (Suryanarayana, 2001).

4.2. Mekanik Alaşımlamada Kullanılan Cihazlar

Mekanik alaşımlandırmada yaygın olarak kullanılan dört tür öğütme cihazı vardır: Atritör öğütücü, geleneksel yatay bilyalı öğütücü, titreşimli bilyalı öğütücü ve gezegensel bilyalı öğütücü. Bunların dışında, çubuklu öğütücü, modifiye edilmiş çubuklu öğütücü ve disk öğütücü, mekanik alaşımlamada kullanılan diğer cihazlardır.

Mekanik alaşımlamada toz şarj, inert veya kontrollü atmosfer altında uygun öğütücü bilyalarla birlikte öğütme kabı içerisine yerleştirilir. Genellikle öğütme elemanı olarak, sertleştirilmiş çelik, paslanmaz çelik veya seramik bilyalar kullanılmaktadır. Toz karışımı ve öğütücü bilyaları içeren kap, öğütme cihazına yerleştirilir ve mekanik alaşımlama işlemi gerçekleştirilir (Wang, 2000).

4.2.1. Geleneksel yatay bilyalı öğütücü

Geleneksel yatay bilyalı öğütücü, şarj ve öğütme elemanlarının 1 metreden daha fazla çapa sahip varil içine yerleştirildiği, laboratuvar ölçekli çalışmalardan ziyade endüstriyel uygulamalarda kullanılan öğütücü türüdür. Öğütme kabı dönme hareketinin yatay olması, bilyaların öğütme kabı çeperinde hareketsiz kalmasının önlenmesi için hızın düşük olmasını gerektirir. Bu da çarpışma sıklığının (öğütme şiddetinin) düşük ve öğütme süresinin uzun olmasına yol açmaktadır. İşlem zamanları genel olarak günler düzeyindedir (Wang, 2000).

4.2.2. Atritör öğütücü

Atritör öğütücü, John Benjamin tarafından mekanik alaşımlamada kullanılan, ilk yüksek enerjili bilyalı öğütücüdür. Genellikle, bu tür öğütücüler düşeydir (Suryanarayana, 2001). Pervaneler ile içerideki bilyalar karıştırılarak, çelik bilyalar ve toz şarjı arasında yüksek enerjili çarpışmalar üretilir. Bu tür öğütücülerde, çelik bilyalar ile öğütme kabı ve merkezi mil arasındaki sürtünmeler, tozların kirlenmesine neden olmaktadır. Kirlenmenin önüne geçebilmek için, öğütücü aletler öğütülen malzeme ile aynı türden malzemelerle kaplanarak kullanılmalıdır. Öğütme kabının düşey olması, yer çekimi dolayısıyla ölü bölgelere neden olmaktadır. Ancak öğütme kabının hareketsiz olması, su ile kolayca soğutulması imkanı sunar (Wang, 2000).

4.2.3. Titreşimli öğütücü

Atritör öğütücülere göre daha fazla enerji üreten titreşimli öğütücüler, düşük öğütme kapasiteleri nedeniyle araştırma amaçlı çalışmalarda kullanılmaktadır. Bu tür

öğütücüler, üç boyutlu hareketleri içeren yüksek frekanslı dönmelerde, öğütme kabının çalkalanması prensibi ile çalışmaktadır (Wang, 2000).

4.2.4. Gezegenel bilyalı öğütücü

Düşük miktarlarda tozlarla yapılan laboratuvar çalışmaları için uygun olan gezegenel bilyalı öğütücü, mekanik alaşımlamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Suryanarayana, 2001). Gezegenel bilyalı öğütücünün hareketi, dünyanın kendi eksenini etrafında dönerken güneş etrafında da dönmesine benzemektedir. Öğütme kaplarının yerleştirildiği disk merkezi etrafında bir yönde dönerken öğütme kapları kendi eksenlerine ters yönde dönmektedir. Öğütmede kullanılan bilyaların yarattığı darbe enerjisi, diskin dönme hızının ayarlanması ile değiştirilebilir. Bu tip öğütücülerde mekanik alaşımlama için gerekli süre, yüksek darbe enerjisi ve yüksek çarpışma sıklığı nedeniyle kısalmaktadır (Wang, 2000).

4.3. Mekanik Alaşımlama Parametreleri

Mekanik alaşımlamada, istenilen faz ve/veya mikroyapının elde edilebilmesi için, çok sayıda değişkenin kontrolü gerekmektedir. Tozların son bileşimine etki eden faktörler şunlardır (Wang,2000):

- öğütücü türü,
- öğütme kabı,
- öğütme hızı,
- öğütme elemanının tür, boyut ve tane dağılımı,
- bilya-toz ağırlık oranı,
- öğütme kabının doluluk derecesi,

- öğütme atmosferi,
- işlem kontrol etkenleri,
- öğütme sıcaklığı.

Mekanik alaşımlamada çok farklı türde öğütücüler kullanılmaktadır. Öğütülecek tozun cinsi, miktarı ve elde edilmek istenen bileşime bağlı olarak uygun öğütücü seçilmelidir. Titreşimli öğütücü ve gezegensel öğütücüler, alaşım belirleme amaçlı olarak laboratuvar ölçekli araştırmalarda, atritörler ise büyük miktarlarda tozların öğütülmesi için endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Wang, 2000).

Mekanik alaşımlamada kullanılan öğütme kabının cinsi, öğütme elemanlarının kabın çeperlerine çarpmasından kaynaklanabilecek aşınmaların yaratacağı kirlilikler açısından önem taşımaktadır. Öğütme kabı malzemesinin öğütülen tozdan farklı bileşimde olması tozun kirlenmesine; öğütme kabı ve tozun aynı bileşimde olması ise, kimyasal bileşimde farklılıkların meydana gelmesine neden olabilmektedir. En yaygın olarak kullanılan öğütme kabı malzemeleri, sertleştirilmiş çelik, paslanmaz çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik, WC-Co, WC-astarlı çelik ve yatak çeliğidir. Öğütme elemanı olarak kullanılan malzemeler, öğütme kabındakilerle aynıdır. Tozun kirlenmesinden kaçınmak için öğütme kabı ve öğütme elemanlarının aynı malzemeden seçilmesi gerekmektedir (Suryanarayana, 2001).

Öğütme hızı, üretilen enerji miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Öğütme hızının artması ile toza giren enerji miktarı artar ve mekanik alaşımlama süresi azalır. Ancak, öğütme hızının artması öğütme kabının sıcaklığını da artırır. Sıcaklık artışı, homojenleştirmeyi destekleyici difüzyon açısından avantaj oluştururken, kararlı olmayan fazların bozulması açısından dezavantajdır. Ayrıca, öğütme kabının sıcaklığının artması, tozların kirliliğinin artmasına da neden olmaktadır (Suryanarayana, 2001).

Bilya-toz ağırlık oranı, öğütme işleminde önemli bir değişkendir. Genellikle, büyük kapasiteli öğütücülerde 50/1-100/1, küçük kapasiteli öğütücülerde 10/1 bilya/toz ağırlık oranlarında çalışılmaktadır. Bilya/toz ağırlık oranının artması, toz partikülleri üzerine etki eden enerji miktarını artırarak alaşımlama için gerekli süreyi azaltır (Suryanarayana, 2001).

Öğütme kabı içine yerleştirilen bilya ve tozların miktarı çok az ise, üretim hızı oldukça azdır. Diğer yandan, doluluk oranının fazla olması, bilyaların hareketini kısıtlayacağından öğütme enerjisini azaltacaktır. Genellikle, %50 oranında doluluk oranı tercih edilir (Suryanarayana, 2001).

Genel olarak mekanik alaşımlama işlemi inert (soy) gaz atmosferinde yapılır. Yüksek saflıkta argon veya helyum gibi inert gazların kullanılması, tozun kirlenmesini veya oksitlenmesini büyük oranda önler (Suryanarayana, 2001).

Mekanik alaşımlama esnasında, özellikle sünek toz partikülleri yüksek plastik deformasyon özelliklerinden dolayı birbirlerine soğuk kaynar. Soğuk kaynamanın engellenmesi için, çoğunlukla organik bileşikler öğütme kabına ilave edilir. Genellikle stearik asit, hekzan, metanol veya alkol, işlem kontrol etkeni olarak, öğütülen toz miktarının ağırlıkça %1-5 oranında kullanılır. Gevrek malzemelerin öğütülmesinde işlem kontrol etkenlerinin kullanılmasına gerek yoktur.

Mekanik alaşımlamada sıcaklık yükselişi; öğütücü kütlenin kinetik enerjisi ve öğütme sırasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonlardan kaynaklanır. Makroskobik sıcaklık yükselişi, öğütme kabı çeperine değdirilen ısı çiftler yardımı ile belirlenebilir, ancak mikroskobik düzeydeki sıcaklık yükselişlerini belirleyebilmek için mikroyapısal veya kristal yapı değişikliklerinin incelenmesi gerekmektedir.

BÖLÜM 5

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

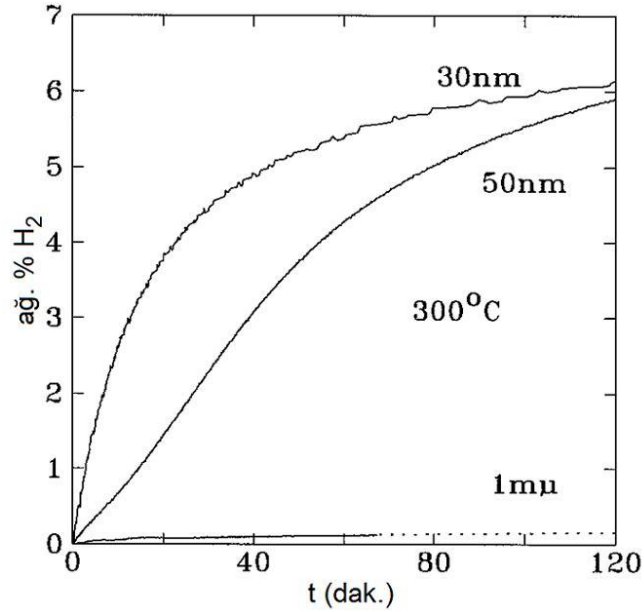
Hidrojen depolama sorununun çözümü için üzerinde çalışılan malzemelerden magnezyum ve alaşımları, yüksek hidrojen depolama kapasitesi ve düşük maliyeti ile oldukça umut verici bir malzemedir. Hidrojen depolamaya uygun tüm tersinir hidrürler içinde MgH_2 , en yüksek enerji yoğunluğuna (9 MJ/kg) sahiptir. MgH_2 , yüksek depolama kapasitesinin (ağ.%7.6) yanında, kolay bulunabilirliğinin yarattığı düşük maliyet ve iyi tersinirlik özelliklerini de taşımaktadır (Sakintuna, et al., 2007).

MgH_2 'ün dezavantajları, hidrojen geri bırakım sıcaklığının yüksek, kinetiğinin yavaş oluşu ile hava ve oksijenle tepkimeye girmesinin yüksekliğidir. Termodinamik özelliklerinin incelendiği araştırma sonuçlarına göre, MgH_2 'ün işletim sıcaklığı pratik uygulamalar için çok yüksektir. MgH_2 'ün hidrojen geri bırakım sıcaklığının düşürülmesine ve kinetiğinin iyileştirilmesine yönelik olarak, son yıllarda çok fazla çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar iki temel başlıkta incelenirse: i) Herhangi bir katkı malzemesi olmaksızın MgH_2 'ün mekanik öğütme ile mikroyapısının değiştirilmesi ve böylelikle hidrür kararlılığının azaltılmasına yönelik olarak yapılan çalışmalar, ii) Uygun katkı maddeleri kullanılarak hidrojen emilim/geri bırakım kinetiğinin iyileştirilmesine yönelik olarak yapılan çalışmalardır (Sakintuna, et al., 2007).

5.1. Öğütmenin Mg ve MgH_2 'ün Depolama Özelliklerine Etkisi

Zaluska ve arkadaşları (1999a) tarafından yapılan çalışmada, saf magnezyum üzerinde öğütmenin etkisini ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Mg'un öğütülmesinde meydana gelen mikroyapısal değişimlerin (kristalin boyutu gibi), hidrojen emilim/geri bırakım kinetiğinin iyileşmesinde birincil rol oynadığı bulunmuştur. Bu çalışmada, 30

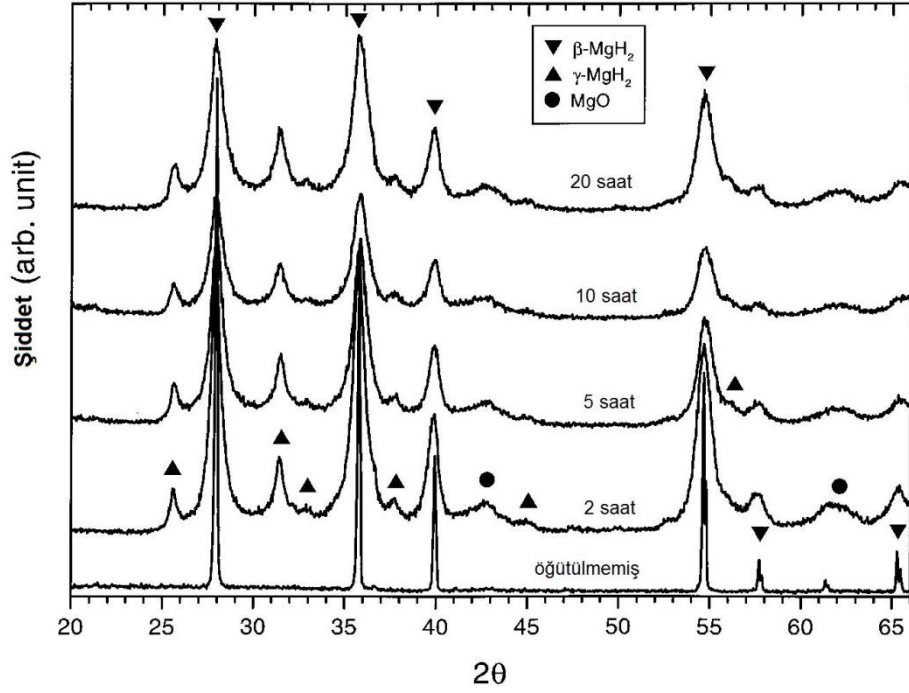
nm kristalin boyutuna sahip öğütülmüş Mg, 573°K ve 1 MPa basınçta, 1200 saniyede ağırlık %4 hidrojen depolarken, 1 µm kristalin boyutunda öğütülmemiş Mg'un aynı koşullarda hidrojen depolamasının olmadığı görülmüştür (Şekil 5.1). Bu durum, öğütme ile oluşan nanoyapıda, hidrür oluşumu için çekirdeklenme bölgeleri olarak davranan hataların ve hidrojenin matris içine yayılımını kolaylaştıran tane sınırlarının artmasıyla açıklanmaktadır. Öğütme ile yüzey oksit tabakalarının parçalanarak temiz yüzeylerin ortaya çıkmasının da aktivasyon ihtiyacının azaltılmasında etkili olduğu belirtilmiştir.



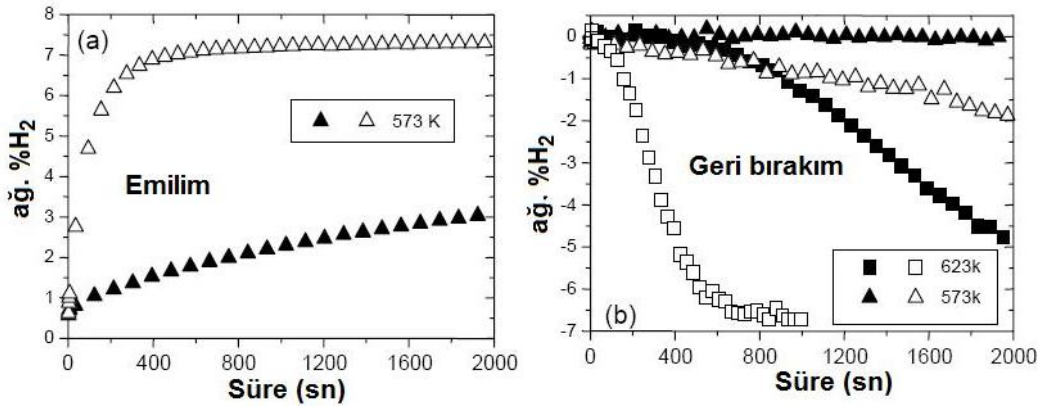
Şekil 5.1. Öğütülmüş magnezyumun kristalin boyutunun hidrojen emilimine etkisi (Zaluska, et al., 1999 a).

Zaluska ve arkadaşları (1999b), öğütmede saf Mg yerine MgH₂ kullanımının hidrojen geri bırakım sıcaklığını düşürücü etkisi olduğunu bulmuşlardır. Öğütme koşullarına bağlı olarak hidrojen geri bırakım sıcaklığındaki düşüş, 100°C civarında olabilmektedir.

Öğütmenin etkilerinin incelendiği bir diğer çalışmada, magnezyumun sünek bir malzeme olması nedeniyle, öğütülmesi esnasında soğuk kaynamaların olması ve büyük boyutlu topaklanmış partiküllerin oluşmasını önlemek için, oldukça gevrek bir malzeme olan MgH_2 öğütülmüştür. MgH_2 'ün 2 saat öğütülmesi sonucunda, kararlı tetragonal β - MgH_2 fazı kısmen, yarı-kararlı nanokristalin γ - MgH_2 fazına dönüşmektedir. Öğütmenin 20 saate çıkarılması durumunda ise, kristalin boyutunun daha fazla değişmediği ve γ - MgH_2 fazı miktarının arttığı görülmüştür (Şekil 5.2). Öğütme sonrası β - MgH_2 kristalin boyutu 11.9 nm ve γ - MgH_2 kristalin boyutu 17.1 nm bulunmuştur. Öğütme ile özgül yüzey alanı, öğütülmemiş toza oranla 10 kat artmaktadır. Kristalin boyutunun azalması, özgül yüzey alanının artması ve çok sayıda hata oluşması nedeniyle hidrojen emilim/geri bırakım davranışının iyileştiği görülmektedir (Şekil 5.3). 300°C sıcaklıkta öğütülmüş MgH_2 100 saniyede ağırlık %4.7 hidrojen depolarken, öğütülmemiş MgH_2 2000 saniyede ağırlık %3 hidrojen depolamaktadır. Hidrojen geri bırakımı açısından, öğütülmüş MgH_2 , 350°C sıcaklıkta 700 saniye sonra geri bırakımı tamamlarken, öğütülmemiş toz 2000 saniyede bile geri bırakımı tamamlayamamaktadır. Diğer yandan, basınç-bileşim-sıcaklık incelemeleri ile öğütmenin, termodinamik özellikleri değiştirmediği bulunmuştur (Huot, et al., 1999, 2001; Schulz, et al., 2001). Bu çalışma sonuçları, MgH_2 'ün öğütülmesinde meydana gelen yapısal değişimlerin, hidrojen emilim ve geri bırakım davranışı üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Buna göre, uygun öğütme koşullarında hidrojen emilim ve geri bırakım davranışının iyileştirilmesi mümkündür.



Şekil 5.2. Mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak nano kristalin MgH_2 'ün XRD diyagramları (Huot, et al., 1999).



Şekil 5.3. Öğütülmemiş MgH_2 (▲■) ve öğütülmüş MgH_2 (△□), (a) hidrojen emilim ve (b) geri bırakım eğrileri (Huot, et al., 2001).

MgH_2 öğütülmesinde gözlenen β - MgH_2 fazının yarı kararlı nanokristalin γ - MgH_2 fazına dönüşümü, magnezyumun reaktif mekanik alaşımlamasında da (RMA: hidrojen atmosferinde öğütme) gerçekleşmektedir. Magnezyumun reaktif mekanik alaşımlanması partikül boyutu ve kristalin boyutunun azalmasına, özgül yüzey alanının

artmasına ve yarı kararlı fazların oluşumuna neden olmaktadır. β -MgH₂ fazı ve γ -MgH₂ fazının bir arada bulunmasının yarattığı sinerjik etki, hidrojen geri bırakım sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır (Gennari, et al., 2001).

MgH₂'ün hidrojen geri bırakım sıcaklığının öğütme ile ilişkisi başka çalışmalarda da ayrıntılı olarak incelenmiştir (Varin, et al., 2006 a, b). Bu çalışmalarda, öğütme ile hidrojen geri bırakım sıcaklığında 40-60°C düşme gözlenmiştir. Hidrojen geri bırakım sıcaklığının düşmesinde birincil etken, toz partikül boyutunun azalması, ikincil etken ise γ -MgH₂ fazının varlığıdır. Toz kristalin boyutunun ise, hidrojen geri bırakım sıcaklığına etkisi olmadığı belirlenmiştir (Varin, et al., 2006 a, b).

MgH₂'ün öğütülmesinin hidrojen depolama özelliklerini geliştirici etkisi vardır. Bunun yanında, öğütme elemanlarından kaynaklanan kirliliklerin yüksek seviyede olmasının, tozların topaklanmasına ve dolayısıyla da partikül boyutu incelmesinin verimliliğine olumsuz etkisi, Ares ve arkadaşları (2007) tarafından belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan seramik ve çelik öğütme kaplarından kaynaklanan kirlilikler kıyaslandığında, çelik öğütme elemanının yarattığı kirliliğin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Öğütmede seramik malzemenin kullanılması ile MgH₂'ün kinetiğinin geliştiği gözlenmiştir.

Kirliliklerin hidrojen emilim/geri bırakım kinetiği üzerindeki etkileri Dornheim ve arkadaşları (2007), tarafından da sorgulanmıştır. Dornheim ve arkadaşları (2007), MgH₂'ün öğütülmesinde Huhn ve arkadaşları (2005) ve Friedrichs ve arkadaşları (2006a) tarafından yapılan çalışmaları değerlendirmiştir. İki çalışmanın ilkinde kristalin boyutunun, emilim/geri bırakım özelliklerini önemli oranda iyileştirdiği; ikinci çalışmada ise bir etkisinin olmadığı açıklanmaktadır. Dornheim ve arkadaşları (2007), iki çalışmanın öğütme sürelerinin farklılığına dikkat çekerek, bu karşılığı uzun süreli öğütmede kirlilik artışına bağlamaktadır.

5.1. Katkıların Mg ve MgH₂'ün Depolama Özelliklerine Etkisi

İki veya daha fazla bileşenli magnezyum esaslı sistemlerin oluşturulması ile hidrojen emilim/geri bırakım kinetiği iyileştirilebilir ve aktivasyon kolaylığı elde edilebilir (Huot, et al., 2001). Bu alanda son yıllarda yapılan çalışmaların özeti Sakintuna ve arkadaşları (2007) tarafından hazırlanan Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Liang ve arkadaşları (1999a), MgH₂'ün kinetiğini geliştirmeye yönelik yaptığı çalışmada, 5 geçiş elementinin (V, Ti, Ni, Mn ve Fe) etkisini incelemişlerdir. Düşük sıcaklıkta hidrojen geri bırakım hızının en yüksekte başlayarak MgH₂-V, MgH₂-Ti, MgH₂-Fe, MgH₂-Ni ve MgH₂-Mn sırasında olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu elementlerden Ti en hızlı emilim kinetiği sağlarken, bunu sırasıyla Mg-V, Mg-Fe, Mg-Mn ve Mg-Ni izlemektedir. MgH₂'ün öğütülmesi ve alaşım elementleri katılması, oluşum entalpisini ve entropisini değiştirmezken, geri bırakım aktivasyon enerjisini oldukça düşürmektedir. Benzer çalışma MgH₂+%8mol M (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu ve Nb) sistemlerinde gerçekleştirilmiştir (Shang, 2004). 300°C' de yapılan hidrojen geri bırakım deneyleri sonunda, en hızlı reaksiyon kinetiği MgH₂-Ni sisteminde elde edilmiş, onu sırasıyla Al, Fe, Nb, Ti ve Cu izlemiştir. Teorik hesaplamalar yapılarak artan kararlılıklarına göre sistemler sırasıyla MgH₂+Cu (8.69 kJ/mol H₂), MgH₂+Ni (8.48 kJ/mol H₂), MgH₂+Fe (-27.01 kJ/mol H₂), MgH₂+Al (-28.36 kJ/mol H₂), MgH₂+Nb (-40.44 kJ/mol H₂) ve MgH₂+Ti (-51.67 kJ/mol H₂) şeklinde bulunmuştur. Geçiş elementlerinin katalitik etkilerinin araştırıldığı bir diğer çalışmada, Hanada ve arkadaşları (2005a) nispeten daha kısa mekanik alaşımlama süresinde (2 saat), Fe, Co, Ni ve Cu elementlerinin MgH₂'ün hidrojen geri bırakım özelliklerini iyileştirdiğini belirtmiştir.

Çizelge 5.1. Mg-esaslı hidrürlerin hidrojen emilim/geri bırakım özellikleri (Sakintuna, et al., 2007).

Malzeme	Yöntem	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Kinetik (dak.)	Çevrimsel kararlılık	Maks. Ağ. %H ₂
MgH ₂ -mol%5Fe ₂ O ₃	Öğütme	T _{em} :300	P _{em} :2-15	t _{em} :20	-	1.37
ağ.%30Mg-MmNi ₅ - x(CoAlMn) _x	Öğütme	T _{em} :15	P _{em} :6	t _{em} :83	-	2.30
Mg-ağ.%5FeTi _{1.2}	Öğütme	T _{em} ve T _{gb} :400	P _{em} :30;P _{gb} :1	-	9 çevrim; 4. çevrim sonrası kararlı	2.7
MgH ₂ -mol%5V ₂ O ₅	Öğütme	T _{em} :250	P _{em} :15	t _{em} :1.6	-	3.20
90Mg-10Al	Öğütme	T _{em} ve T _{gb} :300	P _{em} :15;P _{gb} :12	t _{em} :2.7-19; t _{gb} :0.5-5.58	-	3.30
Mg-ağ.%50ZrFe _{1.4} Cr _{0.6}	Öğütme	T _{em} :250-350;T _{gb} :300-350	P _{em} :20;P _{gb} :1	t _{em} :1; t _{gb} :5	2 çevrim; kararlı	3.40
Mg-ağ.%10CeO ₂	Öğütme	T _{em} ve T _{gb} :300	P _{em} :11;P _{gb} :0.5	t _{em} :60; t _{gb} :60	5 çevrim; kararsız	3.43
Mg-ağ.%20Mn(La,Nd,Ce)	Öğütme (pellet)	T _{em} :300;T _{gb} :480	P _{em} :10;P _{gb} :1	t _{em} :10; t _{gb} :5	-	3.50
Mg-ağ.%40ZrFe _{1.4} Cr _{0.6}	Öğütme	T _{gb} :270-280	P _{gb} :1	t _{gb} :15	2 çevrim; kararlı	3.60
La ₂ Mg ₁₇ -ağ.%40LaNi ₅	Öğütme	T _{em} ve T _{gb} :250-303	P _{em} ve P _{gb} :4-7	t _{em} :0.45; t _{gb} :4	20 çevrim; kararsız	3.70
La _{0.5} Ni _{1.5} Mg ₁₇		T _{em} ve T _{gb} :280-400	P _{em} :2.21-11.34; P _{em} :1.62-15.48	t _{em} :15; t _{gb} :5	Kararsız	4.03
Mg-ağ.%50LaNi ₅	Öğütme	T _{gb} :250-300	P _{em} ve P _{gb} :10-15	t _{em} :3.33	Kararsız	4.10
MgH ₂ -2LiNH ₂	Öğütme	T _{em} ve T _{gb} :200	P _{em} :50 ve P _{em} :10	t _{gb} :60	4 çevrim; 2. çevrim sonrası kararlı	4.30
Mg ₂ CoH ₅	Karışım	T _{em} :450-550	P _{em} :17-25	-	1000 çevrim; kararlı	4.48
MgH ₂ -mol%5Al ₂ O ₃	Öğütme	T _{em} :300	P _{em} :15	t _{em} :67	-	4.49
1.1MgH ₂ -2LiNH ₂	Öğütme	T _{em} :200	P _{em} :30	t _{gb} :30	9 çevrim; kararlı	4.50
Mg-ağ.%20TiO ₂	Öğütme	T _{em} :350;T _{gb} :330-350	P _{em} :20 ve P _{gb} :1	t _{gb} :2 ve t _{gb} :10	-	4.70
Mg-ağ.%30MmNi _{4.6} Fe _{0.4}	Öğütme (hegzan)	T _{gb} :300-550	P _{gb} :2	t _{gb} :30	-	5.00
MgH ₂ -ağ.%5V	Öğütme	T _{em} ve T _{gb} :300	P _{em} ve P _{gb} :1-3	t _{gb} :2 ve t _{gb} :10	2000 çevrim; kararlı	5.00

Çizelge 5.1. Devam ediyor.

Malzeme	Yöntem	Sıcaklık (°C)	Basınç (bar)	Kinetik (dak.)	Çevrimsel kararlılık	Maks. Ağ. %H ₂
Mg-Fe-Mg ₂ FeH ₆	Karışım	T _{em} :473-552	P _{em} :77-85	t _{gb} :90	600 çevrim; kararlı	5.00
MgH ₂ -Mg ₂ FeH ₆	Karışım	T _{em} ve T _{gb} :350-525	P _{em} ve P _{gb} :3.6-93.7	t _{gb} :90-1440	600 çevrim; kararlı	5.00
MgH ₂ -at.%5Ti	Öğütme	T _{em} :200;T _{gb} :300	P _{em} :10; P _{gb} :0.15	t _{gb} :3.33; t _{em} :0.83	-	5.00
MgH ₂ -at.%5Ni	Öğütme	T _{em} :200;T _{gb} :300	P _{em} :10; P _{gb} :0.15	t _{gb} :5; t _{em} :16.7	-	5.00
Mg-ağ.%30LaNi _{2.28}	Öğütme	T _{em} :280	P _{em} :30	t _{em} :1.6	3 çevrim; kararlı	5.40
MgH ₂ -at.%5V	Öğütme	T _{em} :200;T _{gb} :300	P _{em} :10; P _{gb} :0.15	t _{gb} :3.33; t _{em} :1.66	-	5.50
Mg-ağ.%10Fe ₂ O ₃	Öğütme	T _{em} :320	P _{em} :12	t _{em} :60	3 çevrim; kararlı	5.56
Mg-ağ.%30CFMmNi ₅		T _{em} ve T _{gb} :500	P _{em} ve P _{em} :3-10	t _{em} :10; t _{em} :40	-	5.60
Mg-ağ.%10Al ₂ O ₃	Öğütme	T _{em} ve T _{gb} :300	P _{em} :11; P _{em} :0.5	t _{em} :60; t _{em} :60	5 çevrim; kararsız	5.66
MgH ₂ -ağ.%5V	Öğütme	T _{em} :200;T _{gb} :300	P _{em} :10; P _{gb} :0.15	t _{em} :4.2;t _{gb} :33	-	5.80
Mg-ağ.%10Cr ₂ O ₃	Öğütme	T _{em} ve T _{gb} :300	P _{em} :11; P _{gb} :0.5	t _{em} :60;t _{gb} :60	5 çevrim; kararsız	5.87
Mg/MgH ₂ -ağ.%5Ni	Islak-kimyasal	T _{em} :230-370	P _{em} ve P _{gb} :4.0-1.4	t _{em} :90;t _{gb} :8.33	800 çevrim; kararlı	6.00
MgH ₂ -at.%5Mn	Öğütme	T _{em} :200;T _{gb} :300	P _{em} :10; P _{gb} :0.15	t _{em} :13.33	-	6.00
MgH ₂ -mol%0.2Cr ₂ O ₃	Öğütme	T _{em} ve T _{gb} :300	P _{em} ve P _{gb} :1-2	t _{em} :6;t _{gb} :10-35	1000 çevrim; kararlı	6.40
MgH ₂ -mol%2Ni	Öğütme	T _{gb} :150-250	P _{gb} :1	t _{gb} :150	2 çevrim; kararsız	6.50
MgH ₂ -mol%1Cr ₂ O ₃	Öğütme	T _{em} ve T _{gb} :300	P _{em} :8.4; P _{gb} :vakum	t _{em} :2;t _{gb} :6	-	6.70
MgH ₂	Öğütme	T _{em} :300;T _{gb} :350 (öğütülmüş)	P _{em} :3-10; P _{gb} :0.15	t _{gb} :12.5(öğütülmüş); t _{gb} :50(öğütülmemiş)	-	7.00
3Mg(NH ₂) ₂ -8LiH	Öğütme	T _{gb} :140-190	P _{gb} :1	-	-	7.00
Mg-ağ.%0.5Nb ₂ O ₅	Karışım	T _{em} ve T _{gb} :300	P _{em} :8.4; P _{gb} :vakum	t _{em} :1;t _{gb} :1.5	-	7.00
MgH ₂ -at.%1Al	Öğütme (benzen)	T _{em} :180;T _{gb} :335-347	P _{em} :0.6	t _{em} :420	-	7.30
MgH ₂ -at.%5Ge	Öğütme	T _{gb} :50-150	-	-	-	≤7.60

T_{em}: Emilim sıcaklığı, T_{gb}: Geri bırakım sıcaklığı, P_{em}: Emilim basıncı, P_{gb}: Geri bırakım basıncı, t_{em}: Emilim süresi, t_{gb}: Geri bırakım süresi.

Liang ve arkadaşları (1999b), MgH_2 'e ağırlık %5V katkısı ile öğütme sonucunda β - MgH_2 + γ - MgH_2 + $VH_{0.81}$ fazını içeren nano yapının, $200^\circ C$ ' de hidrojen geri bırakımı ve oda sıcaklığında hidrojenin yeniden emilimini sağlamışlardır. Hidrojen geri bırakımı için aktivasyon enerjisi, $250^\circ C$ üzerinde 62 kJ.mol^{-1} olarak belirlenmiştir. Öğütülmüş MgH_2 -V kompozitin hızlı kinetiği, öncelikle vanadyumun katalitik etkisinden ve küçük partikül boyutundan ötürüdür. Aynı bileşimde yapılan ayrıntılı kinetik incelemeler (Liang, et al., 2000a), yüksek sıcaklık ve yüksek itici güç altında, hidrojen geri bırakımının Mg/MgH_2 ara yüzeyi hareketi ile kontrol edildiğini göstermiştir. İtici güç küçük olduğunda, hidrojen geri bırakımının ilk evreleri çekirdeklenme ve büyüme, sonraki evreleri ise uzun aralıklı hidrojen yayılımı ile kontrol edilmektedir. $150^\circ C$ altındaki sıcaklıklarda hidrojen geri bırakımını, çekirdeklenme ve büyüme işlemi kontrol etmektedir. Yüksek sıcaklık ($400^\circ C$) tavlama ile hidrojen geri bırakımı yavaşlamakta, aktivasyon enerjisi artmaktadır. Tavlama öncesi hız-belirleyici basamak ara yüzey kontrolü iken tavlama sonrası yüzey kontrolü olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda hız-belirleyici basamak tavlama ile değişmemektedir.

Vanadyum katkısının kinetiği iyileştirmesinin yanında çevrimsel kararlılığının incelendiği çalışmada Debouche ve arkadaşları (2000), 2000 çevrim sonunda tersinirliğin korunduğu ve hidrojen kapasitesinin arttığı belirlemiştir. Hidrojen kapasitesindeki artışın yapısal gevşemeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanında, MgH_2 'ün hidrojen geri bırakım hızında küçük bir düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşün nedeni, çevrim sayısına bağlı olarak gelişen kristal büyümesidir.

Hidrojen emilim/geri bırakım çevrim sayısının fazlalığının MgH_2 'ün hidrojen depolama özelliklerine etkisinin incelendiği birkaç çalışma daha yapılmıştır (Debouche, 2003; Bouaricha, 2002). Bu çalışmalardan MgH_2 -Ti-V kompozitinde, 1000 çevrimlik testler sonucunda hidrojen depolama kapasitesinde artış gözlenmiştir. Bu artışın yine yapısal gevşemeden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Hidrojen emilim hızı korunurken, hidrojen geri bırakım hızında gözlenen düşüşün, XRD incelemeleri sonucunda ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirlenen kristal büyümesinden değil,

hidrojen gazı nemliliğinden kaynaklandığı açıklanmıştır (Debouche, 2003). Benzer olarak, $MgH_2+at.\%5V$ kompozitinde azot, oksijen ve karbondioksit kirliliğinin etkileri araştırılmıştır. Azot kirliliğinde, 50 çevrim sonunda hidrojen kapasitesinde %20 düşüş ve hidrojen emilim/geri bırakım hızında azalma gözlenmiştir. Çevrimler sonunda sisteme saf hidrojenin sağlanması durumunda kapasite düşümü iyileştirilememiş ancak kinetiği orijinal haline dönmüştür. Oksijen kirliliğinde, hidrojen kapasitesinde geçici olarak %45 düşüş olmuş ancak kinetikte değişme gerçekleşmemiştir. Karbondioksit kirliliğinde ise, 10 çevrim sonunda hidrojen kapasitesinin tümü yitirilmiştir. Bununla birlikte, 50 çevrim sonunda sisteme gönderilen saf hidrojen, orijinal kapasitenin %80'ini geri getirmiştir (Bouaricha, 2002).

Huot ve arkadaşları (2002, 2003a), MgH_2 'ün hidrojen emilim/geri bırakım kinetiğinin iyileştirilmesinde V elementinin yanında Nb'unda oldukça etkili olduğunu bulmuşlardır. Nb'un kinetiği iyileştirici davranışını açıklamak için gerçekleştirdikleri sistematik yapısal çalışmalar sonunda, yeni bir yarı kararlı niobyum hidrür fazının varlığını belirlemişlerdir. Bu yarı kararlı hidrür fazının hidrojenin emilim/geri bırakımı için bir geçit gibi davranması, kinetiğin iyileşmesinin nedeni olarak ileri sürmüşlerdir.

MgH_2 'ün hidrojen emilim/geri bırakım kinetiğinin geliştirilmesinde oksitlerle yapılan çalışmalar oldukça olumlu sonuçlar vermiştir (Aguay-Zinsou, et al., 2006, 2007a, b; Oelerich, et al., 2001; Bhat, et al., 2006; Maddalena, et al., 2006; Friedrichs, et al., 2006a, b; Huhn, et al., 2005; Hanada, et al., 2005b, 2006a, b).

Oelerich ve arkadaşları (2001), MgH_2 'ün geçiş metallerinin oksitleri ile öğütülmesi sonucunda hidrojen geri bırakımının, en hızlı Fe_3O_4 katkılı sistemde, daha sonra sırasıyla V_2O_5 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 ve TiO_2 katkılı sistemlerde gerçekleştiğini bulmuşlar; hızlı emilim/geri bırakım kinetiğinin sağlanabilmesi için katkı malzemesi miktarının en az %0.2 mol olması gerektiğini belirtmişlerdir. Jung ve arkadaşları (2006) ise, çeşitli metal oksitleri (V_2O_5 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) kullanarak yaptıkları

çalışmada, MgH_2 hidrojen emilim/geri bırakım kinetiğinin iyileştirilmesinde olumlu sonuçlar elde etmişlerdir. Hidrojenin emiliminde, Al_2O_3 ve Cr_2O_3 iyi katalitik etki gösterirken; düşük sıcaklıklarda hidrojen geri bırakımında en hızlı kinetik, V_2O_5 katkısı ile elde edilmiştir.

Aguey-Zinsou ve arkadaşları (2007a) da metal oksitlerin MgH_2 'ün kinetiğini iyileştirme mekanizmasını ayrıntılı olarak incelemiştir. Bu amaçla, farklı partikül büyüklüklerinde metal oksitleri MgH_2 ile birlikte öğütürerek, hidrojen geri bırakım kinetiğinde meydana gelen değişimin, oksit partikül boyutundan bağımsız olduğunu belirlemişlerdir. Bu nedenle, metal oksitlerin kinetiği iyileştirici etkisinin, katalitik fonksiyonunun yanında, hidrür partikül boyutunu incelterek yüzey modifikasyonu sağlamasına da bağlanmıştır. Bu çalışma, kinetiği iyileştirici metal oksitlerin kolayca açıklanamayacak bir role sahip olduğu ve bu konuda daha fazla çalışma yapılması gerektiği sonucunu ortaya koymuştur.

MgH_2 'ün hidrojen geri bırakım özelliklerinin iyileştirilmesi için, son yıllarda Nb_2O_5 katkısı ile çalışmalar yapılmaktadır. Öğütme esnasında Nb_2O_5 katkısı, MgH_2 'ün kristal yapısını ve termodinamik özelliklerini değiştirmez; ancak partikül boyutunun oldukça incelmesini sağlar. Bu açıdan, Nb_2O_5 yağlayıcı, dağıtıcı ve çatlak oluşturucu eleman olarak düşünülmektedir (Aguey-Zinsou, et al., 2007b). İlavenin partikül boyutunun incelendiği çalışmada; MgH_2 'ün Nb_2O_5 ile sadece 15 dakika öğütülmesinde, nano boyutlu Nb_2O_5 katkısının, mikron boyutlu katkıya oranla 10 kat daha hızlı kinetiğe sahip olduğu ve hidrojen geri bırakımının %80'inin 153 saniyede tamamlandığı belirlenmiştir (Friedrichs, et al., 2006b).

MgH_2 'ün hidrojen emilim/geri bırakım kinetiğinin geliştirilmesinde, geçiş metalleri ve bunların oksitlerinin katılmasının yanında, MgO katkısı da oldukça olumlu sonuçlar vermiştir. Bu çalışmada elde edilen iyileşme, geçiş metalleri ve bunların

oksitlerinin katılması ile elde edilenlerle rekabet edebilir düzeydedir (Aguey-Zinsou, et al., 2006).

Mekanik alaşımlama ile hazırlanan çeşitli Mg (veya MgH_2) - karbon kompozit sistemlerinin de hidrojen depolama özellikleri incelenmiştir (Wu, et al., 2006 a, b; Shang and Guo, 2004; Dal Toe, et al., 2004; Huot, et al., 2003 b; Bouaricha, et al., 2001; Lukashev, et al., 2006; Huang, et al., 2007; Inamura, et al., 2002). Wu ve arkadaşları (2006a), çeşitli karbon katkıları içinde saflaştırılmış tek duvarlı karbon nanotüplerin (Single wall nano tube: SWNT), Mg' un hidrojen depolama özelliklerine yüksek katalitik etkiye işaret ettiğini bulmuşlardır. SWNT katkısıyla hidrojen kapasitesinde artış, hidrojen emilim/geri bırakım kinetiğinde iyileşme ve hidrojen geri bırakım sıcaklığında düşme elde edilmiştir. Wu ve arkadaşları (2006b), aynı konu üzerinde, Mg yerine MgH_2 kullanarak yaptıkları diğer çalışmada, optimum SWNT katkı miktarı ve öğütme süresini belirlemişlerdir. Buna göre, katılan miktarın ağırlıkça %5 olması ve 10 saat öğütme koşullarında en yüksek hidrojen kinetiği elde edilmektedir. Öğütme süresinin 10 saati aşması durumunda ise, SWNT yapısının bozulması nedeniyle, hidrojen depolama özelliklerinde gerileme gözlenmiştir.

Shang ve Guo (2004), MgH_2 'e grafit katkısının hidrojen depolama özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonunda, grafitin hidrojen geri bırakım sıcaklığı ve kinetiğine etkisinin çok az olduğunu, hidrojen emilimini ise büyük oranda iyileştirdiğini belirlemişlerdir. $250^\circ C$ 'de yapılan depolama deneylerinde, 8 saat öğütülmüş MgH_2 30 dakika içinde sadece ağırlıkça %8 hidrojen depolarken; MgH_2+10 Grafit tozunun ağırlıkça %5 hidrojen depoladığı tespit edilmiştir. Bu çalışmanın aksine, Huang ve arkadaşları (2007), grafitin sadece hidrojen emilimini iyileştirmedeğini, MgH_2 'ün hidrojen geri bırakım kinetiği üzerinde de oldukça olumlu sonuçlar verdiğini bulmuşlardır.

Güvendiren ve arkadaşları (2004), MgH_2 'ün hidrojen depolama özelliklerine katkıların (Al_2O_3 , SiC, V ve grafit) etkisini inceledikleri çalışmalarında, grafit ve Al_2O_3 ' in öğütme esnasında en fazla inceltici etkiye sahip olduklarını bulmuşlardır. Bunun

yanında grafitin ağırlık %6 ile en yüksek depolama kapasitesini sağlayan ve hidrojen emilimini kolaylaştıran katkı olduğunu tespit edilmişlerdir.

Son yıllarda, Mg-esaslı alaşımlar içinde Mg_2Ni metallererarası bileşiği, düşük maliyet ve ağırlığı, aktivasyona ihtiyaç duymaması ve yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağırlık %3.6 H_2) ile yoğun ilgi çekmektedir (Bouaricha, et al., 2000; Abdellaoui, 1998). Zaluski ve arkadaşları (1995), Mg ve Ni tozlarından yüksek enerjili öğütme ile elde edilen Mg_2Ni metallererarası bileşiğinin $200^\circ C$ ' de hidrojen depolayabildiğini açıklamışlardır. Buna ek olarak, öğütme esnasında bir miktar Pd katkısı ile alaşımın oda sıcaklığında aktivasyon olmadan 60 dakikada ağırlık %2.1 hidrojen depolayabilmesi oldukça önemlidir. Zaluska ve arkadaşları (1999b), MgH_2 ve Mg_2Ni karışımını bir arada öğütürerek, MgH_2 'ün yüksek kapasitesi ile Mg_2Ni 'in hızlı kinetiğini birleştirmeyi amaçlamışlardır. Bu karışımın, $220-240^\circ C$ aralığında ağırlık %5 oranında hidrojeni hızlıca geri bıraktığını bulmuşlardır. Bu sonuç, normalde MgH_2 'ün $300^\circ C$ altında hidrojen geri bırakımının olmadığı düşünüldüğünde dikkat çekicidir. Ayrıca, sonuçların tekrar edilebilir olması ve çevrimsel kararlılığın yüksekliği de önemlidir. Benzer şekilde Montone ve arkadaşları (2007) MgH_2 ve Mg_2NiH_4 karışımlarının birlikte öğütülmesi sonucunda hidrojen geri bırakım sıcaklığının, MgH_2 'ünküne göre $150^\circ C$ düşürülebileceğini göstermişlerdir. Bunların dışında, Mg_2Ni metallererarası bileşiğinin hidrojen emilim/geri bırakım davranışının geliştirilmesinde birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan birkaçında ucuz katkıları olan karbon veya grafit kullanılarak gerçekleştirilmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır (Janot, et al., 2003; Bouaricha, 2000; Bobet, et al., 2004). 3-d metal katkıları (Ti, V) ile yapılan mekanik alaşımlandırma çalışmaları, Mg_2Ni metallererarası bileşiği hidrojen depolama kapasitesi ve hidrojen emilim/geri bırakım kinetiği üzerine olumlu sonuçlar ortaya koymuştur (Grigороva, et al., 2005, 2006; Bobet, et al., 2003; Khrussanova, 2001).

Luo (2004), Chen ve arkadaşlarının (2002, 2003), ağırlık %11.5 seviyesinde oldukça yüksek depolama kapasitesine sahip ancak yüksek basınç ve sıcaklık gerektiren lityum nitrür esaslı malzemelerle yaptıklarını çalışmaları esas alarak, MgH_2-LiNH_2 sistemini

yeni bir hidrojen depolayıcı alaşım olarak tanıtılmıştır. Bu yeni malzeme 200°C sıcaklıkta 30 bar basınçta ağ.%4.5 hidrojen depolama kapasitesi ile oldukça dikkat çekicidir.

Bunların dışında MgH₂'ün hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesinde mekanik alaşımlandırma ile yapılan çalışmalar; Ni katkılı (Gutfleish, et al., 2003; Bogdanovic, et al., 1999; Jensen, et al., 2006), LaNi₅ alaşımlandırılmalı (Liang, et al., 2000 b, 2001), Ti, Pd ve Zr katkılı (Berlouis, et al., 2006), Y, Ce katkılı (Shang and Guo, 2007), FeTi ve FeTiMn alaşımlandırılmalı (Vijay, et al., 2004) sistemler şeklinde verilebilir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Hidrojenin katı hal depolamasında üzerinde çalışılan malzemelerden MgH_2 'ün sahip olduğu üstün özellikler teorik bölümde ayrıntılarıyla verilmiştir. Diğer metallerle karşılaştırıldığında, oldukça yüksek depolama kapasitesine (ağ.~%7.6) sahip MgH_2 'ün katı hal hidrojen depolamada kullanılmasında engellerin başında, hidrojen geri bırakım sıcaklığının yüksek ve kinetiğinin düşük oluşu gelmektedir. Bu engellerin üstesinden gelmek için literatürde; Mg veya MgH_2 'ün, geçiş metalleri, bunların metallerarası bileşikleri, oksitler ve klorürlerle mekanik olarak alaşımlandırılma çalışmalarının yanında; MgH_2 'ün herhangi bir katkı olmaksızın öğütülmesi sonucunda meydana gelen yapısal değişimler ile hidrojen geri bırakım özellikleri arasındaki ilişkileri inceleyen çalışmalar da bulunmaktadır.

Bu çalışmada öncelikle, magnezyum hidrür (MgH_2) tozunun hidrojen geri bırakım sıcaklığına, öğütme süresine bağlı olarak meydana gelen partikül boyutu ve yapısal değişimlerin etkisi incelenmiştir. MgH_2 'ün öğütülmesinde meydana gelen yapısal değişimler, X-ışını difraksiyonu, taramalı elektron mikroskobu ve özgül yüzey alanı incelemeleri ile belirlenmiştir. Diferansiyel tarayıcı kalorimetre ile belirlenen hidrojen geri bırakım sıcaklıklarının yapısal değişimlerle ilişkileri ayrıntılı biçimde incelenerek, daha sonra yapılan katkılarla öğütmenin gerçekleştirileceği optimum süre de belirlenmiştir.

Aynı sistematik çalışma, katkıların etkisinin araştırılması açısından; belirlenen sürede MgH_2 tozuna yapılan ağ.%5V, Nb, Ti ve Grafit katkıları ile gerçekleştirilen öğütmeler sonucunda, hidrojen geri bırakım sıcaklığı ile yapısal değişimlerin ilişkilerinin incelenmesi için de yapılmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalar ise hidrojen depolama özelliklerinin belirlenmesine yöneliktir. Herhangi bir katkı olmaksızın öğütülen MgH_2 tozu ile katkılarla birlikte yapılan öğütmeler sonucunda elde edilen tozların, 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklarda hidrojen depolama özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

6.1. Malzemeler

Deneylerde saflık ve boyutları garanti edilmiş Magnezyum hidrür (MgH_2), Vanadyum (V), Niobyum (Nb), Titanyum (Ti) ve Grafit tozları kullanılmıştır. MgH_2 tozu ($\approx 50 \mu m$, %90-95 MgH_2) Goldschmidt GmbH firmasından, V tozu (-325 mesh, %99.5), Ti tozu (-325 mesh, %99.99), Nb tozu (-325 mesh, %99.99) ve Grafit tozu (-20+84 mesh, %99.9) ise Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

6.2. Numune Hazırlama

Numune hazırlama işlemleri; a) MgH_2 tozunun öğütme süresine bağlı değişen yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılan öğütme işlemlerinde, tozların öğütme kabına yerleştirilmesi ve öğütme kabından alınması, b) katkıların MgH_2 'ün hidrojen geri bırakım sıcaklığına ve depolama özelliklerine etkisinin inceleneceği öğütme çalışmalarında, tozların öğütme kabına yerleştirilmesi ve alınması ile c) hidrojen depolama deneylerinin gerçekleştirilmesi için, tozların reaktöre konulması işlemlerini kapsamaktadır. Bu işlemlerin tümü ortamdaki gelecekteki kirliliklerin önlenmesi açısından argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

6.2.1. İnert atmosfer kabini

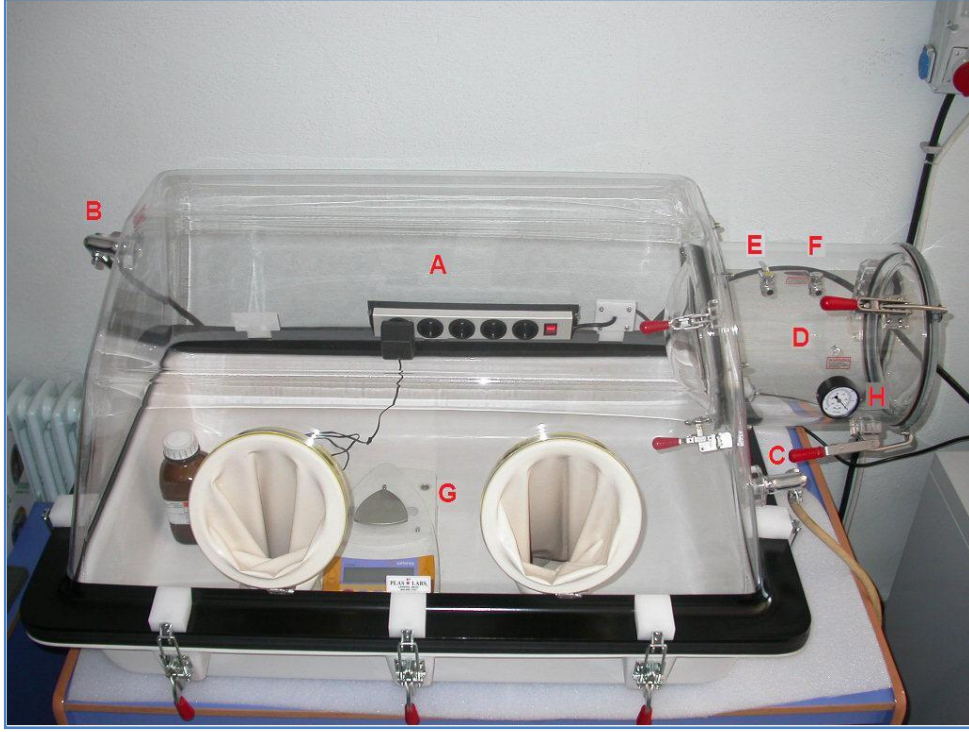
Deneylerde kullanılan tozların yüksek saflık ve reaktivitede olmasından dolayı numune hazırlama işlemlerinin tümü Şekil 6.1'de gösterilen inert atmosfer kabini (Plas-Labs 818-GB) gerçekleştirilmiştir. İnert atmosfer kabini, tozlarının tartımlarının yapılarak, öğütme kabı ve/veya depolama deneylerinin gerçekleştirildiği reaktöre konulduğu numune hazırlama odası ile, ekipmanların numune hazırlama odasına alınması için kullanılan transfer odası olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. İnert

atmosfer kabini çalışmaların kolayca dışarıdan izlenebilmesini sağlayan şeffaf yapıda akrilik malzemeden olup, bir çift hypalon eldiven, 4 adet vana, vakum pompası, hassas terazi (Sartorius CP324S), vakum ölçer (Noshok ®) ve elektrik bağlantılarını içermektedir.

Numune hazırlama odasında sol üstte bulunan vana vakuma alma, sağ alta bulunan vana argon gazı girişi içindir. Numune hazırlama bölgesinin tamamen inert atmosferde olması için, transfer odası ile numune odası arasındaki kapak kapalı iken, vakum vanası açılarak, eldivenler yaklaşık 35 cm içeriye çekilene kadar vakum uygulanmıştır. Daha sonra vakum vanası kapatılarak, argon vanası açılmış ve eldivenler 35 cm dışarıya itilene kadar odaya argon gazı gönderilmiştir. Vakuma alma ve argon gazı gönderilme işlemi en az 8-9 kez tekrar edilerek ortamın tamamen inert olması sağlanmıştır. Havayla ilişkisi tamamıyla kesilen numune hazırlama odası, kullanılan sarf malzemelerin zamanla bozulmasını önlemek için deneylerin tümünün gerçekleştirilmesi sırasında saklama odası olarak da kullanılmıştır.

Numune hazırlama odasının daima inert atmosfer olarak kalmasının sağlanması için, numune hazırlama işlemi gerçekleştirilirken transfer odası uygun hale getirilmiştir. Bu amaçla, numune hazırlama işlemi gerçekleştirilirken gerekli malzemeler transfer odasına yerleştirildikten sonra, her iki kapak kapalı iken transfer odasına bağlı soldaki vakum vanası açılarak 20 inHg basınca kadar vakum uygulanmıştır. Daha sonra sağdaki argon vanası açılarak basınç 0 olana kadar argon gazı içeriye doldurulmuştur. Bu işlemde en az 3 kez tekrarlanarak transfer odasının tamamen inert olması sağlanmıştır. Son gaz gönderme işleminde transfer odası ile numune hazırlama odası arası kapak açılarak öğütme kabı ve numune hazırlama ekipmanları numune odasına alınmıştır. Tartımlar 0.0001 gram hassasiyetteki terazide gerçekleştirilerek, tozlar öğütme kabına ve/veya depolama deneyinin gerçekleştirileceği reaktöre yerleştirilmiştir. Öğütme kabı kapağı sıkıca kapatılarak, öğütmenin argon atmosferinde gerçekleştirilmesi için koşullar sağlanmıştır. Depolama deneyinin gerçekleştirileceği

reaktör ağız ise alüminyum folyo malzeme ile sıkıca kapatılarak reaktörün depolama sistemine yerleştirilene kadar hava ile teması önlenmektedir.



Şekil 6.1. İnerit atmosfer kabini (glove-box); A) Numune hazırlama odası, B) Vakum vanası, C) Argon vanası, D) Transfer odası, E) Vakum vanası, F) Argon vanası, G) Hassas terazi, H) Vakum ölçer.

6.2.2. Mekanik alaşımlama / öğütme cihazı

Tozların öğütülmesinde ve yüksek enerjili Spex 8000D Mixer/Mill cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.2a). Öğütme işlemleri 10/1 bilya/toz ağırlık oranında gerçekleştirilmiştir. Öğütme kabı ve bilyalar (Şekil 6.2b) paslanmaz çelik malzemedendir. Öğütme kabı kapağı sızdırmazlığı sağlayacak şekilde O-ring içermektedir. Kullanılan 4 adet $\frac{1}{4}$ " ve 2 adet $\frac{1}{2}$ " çapındaki bilyaların toplam ağırlığı yaklaşık olarak 20.06 gramdır ve her işlemten sonra olası aşınma kayıplarını belirleyebilmek için bilyalar tartılmıştır.

Öğütme işlemleri argon gazı atmosferinde gerçekleştirildiğinden, tozların öğütme kabına yerleştirilmesi işlemleri inert atmosfer kabinde yapılmıştır. İntert atmosfer kabinde hazırlanan tozlar bilyalarla birlikte öğütme kabına yerleştirildikten sonra, öğütme kabı sıkıca kapatılarak ortamın hava ile teması kesilmiştir. Tozların öğütme kabından alınarak, karakterizasyon çalışmaları için hazırlanması ve depolama deneyleri için reaktöre konulması işlemleri de inert atmosfer kabinde gerçekleştirilmiştir.



(a)

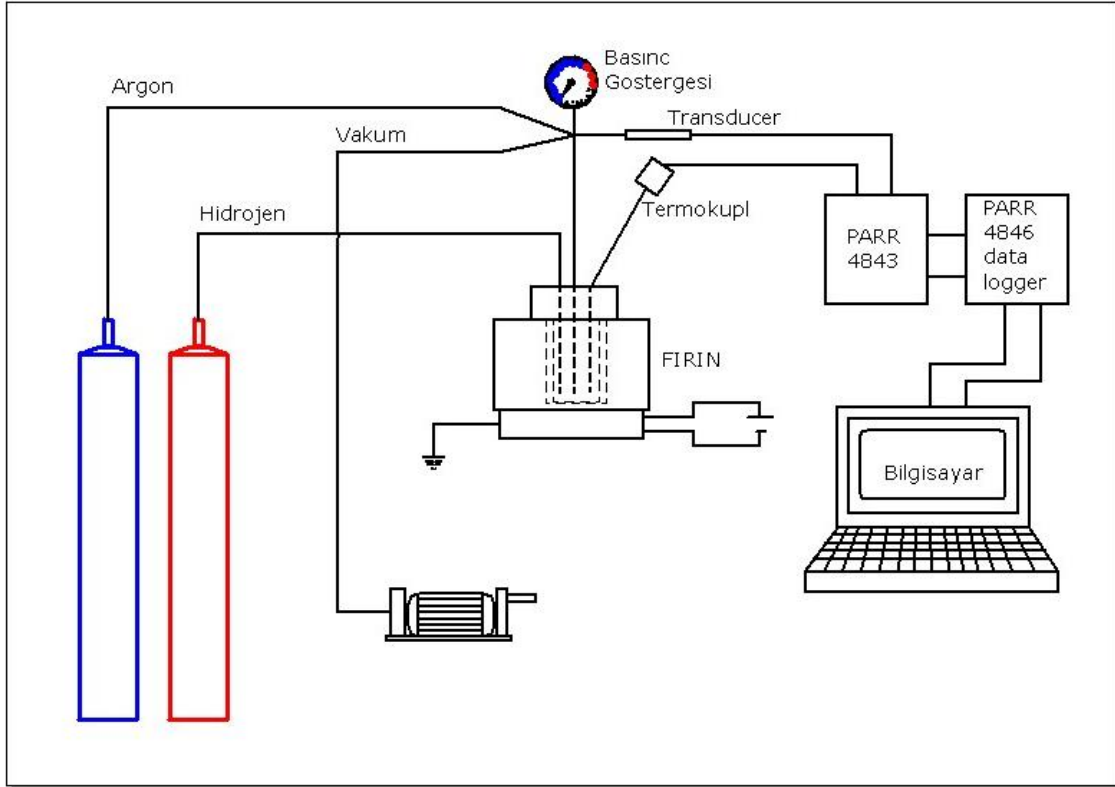


(b)

Şekil 6.2. a) Spex 8000 D mekanik alaşımlama/öğütme cihazı, b) Öğütme kabı ve bilyalar.

6.3. Hidrojen Depolama Deneyleri

Hidrojen depolama deneylerinin gerçekleştirildiği Sievert-tipi (volumetrik) test düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 6.3'de verilmektedir. Hidrojen depolama deney düzeneği, Baybörü (2001) tarafından kurulan sistem esas alınarak, gelişmiş biçimde tasarlanmış ve imal edilmiştir.



Şekil 6.3. Hidrojen depolama deney düzeneği şematik görüntüsü.

Deney düzeneğinin en önemli kısmını reaktör oluşturmaktadır. 200 bar basınç ve 400°C sıcaklıkta çalışabilecek kapasitedeki reaktör 304 paslanmaz çelik malzemedendir. Kapak tasarımı sızdırmazlığı önleyecek şekilde PTFE (teflon) O-ring içermektedir (Şekil 6.4a). Ölçüm sonuçlarının doğruluğunu belirleyen en önemli parametreler, sıcaklık ve basınç değerlerinin hassas bir biçimde ölçülmesi ve reaktör hacminin kalibre edilmiş olmasıdır. Bu açıdan bakıldığında; reaktör 50 ml hacimde olup, kalibrasyon sertifikasyonunu içeren bir şekilde, güvenilirliği kabul edilmiş bir yabancı firmadan temin edilmiştir. Deney sıcaklığının sağlıklı bir şekilde ölçülmesi için, ısı çiftleri (termokupl) (J-tipi) reaktör içinden ölçüm yapacak şekilde tasarlanmıştır. Isıl çiftlerin reaktör içinden ve hatta reaktör tabanına yerleştirilecek tozlara yakın bir bölgeden okuma yapması verileri daha sağlıklı hale getirmektedir. Basınç değerleri reaktör üstünde bulunan bir manometre yardımıyla okunabileceği gibi reaktöre ilave edilen basınç transducer'ıyla (Ashcroft) verilerin dijital olarak da okunması ve elektronik ortama kaydedilmesi mümkündür. Basınç transducer'ı 3 mV/V

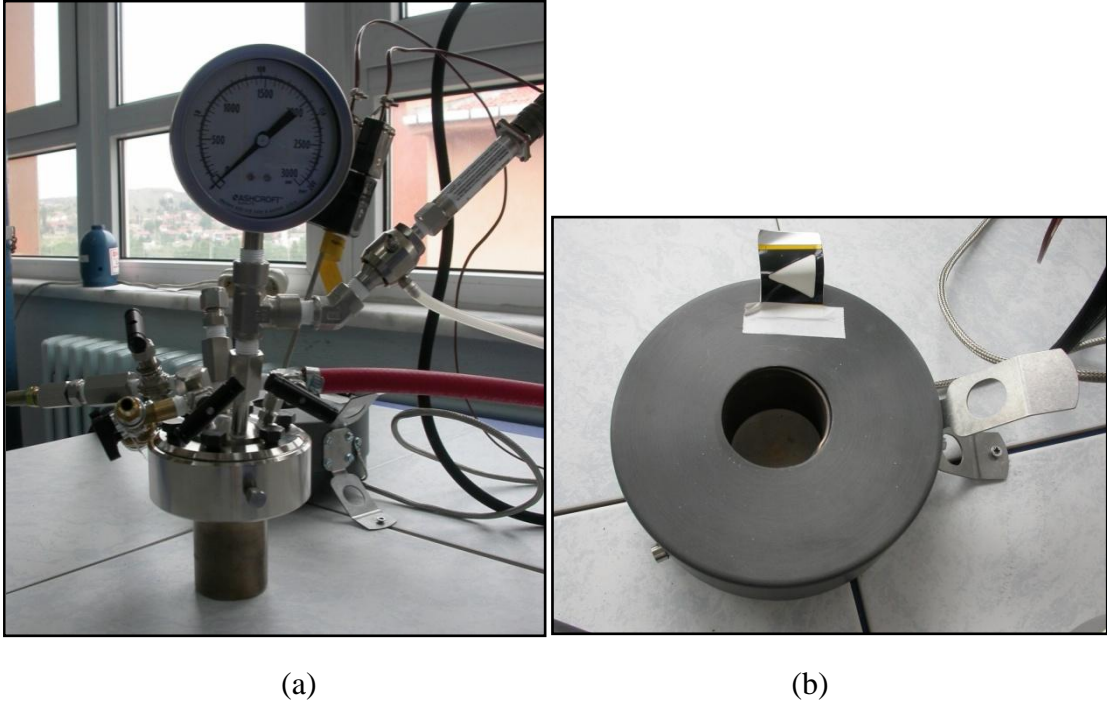
çıkış voltajında, 2500 psi basınca kadar %0,5 hassasiyettedir. Gözle yapılacak okumadan kaynaklanabilecek hatalar ve reaktöre hidrojen verilmesi esnasında gerçekleşen ani basınç değişimlerinin gözlemlenememesi gibi sorunlar bu şekilde ortadan kaldırılmıştır. Yüksek basınç reaktörü tehlikeli durumları ortadan kaldırmak için bir emniyet valfine sahiptir. Reaktör üzerinde bulunan iğnesel vanalar (Swagelok); hidrojen gazı girişi, argon gazı girişi, vakum girişi ve tahliye için kullanılmaktadır.

Reaktörün istenilen sıcaklığa ısıtılmasında kullanılan fırın, 400°C ye ısıtma yapabilecek kapasitede, reaktörün alt kısmını tamamen içine alabilecek boyutta manto tipindedir (Şekil 6.4b).

Şekil 6.5'te gösterilen kontrol ünitesi (Parr 4843), fırın sıcaklığının ayarlanan değere, 2 farklı hızda getirilmesine olanak sağlamaktadır. PID (oransal-integral-türevsel) kontrol sayesinde sıcaklık değerleri dar bir aralıkta tutulabilmektedir. Ayrıca basınç ve sıcaklık verilerinin dijital olarak görülebileceği bu ünitenin çıkışı ile bilgisayar arasında kurulan, analog/dijital dönüştürücüyü içeren veri toplama sistemi (Parr 4846) sayesinde basınç ve sıcaklık verileri süreye bağlı olarak kaydedilebilmektedir.

Vakum pompası, iki kademeli ve döner paletli-yağlı tip olup, 3 m³/saat pompalama hızında 10⁻⁴ mbar basınca kadar düşebilmeyi sağlamaktadır.

Deneylerde kullanılan hidrojen gazı %99.99-%99.995 ve argon gazı %99.998 saflıktadır. Deneylerde meydana gelebilecek olası gaz kaçaklarının yaratacağı tehlikeleri önlemek için, hidrojen dedektörü kullanılmıştır.



Şekil 6.4. Hidrojen depolama deneylerinin gerçekleştirildiği reaktör (a) ve reaktörün ısıtılmasında kullanılan manto tipi fırın (b).



Şekil 6.5. Hidrojen depolama deney düzeneği kontrol ünitesi.

6.3.1. Hidrojen depolama deneylerinin yapılışı

Hidrojen depolama deneyleri, 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Hidrojen emilim ve geri bırakım davranışının gözleneceği deneyler yapılmadan önce herhangi bir aktivasyon işlemine gerek duyulmamıştır. Bunun nedeni tozların zaten hidrür halinde olmasıdır. Tozlar inert atmosfer kabini içinde tartılarak reaktöre koyulduktan sonra, reaktör ağzı alüminyum folyo ile kapatılarak reaktörün depolama sistemine taşınması esnasında hava ile teması önlenmiştir. Reaktör, hidrojen depolama sistemine yerleştirildikten sonra yaklaşık 30 dakika vakum uygulanmıştır. Vakum uygulamayı takiben argon vanası açılarak yaklaşık 2 bar argon sisteme gönderilmiş, tahliye vanası açılarak argon sistemden alındıktan sonrada yeniden 30 dakika vakum uygulanmıştır. Daha sonra fırın deneyin yapılacağı sıcaklığa ayarlanarak reaktör vakum altında ısıtılmıştır.

Reaktörün deneyin yapılacağı sıcaklığa ulaşmasından sonra, tüm vanalar kapalıyken hidrojen vanası açılarak reaktöre 10 bar basınçta hidrojen gazı gönderilmiştir. Reaktör basıncındaki düşmeler süreye bağlı kaydedilerek tozların hidrojen emilim hızı ve kapasitelerinin belirlenmesinde kullanılan veriler elde edilmiştir. Reaktör basıncında düşüşün daha fazla gözlenmediği durumda tahliye vanası açılarak reaktördeki hidrojen gazı dışarı alınmıştır.

Hidrojen geri bırakım hız ve kapasitesi reaktör basıncının yaklaşık olarak 0 olduğu durumda belirlenmiştir. Deneyin yapılacağı sıcaklığa ısıtılan reaktör içindeki metal hidrür tozlarının hidrojen geri bırakımı, reaktör basıncındaki artışın süreye bağlı olarak kaydedilmesiyle incelenmiştir. Tozların hidrojen emilim ve geri bırakım davranışları en az 5 çevrimde incelenmiştir.

Hidrojen emilim ve geri bırakımı belirli sıcaklıklarda (320°C, 340°C ve 360°C) ve sabit hacimde (50 ml) gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla basınç düşüşü veya artışına bağlı olarak depolanan veya geri bırakılan hidrojen molü (Δn) ideal gaz yasası ile kolayca bulunabilir;

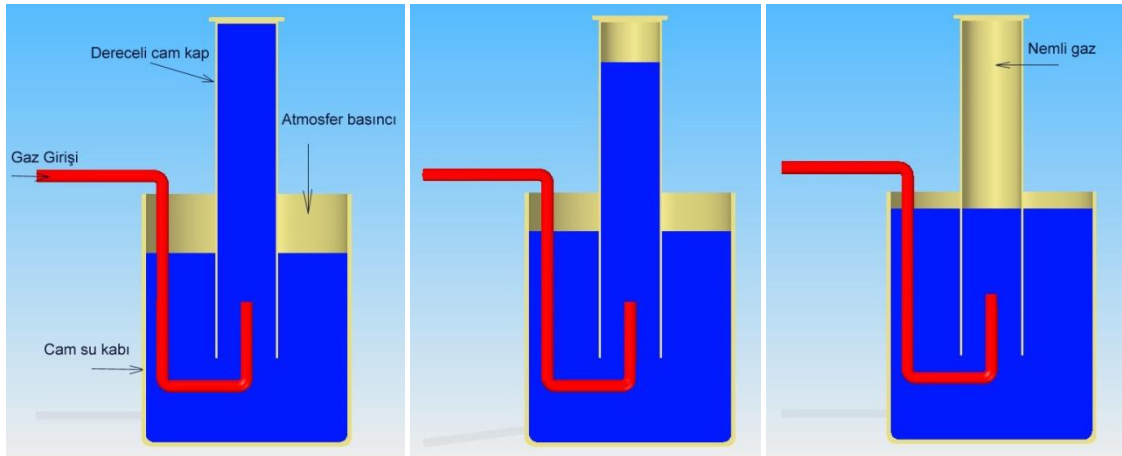
$$\Delta P.V = \Delta n.R.T \dots\dots\dots 6.1$$

Burada; ΔP : Hidrojen emilim veya geri bırakımı esnasında basınçta meydana gelen değişim, V : Deneyin yapıldığı reaktörün hacmi, R : Gaz sabiti, T : Deneyin yapıldığı sıcaklıktır. Numune tarafından depolanan veya geri bırakılan hidrojenin, numune ağırlığına oranı olarak yüzde cinsinden bulunması ise, deneylerin yapıldığı toz numune ağırlığı bilindiği için kolayca hesaplanabilir. Ancak, deneyler belirli sıcaklıkta gerçekleştirilmesine rağmen basınç ölçümleri reaktöre nispeten uzak bir bölgeden gözlenmektedir. Ayrıca, belirli bir sıcaklıkta belirli bir hacime hidrojen gönderilmesi durumunda hidrojen gazının sıkıştırılabilirliğinin hesaba katılması gerekmektedir. Bu iki durum sebebiyle, elde edilen verilerin düzeltilmesi gerekliliği, ideal gaz formülünün aşağıdaki şekilde yazılmasıyla sağlanır.

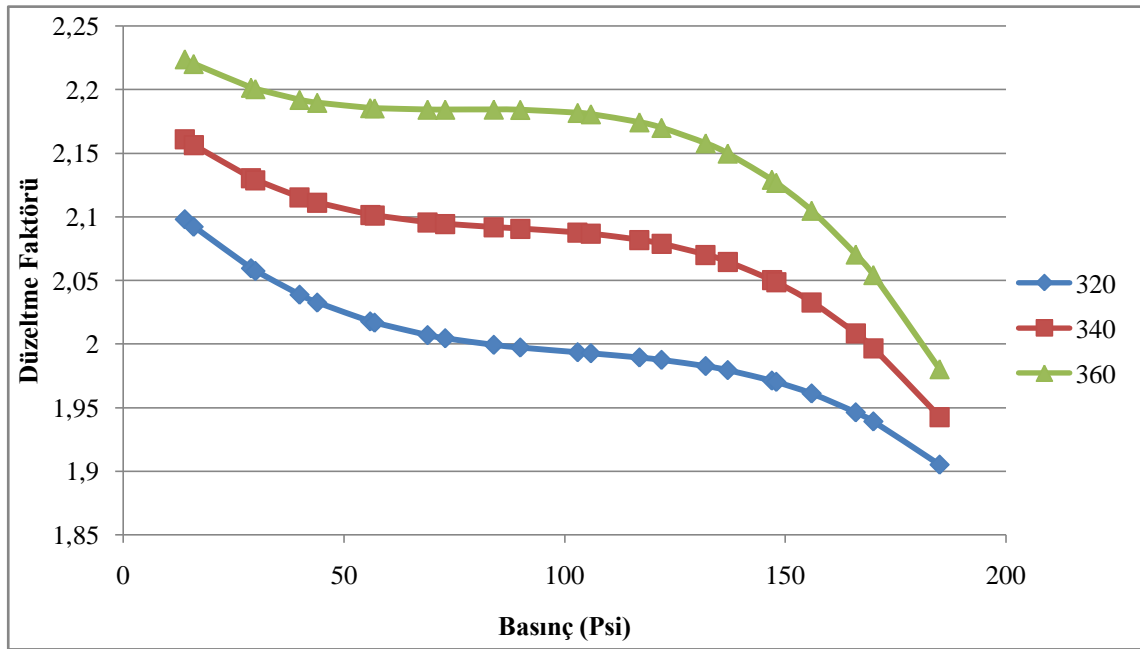
$$\Delta P.V = z (T,P).\Delta n.R.T \dots\dots\dots 6.2$$

Burada; düzeltme katsayısı olarak tanımlanan z değerleri, sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olarak kalibrasyon deneyleri yapılarak bulunmuştur. Kalibrasyon deneyleri, depolama deneylerinin gerçekleştirildiği 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklarda, 1-12 atm arasında basınç yaklaşık olarak 1 atm arttırılarak yapılmıştır.

Kalibrasyon deney düzeneği Şekil 6.6’da verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, içi su dolu cam kap içinde ters çevrilmiş ve içi su dolu dereceli silindir bulunmaktadır. Dereceli silindir içinde bulunan hortum, reaktör tahliye vanasına bağlantılıdır. Kalibrasyon deneyinin yapılacağı sıcaklığa ısıtıldıktan sonra reaktör içine belirli basınçta hidrojen gazı gönderilmiştir. Daha sonra tahliye vanası açılarak hortum içinden dereceli cam silindire hidrojen gazı gönderilmektedir. Dereceli cam silindir ile onu çevreleyen cam kap içindeki su seviyelerinin eşit olduğu durumda tahliye vanası kapatılmıştır. Bu durumda, reaktör basıncında meydana gelen değişim kaydedilerek, dereceli cam silindirde boşalttığı hacim belirlenmiştir. Buradan, belirlenen hacme karşılık gelen hidrojenin mol sayısını ideal gaz denklemleri ile bulunarak, reaktörde meydana gelen basınç düşüşüyle orantılanmasıyla düzeltme katsayısı kolayca belirlenmiştir. Gözle okumadan kaynaklanabilecek hataları ortadan kaldırmak için deney aynı sıcaklık ve basınçta en az beş kez tekrarlanmıştır. Deneyin başlangıcında reaktöre gönderilen gaz basıncı yaklaşık olarak birer atm. artırılarak 1-12 atm arasında düzeltme katsayılarının bulunmasında kullanılan eğriler Şekil 6.7’de verilmektedir.



Şekil 6.6. Kalibrasyon deney düzeneği.



Şekil 6.7. Kalibrasyon deneyleri sonucunda elde edilen eğriler.

Basınç-bileşim-sıcaklık (P-C-T) diyagramlarının oluşturulmasında; hidrojeni geri vermiş durumdaki metal tozları deneyin yapılacağı sıcaklığa ısıtıldıktan sonra 1'er atm' lik basınç artışları ile hidrojen gazı reaktöre gönderilmiş, basınç düşüşünün gerçekleştiği basınç değeri belirlenmiştir. Basınçta düşüşün gerçekleştiği (plato basıncı) basınç değerinde reaktöre hidrojen gazı gönderilmesi, basınç düşüşünün gözlemlenmediği duruma kadar devam ettirilmiştir.

Tozlar karakterizasyon çalışmaları için iki şekilde hazırlanmıştır. Deneyin yapıldığı sıcaklıkta hidrojen emilimi gerçekleştirildikten sonra reaktör içinde belirli basınçta hidrojen gazı bulunurken, reaktör oda sıcaklığına soğutularak, hidrojen depolanmış haldeki metal hidrür tozları elde edilmiştir. Hidrojen barındırmayan metal tozlarının eldesi ise, deneyin yapıldığı sıcaklıkta hidrojen geri bırakımı gerçekleştikten sonra salınan hidrojenin de tahliye edilerek reaktörün oda sıcaklığına soğutulması ile gerçekleştirilmiştir.

6.4. Karakterizasyon

Deneylerde kullanılan tozların karakterizasyonunda X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), görüntü analiz sistemi, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve yüzey alanı ölçüm cihazı (BET) kullanılmıştır.

6.4.1. Mikroyapı incelemeleri

Tozların mikroyapı incelemeleri için ZEISS SUPRATM 50 VP marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 6.8). Mikroyapı incelemeleri, 0, 0.5, 1, 2, 5, 10, ve 20 saatlik öğütme neticesinde elde edilen MgH_2 tozları ve MgH_2 tozunun Vanadyum, Grafit, Niobyum ve Titanyum elementleri ile 2 saat öğütülmesi sonrası gerçekleştirilmiştir. Hidrojen depolama deneyleri sonrası tozların hidrojen almış ve geri bırakmış durumları içinde SEM mikroyapı fotoğrafları alınmıştır. Çift taraflı yapışkan karbon bant üzerine dökülen tozlar şarjlanmanın gerçekleşmediği 5.00 kV çalışma geriliminde incelenmiştir.

MgH_2 tozunun farklı sürelerde öğütülmesi ve katkılarla 2 saatlik öğütülmesi sonucunda elde edilen tozların taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden partikül boyutunun belirlenmesinde görüntü analiz sistemi kullanılmıştır (Şekil 6.9). Görüntü analiz sisteminde kullanılan Clemex yazılımı ile tozların partikül boyutlarının dağılımı ve ortalama partikül boyutu belirlenmiştir.



Şekil 6.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).



Şekil 6.9. Görüntü analiz sistemi.

6.4.2. X-ışını difraksiyon (XRD) incelemeleri

X-ışını difraksiyon çalışmaları, Rigaku Rint 2000 marka X-ışınları cihazı yardımıyla $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanılarak yapılmıştır. X-ışını difraksiyonu analizlerinde tüm tozlar için 40.0 kV potansiyel fark, 30.0 mA akım ve 2 derece/dakika tarama hızı sabit tutularak diyagramlar elde edilmiştir.

X-ışını difraksiyon diyagramlarından, meydana gelen fazların cinsinin belirlenmesi, kristalin boyutu ve kafes deformasyon değerlerinin hesaplanmasında, Martin (2004) tarafından yazılan X Powder programı kullanılmıştır.

6.4.3. Diferansiyel tarayıcı kalorimetre (DSC) çalışmaları

Diferansiyel tarayıcı kalorimetre çalışmalarında NETSCH STA 409 PC/PG cihazı kullanılmıştır. Deneyler 20-450°C sıcaklık aralığında, 5 °C/dakika ısıtma hızında, argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

6.4.4. Özgül yüzey alanı (BET) belirleme çalışmaları

Katkılarla ve katkılar olmaksızın öğütülen tozların özgül yüzey alanlarının belirlenmesinde Quantochrome/Autosorb-1 marka, Brunauer, Emmett and Teller (BET) tekniği ile ölçüm yapan cihaz kullanılmıştır. Ölçümler, 300°C sıcaklıkta 16 saat gaz giderme işleminden sonra, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 7

DENEY SONUÇLARI VE İRDELEME

7.1. Magnezyum Hidrürün Hidrojen Geri Bırakım Sıcaklığının Belirlenmesi

Magnezyum hidrürün hidrojen geri bırakım sıcaklığının belirlenmesine yönelik çalışmalar;

- a) Öğütmenin,
- b) Katkıların etkisi,

başlıkları altında incelenmiştir.

7.1.1. Hidrojen geri bırakım sıcaklığına öğütme süresinin etkisi

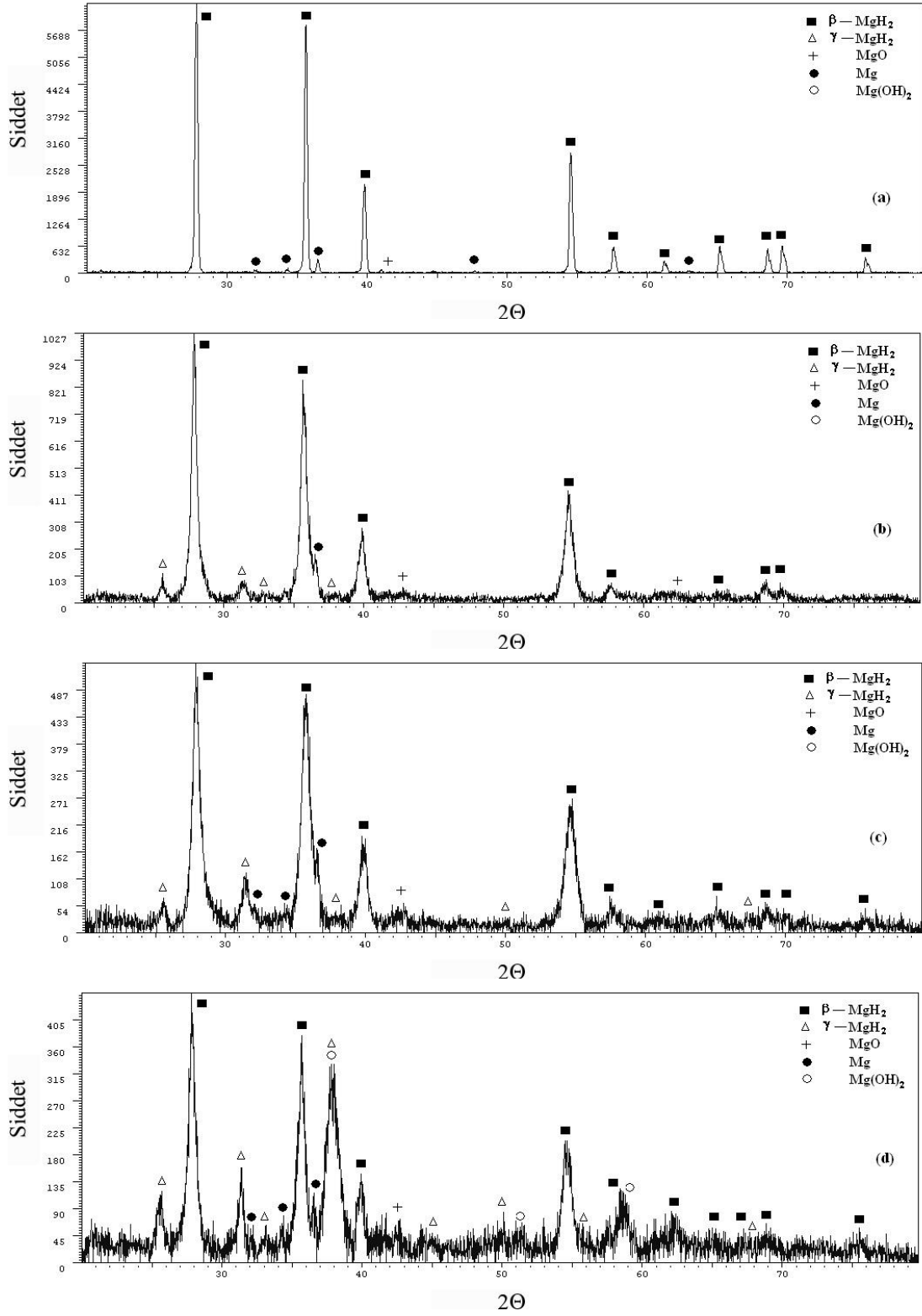
Hidrojen geri bırakım sıcaklıkları; 10/1 bilya/toz ağırlık oranında yapılan 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 saatlik öğütmeler sonunda elde edilen tozların ve öğütülmemiş tozun, DSC incelemeleri ile belirlenmiştir. Öğütülmemiş ve farklı sürelerde öğütülmüş tozların XRD, SEM, DSC ve BET incelemeleri yapılarak, hidrojen geri bırakım sıcaklığının yapısal özelliklerle ilişkileri belirlenmiştir.

7.1.1.1. XRD çalışmaları

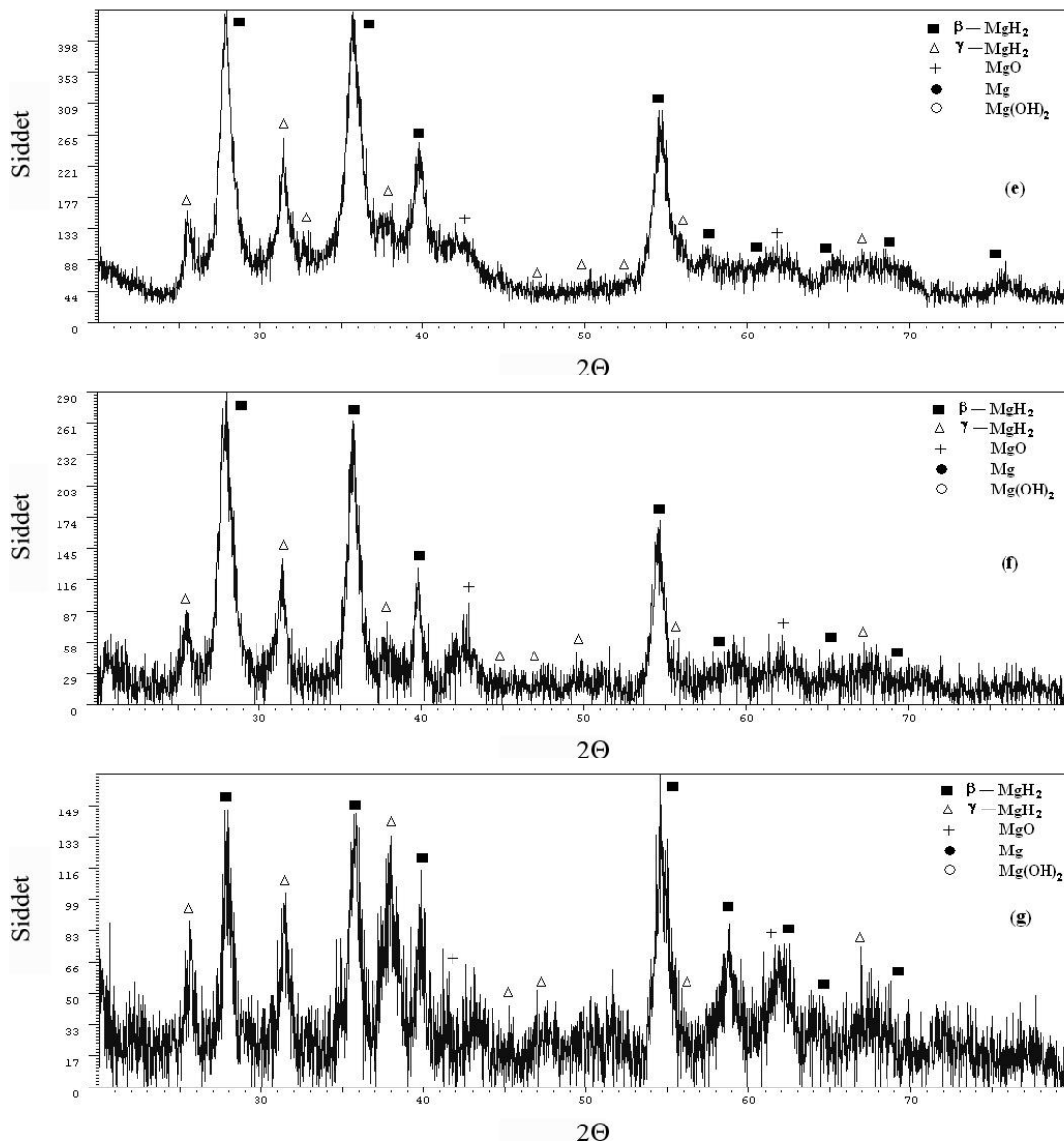
Öğütülmemiş ve farklı sürelerde öğütülmüş MgH_2 tozunun XRD incelemeleri sonunda elde edilen diyagramlar Şekil 7.1 (a-g)' de verilmektedir. Öğütülmemiş MgH_2 tozu, β - MgH_2 fazının yanında çok az miktarda MgO fazını içermektedir (Şekil 7.1a). Tüm numune hazırlama işlemlerinin inert atmosfer kabininde yüksek saflıkta argon

atmosferinde yapılmış olmasına karşın, yapıda MgO fazının varlığı, MgH₂'ün oksijene olan yüksek ilgisi ve XRD incelemelerinin herhangi bir koruyucu atmosfer kullanılmadan yapılmasından kaynaklanmaktadır. Ancak literatürde, XRD çalışmalarının koruyucu atmosferde gerçekleştirilmesine karşın, MgO fazının tespit edildiği bazı çalışmalarda görülmektedir (Czujko, et al., 2006; Huot, et al., 1999). 0.5 saat öğütme sonunda yapı, β -MgH₂ fazının yanında, γ -MgH₂'ü içermektedir. β -MgH₂ düşük basınç tetragonal fazı, γ -MgH₂ ise yüksek basınç (>2.5 GPa) ortorombik fazıdır. Öğütme ile MgH₂'de β -MgH₂ \rightarrow γ -MgH₂ dönüşümü daha önce yapılan çalışmalarda da açıklanmıştır (Huot, et al., 1999). Bir miktar tetragonal β -MgH₂ öğütme ile ortorombik yarı kararlı γ -MgH₂ fazına dönüşmektedir. MgO fazı ise öğütmenin sonuna kadar yapıda varlığını sürdürmektedir.

XRD diyagramlarında öğütme süresinin artmasına bağlı olarak tetragonal β -MgH₂ fazına ait piklerin şiddetlerinde azalma ve genişliklerinde artış görülmektedir. Bu durum kristalin boyutunda azalma ve kafes deformasyonunun gelişimi ile gerçekleşen nanokristalin yapının oluşumunu göstermektedir. Öğütme sürelerine bağlı olarak, β -MgH₂ nanokristalin fazının kristalin boyutunu ve kafes deformasyonu X Powder programı kullanılarak Williamson-Hall metodu ile belirlenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak β -MgH₂ fazına ait pikler belirlenmiş, bu piklerin yüksekliklerinin yarısının genişliği (FWHM: full width half maximum) ve Θ değerleri alınarak Cauchy/Gaussian yaklaşımıyla, lineer regresyon doğruları Williamson-Hall metoduyla çizilmiştir. Şekil 7.2'de bu metotla yapılan ölçümleri gösteren, öğütülmemiş MgH₂ için örnek diyagram verilmiştir. Elde edilen doğrulardan kristalin boyutları ve kafes deformasyonu hesaplanmıştır (Çizelge 7.1). Çizelge 7.1'de öğütme süresi arttıkça, tetragonal β -MgH₂ fazı kristalin boyutunun azaldığı görülmektedir. Orijinal MgH₂ tozu kristalin boyutu 38.71 nm'den, sadece yarım saatlik öğütme neticesinde 26.4 nm'ye, 1 saat öğütme ile 12.65 nm'ye düşmektedir. Bu saatin üzerinde yapılan öğütme neticesinde yapısal inceleme daha az olup, 20 saat sürenin sonunda 9 nm civarındadır. Öğütme esnasında meydana gelen çarpışmaların ortaya çıkardığı yüksek deformasyona bağlı olarak, kafes deformasyonunun öğütme süresi ile arttığı görülmektedir.



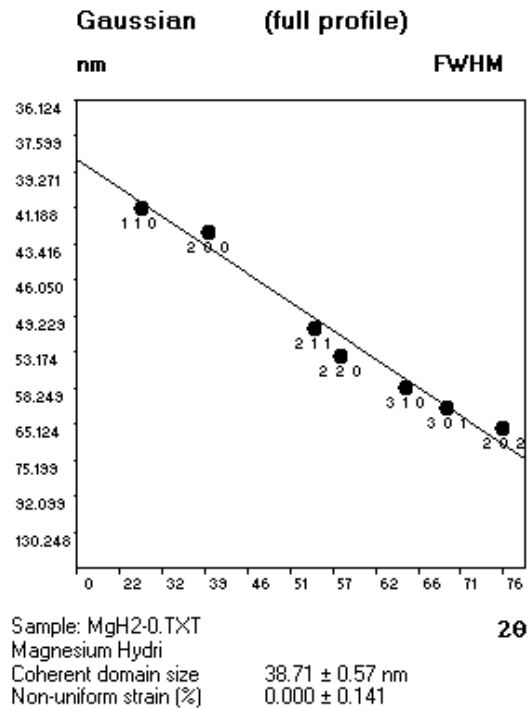
Şekil 7.1. MgH₂'ün farklı sürelerde öğütülmesi ile elde edilen XRD diyagramları. (a) 0 saat, (b) 0.5 saat, (c) 1 saat, (d) 2 saat, (e) 5 saat, (f) 10 saat, (g) 20 saat öğütme.



Şekil 7.1. Devam ediyor.

Çizelge 7.1. XRD diyagramlarından elde edilen, fazların cinsi, kristalin boyutu ve kafes deformasyonu değerleri.

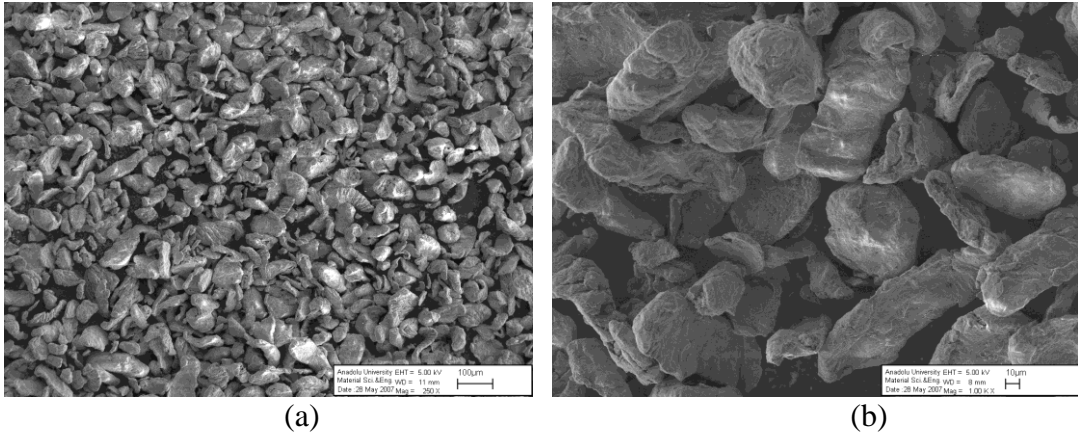
Öğütme süresi (saat)	MgH ₂ türü fazlar	β-MgH ₂ Kristalin boyutu (nm)	β-MgH ₂ Kafes deformasyonu (%)	Piklerin sayısı
Öğütülmemiş	β-MgH ₂	38.71	0	7
0.5	β-MgH ₂ , γ-MgH ₂	26.40	0.405	6
1	β-MgH ₂ , γ-MgH ₂	12.65	0.447	4
2	β-MgH ₂ , γ-MgH ₂	12.41	0.516	7
5	β-MgH ₂ , γ-MgH ₂	9.80	0.600	6
10	β-MgH ₂ , γ-MgH ₂	8.85	0.758	7
20	β-MgH ₂ , γ-MgH ₂	9.29	0.681	4



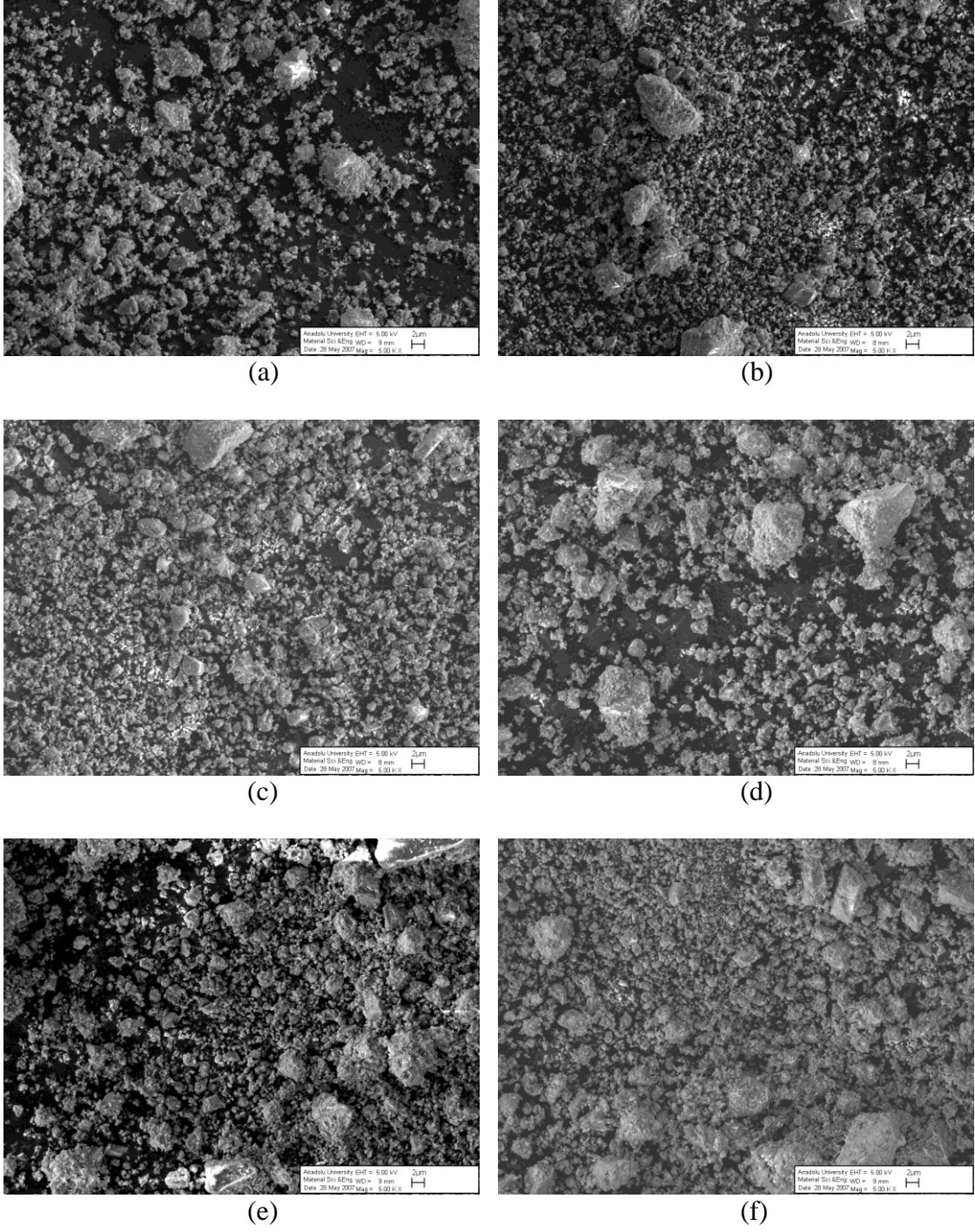
Şekil 7.2. Öğütülmemiş MgH₂'e ait Williamson-Hall metodu ile elde edilen diyagram.

7.1.1.2. Mikroyapısal incelemeler

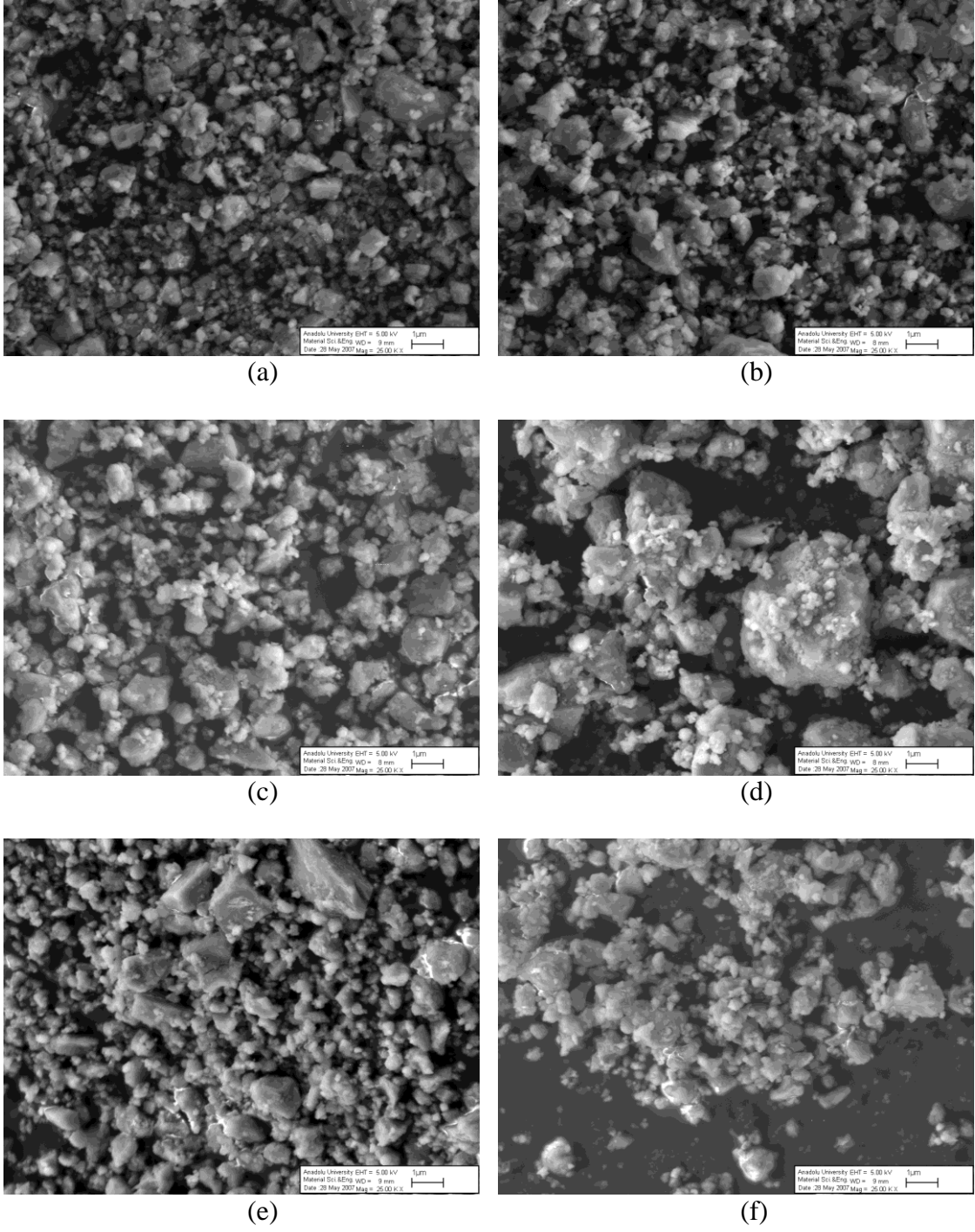
Öğütülmemiş MgH_2 tozunun SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 7.3'te; farklı sürelerde öğütülmüş tozların mikroyapı görüntüleri ise Şekil 7.4 ve 7.5'te verilmektedir. SEM mikroyapı görüntüleri kullanılarak, görüntü analiz sistemine bağlı Clemex yazılımı ile tozların partikül boyut ve dağılımları belirlenmiştir (Şekil 7.6). Orijinal toz yaklaşık olarak $58 \mu m$ ortalama partikül boyutundadır. 0.5 saat öğütme sonunda, tozun $0.536 \mu m$ civarında mikron altı ortalama partikül boyutuna incelendiği görülmektedir. Ancak yapıda nano boyutlu partiküllerin yanında mikron üzerinde boyuta sahip iri partiküllerin varlığı da gözlenmektedir. Bu durum öğütmenin sonuna kadar devam etmektedir. Görüntü incelemeleri sonucunda, en küçük ortalama partikül boyutu ($0.360 \mu m$), 2 saat öğütülmüş tozlarda belirlenmiştir. Öğütme süresine bağlı olarak tozların partikül boyut değişimlerinin gösterildiği Şekil 7.7'den, 2 saat öğütmenin üzerindeki sürelerde yapılan öğütmelerde tozun ortalama partikül boyutunun topaklaşmaya bağlı olarak arttığı görülmektedir. Dolayısıyla bu çalışma koşullarında, en düşük partikül boyutunun 2 saatlik öğütme ile elde edilebileceği söylenebilir.



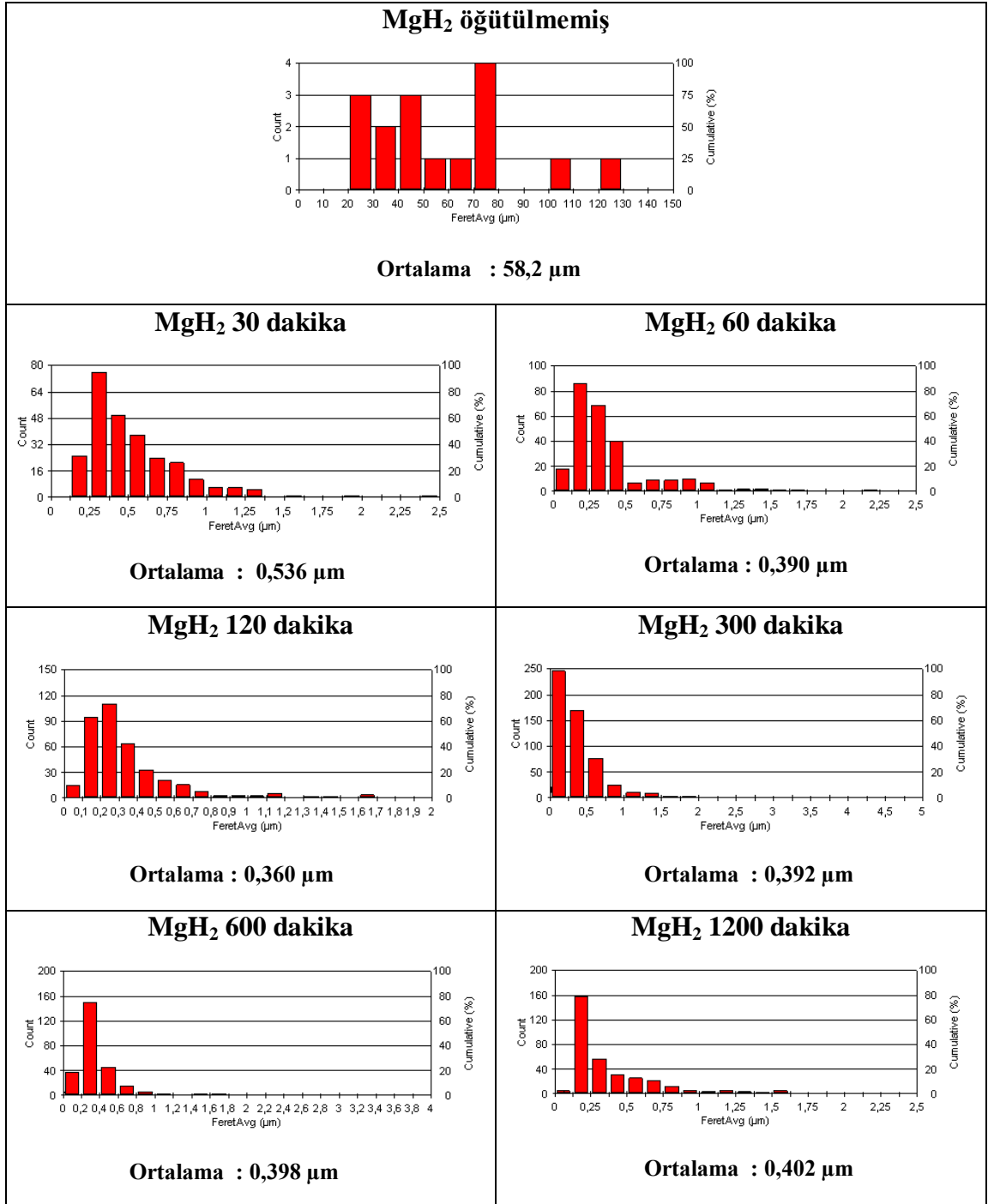
Şekil 7.3. Öğütülmemiş MgH_2 SEM mikroyapı fotoğrafları, a) 250X b) 1000X



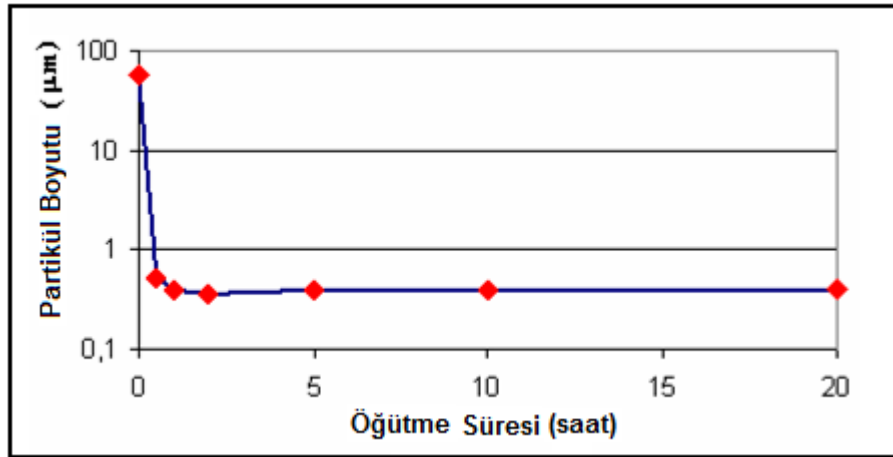
Şekil 7.4. Öğütülmüş MgH₂ SEM mikroyapı fotoğrafları (5000X), a) 0.5 saat, b) 1 saat, c) 2 saat, d) 5 saat, e) 10 saat, f) 20 saat.



Şekil 7.5. Öğütülmüş MgH_2 SEM mikroyapı fotoğrafları (25000X), a) 0.5 saat, b) 1 saat, c) 2 saat, d) 5 saat, e) 10 saat, f) 20 saat.



Şekil 7.6. Öğütülmemiş ve farklı sürelerde öğütülmüş MgH₂ tozunun partikül boyut dağılımları.



Şekil 7.7. Öğütme süresine bağlı olarak partikül boyutundaki değişim.

7.1.1.3. Özgül yüzey alanı (BET) belirleme çalışmaları

300°C sıcaklıkta 16 saat gaz giderme işleminden sonra, azot atmosferinde gerçekleştirilen özgül yüzey alanı ölçümlerinin sonuçları Çizelge 7.2’de verilmektedir. Öğütme ile tozların yüzey alanının önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Öğütülmemiş toz 1.9 m²/g yüzey alanına sahipken, sadece 0.5 saatlik öğütme ile yüzey alanı ~45 kat artmaktadır. Yüzey alanının öğütme ile artması, partikül boyutunda azalma ve deformasyonlarla gelişen mikro çatlaklardan kaynaklanmaktadır. Huot ve arkadaşları (1999) 20 saatlik öğütme ile, yüzey alanında yaklaşık olarak 10 kat artış (1.1-9.9 m²/g); Hanada ve arkadaşları (2004) 1 saatlik öğütme ile yaklaşık 14 kat artış (1-14 m²/g) elde etmişlerdir. Bu değerlerle karşılaştırıldığında, bu çalışmada elde edilen değerler oldukça yüksektir. Bu çalışma ile benzer sonuçlar, Polanski ve arkadaşları (2008) tarafından elde edilmiştir. Ancak Polanski ve arkadaşlarının bulduğu 2.3 m²/g’ dan 43.9 m²/g’a yaklaşık 20 katlık artış, özel olarak geliştirilmiş öğütücüyle gerçekleşmiştir. Aynı çalışmada kullanılan Spex cihazı ile yüzey alanı 7.3 m²/g olarak belirlenmiştir. Özgül yüzey alanı belirleme çalışmaları, aynı koşullarda hazırlanan farklı tozlarla ve farklı laboratuarlardaki cihazlarla birkaç kez tekrar edilmesine karşın benzer sonuçlar alınmıştır. Dolayısıyla, literatürle karşılaştırıldığında bu çalışmada elde edilen yüzey alanındaki artış oldukça yüksektir. Bu çalışmada en yüksek özgül yüzey alanına 2 saatlik öğütme sonucunda ulaşılmıştır. 2 saatlik öğütme sonucunda en düşük partikül

boyutunun elde edildiği dikkate alınır, özgül yüzey alanının partikül boyutu ile ilişkili olduğu söylenebilir. Partikül boyutunun azalmasına bağlı olarak özgül yüzeyin artması 2 saatlik öğütmeye kadar devam etmektedir. 10 ve 20 saatlik öğütmelerde partikül boyutu artarken özgül yüzey alanının düşmesi beklenmesine rağmen arttığı görülmektedir. Bu durumun, iri partiküller üzerine yapışmış nano boyutlu partiküllerin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 7.2. Öğütülmemiş ve farklı sürelerde öğütülmüş MgH₂ tozlarının özgül yüzey alanları.

Öğütme süresi (saat)	Özgül yüzey alanı (m ² /g)
Öğütülmemiş	1.9
0.5	85.0
1	189.6
2	240.7
5	92.9
10	129.2
20	153.8

7.1.1.4. DSC çalışmaları

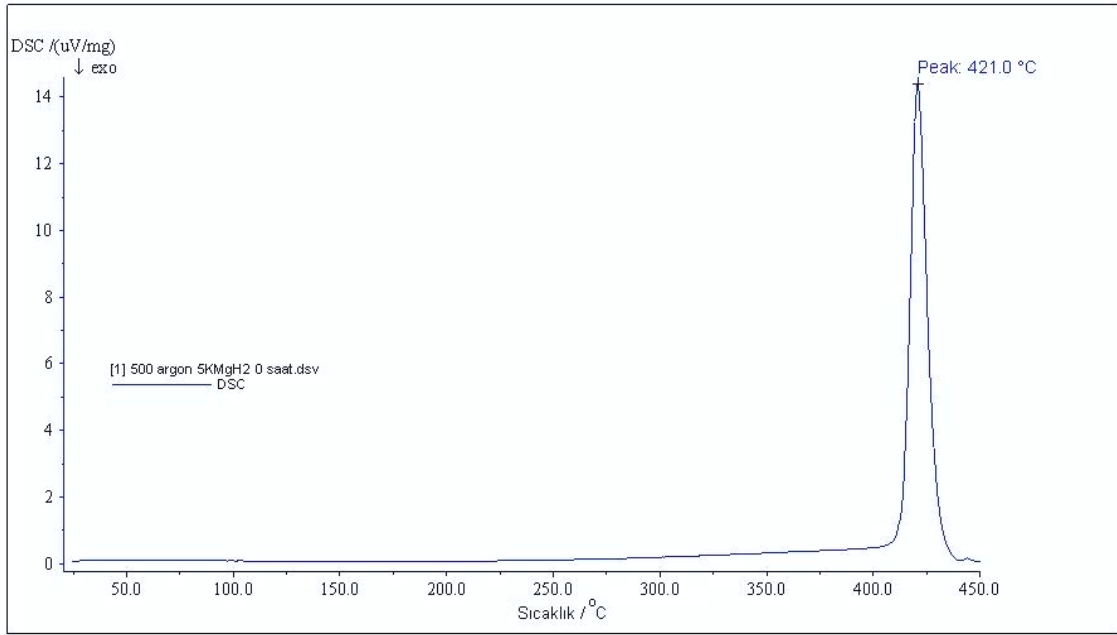
MgH₂ 'ün termal davranışının araştırılmasında DSC analizleri yapılmıştır. Şekil 7.8'de öğütülmemiş ve farklı sürelerde öğütülmüş MgH₂ tozlarının DSC eğrileri verilmektedir. DSC analizleri ile belirlenen geri bırakım pik sıcaklıkları Çizelge 7.3'de listelenmiştir. Öğütülmemiş MgH₂ tozunun 421°C verdiği tek endotermik pik (YS-yüksek sıcaklık-) hidrojenin geri bırakımını karakterize etmektedir. 0.5 saat öğütme sonunda sol tarafta küçük bir omuz verme ile ikinci bir pik (ST-sol taraf) oluşmuştur. 1 saat öğütme sonunda ST piki daha da şiddetlenerek, 2 saat sonunda hidrojenin geri bırakımının gerçekleştiği birincil pik konumuna gelmiştir. ST piki öğütmenin sonlarına

kadar varlığını sürdürmektedir. XRD incelemelerinden elde edilen sonuçlar düşünüldüğünde, 0.5 saat öğütme ile γ -MgH₂ hidrür fazı oluşmakta ve 20 saatlik öğütmeye kadar varlığını sürdürmektedir. Buradan, DSC eğrilerinde görülen ST pikinin bu faza ait olduğu söylenebilir. 10 saat öğütmede 334°C civarında gelişen ve 20 saatlik öğütmede 342°C de şiddetlenen pikin ise XRD diyagramlarında görülen MgO fazına ait olduğu düşünülmektedir. 10 ve 20 saatlik öğütmelerde YS hidrojen geri bırakım pikinin yüksek sıcaklıklara kayması da, bu oksitlerin bariyer etkisi yapması ve dolayısıyla kırılması için daha fazla enerjiye gerek duyulması ile açıklanabilir.

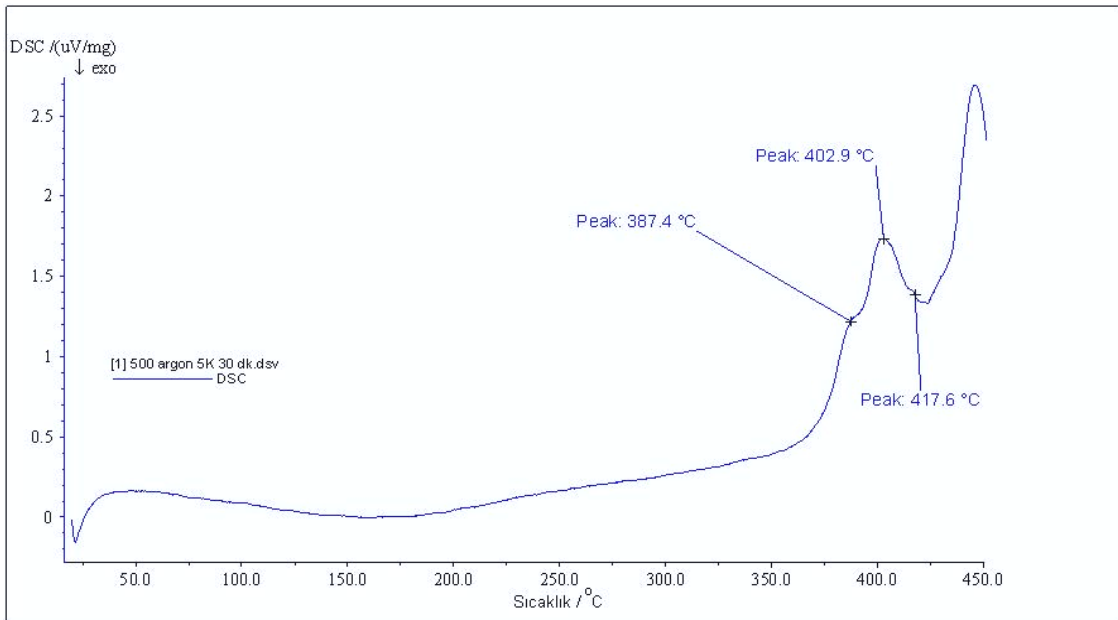
En düşük hidrojen geri bırakım sıcaklığı, en düşük toz partikül boyutunun ve en yüksek özgül yüzey alanının belirlendiği 2 saat öğütme sonucunda elde edilmiştir. Bu sonuçlar, hidrojen geri bırakım sıcaklığına toz partikül boyutu ve özgül yüzey alanının etkisi olduğunu göstermektedir. 2 saatlik öğütmeden sonra yapılan 5 saatlik öğütmede ani olarak azalan özgül yüzey alanı 10 ve 20 saatlik öğütmelerde giderek artmaktadır. Bu öğütme sürelerinde partikül boyutu ve hidrojen geri bırakım sıcaklığının da arttığı görülmektedir. Toz partikül boyutunun artmasına bağlı olarak hidrojen geri bırakım sıcaklığının yükselmesi beklenen bir davranıştır. Ancak özgül yüzey alanının artmasına rağmen hidrojen geri bırakım sıcaklığının artmasının, yukarıda açıklanan oksit fazlarının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Öğütme süresindeki artışa bağlı olarak kristalin boyutu azalmaktadır. Hidrojen geri bırakım sıcaklığının kristalin boyutunda meydana gelen azalmaya paralel bir değişim izlemediği göz önüne alındığında; hidrojen geri bırakım sıcaklığına kristalin boyutunun etkisinin olmadığı ya da çok az olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, hidrojen geri bırakım sıcaklığının düşürülmesinin amaçlandığı çalışmalarda en başta dikkat edilmesi gereken parametrenin toz partikül boyutu olduğu söylenebilir. Başka bir deyişle, öğütme süresinin doğru seçilmesi, topaklaşmanın başladığı sürelerin üzerinde öğütme yapılmaması önerilebilir. Bu durum öğütme işleminin ekonomikliğine de katkı sağlayacaktır.

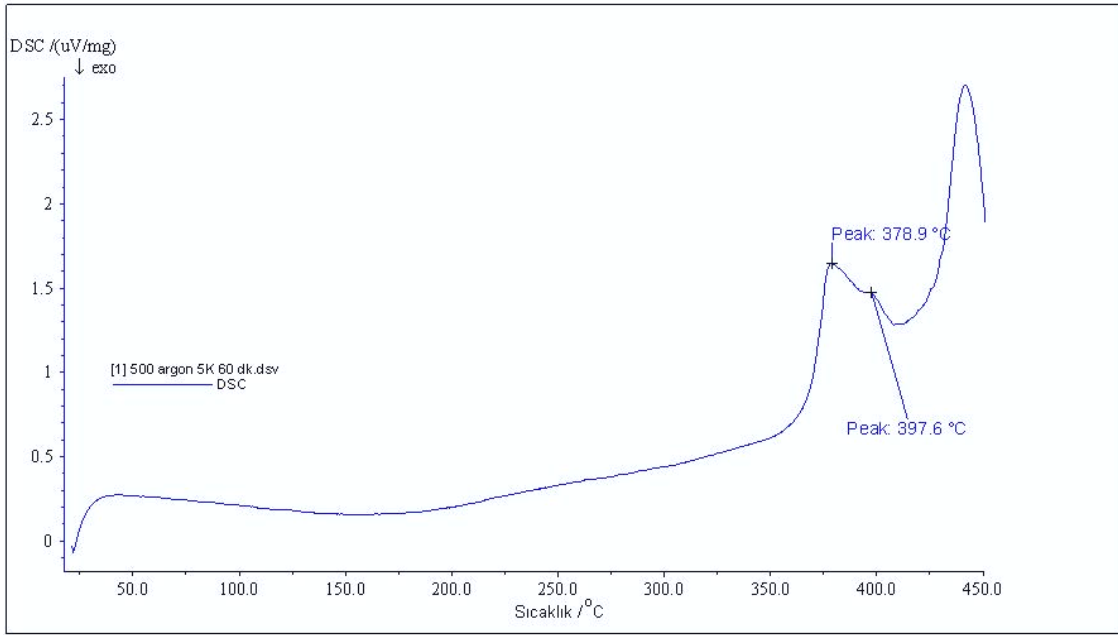


(a)

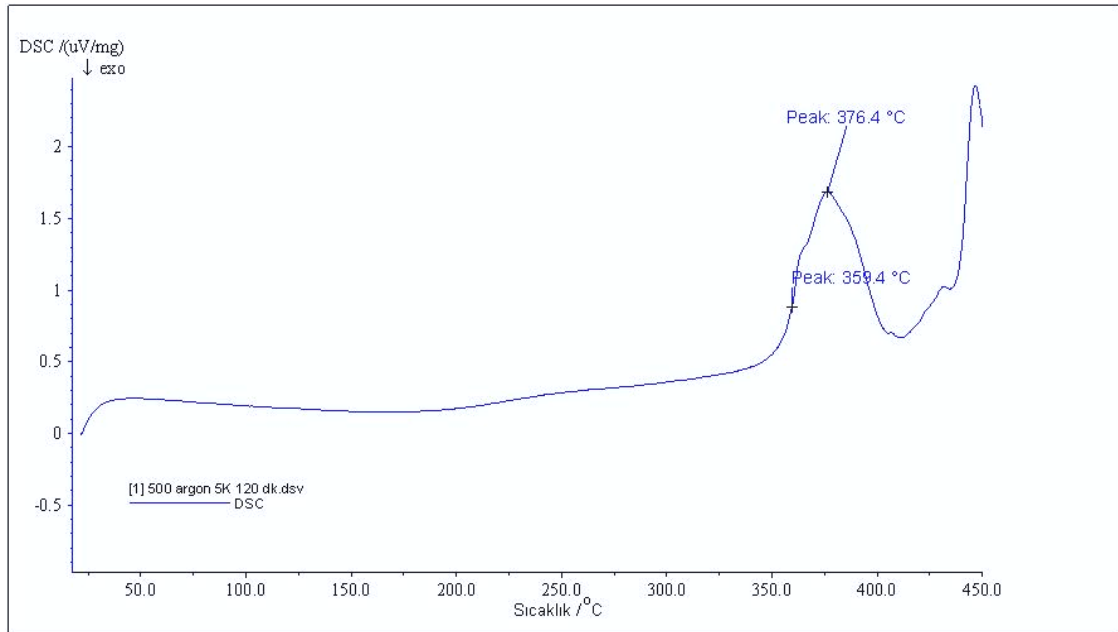


(b)

Şekil 7.8. MgH_2 ' ün DSC eğrileri, a) orijinal, b) 0.5 saat, c) 1 saat, d) 2saat, e) 5 saat, f) 10 saat, g) 20 saat öğütme.

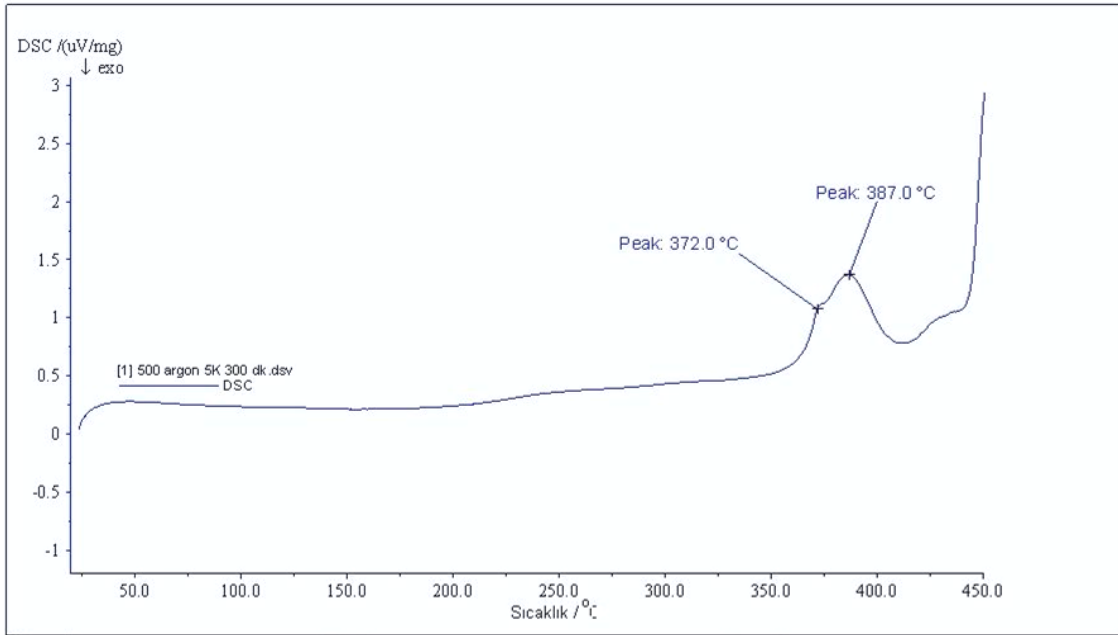


(c)

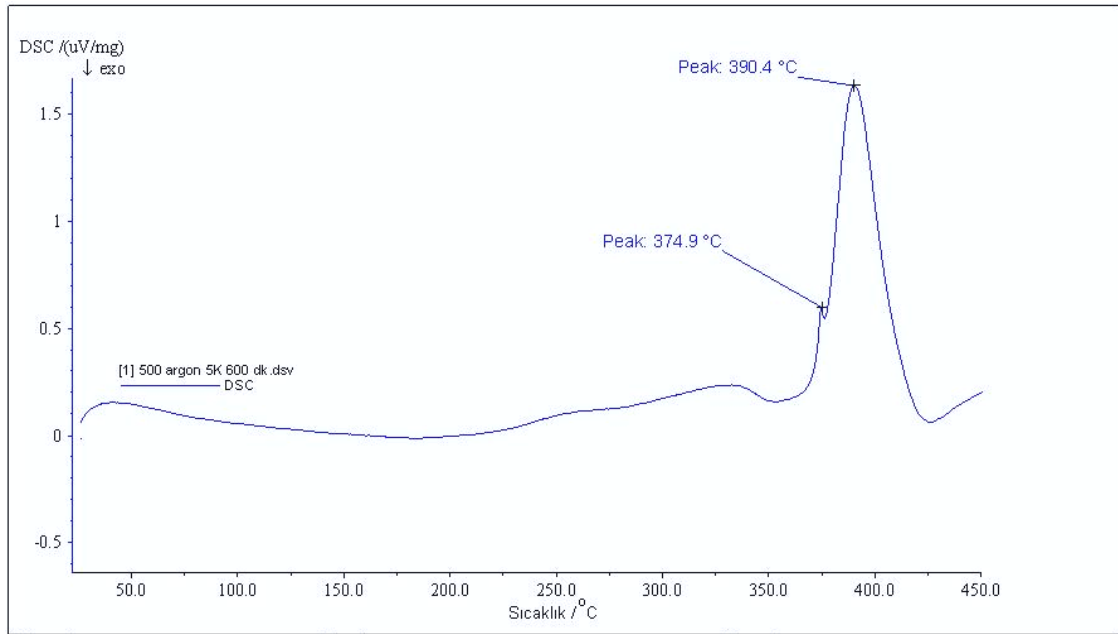


(d)

Şekil 7.8. Devam ediyor.

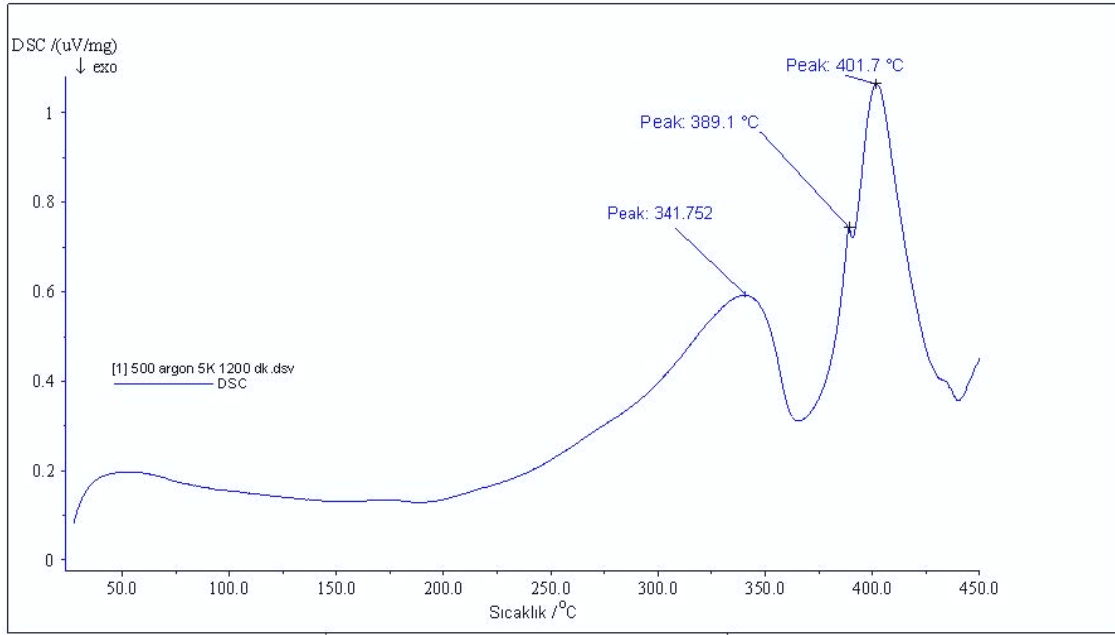


(e)



(f)

Şekil 7.8. Devam ediyor.



(g)

Şekil 7.8. Devam ediyor.

Çizelge 7.3. Öğütme süresine bağlı olarak hidrojen geri bırakım sıcaklığının değişimi.

Öğütme süresi (saat)	DSC (°C)	
	ST*	YS*
Öğütülmemiş MgH ₂	-	421
0.5	387.4	402.9
1	378.9	397.6
2	359.4	376.4
5	372	387
10	374.9	390.4
20	389.1	401.7

*Sol taraf piki, **Yüksek sıcaklık piki

7.1.2. Hidrojen geri bırakım sıcaklığına katkıların (ağ.%5 V, Ti, Nb ve Grafit) etkisi

Bölüm 7.1.1’de verilen, öğütmenin hidrojen geri bırakım sıcaklığına etkisinin incelendiği çalışmalarda en düşük hidrojen geri bırakım sıcaklığının 2 saat öğütme ile elde edildiği belirlenmiştir. Çalışmanın bu kısmında, MgH₂’ün ağırlıkça %5 V, Nb, Ti ve Grafit katkıları ile 2 saat öğütülmesi sonucunda hidrojen geri bırakım sıcaklığında meydana gelen değişim incelenmiştir. Yapısal özelliklerin incelenmesinde, XRD, SEM, ve özgül yüzey alanı incelemeleri; hidrojen geri bırakım sıcaklıklarının belirlenmesindeyse DSC incelemeleri yapılmıştır.

7.1.2.1. XRD çalışmaları

MgH₂’ün ağ.%5 V, Nb, Ti ve Grafit tozları ile 2 saatlik öğütülmesi sonucunda elde edilen XRD diyagramları Şekil 7.9’da verilmektedir. MgH₂’ün katkı olmadan öğütülmesinde ortaya çıkan ortorombik γ -MgH₂ fazı, katkılarla yapılan 2 saatlik öğütmelerde de tespit edilmiştir. Bunun yanında, tetragonal β -MgH₂ fazı da tüm sistemlerde görülmektedir. Grafit katkılı sistemde çok daha fazla olmakla birlikte, diğer sistemlerde de yapıda oksitlere rastlanmıştır.

MgH₂+ağ.%5x (x = V, Nb ve Ti) sistemlerinde 2 saatlik öğütme sonucunda sırasıyla, VH_{0.81}, NbH ve TiH_{1.924} fazları küçük pikler olarak görülmektedir.

MgH₂’ün V ile öğütülmesinde meydana gelen nano kompozit yapının oluşumu Liang ve arkadaşları (1999b) tarafından aşağıdaki şekilde açıklanmıştır:



Liang ve arkadaşları (1999b) tarafından 5 saatlik öğütme sonunda elde edilen; Güvendiren ve arkadaşlarının (2003) ise 3 saatlik öğütme süresinde belirledikleri β - $MgH_2 + \gamma$ - $MgH_2 + VH_{0,81}$ nano kompozit yapısı, bu çalışmada uygulanan koşullarda 2 saatlik öğütmede elde edilmiştir.

MgH_2 +ağ.%5 Nb sisteminde, NbH fazı saptanmıştır. Charbonnier ve arkadaşları (2004) da sadece 15 dakika öğütme sonucunda NbH fazının meydana geldiğini, daha uzun süreli yapılan öğütmede ortaya çıkan niobyumun diğer hidrürleri ile ilgili olarak da, stokiometrik olmayan hidrürlerin oluşumunda öğütmenin etkisinin titanyuma oranla niobyumda daha fazla olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

Titanyum katkısı ile yapılan 2 saatlik öğütmede, yaklaşık 35° derecedeki Bragg piki $TiH_{1,924}$ hidrürün oluşumunu göstermektedir. Liang ve arkadaşları (1999a) tarafından oldukça kararlı bir faz olarak tanımlanan bu yapı, 20 saatlik öğütme sonucunda elde edilmiştir.

MgH_2 +ağ.%5 Grafit sisteminde, 26° ye karşılık gelen pik kristalin grafitte aittir. Bu pikin varlığı, 2 saatlik öğütme ile grafitin düzenli kristalin yapısının bozulmadığını göstermektedir. Shang ve Guo (2004) uzun süreli yapılacak öğütmelerde grafitin düzenli yapısının bozulması ile istenilmeyen amorf yapının meydana geleceğini, dolayısıyla öğütme süresinin sınırlandırılması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu açıdan, 2 saatlik öğütme sonunda kristalin grafit pikinin varlığı, daha sonra yapılan hidrojen depolama deneylerinde, grafitin iyileştirici etkisini görebilmek açısından öğütme süresinin doğru seçildiğini göstermektedir.

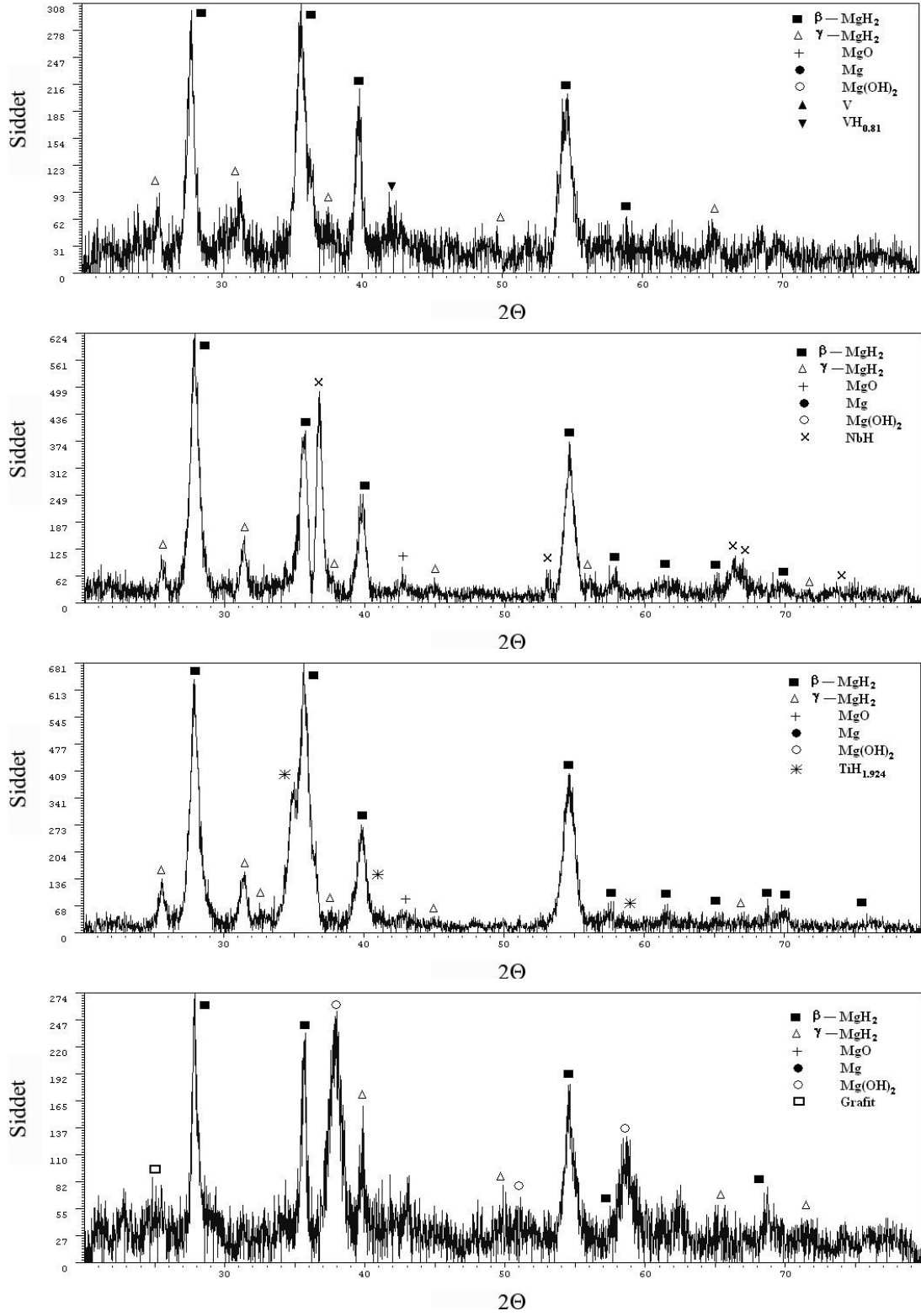
Yapılan çalışmada, MgH_2 'ün katkılarla 2 saat öğütülmesi sonunda alınan XRD diyagramlarından belirlenen fazlar, bu konuda daha önce yapılan çalışmalarda bulunanlarla uyum göstermektedir. MgH_2 'ün katkılarla öğütülmesinde, XRD diyagramlarında düşük şiddetli ve nispeten geniş açılı pikler, nano yapının oluşumunu göstermektedir. Öğütmede katkılarının β - MgH_2 fazının kristalin boyutuna etkisini

belirlemek amacıyla, önceki bölümde belirtildiği gibi, β -MgH₂ fazına ait piklerden lineer regresyon doğruları Williamson-Hall metodunun Cauchy/Gaussian yaklaşımıyla çizilmiştir. Bu diyagramlardan elde edilen, β -MgH₂ fazının kristalin boyutu ve kafes deformasyonu değerleri Çizelge 7.4'te verilmektedir.

Çizelge 7.4'teki verilere göre, katkılarla yapılan öğütmeler sonunda kristalin boyutu, öğütülmemiş MgH₂'ünkine oranla düşmektedir. Kristalin boyutları, MgH₂+ağ.%5V, MgH₂+ağ.%5Ti, MgH₂+ağ.%5Grafite sistemlerinde sırasıyla, 11.48 nm, 11.57 nm ve 11.64 nm olarak bulunmuştur. Öğütülmüş MgH₂ ve MgH₂+ağ.%5Nb sisteminde hesaplanan kristalin boyutu değerleri nispeten daha yüksek olup, sırasıyla 12.41 nm ve 14.24 nm'dir.

Güvendiren ve arkadaşları (2003), grafit ve V katkılı sistemlerde kristalin boyutlarını sırasıyla, 26.1 nm ve 26.5 nm olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen değerlerin daha küçük olması, bu çalışmada kullanılan öğütücünün yüksek enerjili olmasından, dolayısıyla öğütmenin şiddetine bağlı olarak deformasyon miktarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu çalışmada elde edilen, grafit ve V katkılı sistemlerdeki 11.64 nm ve 11.48 nm değerlerinin yakınlığı, Güvendiren ve arkadaşlarının (2003) buldukları değerlerin de birbirine yakın olması açısından benzerdir.

Varin ve arkadaşları (2006a, b), Mg tozunun reaktif mekanik öğütülmesi sonucunda oluşan β -MgH₂ fazı kristalin boyutu değerlerini, farklı öğütme koşulları ve sürelerinde 8-14 nm aralığında bulmuşlardır. Yaklaşık olarak 67 nm kristalin boyutuna sahip MgH₂ kullanılarak yapılan öğütmeler sonunda ise kristalin boyutunu 13 nm civarında tespit etmişlerdir. Bu çalışmada öğütülmemiş MgH₂ için bulunan 38 nm ve 2 saat öğütme sonunda bulunan 12.41 nm kristalin boyutu değerleri bu sonuçlara oldukça yakındır.



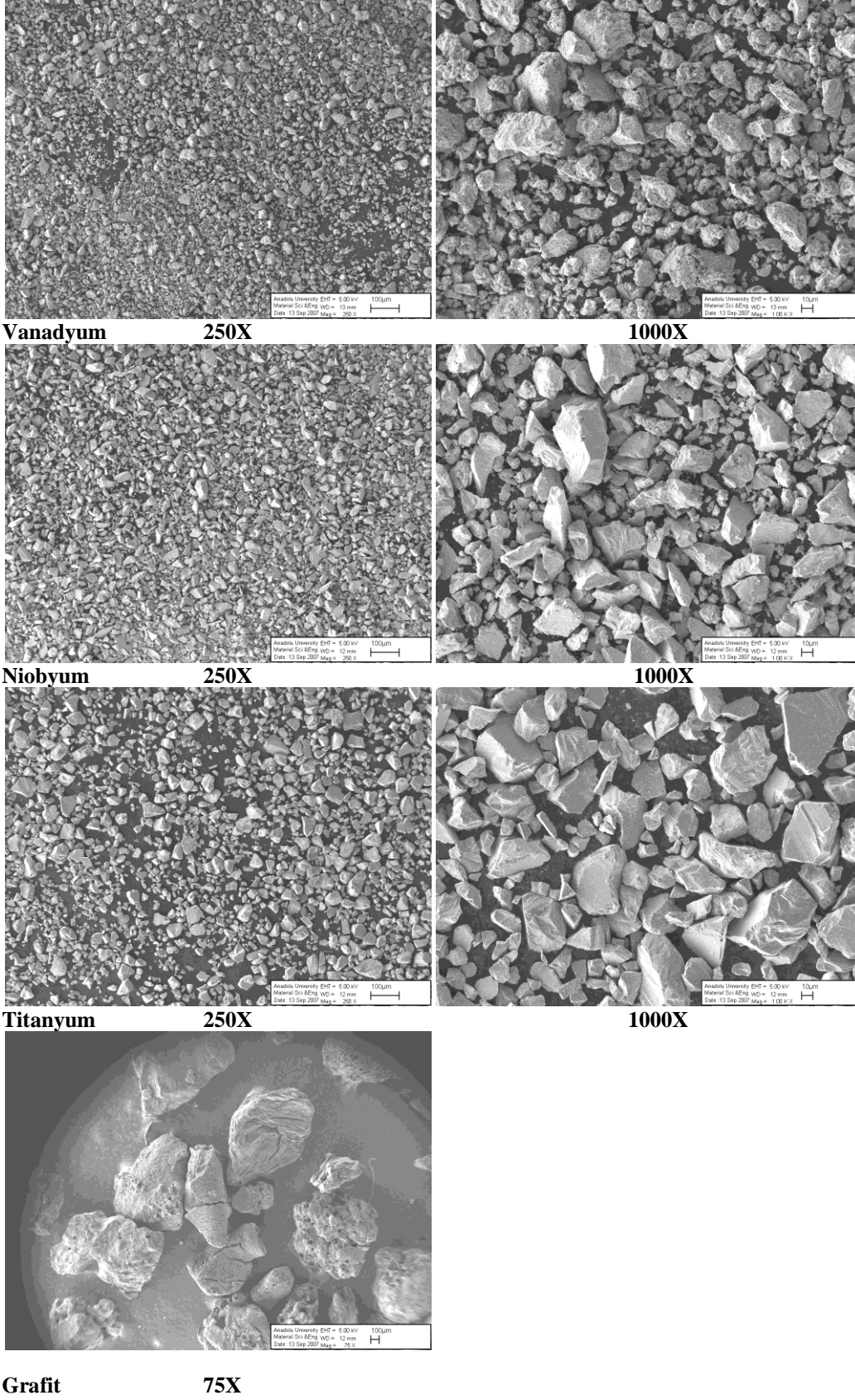
Şekil 7.9. MgH₂+ağ.%5X X=(V, Nb, Ti ve Grafit) 2 saat öğütülmesi sonucu elde edilen XRD diyagramları.

Çizelge 7.4. Öğütülmemiş, 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve MgH_2+X X=(V, Nb, Ti ve Grafit) tozlarından elde edilen kristalin boyutu ve kafes deformasyonu değerleri.

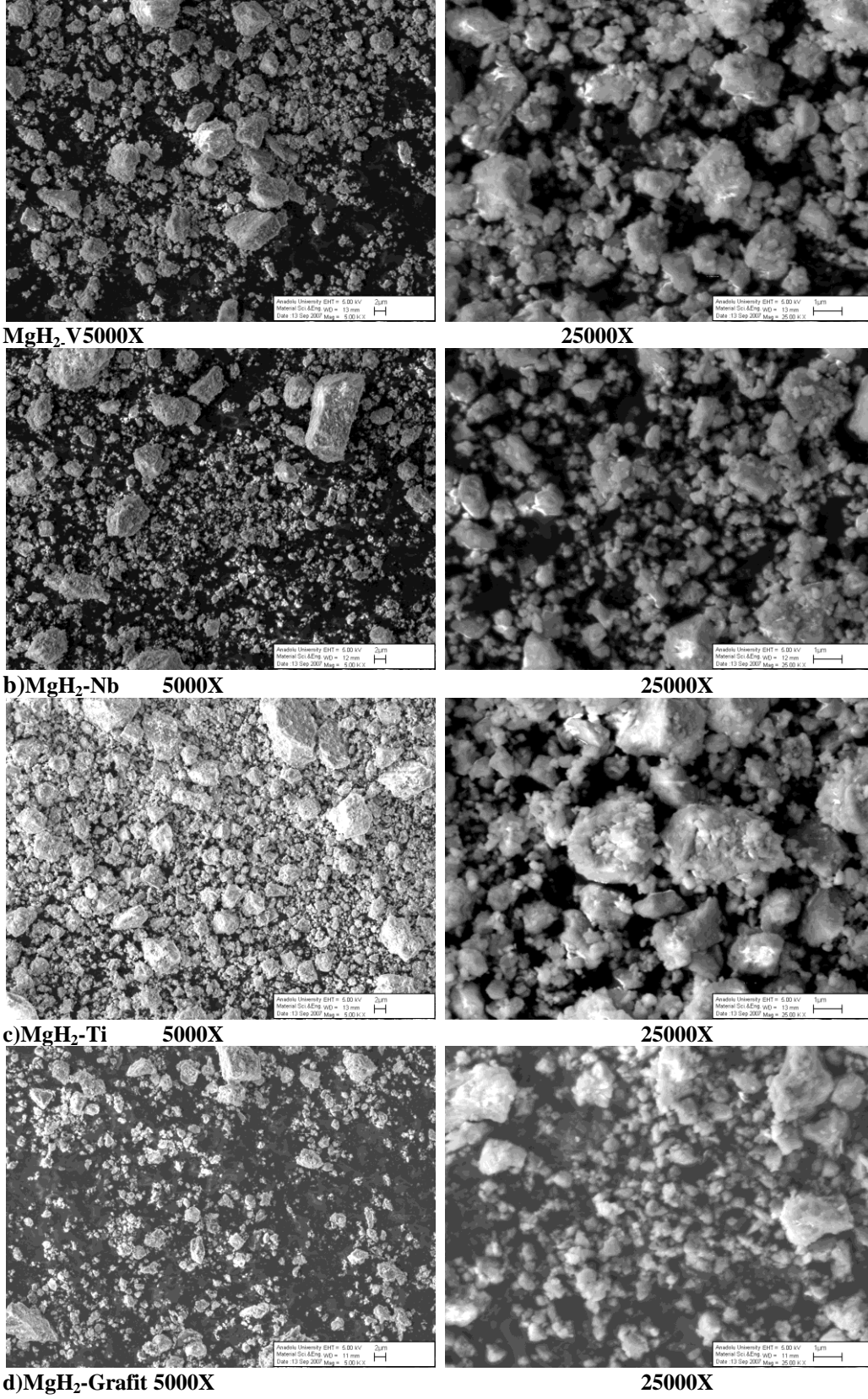
Öğütme sistemi	β - MgH_2 Kristalin boyutu (nm)	β - MgH_2 Kafes deformasyonu (%)	Piklerin sayısı
Öğütülmemiş	38.71	0	7
2 saat öğütülmüş MgH_2	12.41	0.516	7
MgH_2 +ağ.%5 V	11.48	0.441	4
MgH_2 +ağ.%5 Nb	14.24	0.295	4
MgH_2 +ağ.%5 Ti	11.57	0.491	4
MgH_2 +ağ.%5 Grafit	11.64	0.408	4

7.1.2.2. Mikroyapısal incelemeler

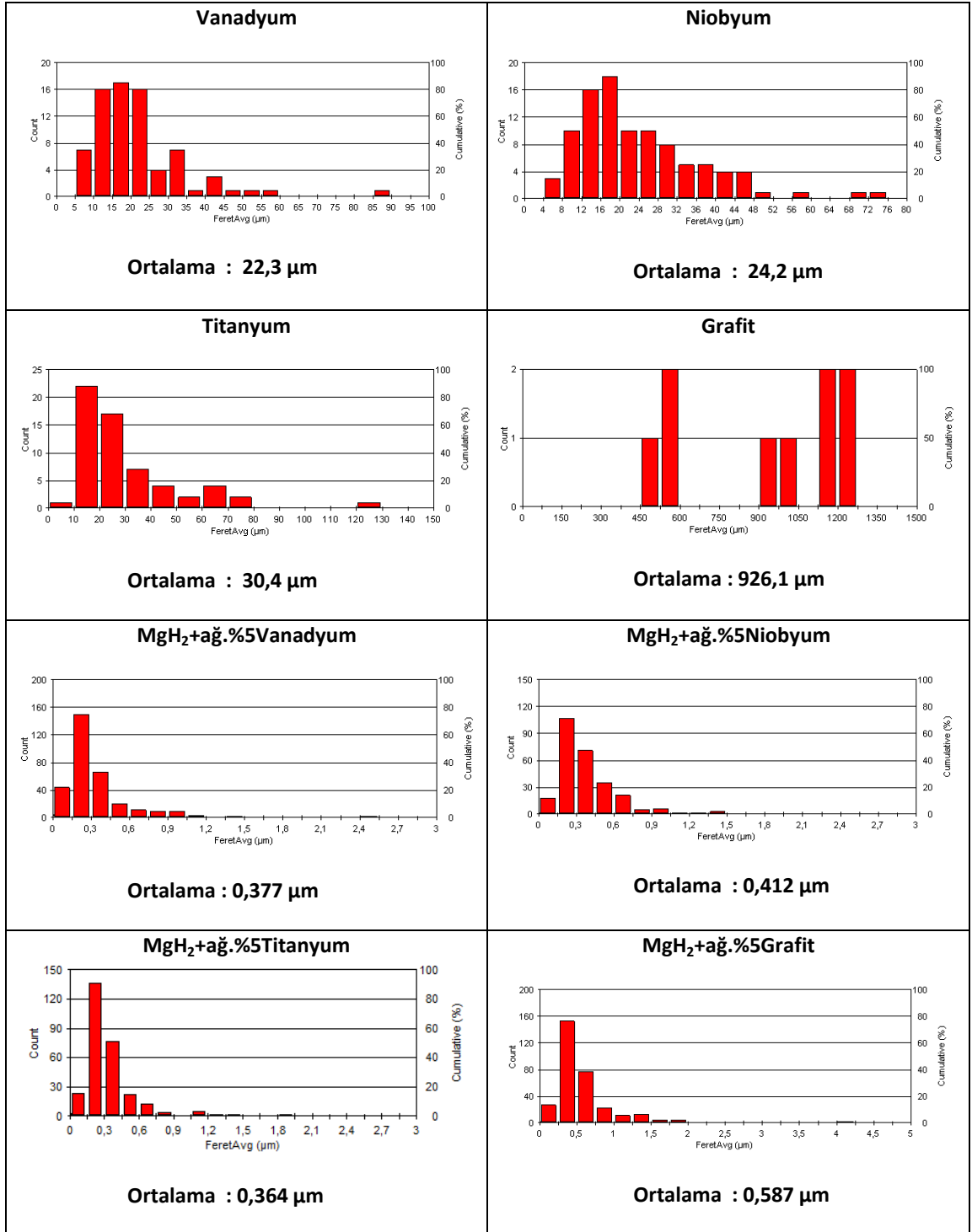
Deneylerde kullanılan V, Nb, Ti ve Grafit tozlarının SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 7.10'da ve bu tozlardan ağırlıkça %5 oranında katılarak MgH_2 ile 2 saat öğütme sonucunda elde edilen tozların SEM mikroyapı görüntüleri ise Şekil 7.11'de verilmektedir. Bu görüntüler kullanılarak görüntü analiz sisteminde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen partikül boyut ve dağılımları Şekil 7.12'de verilmektedir. Öğütülmemiş V, Nb, Ti ve Grafit tozlarının partikül boyutları sırasıyla, 22.3, 24.2, 30.4 ve 926.1 μm 'dir. Bu tozların MgH_2 tozu ile 2 saat öğütülmesi sonucunda elde edilen tozların partikül boyutları ise, yukarıdaki sıraya göre, 0.377, 0.412, 0.364 ve 0.587 μm 'dir.



Şekil 7.10. Öğütülmemiş V,Nb,Ti ve Grafit tozlarının SEM mikroyapı görüntüleri.



Şekil 7.11. 2 saat öğütülmüş MgH₂+ağ.%5x (x=V,Nb,Ti ve Grafit) tozlarının SEM mikroyapı görüntüleri.



Şekil 7.12. Öğütülmemiş V, Nb, Ti ve Grafit tozlarının ve MgH₂ ile ağ.%5 oranında 2 saat öğütme sonucu elde edilen tozların partikül boyut dağılımları.

7.1.2.3. Özgül yüzey alanı (BET) belirleme çalışmaları

300°C sıcaklıkta 16 saat gaz giderme işleminden sonra, azot atmosferinde gerçekleştirilen, ağırlıkça %5V, Nb, Ti ve Grafit katkıli sistemlerin özgül yüzey alanı ölçümlerinin sonuçları Çizelge 7.5’de verilmektedir. MgH₂’ün katkı olmaksızın 2 saat öğütülmesi sonucunda elde edilen özgül yüzey alanı (240.7 m²/g) ile karşılaştırıldığında, V ve Ti katkıları ile yapılan 2 saat öğütmeler sonunda özgül yüzey alanı düşmektedir. Nb ve grafit katkıli sistemlerde ise belirlenen özgül yüzey alanları oldukça yüksek olup, grafitin tüm sistemlere göre en yüksek değeri verdiği görülmektedir.

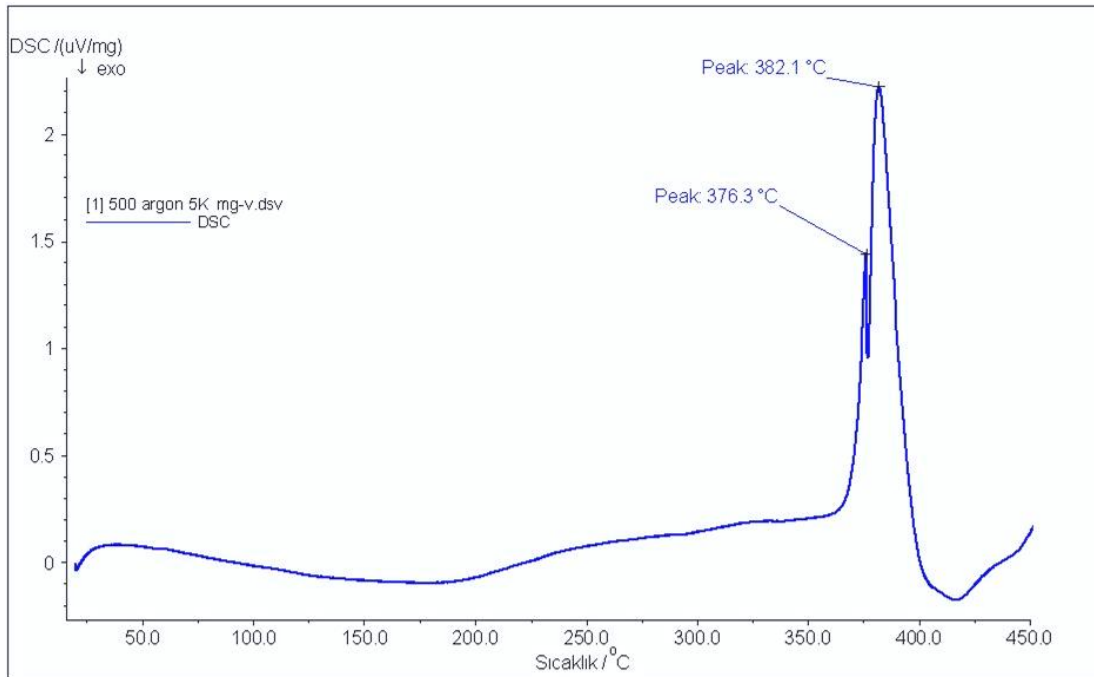
Çizelge 7.5. 2 saat öğütülmüş MgH₂+ağ.%5x (x=V, Nb, Ti ve Grafit) tozlarının özgül yüzey alanları.

Öğütme sistemi	Özgül yüzey alanı (m ² /g)
MgH ₂ +ağ.%5V	159.0
MgH ₂ +ağ.%5Nb	257.7
MgH ₂ +ağ.%5Ti	114.5
MgH ₂ +ağ.%5Grafit	298.6

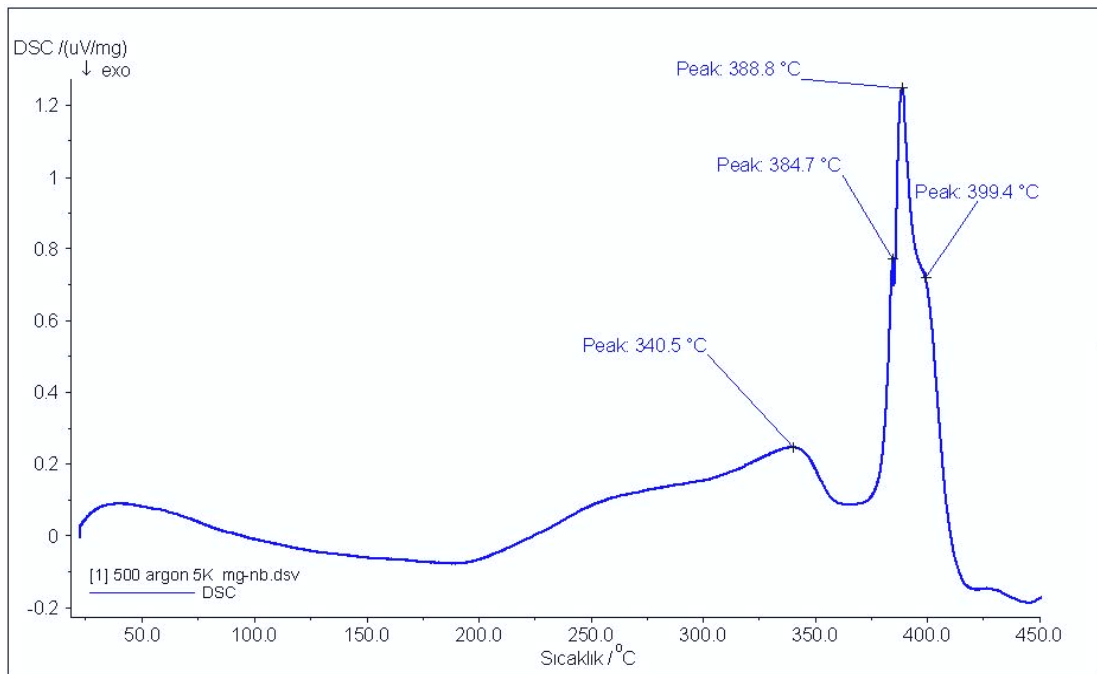
7.1.2.4. DSC çalışmaları

MgH₂’ün katkılarla 2 saat öğütülmesi sonucunda, hidrojen geri bırakım sıcaklığının belirlenmesi için DSC analizleri yapılmıştır. Şekil 7.13’te MgH₂’ün ağırlıkça %5V, Nb, Ti ve Grafit ile 2 saat öğütülmesi sonucunda elde edilen DSC eğrileri görülmektedir. DSC analizleri ile belirlenen hidrojen geri bırakım sıcaklıkları Çizelge 7.6’da listelenmiştir. Öğütülmemiş MgH₂’ün hidrojen geri bırakım sıcaklığı (421°C) ile karşılaştırıldığında katkılarla yapılan 2 saat öğütme sonunda hidrojen geri bırakım sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Ancak MgH₂’ün katkı olmadan 2 saat

öğütülmesi sonucunda belirlenen hidrojen geri bırakım sıcaklığı ile karşılaştırıldığında, katkıların hidrojen geri bırakım sıcaklığında az bir miktar yükselişe neden olduğu görülmektedir. En düşük hidrojen geri bırakım sıcaklığı Ti ile yapılan öğütme ile elde edilmiştir. Daha sonra sırasıyla V, Grafit ve Nb ile yapılan öğütmelerde hidrojen geri bırakım sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Önceki bölümde anlatılan, öğütmenin etkisinin incelendiği çalışmalarda, herhangi bir katkı olmadan yapılan öğütmelerde partikül boyutunun hidrojen geri bırakım sıcaklığı üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. Katkılarla yapılan öğütmeler sonucunda da; SEM çalışmalarından elde edilen partikül boyutları ile DSC çalışmalarından elde edilen hidrojen geri bırakım sıcaklıkları karşılaştırıldığında, benzer bir ilişki görülmektedir. Dolayısıyla katkılarla ve katkısız yapılan öğütmelerde, tozların partikül boyutunun azalması ile hidrojen geri bırakım sıcaklığının azalacağı, partikül boyutunun artması ile artacağı söylenebilir. Nb ve grafit katkılı sistemlerde hidrojen geri bırakım sıcaklıklarının partikül boyutu ile ilişkisinin bu duruma uymadığı düşünülebilir. Ancak bu sistemlerde bulunan hidrojen geri bırakım sıcaklığının ihmal edilebilir düzeyde birbirine yakın olması, partikül boyutu ile hidrojen geri bırakım sıcaklığı arasında ilişki kurulamayacağı anlamına gelmemektedir. Bunun yanında, grafit katkılı sistemde özgül yüzey alanının diğer tüm sistemlerden oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Grafit katkılı sistemin ortalama partikül boyutunun Nb katkılı sistemden yüksek olmasına karşın, hidrojen geri bırakım sıcaklığının bir miktar düşük olması, özgül yüzey alanının yüksekliğinden kaynaklanabilir. Bu da önceki bölümde açıklandığı gibi, özgül yüzey alanının da hidrojen geri bırakım sıcaklığına etkisi olduğu tezini doğrulamaktadır. Sonuç olarak, hidrojen geri bırakım sıcaklığının düşmesine, partikül boyutunun azalmasının ve özgül yüzey alanının artmasının olumlu etkisi vardır. Kristalin boyutlarının birbirine yakın olmasından da, hidrojen geri bırakım sıcaklığına kristalin boyutunun etkisinin olmadığı veya çok az olduğu düşünülmektedir.

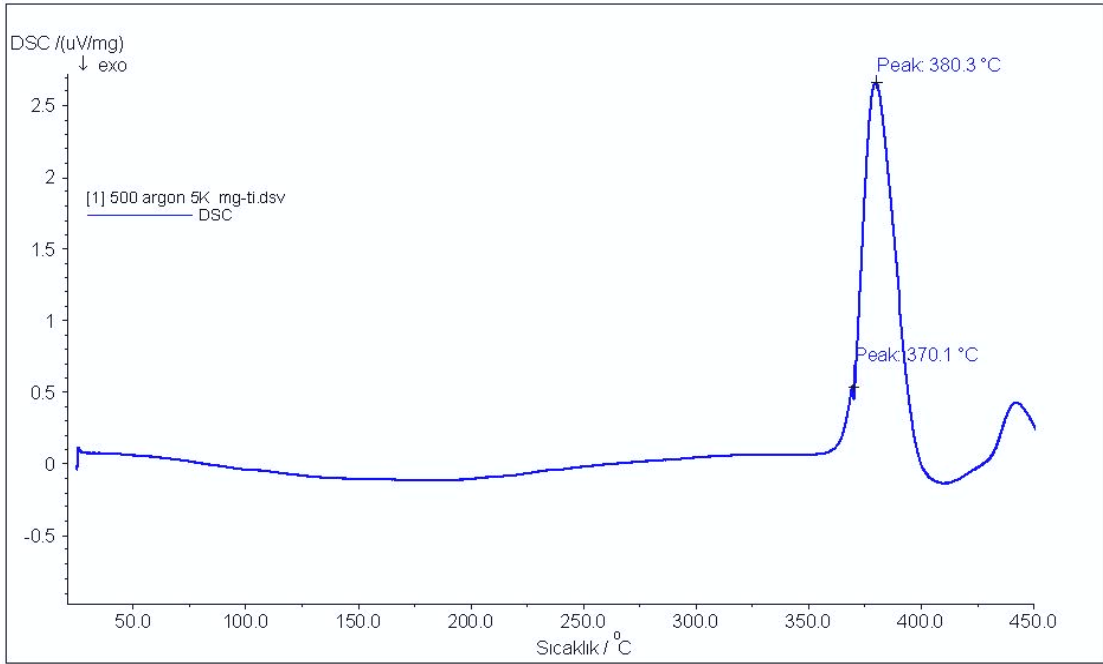


(a)

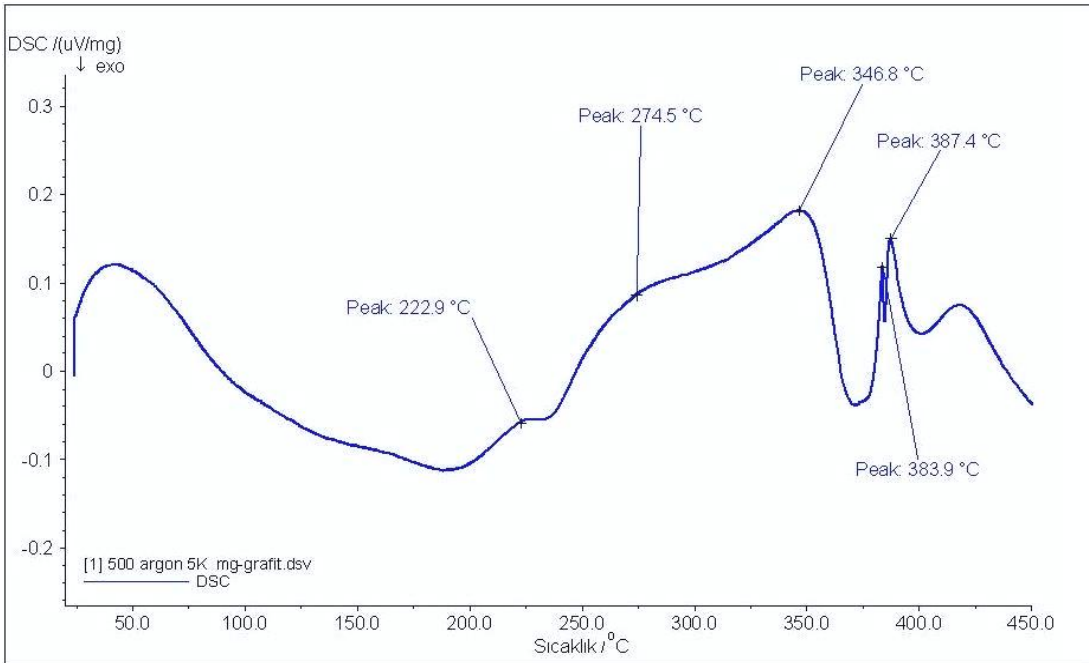


(b)

Şekil 7.13. DSC eğrileri; a) $\text{MgH}_2 + \text{ag.}\%5\text{V}$, b) $\text{MgH}_2 + \text{ag.}\%5\text{Nb}$, c) $\text{MgH}_2 + \text{ag.}\%5\text{Ti}$, d) $\text{MgH}_2 + \text{ag.}\%5\text{Grafit}$.



(c)



(d)

Şekil 7.13. Devam ediyor

Çizelge 7.6. Katkıların hidrojen geri bırakım sıcaklığına etkisi.

Öğütme sistemi	DSC (°C)	
	ST*	YS**
Öğütülmemiş	-	421
2 saat öğütülmüş MgH ₂	359.4	376.4
MgH ₂ +ağ.%5V	376.3	382.1
MgH ₂ +ağ.%5Nb	384.7	388.8
MgH ₂ +ağ.%5Ti	370.1	380.3
MgH ₂ +ağ.%5Grafıt	383.9	387.4

*Sol taraf piki, **Yüksek sıcaklık piki

7.2. Hidrojen Depolama Deneyleri

Hidrojen depolama deneyleri 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklarda, öğütülmemiş ve 2 saat öğütülmüş MgH₂ tozları ile MgH₂ tozu ile ağ.%5 V, Nb, Ti ve Grafıt katkılarının 2 saat öğütülmesi sonunda elde edilen tozlarla yapılmıştır. Deneyler, hidrojenin emilimi için yaklaşık 10 bar hidrojen basıncında, hidrojenin geri bırakımı içinse vakum altında gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda yapılan deneylerden sonra, katkılarla ve katkisız öğütülmüş MgH₂ tozlarının hidrojen almış (hidrür halde) ve hidrojeni geri vermiş durumları XRD ve SEM analizleri ile incelenmiş, son olarakta kinetik ve termodinamik analizler yapılmıştır. Öğütülmemiş MgH₂ tozunda ise bu sıcaklıklarda herhangi bir hidrojen emilim ve geri bırakım davranışı gözlenmemiştir.

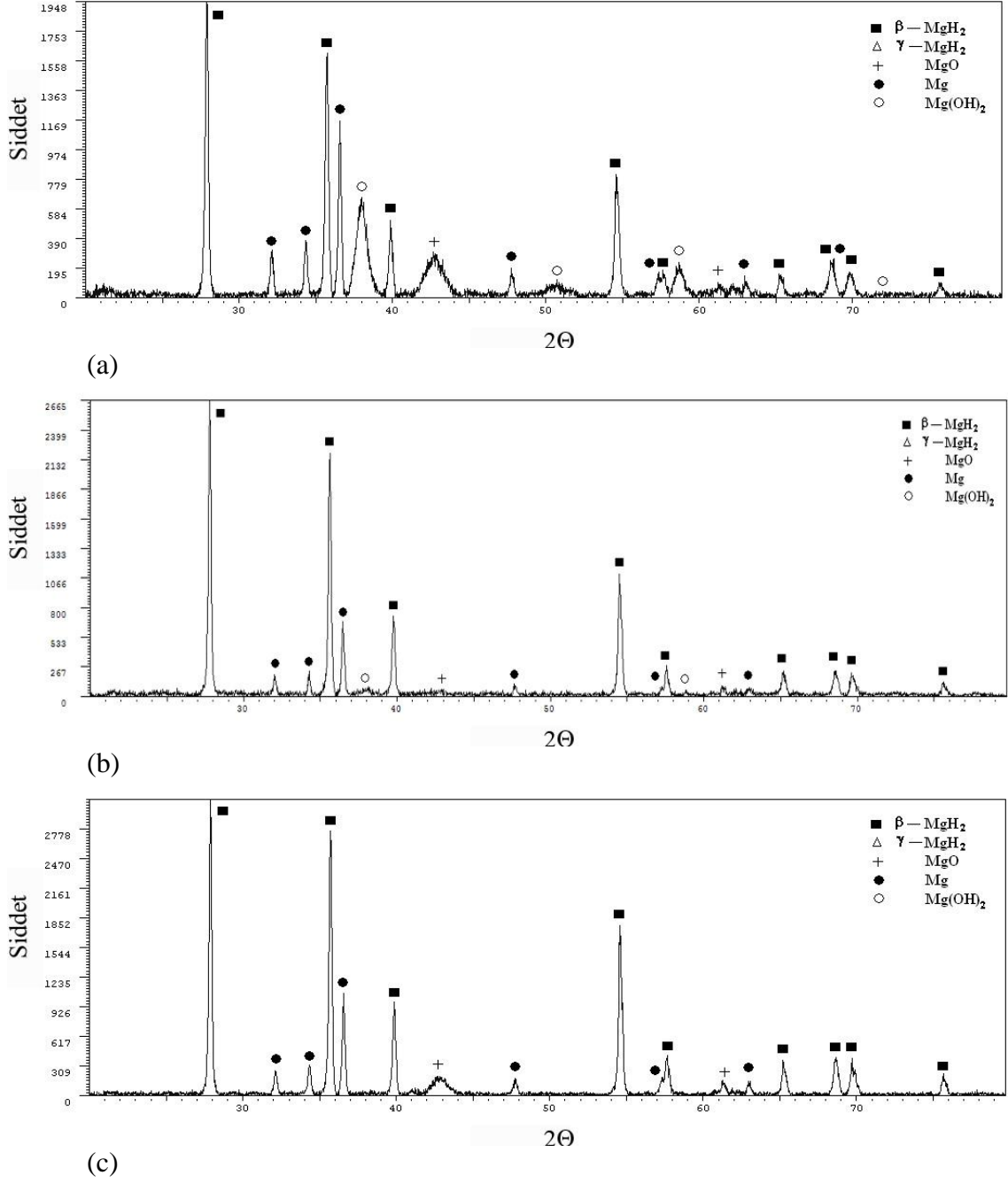
7.2.1. XRD çalışmaları

Hidrojen depolama deneyleri 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda, tozların hidrojen almış ve geri vermiş hallerine ait X-ışını difraksiyon diyagramları Şekil 7.14-23'te verilmektedir. Diyagramların tümünde β -MgH₂ ile küçük MgO pikleri görülmektedir. Tozların öğütülmüş durumlarında ortaya çıkan γ -MgH₂ fazı ise, hidrojen depolanmış ve geri verilmiş durumlarında, sistemlerin hiç birinde gözlenmemektedir. Bu durum depolama deneylerinin yapıldığı yüksek sıcaklıkta, γ -MgH₂ fazının sıcaklığın etkisiyle bozunmasından kaynaklanmaktadır.

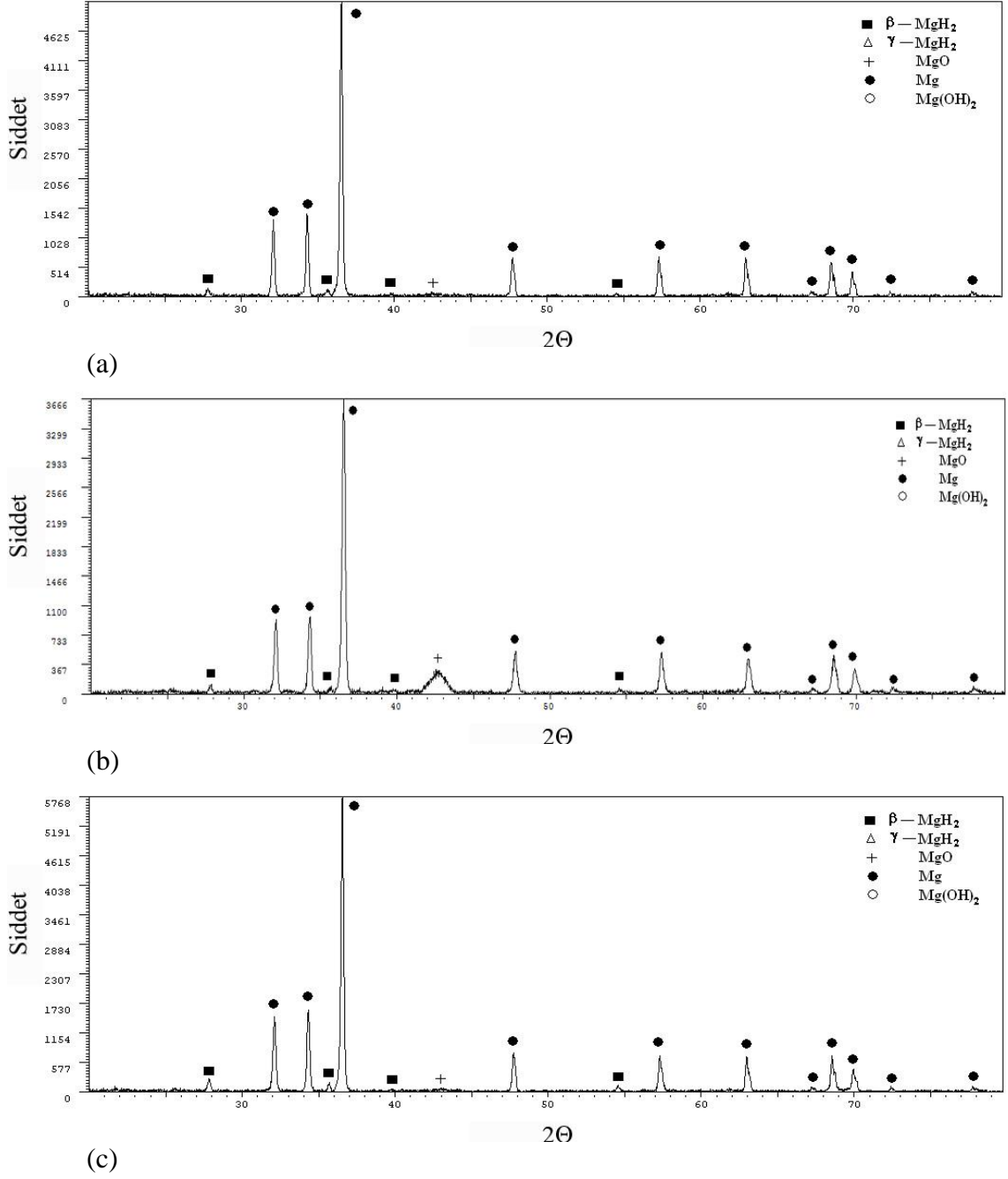
2 saat öğütülmüş MgH₂'ün depolama deneyleri sonucunda elde edilen X-ışını difraksiyon diyagramları incelendiğinde, hidrojenin depolandığı durumlarda Mg pikleri görülmektedir. Bu durum Mg' un bir kısmının hidrojenle reaksiyona girmemesinden kaynaklanmaktadır. Hidrojenin geri bırakıldığı durumlarda görülen küçük β -MgH₂ pikleri ise, bir kısım hidrürün ayrışmamasından kaynaklanmaktadır.

MgH₂'ün ağırlık%5V, Nb, Ti ve Grafit katkılarıyla öğütülmüş tozlarla yapılan depolama deneylerinin sonucunda da, yukarıda belirtilen durumların tümü geçerlidir.

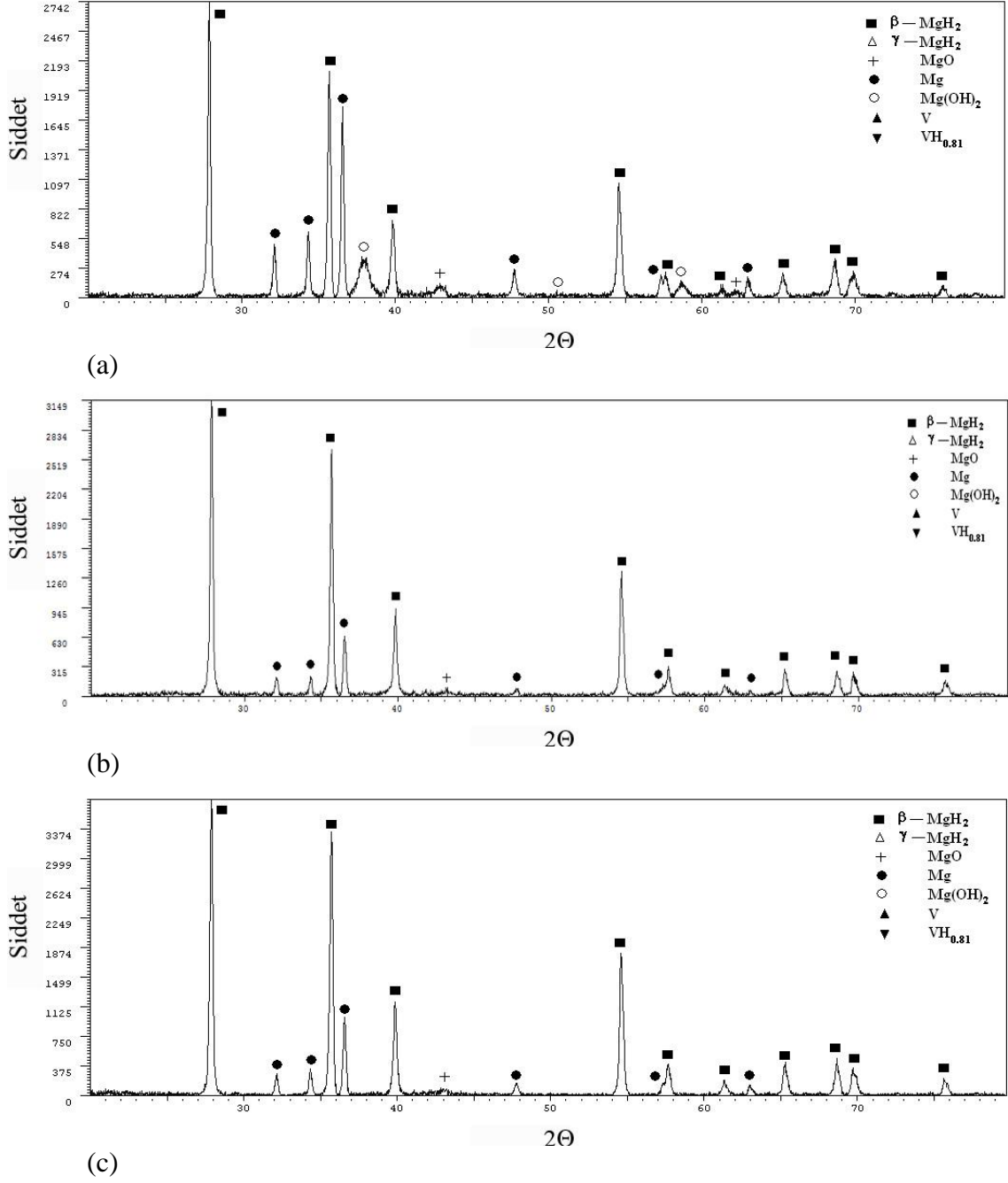
Depolama deneyleri sonucunda: MgH₂-V sisteminde VH_{0.81} fazı görülmezken; MgH₂-Nb sisteminde NbH ve MgH₂-Ti sisteminde TiH_{1.924} fazları, emilim ve geri bırakım durumlarında; MgH₂-Grafit sisteminde grafit fazı ise, sadece hidrojen emilim durumunda görülmektedir.



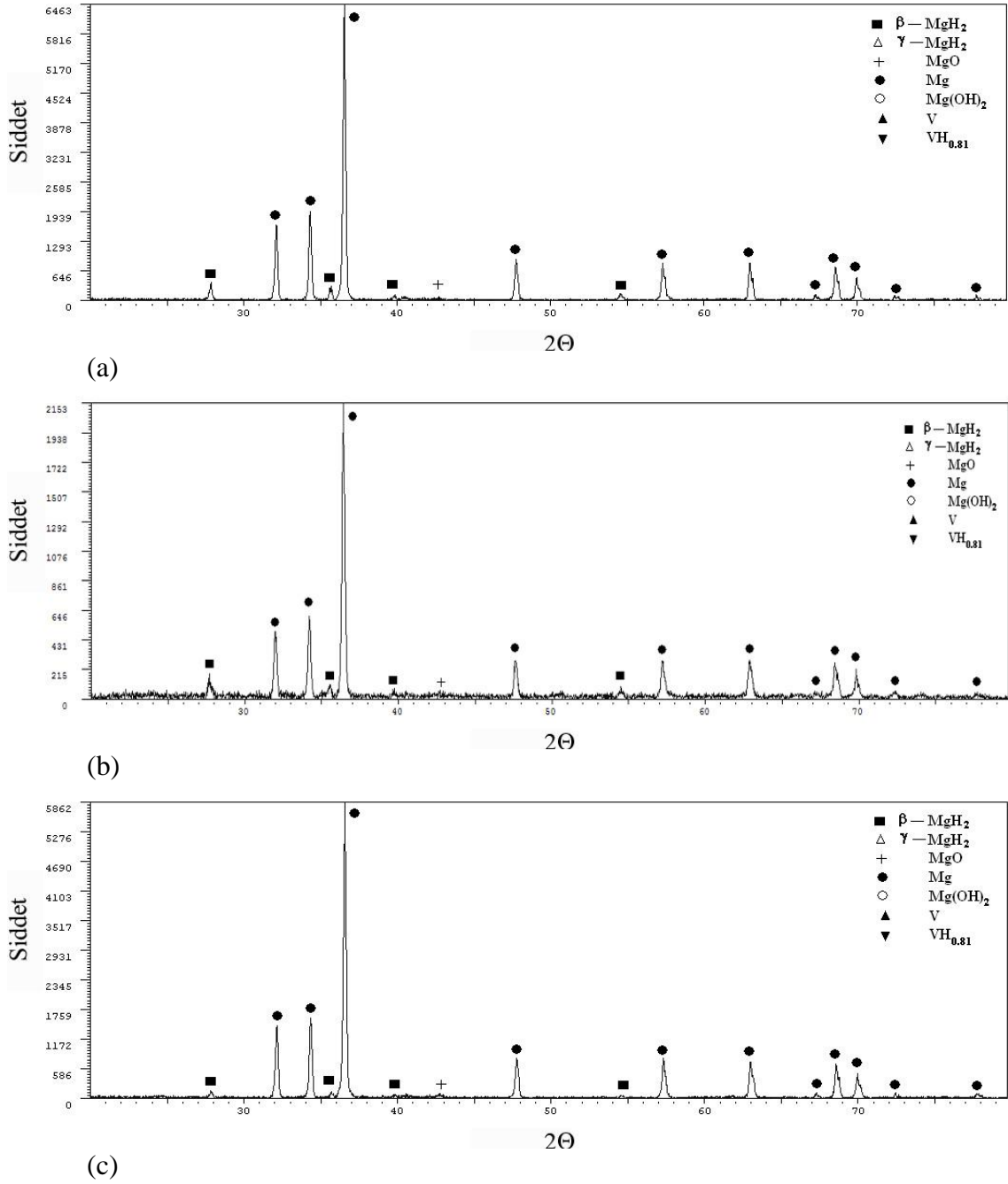
Şekil 7.14. 2 saat öğütülmüş MgH₂'ün hidrojen emilimi sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360 °C sıcaklık.



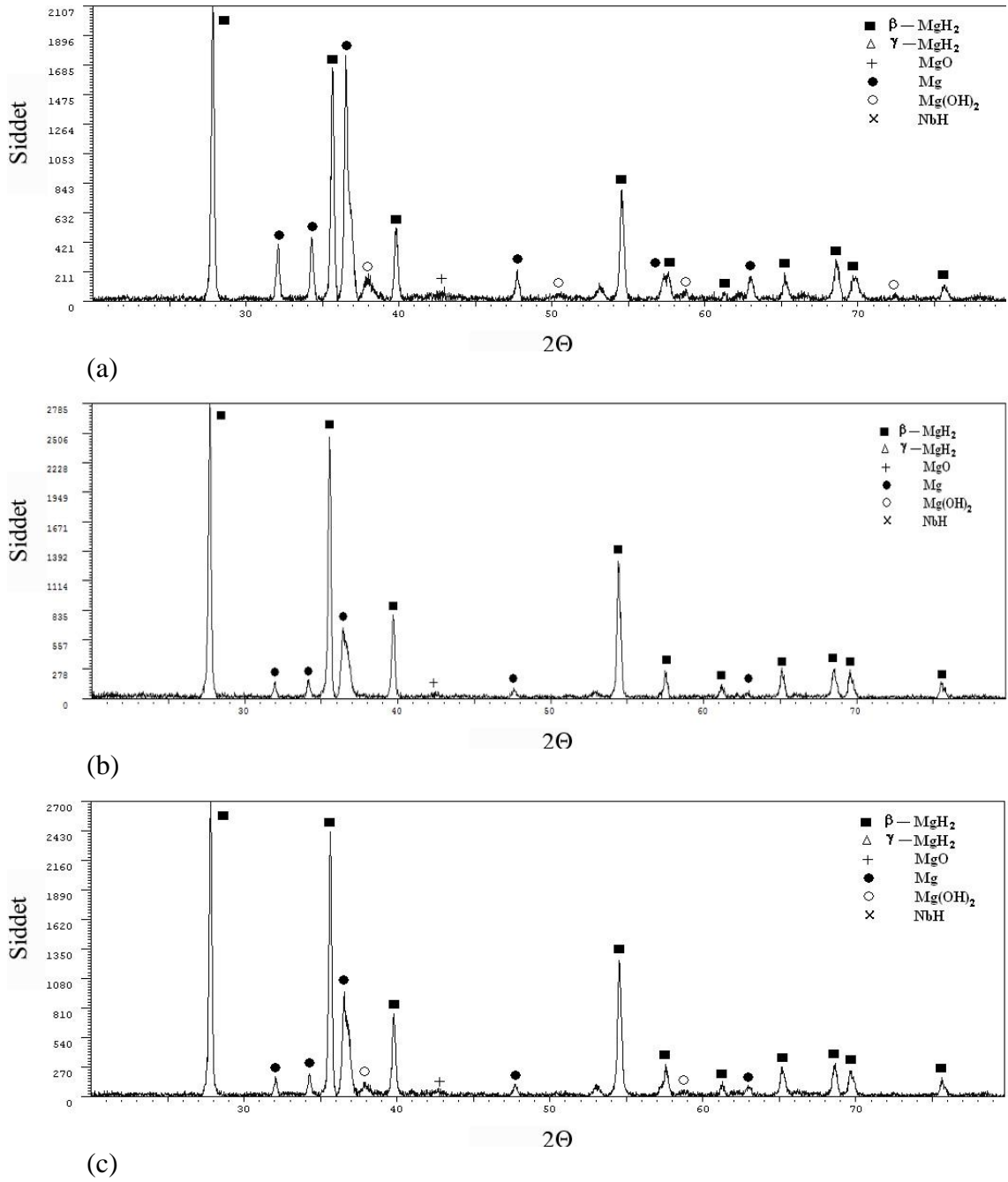
Şekil 7.15. 2 saat öğütülmüş MgH₂'ün hidrojen geri bırakımı sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık.



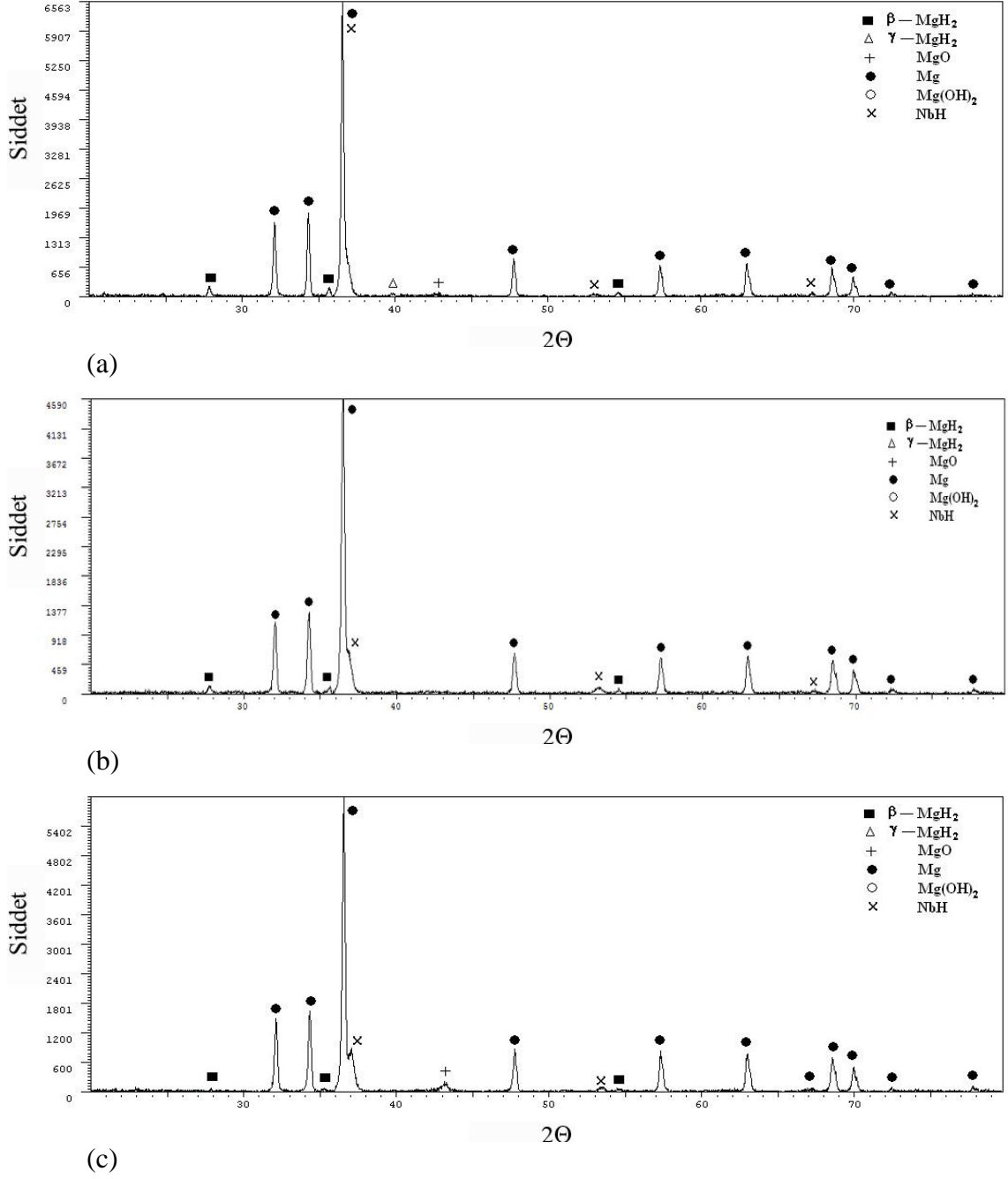
Şekil 7.16. 2 saat öğütülmüş MgH₂+a.g.%5V' un hidrojen emilimi sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık.



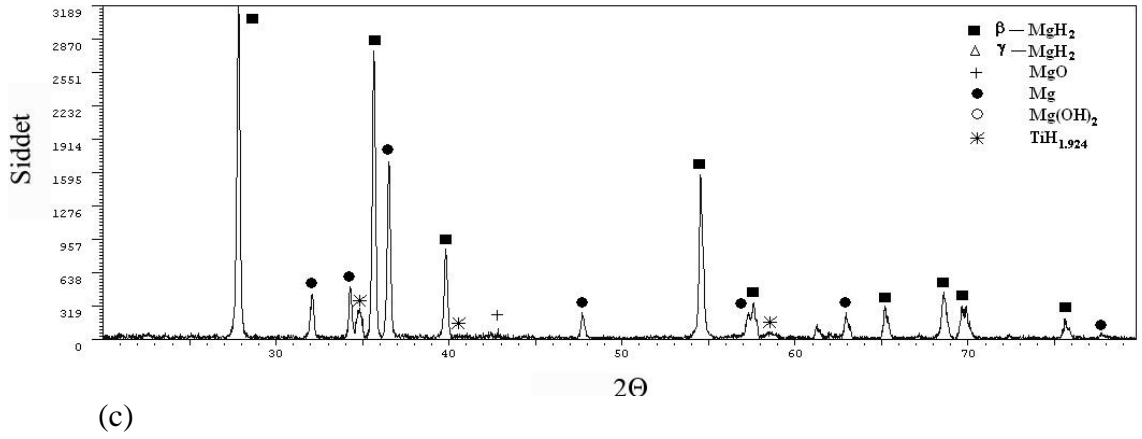
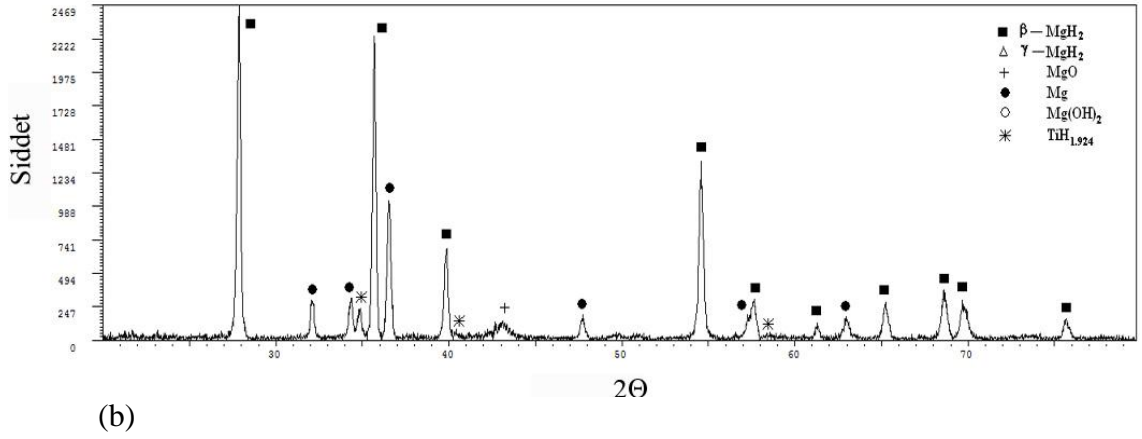
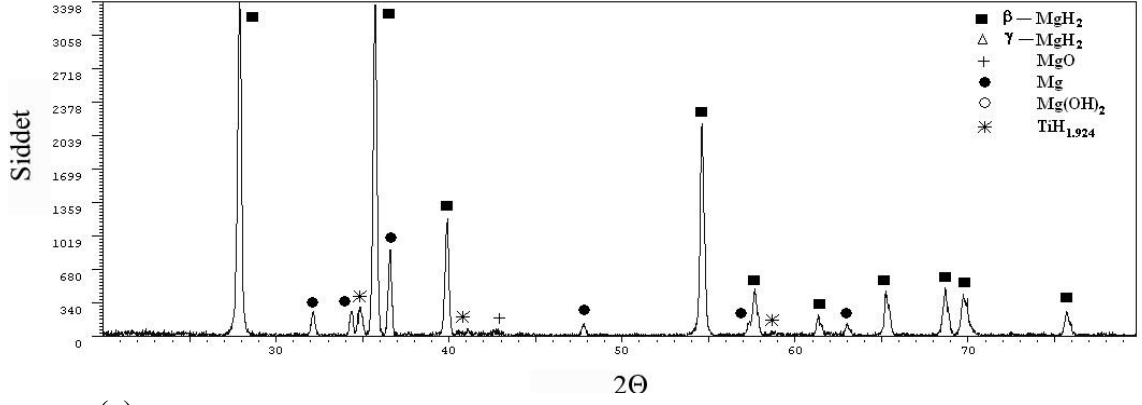
Şekil 7.17. 2 saat öğütülmüş MgH₂+ağı.5V' un hidrojen geri bırakımı sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık.



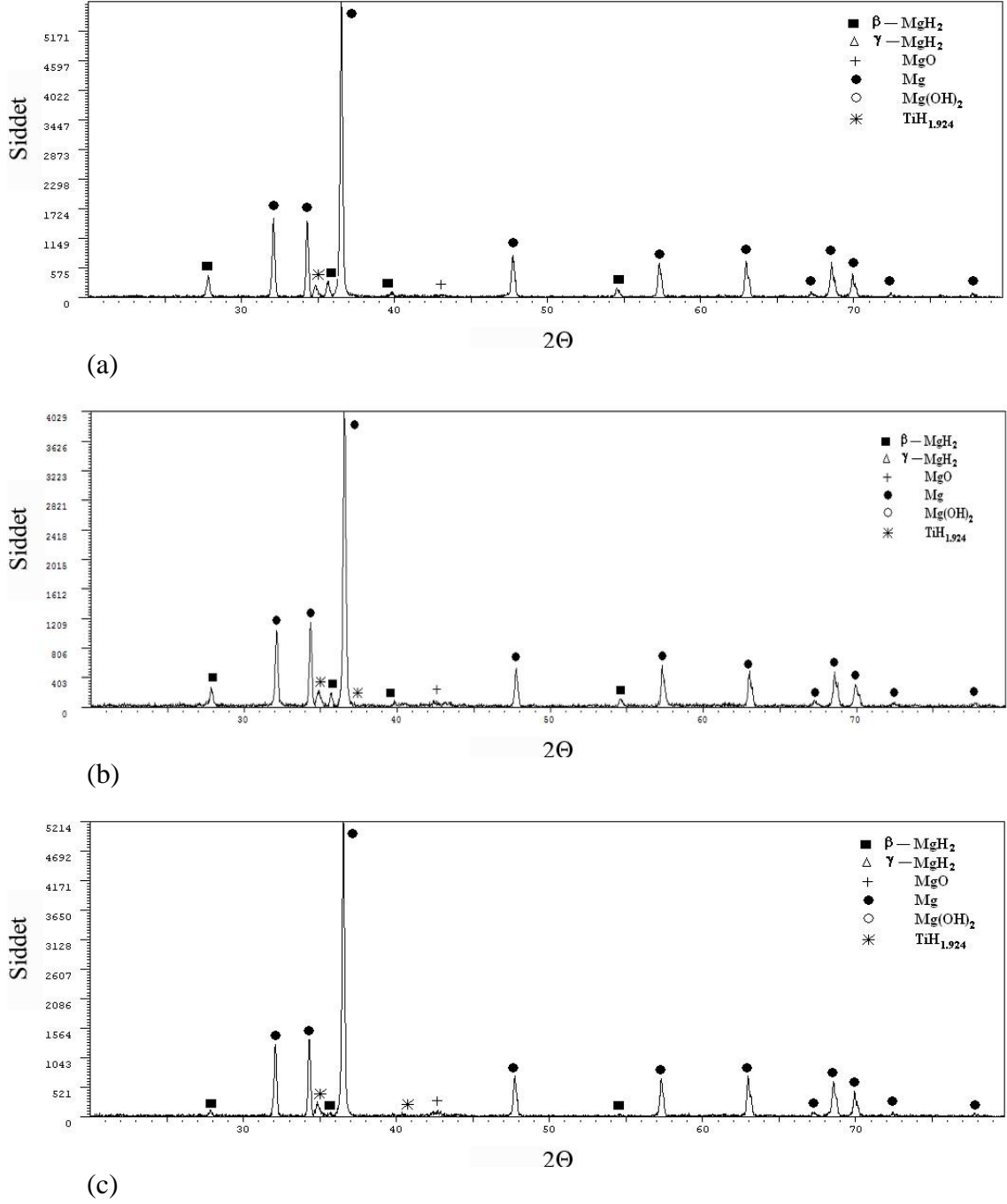
Şekil 7.18. 2 saat öğütülmüş $MgH_2 + ağı. \%5Nb'$ un hidrojen emilimi sonrası XRD diyagramları; a) $320^\circ C$, b) $340^\circ C$ ve c) $360^\circ C$ sıcaklık.



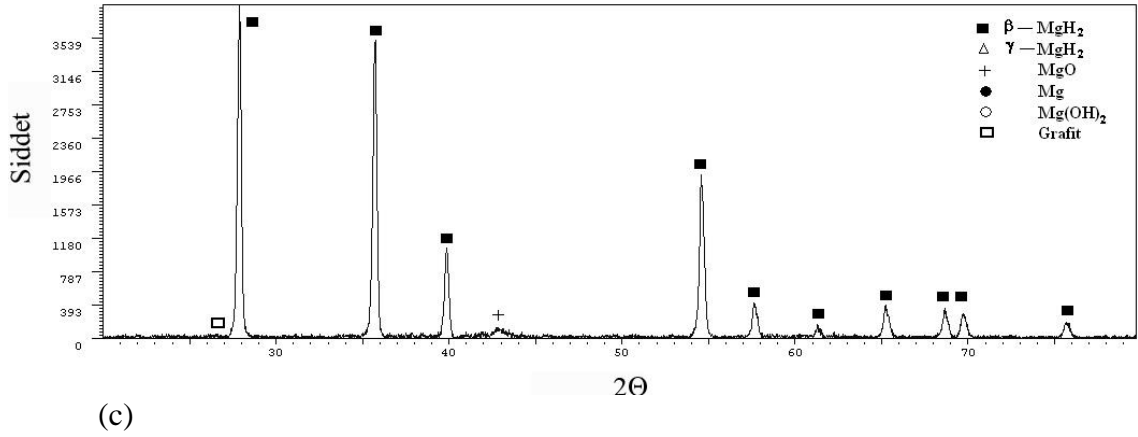
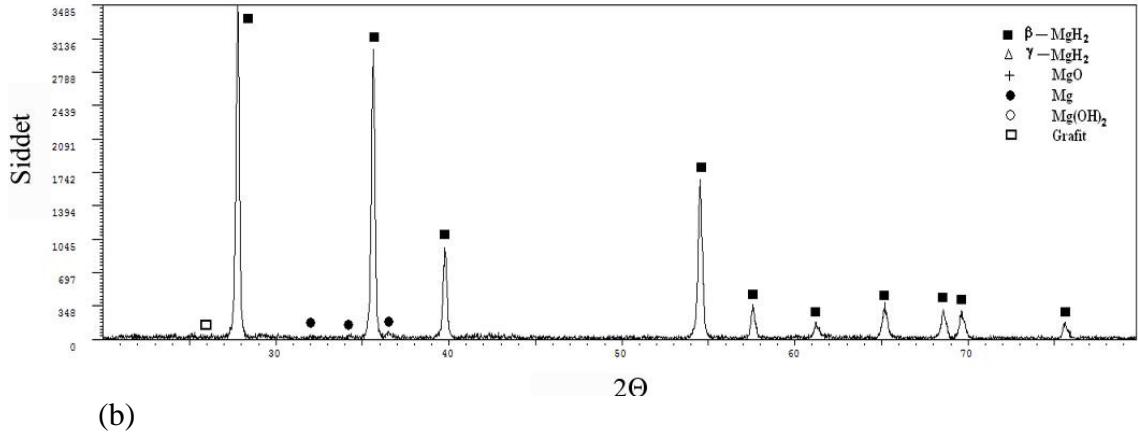
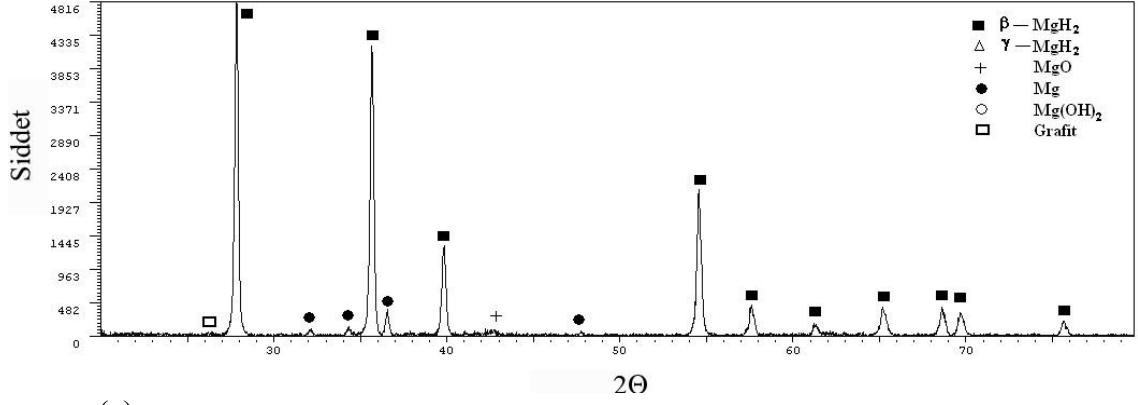
Şekil 7.19. 2 saat öğütülmüş MgH₂+ağ.%5Nb' un hidrojen geri bırakımı sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık.



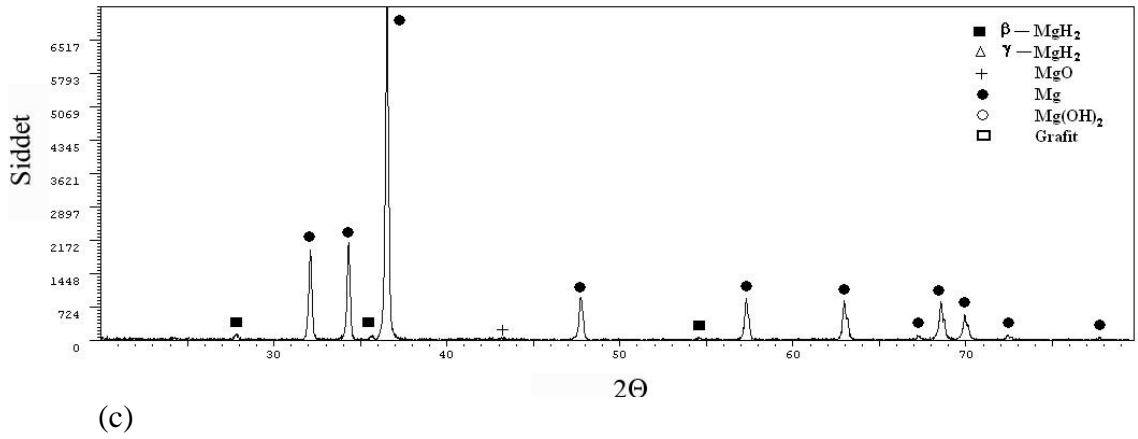
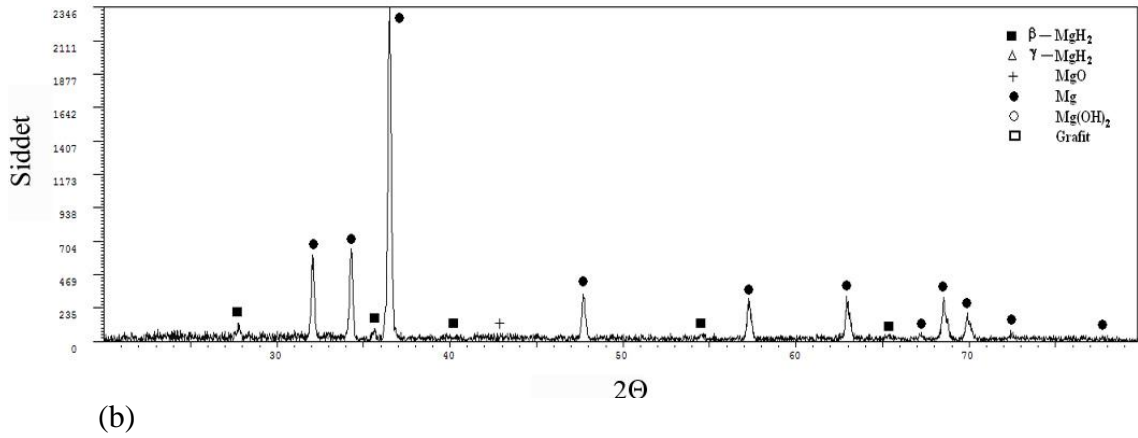
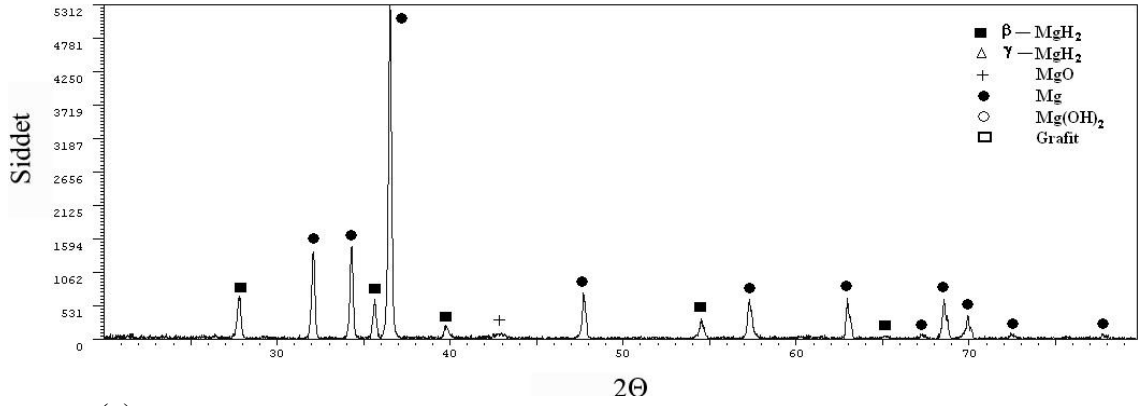
Şekil 7.20. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ. %5Ti' un hidrojen emilimi sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık.



Şekil 7.21. 2 saat öğütülmüş $MgH_2 + a\%Ti$ ' un hidrojen geri bırakımı sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık.



Şekil 7.22. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5 Grafit' in hidrojen emilimi sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık.



Şekil 7.23. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5 Grafit' in hidrojen geri bırakımı sonrası XRD diyagramları; a) 320°C, b) 340°C ve c) 360°C sıcaklık.

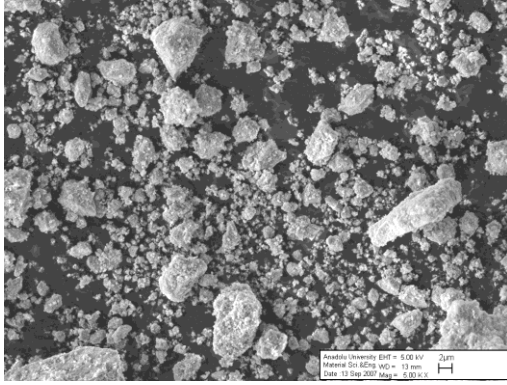
X-ışını difraksiyon diyagramlarından hesaplanan β -MgH₂ fazı kristalin boyutu ve kafes deformasyonu değerleri Çizelge 7.7’de verilmektedir. Çizelge 7.7’de verilen değerler 360°C de yapılan depolama deneyleri sonrası, tozların hidrojen emmiş durumları içindir. Öğütme sonucunda elde edilen incelmış yapıların, hidrojen depolama deneyleri sonrası irileştiği görülmektedir. Bu durum depolama deneylerinin gerçekleştirildiği yüksek sıcaklıklardan kaynaklanmaktadır. Hidrojen depolama deneyleri sonrası elde edilen kristalin boyutu; artan sırayla, MgH₂-Grafit, MgH₂, MgH₂-V, MgH₂-Nb ve MgH₂-Ti şeklindedir. Hidrojen depolama deneyleri öncesi yapılan analizler sonucunda elde edilen kristalin boyutu değerleri göz önüne alındığında, kristalin boyutuna bağlı sıralamanın da değiştiği görülmektedir. Depolama deneylerinin 4-5 çevrim yapıldığı ve çevrimler arasında depolama açısından fazla fark olmadığı düşünüldüğünde, kristalin boyutunun depolama özelliklerine etkisinin olmadığı söylenebilir.

Çizelge 7.7. Öğütülmemiş ve öğütülmüş MgH₂ tozunun depolama deneyleri sonrası elde edilen kristalin boyutu ve kafes deformasyonu değerleri.

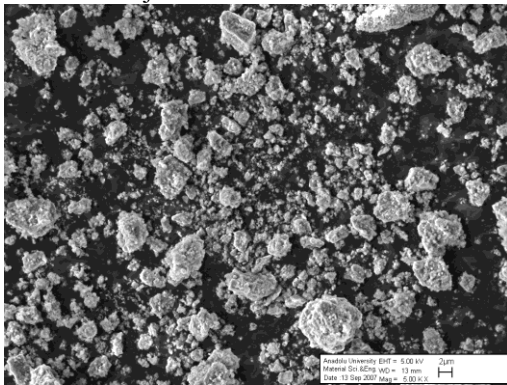
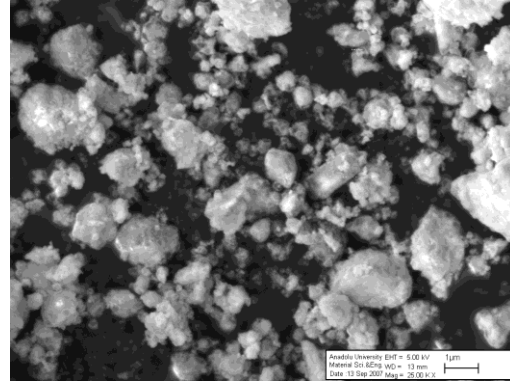
Öğütme sistemi	β -MgH ₂ Kristalin boyutu (nm)	β -MgH ₂ Kafes deformasyonu (%)	Piklerin sayısı
2 saat öğütülmüş MgH ₂	46.15	0.051	6
2 saat öğütülmüş MgH ₂ +ağ.%5V	47.79	0.093	4
2 saat öğütülmüş MgH ₂ +ağ.%5Nb	49.78	0.067	6
2 saat öğütülmüş MgH ₂ +ağ.%5Ti	55.17	0.102	5
2 saat öğütülmüş MgH ₂ +ağ.%5 Grafite	39.08	0.126	6

7.2.2. SEM çalışmaları

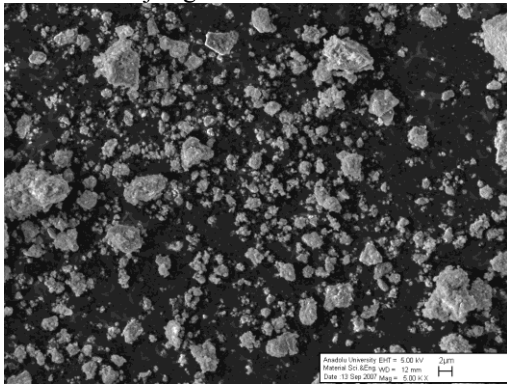
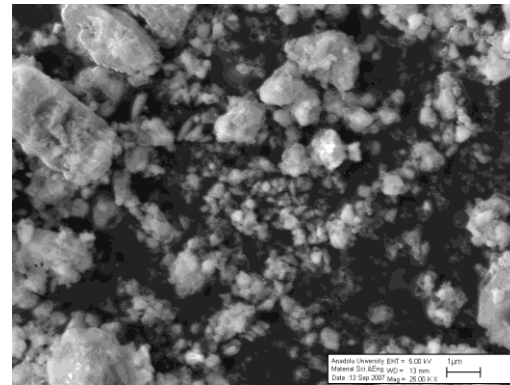
Hidrojen depolama deneyleri 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Tozların 320°C ve 360°C hidrojen almış ve geri bırakım gerçekleştirmiş durumları için SEM mikroyapı görüntüleri alınmıştır. Aynı malzemeye ait 320°C ve 360°C sıcaklıklarda alınan SEM mikroyapı görüntüleri arasında fark gözlenmediğinden 340 °C için SEM mikroyapı incelemesi yapılmamıştır. 320°C ve 360°C sıcaklıklarda yapılan hidrojen depolama deneyleri sonrası elde edilen tozların SEM mikroyapı görüntüleri Şekil 7.24-28’de verilmektedir. Daha önceki çalışmalarda gerçekleştirilen görüntü analiz incelemeleri, hidrojen depolama deneyleri sonrasında yapılmamıştır. Bunun nedeni SEM mikroyapı görüntülerine bakıldığında, tozların partikül boyutlarında çok az bir değişimin olduğunun açıkça görülmesidir. Partikül boyutlarında meydana gelen küçük artış, depolama deneyi sırasında tozun maruz kaldığı yüksek sıcaklık ve hidrojen basıncından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık ve basıncın etkisi ile tozlarda topaklanma olmaktadır. Ancak yapıda mikron boyutunda partiküllerin yanında mikron altı büyüklükte partiküller de varlığını sürdürmektedir. Toz partikül boyutunun sıcaklıkla çok az değiştiğinin kanıtı, hidrojen depolama deneyleri esnasında elde edilen sonuçların tekrarlanabilir olmasıdır. Çalışmamızın önceki kısımlarında elde edilen sonuçlar yorumlandığında, partikül boyutu hidrojen geri bırakımını doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla, tozların partikül boyutlarında önemli değişimler meydana gelirse, emilim ve geri bırakım çevrim sayısına bağlı olarak depolama özelliklerinin değişmesi beklenir. Oysa hidrojen depolama özelliklerinin birkaç çevrim sonunda sabit kaldığı düşünüldüğünde, sıcaklık ve basınçla toz partikül boyutunun çok fazla değişmediği söylenebilir.



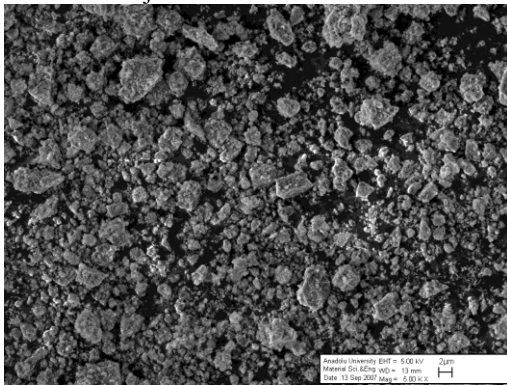
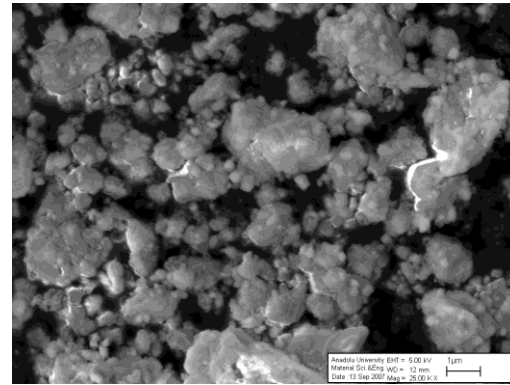
320 °C Hidrojen emilimi sonrası



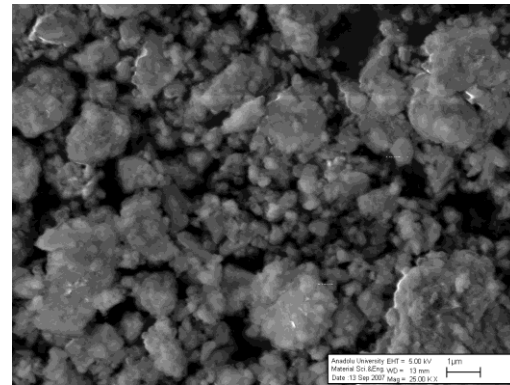
320 °C Hidrojen geri bırakımı sonrası



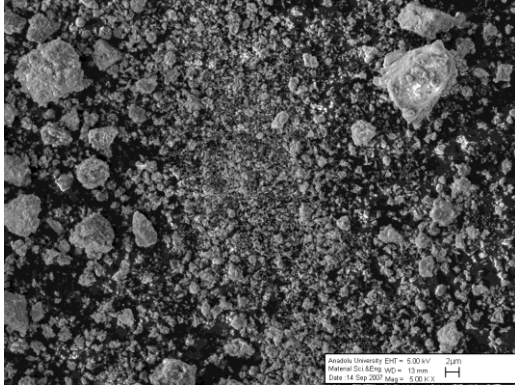
360 °C Hidrojen emilimi sonrası



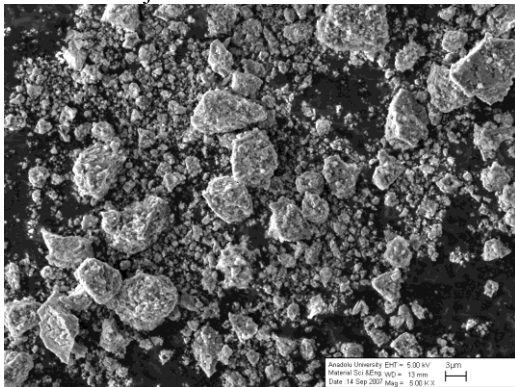
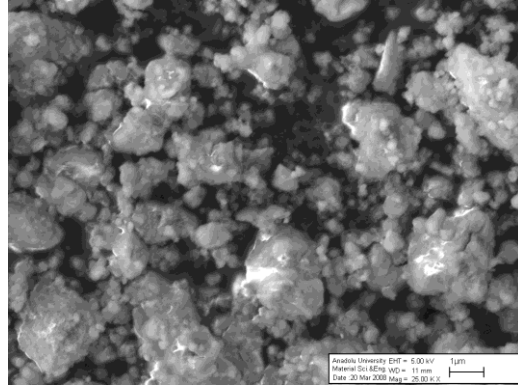
360 °C Hidrojen geri bırakımı sonrası



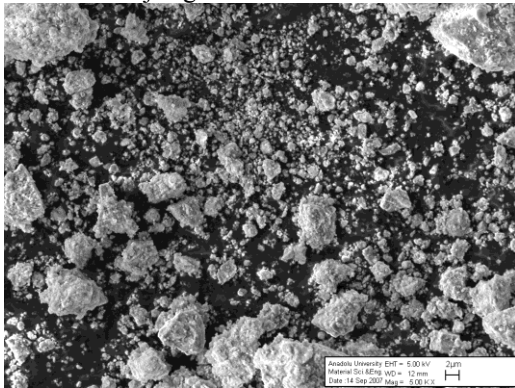
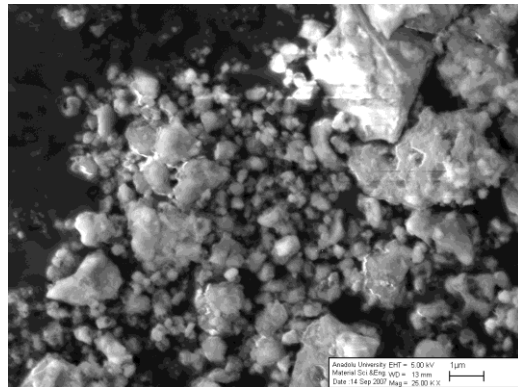
Şekil 7.24. 2 saat öğütülmüş MgH_2 tozunun depolama deneyleri sonrası SEM mikroyapı görüntüleri.



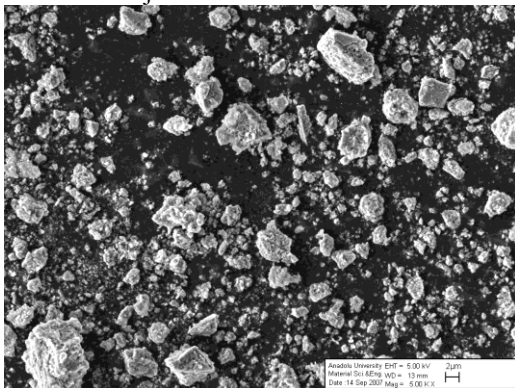
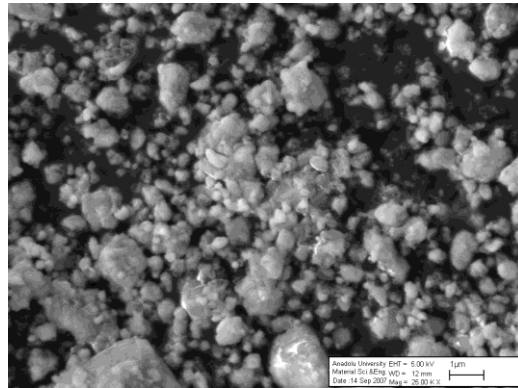
320 °C Hidrojen emilimi sonrası



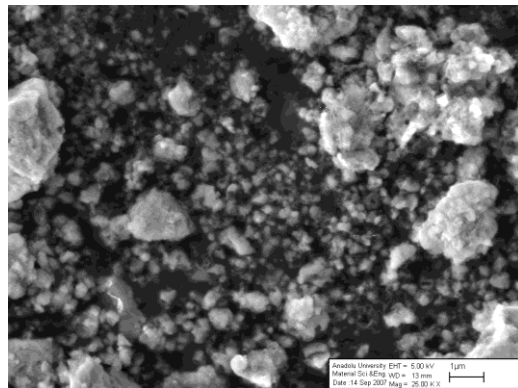
320 °C Hidrojen geri bırakımı sonrası

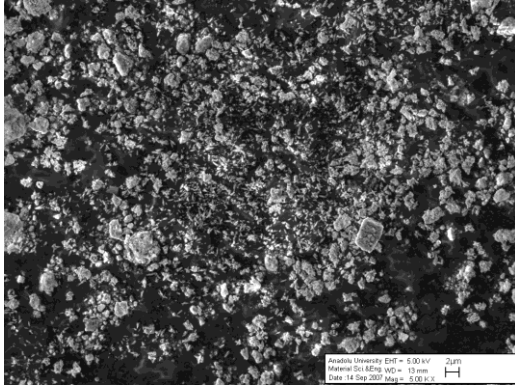


360 °C Hidrojen emilimi sonrası

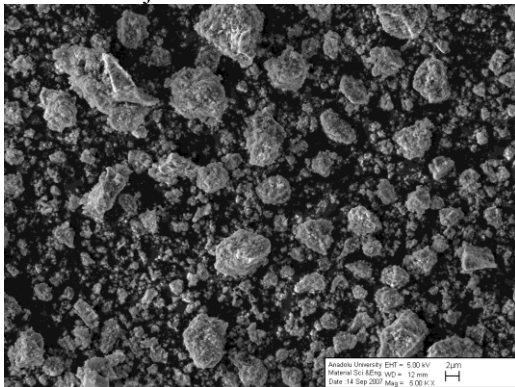
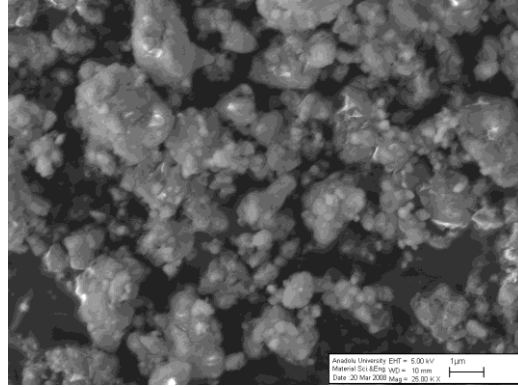


360 °C Hidrojen geri bırakımı sonrası

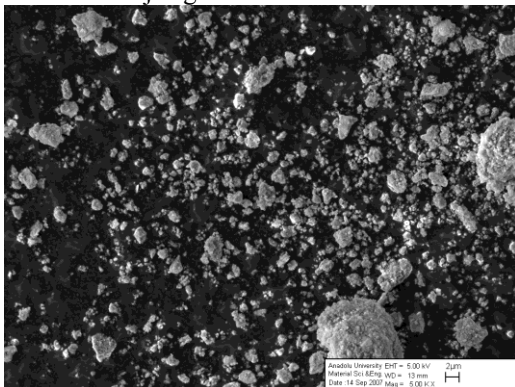
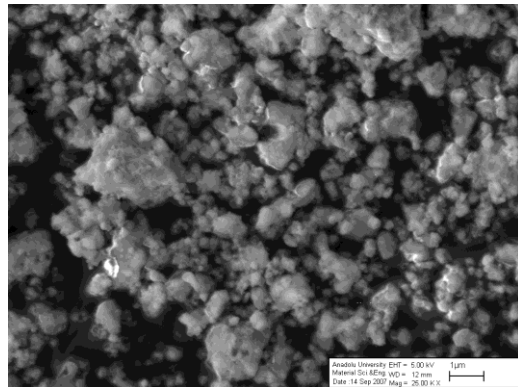
Şekil 7.25. MgH₂ + ağ.%5 V tozunun depolama deneyleri sonrası SEM mikroyapı görüntüleri.



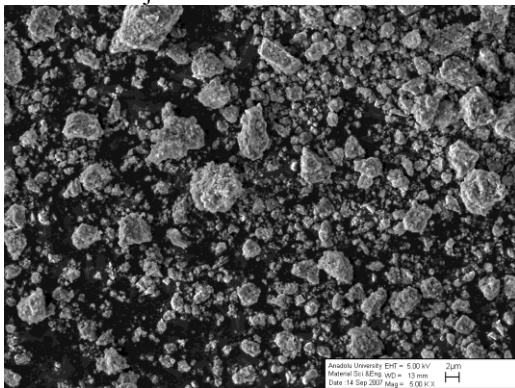
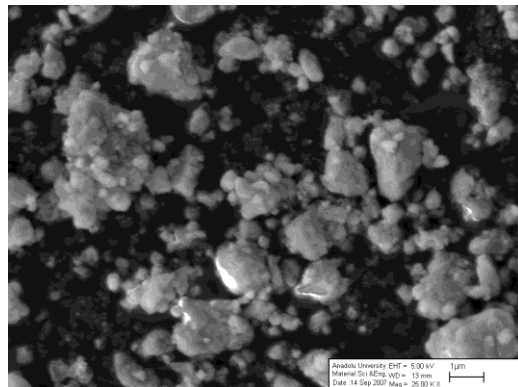
320 °C Hidrojen emilimi sonrası



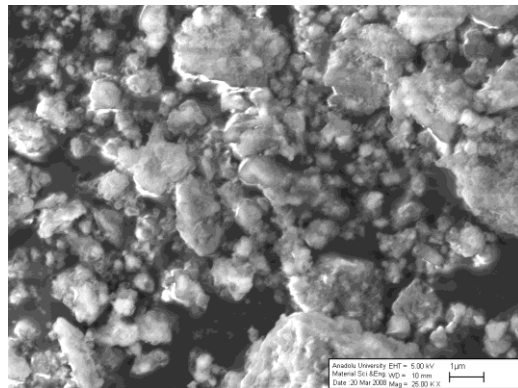
320 °C Hidrojen geri bırakımı sonrası

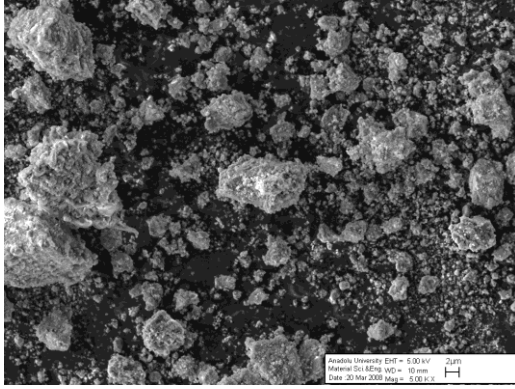


360 °C Hidrojen emilimi sonrası

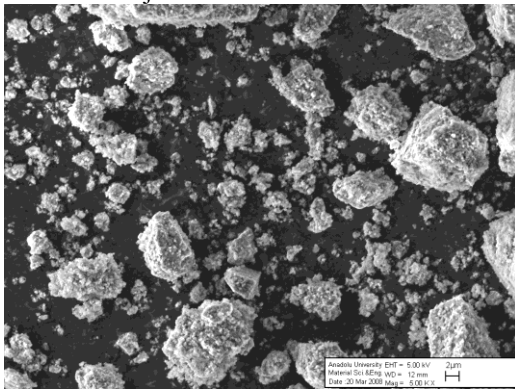
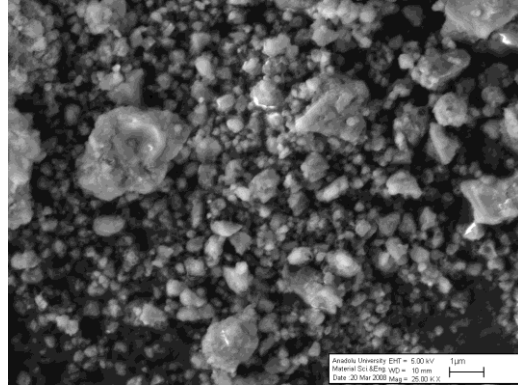


360 °C Hidrojen geri bırakımı sonrası

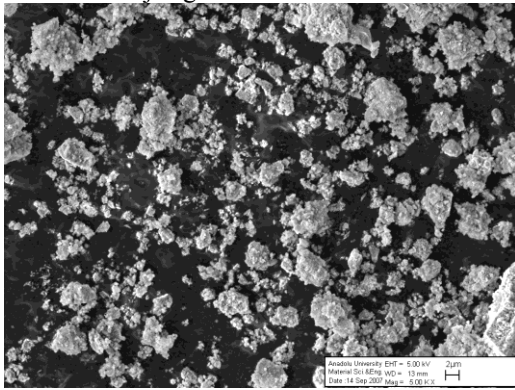
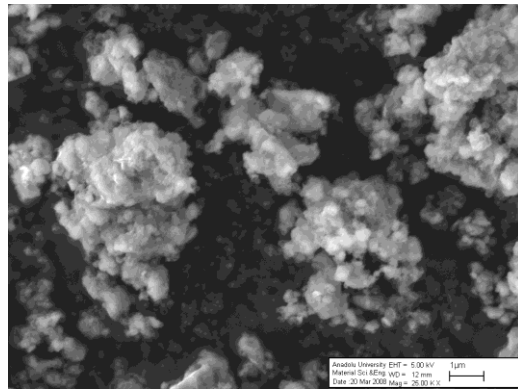
Şekil 7.26. MgH₂ + ağ. 5% Nb tozunun depolama deneyleri sonrası SEM mikroyapı görüntüleri.



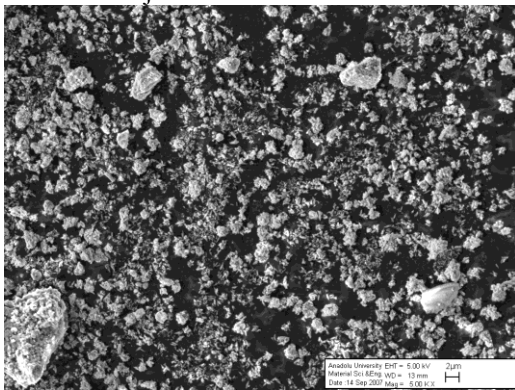
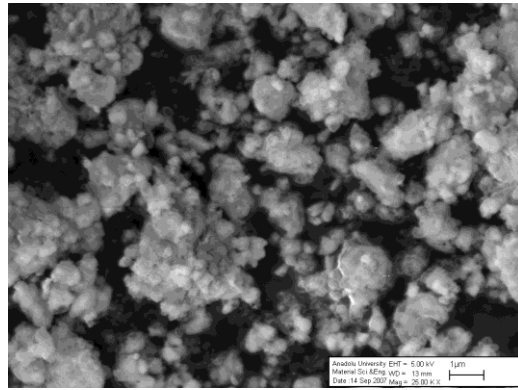
320 °C Hidrojen emilimi sonrası



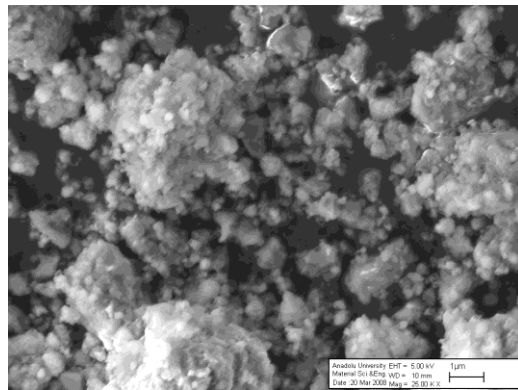
320 °C Hidrojen geri bırakımı sonrası

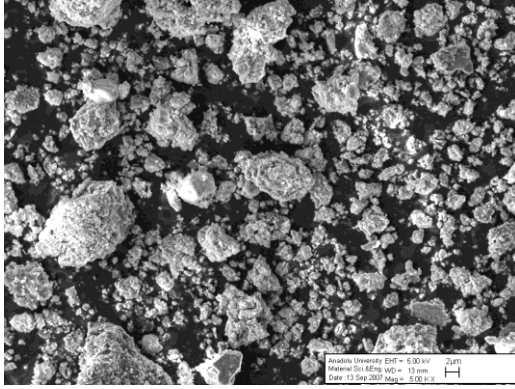


360 °C Hidrojen emilimi sonrası

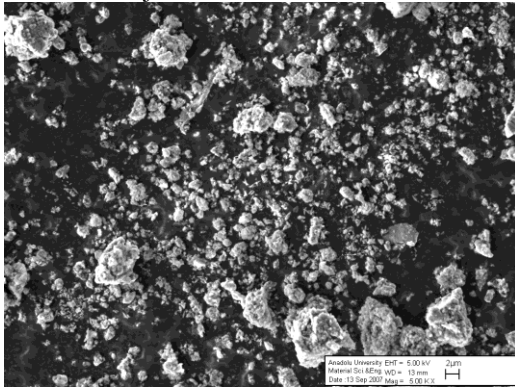
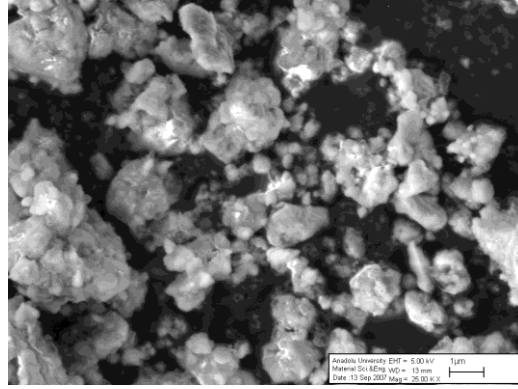


360 °C Hidrojen geri bırakımı sonrası

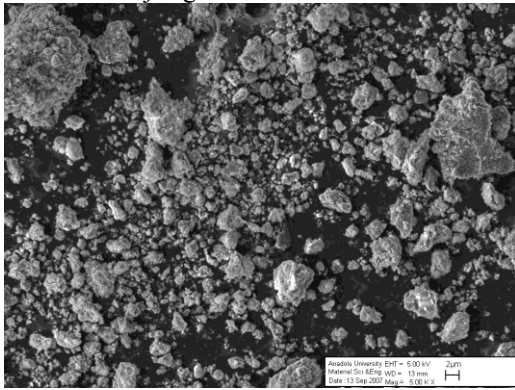
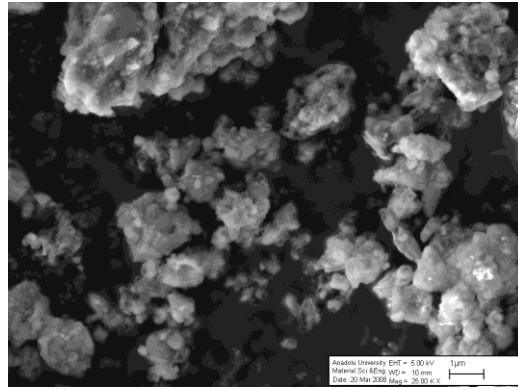
Şekil 7.27. MgH₂ + ağ.%5Ti tozunun depolama deneyleri sonrası SEM mikroyapı görüntüleri.



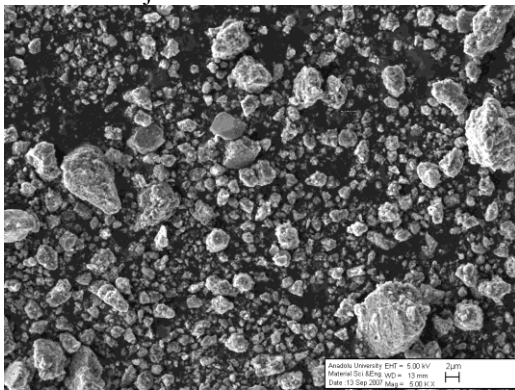
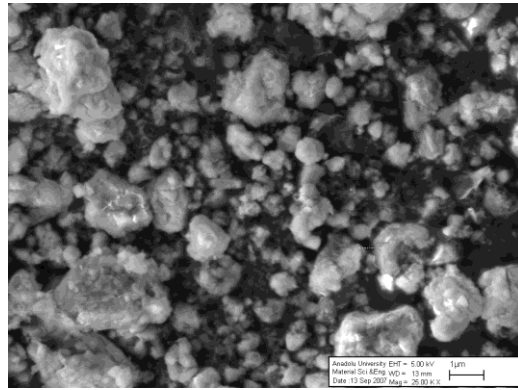
320 °C Hidrojen emilimi sonrası



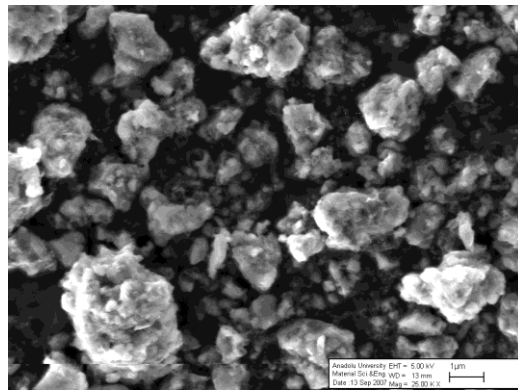
320 °C Hidrojen geri bırakımı sonrası



360 °C Hidrojen emilimi sonrası



360 °C Hidrojen geri bırakımı sonrası



Şekil 7.28. MgH_2 + ağ. 5%Grafıt tozunun depolama deneyleri sonrası SEM mikroyapı görüntüleri.

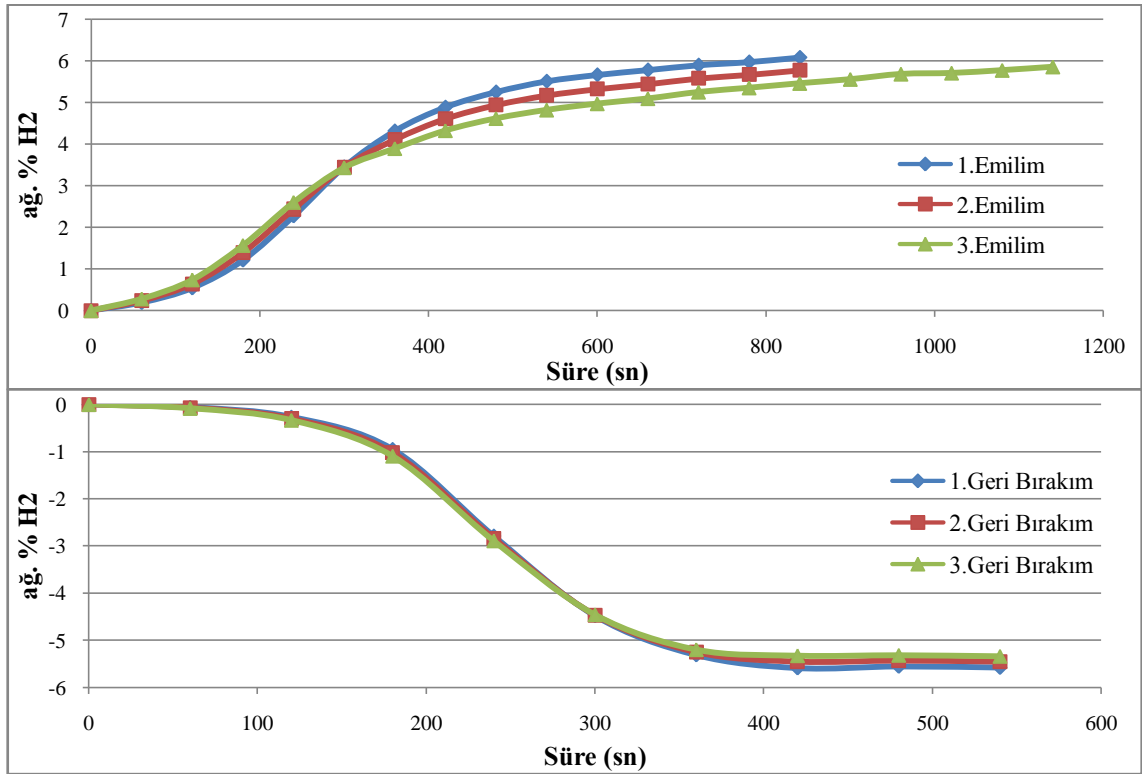
7.2.3. Depolama Kinetiği

Hidrojen depolama deneyleri öğütülmemiş MgH_2 , 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5x$ ($x=V, Nb, Ti, Grafit$) tozlarında $320^\circ C$, $340^\circ C$ ve $360^\circ C$ sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Daha öncede belirtildiği gibi, öğütülmemiş MgH_2 bu sıcaklıklarda herhangi bir geri bırakım davranışı göstermediği için diyagramlarda yer verilmemiştir. Şekil 7.29-46'da verilen hidrojen emilim ve geri bırakım diyagramları incelendiğinde, çevrim sayısına bağlı olarak malzemelerin hidrojen emilim ve geri bırakım hızları ile hidrojen depolama miktarlarının bir miktar değiştiği görülmektedir. Bu nedenle, hidrojen emilim ve geri bırakım deneyleri üç kez tekrarlanmıştır. Katkıların hidrojen geri bırakım hızına etkisinin belirlenmesi için, üçüncü çevrim sonunda elde edilen geri bırakım eğrileri kullanılarak kinetik incelemeler yapılmıştır.

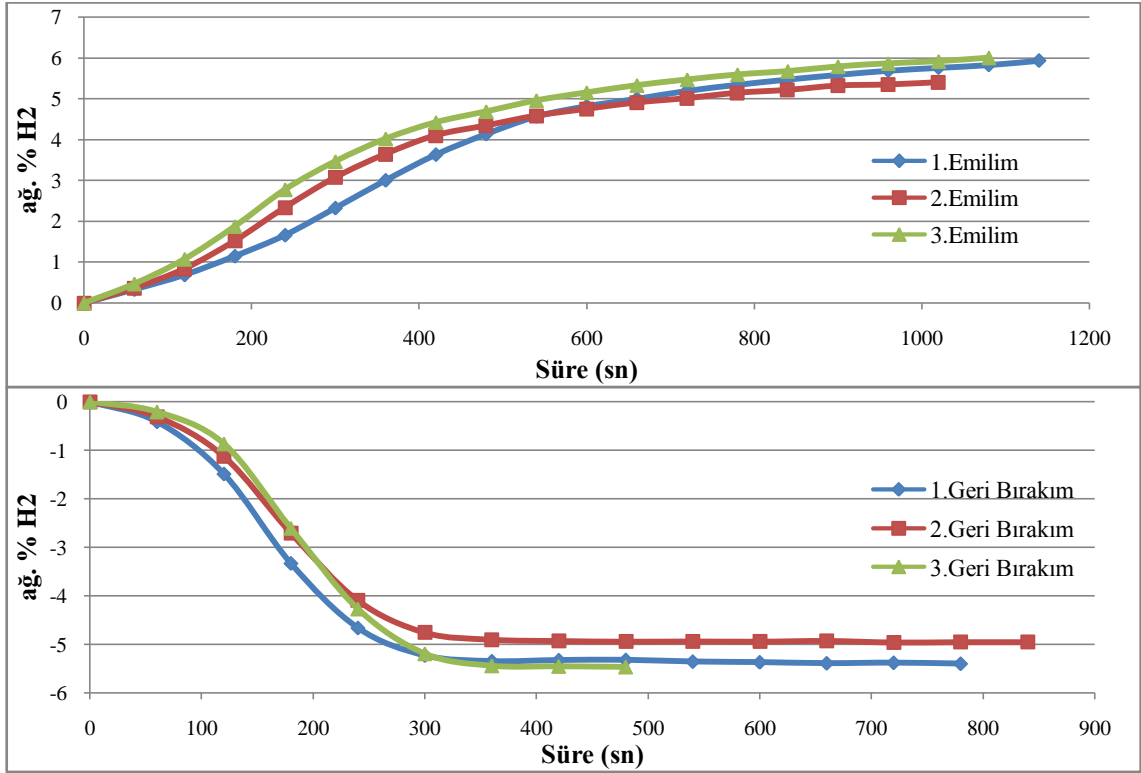
$360^\circ C$ sıcaklıkta gerçekleştirilen depolama deneyleri sonucu elde edilen veriler kullanılarak hazırlanan, hidrojen emilim ve geri bırakım diyagramları Şekil 7.29-33'de verilmektedir. Şekil 7.29'da görüldüğü gibi, öğütülmüş MgH_2 yaklaşık olarak $ağ.\%6 H_2$ depolama kapasitesine sahiptir. İkinci ve üçüncü emilimlerde depolama kapasitesi ve hızında bir miktar düşme gözlenmektedir. Öğütülmüş MgH_2 hidrojen depolama kapasitesi teorik değerden ($ağ.\%7.6$) düşük olup, depolanan hidrojenin tamamı geri verilmemektedir. Öğütülmemiş MgH_2 'ün bu sıcaklıkta geri bırakım davranışı göstermediği düşünüldüğünde, öğütülmüş MgH_2 'ün yaklaşık olarak $ağ.\%5.5$ hidrojeni 500 saniye civarında geri vermesi, öğütmenin geri bırakım hızını oldukça iyileştirdiğini göstermektedir.

Şekil 7.30-33'de verilen 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5V, Nb, Ti$ ve Grafit' in $360^\circ C$ 'de yapılan depolama sonucu elde edilen diyagramlar incelendiğinde hidrojen depolama miktarlarının sırasıyla, $ağ.\%6, 5.97, 5.95$ ve 6.22 olduğu görülmektedir. En yüksek depolama miktarı grafit katkılı sistemde elde edilmiştir. Şekil 7.34'de verilen

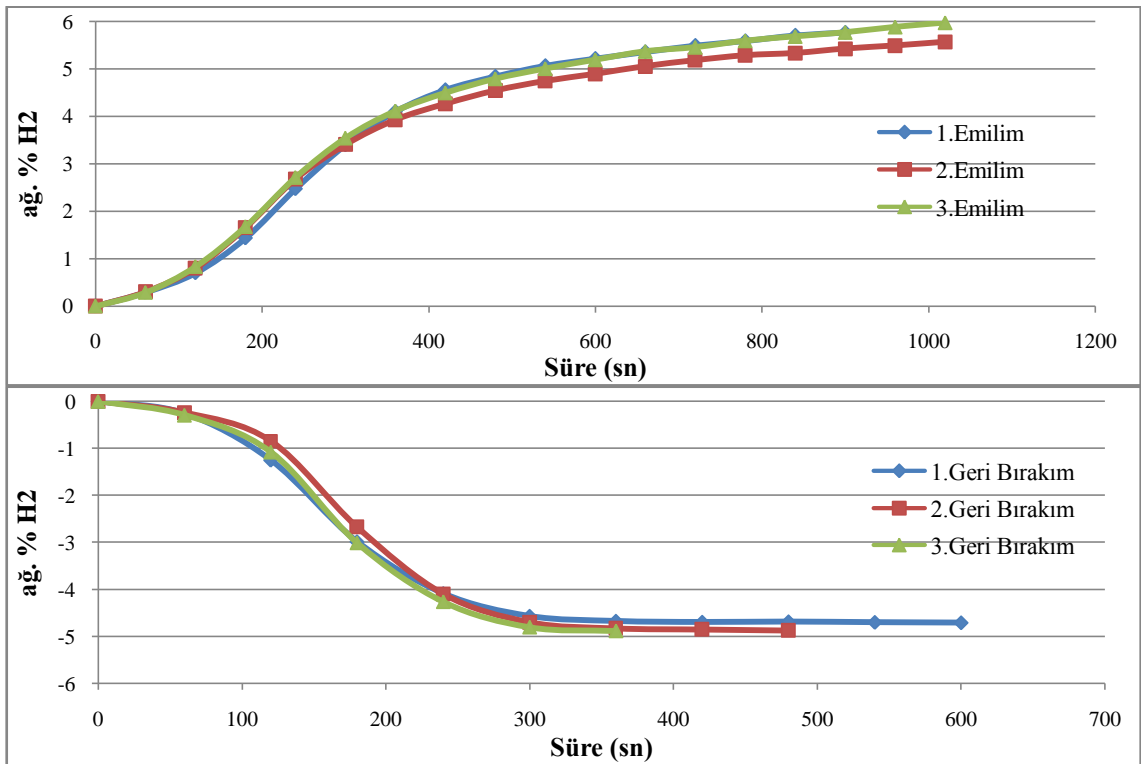
diyagramlar 360°C’de yapılan hidrojen depolama deneylerinin üçüncü çevrimleri sonucunda elde edilen verilerle hazırlanmış olup öğütmenin ve katkıların hidrojen emilim ve geri bırakım hızına etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Hidrojen emilim hızı grafit katkılı sistemde en yüksek olup, diğer sistemlerde çok belirgin farklar olmadığı görülmektedir (Şekil 7.34a). Öğütülmüş MgH_2 ’le karşılaştırıldığında, katkıların tümünün hidrojen geri bırakım hızını artırdığı görülmektedir (Şekil 7.34b). Hidrojen geri bırakım hızı açısından, en yüksek iyileştirici etki Grafit katkısı ile elde edilmiştir ve onu sırasıyla Ti, Nb ve V katkılı sistemler izlemektedir. Hidrojen geri bırakım miktarlarının, 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5 V, Nb, Ti ve Grafit sistemlerinde sırasıyla ağ.%5.4, 4.88, 4.23 ve 5.62 olduğu bulunmuştur. Özellikle Ti katkılı sistemin hidrojen geri bırakım miktarının düşük olduğu görülmektedir.



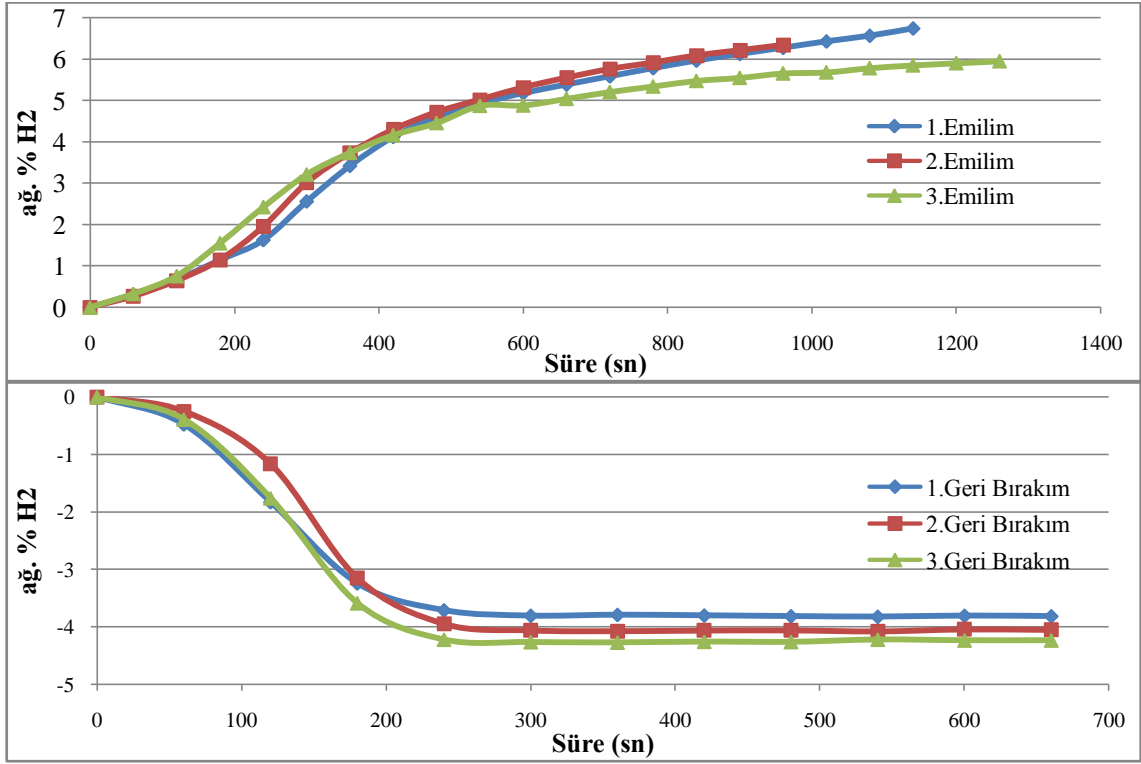
Şekil 7.29. 2 saat öğütülmüş MgH_2 tozunun 360°C’de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



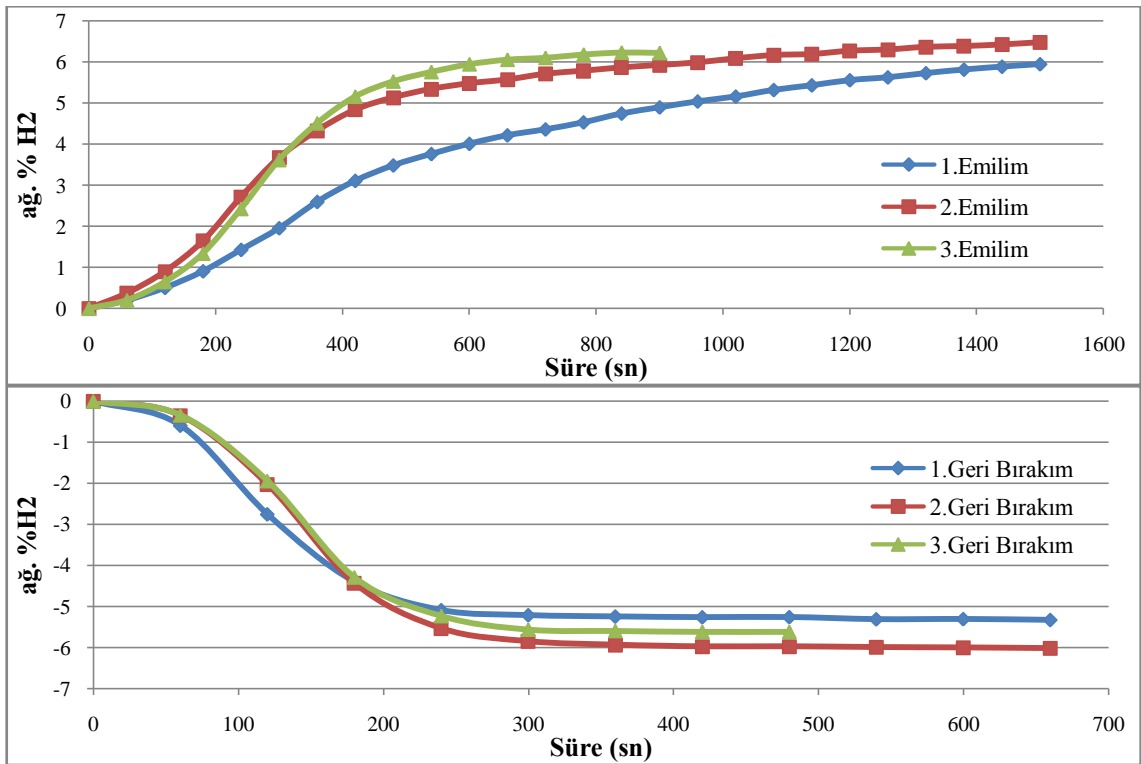
Şekil 7.30. 2 saat öğütülmüş MgH₂+ağ.%5V tozunun 360°C'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



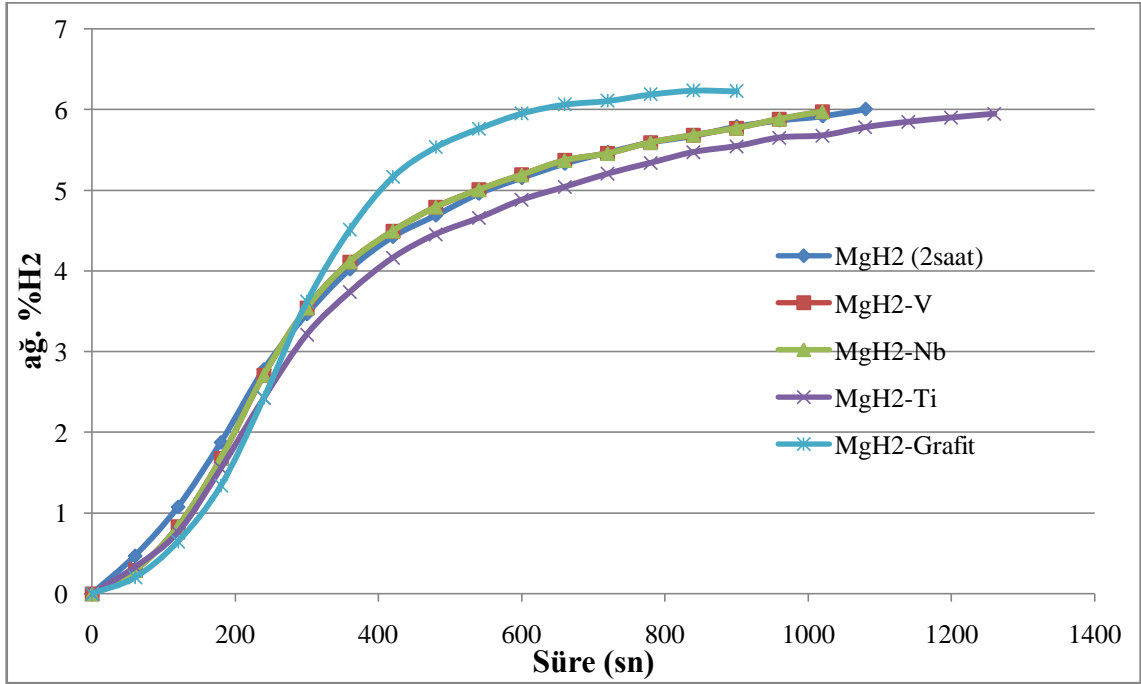
Şekil 7.31. 2 saat öğütülmüş MgH₂+ağ.%5Nb tozunun 360°C'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



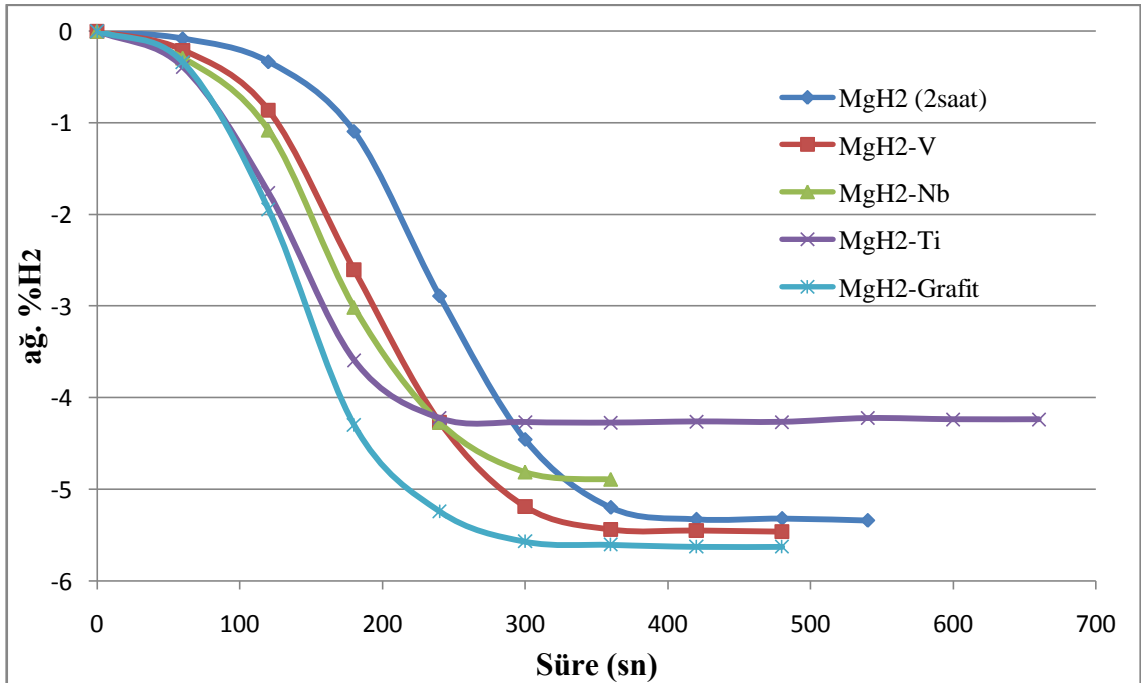
Şekil 7.32. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5Ti tozunun $360^\circ C$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



Şekil 7.33. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5Grafit tozunun $360^\circ C$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



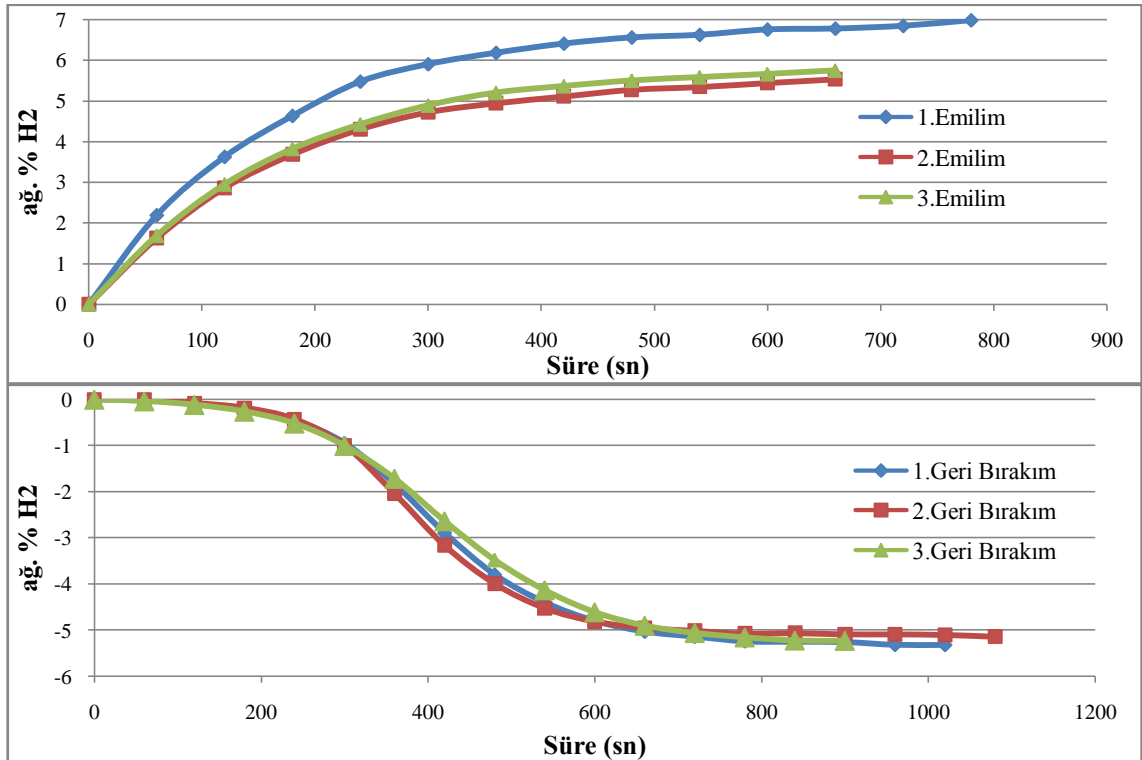
(a)



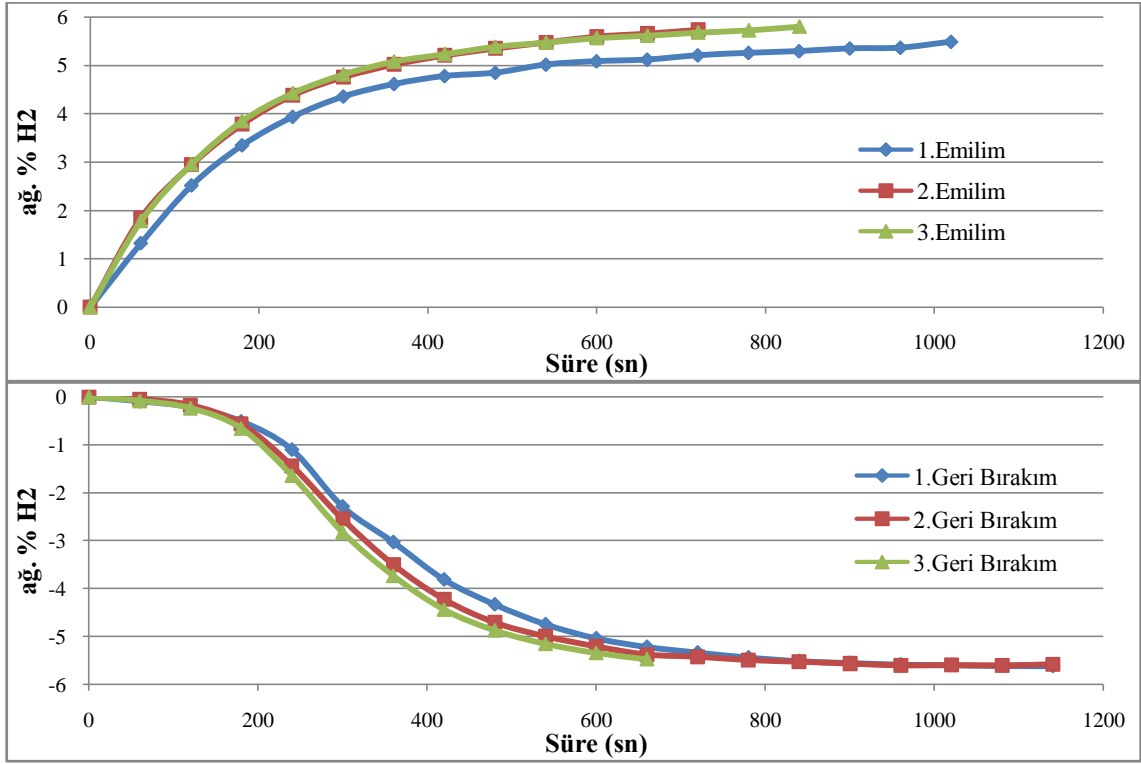
(b)

Şekil 7.34. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve MgH_2 +ağ.%5X X=(V, Nb, Ti ve Grafit) tozlarının $360^\circ C$ 'de, a) hidrojen emilim ve b) geri bırakım eğrileri.

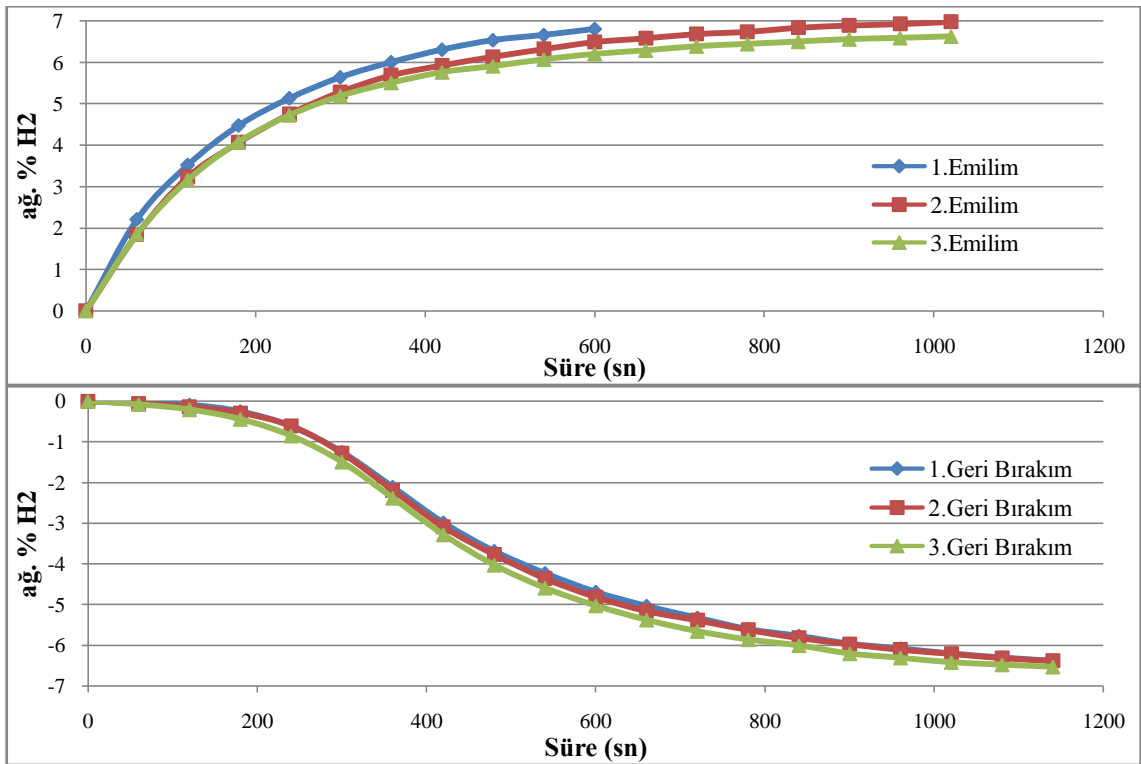
340°C sıcaklıkta gerçekleştirilen depolama deneyleri sonucu elde edilen veriler kullanılarak hazırlanan hidrojen emilim ve geri bırakım diyagramları Şekil 7.35-39'da verilmektedir. Hidrojen emilim hızının Grafit ve Nb katkısı ile arttığı, V ve Ti katkılarının ise emilim hızına önemli etkisi olmadığı görülmektedir. Özellikle grafit katkılı sistemde hidrojen emilim hızı oldukça artmakta, öğütülmüş MgH_2 'ün 600 saniyede ulaştığı ağırlık %5.5 hidrojen depolama kapasitesine 200 saniye civarında ulaşılmaktadır (Şekil 7.40a). 340°C' de hidrojen geri bırakım davranışına katkıların etkisi daha dikkat çekicidir (Şekil 7.40b). Öğütülmüş MgH_2 360 saniyede sadece ağırlık %1.02 hidrojeni geri verirken, bu oran V, Nb, Ti ve Grafit katkılı sistemlerde sırasıyla; ağırlık %3.73, 2.37, 2.04 ve 5.05'dir. Hidrojen geri bırakım hızları azalan sırayla, Grafit, V, Nb ve Ti katkılı sistemler olarak bulunmuştur.



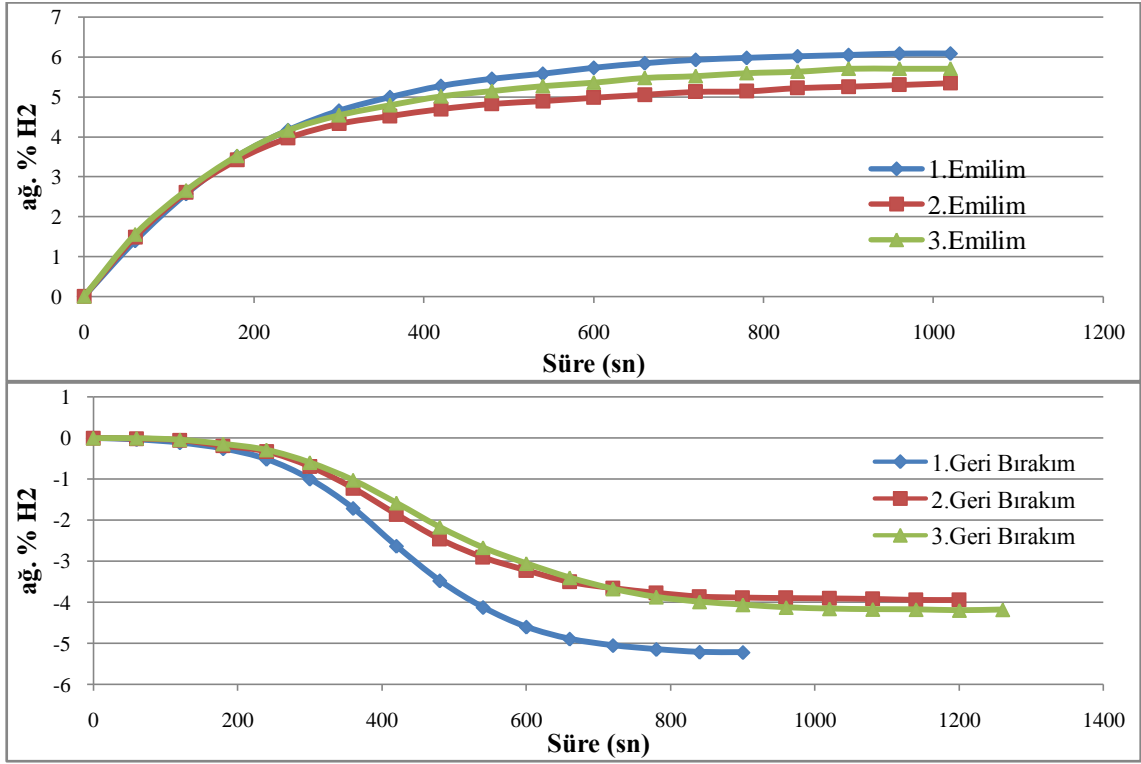
Şekil 7.35. 2 saat öğütülmüş MgH_2 tozunun 340°C'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



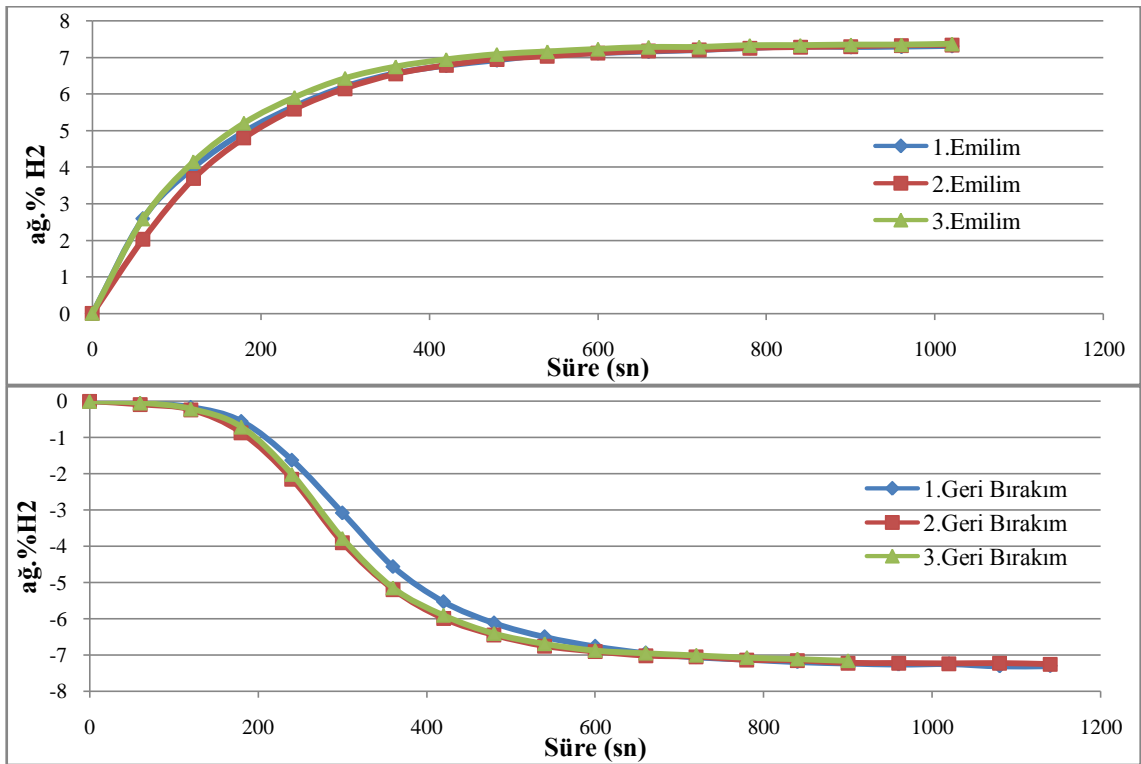
Şekil 7.36. 2 saat öğütülmüş MgH₂+ağ.%5V tozunun 340°C’de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



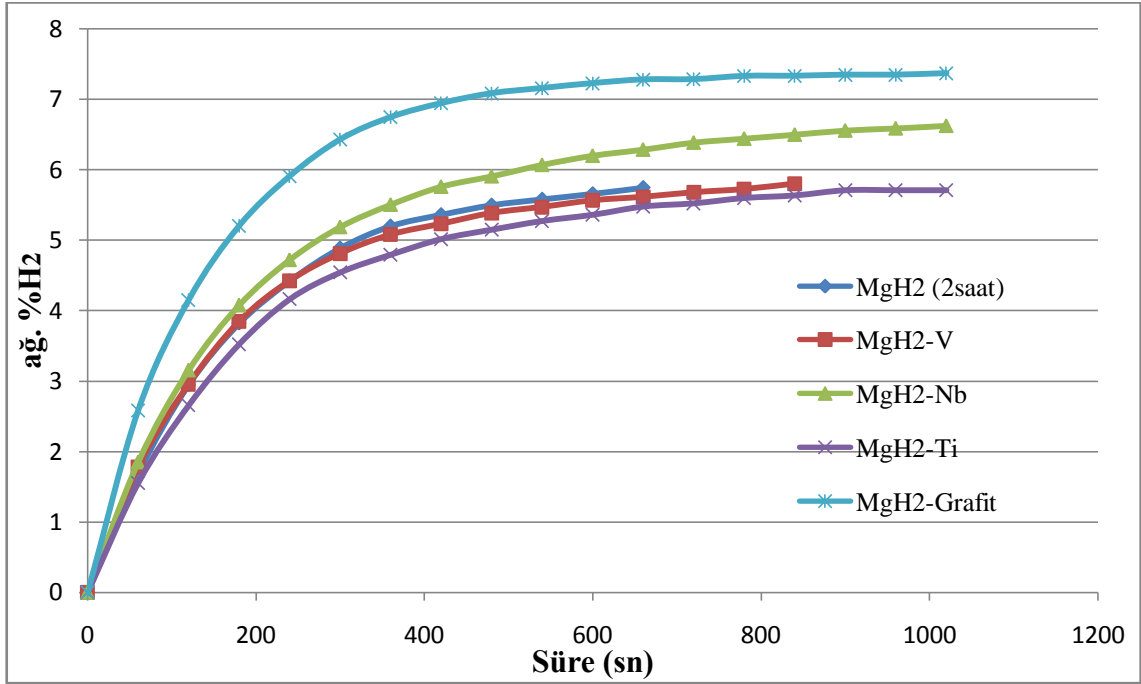
Şekil 7.37. 2 saat öğütülmüş MgH₂+ağ.%5Nb tozunun 340°C’de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



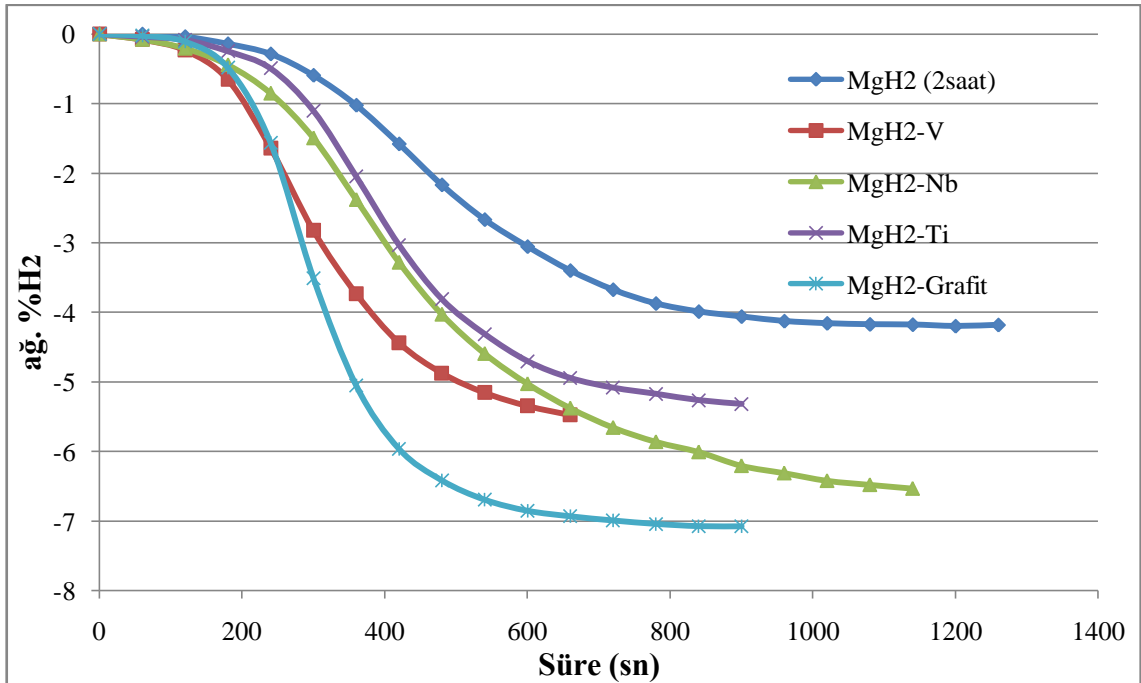
Şekil 7.38. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5Ti tozunun $340^\circ C$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



Şekil 7.39. 2 saat öğütülmüş MgH_2 +ağ.%5Grafrit tozunun $340^\circ C$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



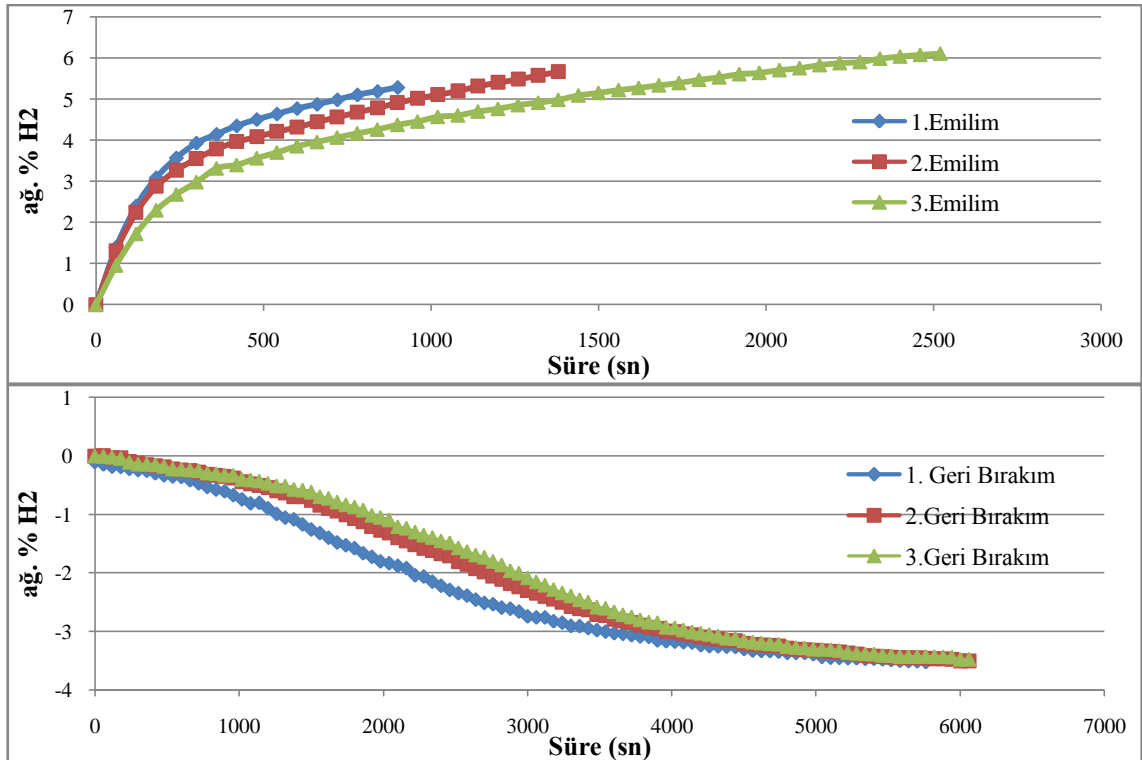
(a)



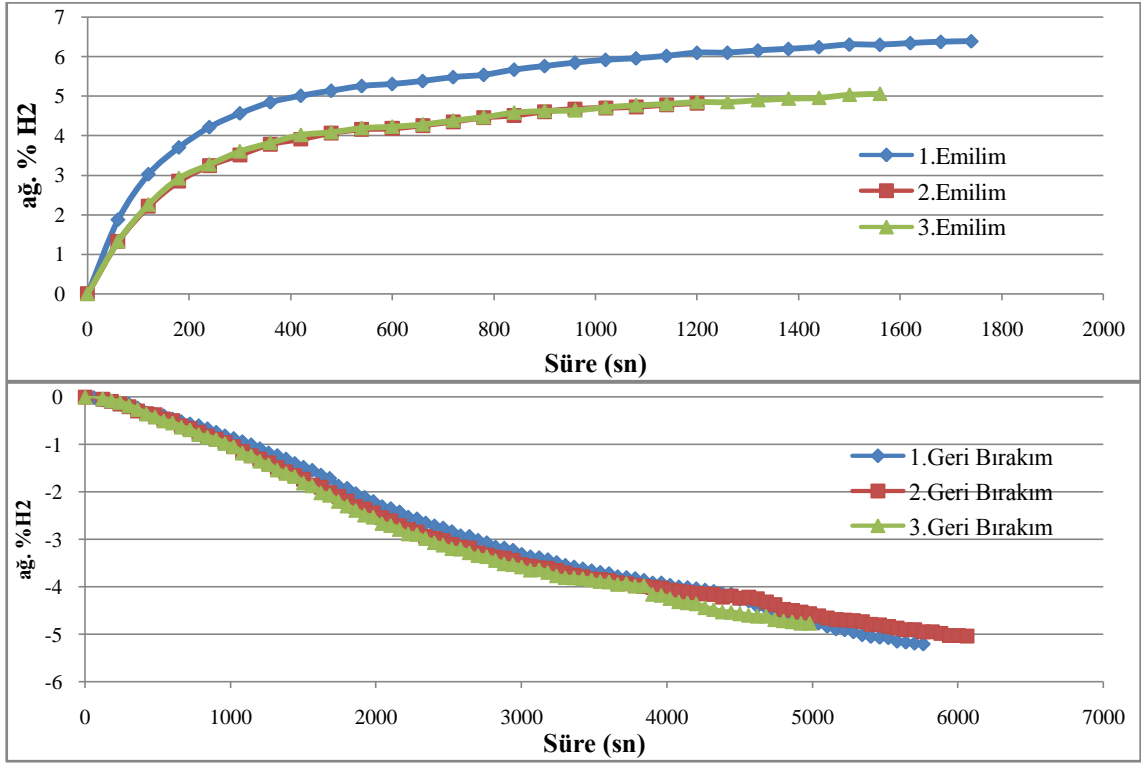
(b)

Şekil 7.40. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5X$ $X=(V, Nb, Ti$ ve Grafit) tozlarının $340^\circ C$ 'de, a) hidrojen emilim ve b) geri bırakım eğrileri.

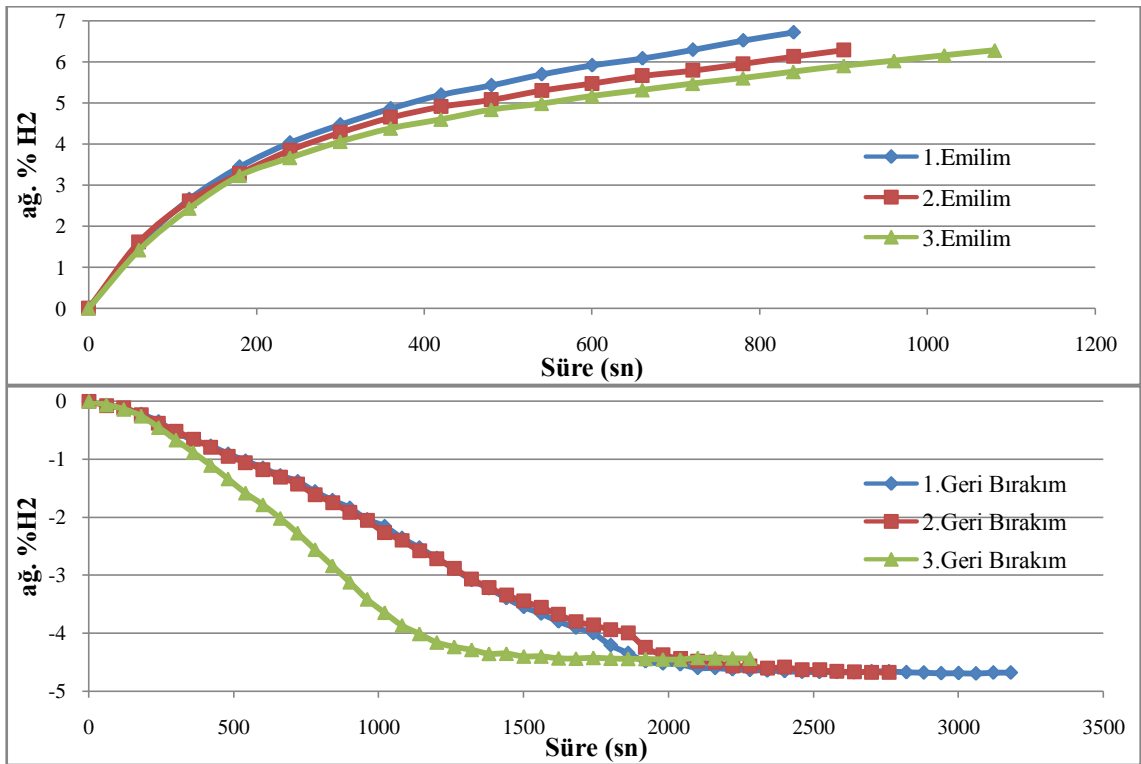
320°C sıcaklıkta gerçekleştirilen depolama deneyleri sonucu elde edilen veriler kullanılarak hazırlanan hidrojen emilim ve geri bırakım diyagramları Şekil 7.41-45’de verilmektedir. Ti dışındaki katkıların hidrojen emilim hızını arttırıcı etkisi bu sıcaklıkta da gözlenmektedir. Hidrojen emilimi açısından en yüksek iyileştirici etki grafit katkıli sistemdedir. Öğütülmüş MgH_2 ’ün yaklaşık olarak 1440 saniyede ulaştığı ağırlık %5 hidrojen depolama miktarına grafit katkıli sistemde sadece 420 saniyede ulaşılmıştır. Hidrojen geri bırakımının ise, katkılarla önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta en yüksek geri bırakım hızı Nb katkıli sistemde elde edilmiştir. Hidrojen geri bırakım hızı açısından, Nb katkıli sistemi sırasıyla Grafit, V ve Ti katkıli sistemler izlemektedir.



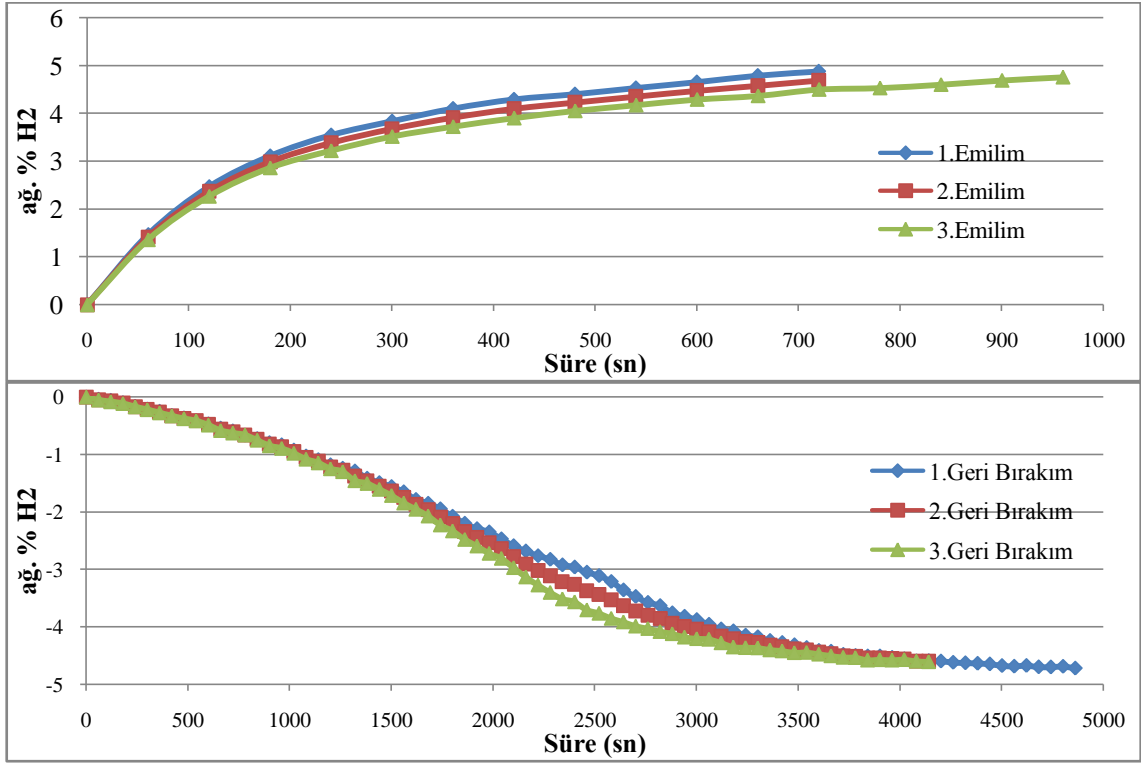
Şekil 7.41. 2 saat öğütülmüş MgH_2 tozunun 320°C’de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



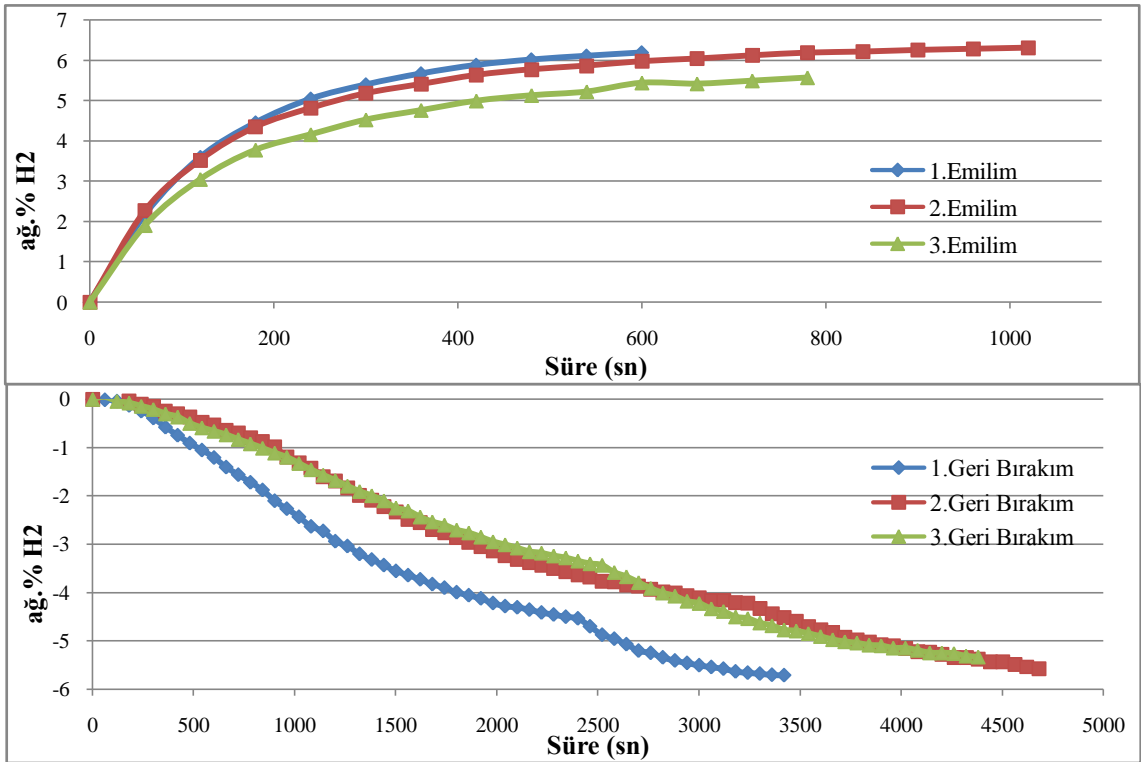
Şekil 7.42. 2 saat öğütülmüş $MgH_2 + a\%5V$ tozunun $320^\circ C$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



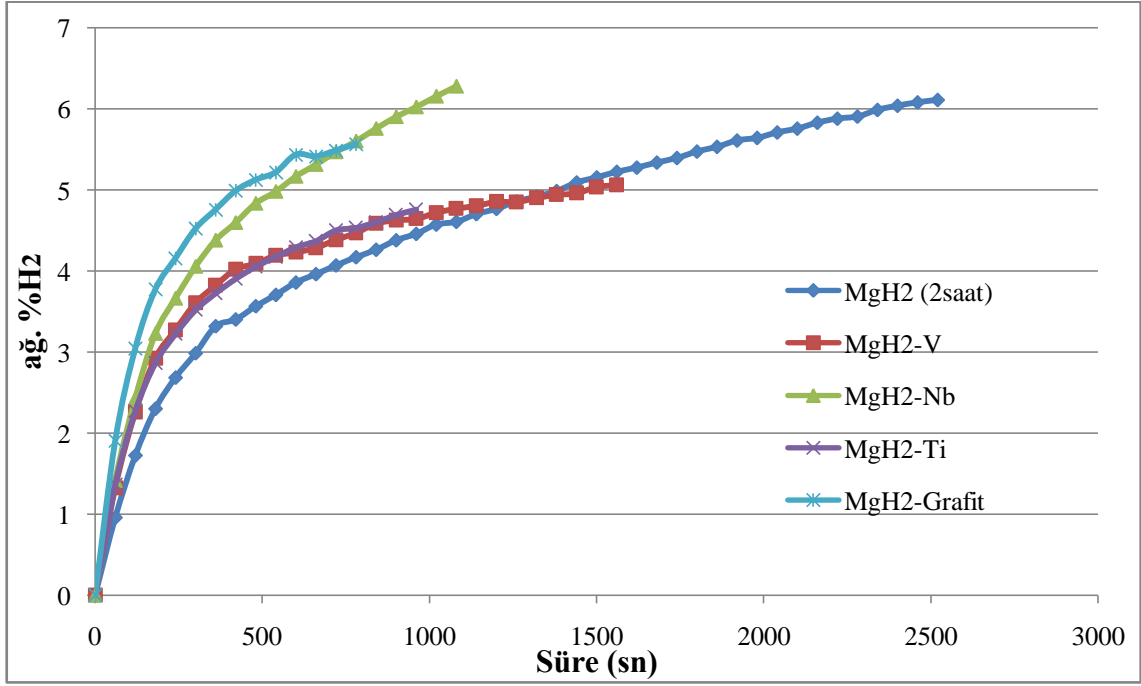
Şekil 7.43. 2 saat öğütülmüş $MgH_2 + a\%5Nb$ tozunun $320^\circ C$ 'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



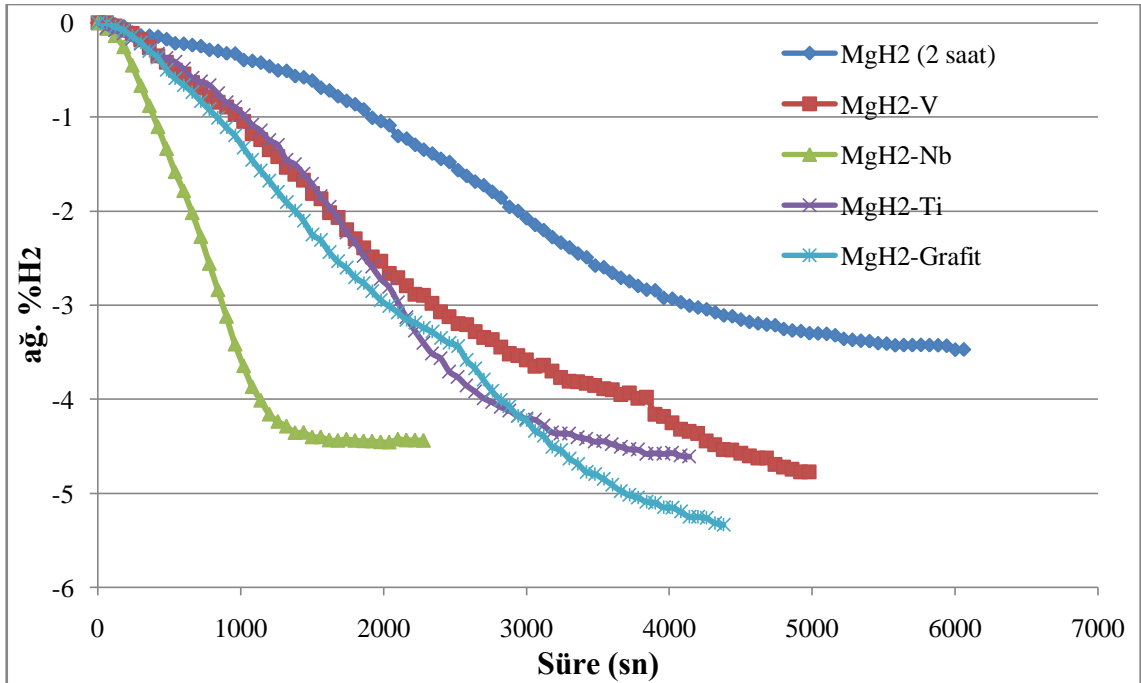
Şekil 7.44. 2 saat öğütülmüş MgH₂+ağ.%5Ti tozunun 320°C'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



Şekil 7.45. 2 saat öğütülmüş MgH₂+ağ.%5Grafrit tozunun 320°C'de hidrojen emilim ve geri bırakım eğrileri.



(a)



(b)

Şekil 7.46. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2 + a\%5X$ ($X=(V, Nb, Ti$ ve Grafit) tozlarının $320^\circ C$ 'de, a) hidrojen emilim ve b) geri bırakım eğrileri.

Öğütülmüş MgH_2 ve MgH_2-X ($X=V, Nb, Ti$ ve Grafit) tozlarının hidrojen geri bırakım kinetikleri, $320^\circ C$, $340^\circ C$ ve $360^\circ C$ de gerçekleştirilen hidrojen depolama deneyleri ile incelenmiştir. Hidrojen geri bırakım verilerinin analizi Bölüm 3.2’de ayrıntılı olarak verilen kinetik modellerden, Johnson-Mehl-Avrami (JMA) ve daralan hacim (CV) modeli kullanılarak yapılmıştır. JMA modelinde aşağıdaki lineer eşitlik kullanılarak çizilen $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ ’e karşın $\ln t$ diyagramlarından elde edilen doğrunun y eksenini kestiği noktadan $\eta \ln k$, doğrunun eğiminden de η bulunmuştur.

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = (\eta \ln k) + \eta \ln t \dots \dots \dots (7.1)$$

Daha sonra çizilen $1/T$ (sıcaklık) – $\ln k$ (hız sabiti) grafiğinin eğiminden hidrojen geri bırakımı için aktivasyon enerjisi (E_A) hesaplanmıştır.

CV modelinde ise aşağıdaki lineer eşitlikler kullanılarak incelemeler yapılmıştır.

$$\ln(1 - [1 - \alpha]^{1/3}) = \ln k + \ln t \dots \dots \dots (7.2)$$

$$\ln(1 - [1 - \alpha]^{1/2}) = \ln k + \ln t \dots \dots \dots (7.3)$$

Çizelge 7.8’de üç farklı modelin kullanılması ile elde edilen hidrojen geri bırakımına ait veriler, literatürde şu ana kadar yapılan çalışma sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen aktivasyon enerjilerinin, literatürde bulunanlarla önemli ölçüde uyumlu olduğu görülmektedir. Öğütülmüş MgH_2 aktivasyon enerjisinin bir miktar fazla çıkması, çalışmamızda öğütme süresinin 2 saatle sınırlandırılmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 7.8. Hidrojen geri bırakım kinetiğinin incelenmesinde üç farklı modelin kullanılmasıyla elde edilen kinetik veriler.

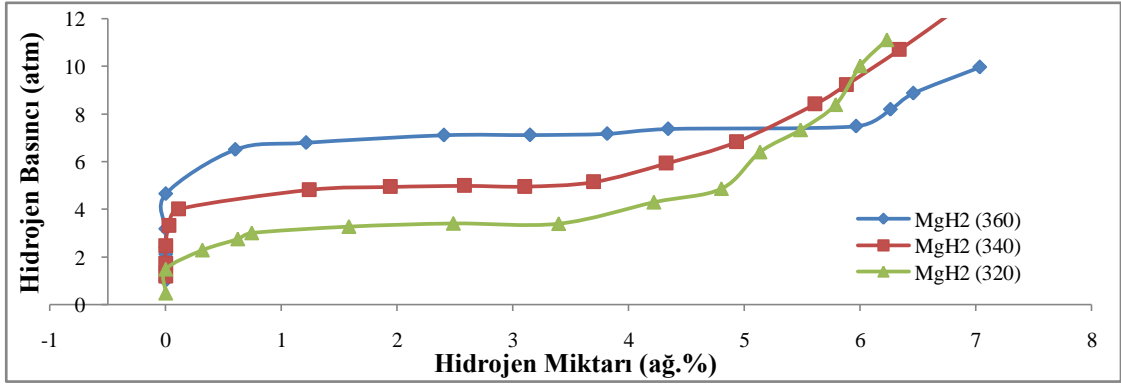
Sistem ↓	T (°C)	Metot									Literatür (E _A = kJ/mol)
		[-ln(1-α)]=nkt			1-(1-α) ^{1/2} =kt			1-(1-α) ^{1/3} =kt			
		η	K (s ⁻¹)	E _A (kJ/mol)	η	K (s ⁻¹)	E _A (kJ/mol)	η	K (s ⁻¹)	E _A (kJ/mol)	
MgH ₂ (2saat)	360	3.10	1.64.10 ⁻⁸	126.79	2.52	2.34.10 ⁻⁷	175.87	2.68	7.46.10 ⁻⁸	223.88	120 (Huot, et. al., 1999); 156 (Huot, et. al., 1999) 160 (Fernandez and Sanchez, 2002)
	340	3.14	1.11.10 ⁻⁹		2.84	5.01.10 ⁻⁹		2.93	2.12.10 ⁻⁹		
	320	1.52	1.37.10 ⁻⁶		1.46	2.00.10 ⁻⁶		1.48	1.18.10 ⁻⁶		
MgH ₂ +ağ.%5V	360	2.79	1.71.10 ⁻⁷	89.30	2.26	1.79.10 ⁻⁶	54.87	2.42	6.12.10 ⁻⁷	77.74	52-99 (Liang, et. al., 200a) 53 (Liang, et. al., 1999b) 95 (Güvendiren, et. al., 2004)
	340	2.55	1.50.10 ⁻⁷		2.23	6.93.10 ⁻⁷		2.32	2.90.10 ⁻⁷		
	320	1.68	1.01.10 ⁻⁶		1.48	3.53.10 ⁻⁶		1.54	1.61.10 ⁻⁶		
MgH ₂ +ağ.%5Nb	360	2.63	5.41.10 ⁻⁷	51.16	2.16	4.24.10 ⁻⁶	130.10	2.30	1.54.10 ⁻⁶	125.24	62-77 (Huot, et. al., 2003a)
	340	2.28	2.84.10 ⁻⁷		1.85	2.90.10 ⁻⁶		1.95	1.19.10 ⁻⁶		
	320	1.94	1.31.10 ⁻⁶		1.43	2.19.10 ⁻⁵		1.55	7.51.10 ⁻⁶		
MgH ₂ +ağ.%5Ti	360	2.75	5.70.10 ⁻⁷	189.22	1.33	3.45.10 ⁻⁴	284.45	1.53	1.00.10 ⁻⁴	259.54	-
	340	2.80	1.69.10 ⁻⁸		2.33	1.72.10 ⁻⁷		2.46	6.24.10 ⁻⁸		
	320	1.53	3.95.10 ⁻⁶		1.40	7.94.10 ⁻⁶		1.49	3.18.10 ⁻⁶		
MgH ₂ +ağ.%5 Grafit	360	2.69	5.22.10 ⁻⁷	125.13	1.65	5.74.10 ⁻⁵	242.97	1.86	1.51.10 ⁻⁵	201	166 (Güvendiren, et. al., 2004)
	340	3.40	9.91.10 ⁻¹⁰		2.54	7.06.10 ⁻⁸		2.68	2.41.10 ⁻⁸		
	320	1.77	6.05.10 ⁻⁷		1.55	2.28.10 ⁻⁶		1.62	1.02.10 ⁻⁶		

7.2.4. Termodinamik İncelemeler

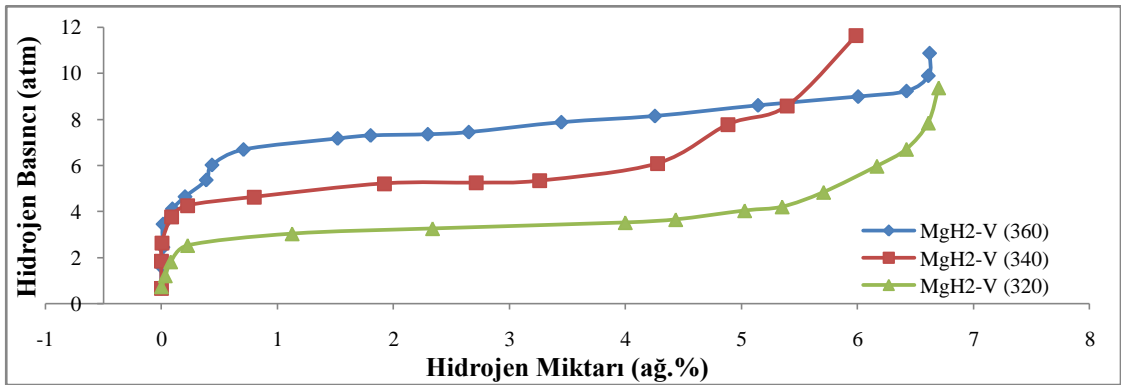
2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5V$, Nb, Ti ve Grafit'in termodinamik özellikleri $320^\circ C$, $340^\circ C$ ve $360^\circ C$ sıcaklıklarda hidrojen emilimine ait basınç-bileşim-sıcaklık diyagramlarının oluşturulmasıyla incelenmiştir. Bu amaçla $360^\circ C$ sıcaklıkta hidrojenini geri vermiş toz, deneyin yapılacağı sıcaklığa soğutulmuştur. Daha sonra sisteme yaklaşık olarak 1 atm hidrojen gazı verilerek, hidrojen basıncında düşüş gözlenmiştir. 300 saniye sonunda hidrojen basıncında düşüş gözlenmediği takdirde sistemin hidrojen basıncı 1 atm daha arttırılmıştır. Bu şekilde gerçekleştirilen basınç artışlarında, hidrojen basıncında düşüşün gerçekleştiği basınç aralığında emilim sona erinceye kadar çalışılarak tozun plato basıncı belirlenmiştir. Sistemlerin tümünde tek bir plato basıncı olup, düz bir şekle sahip olmamasından dolayı ortalama değerler alınarak plato basınçları belirlenmiştir. Hidrojen basıncı 1 atm aralıklarla 10 atm civarına kadar artırılarak P-C-T diyagramları oluşturulmuştur. Depolanan hidrojen miktarı 10 atm basınç uygulanması sonunda elde edilen basınç düşüşleri toplamından, daha önce gerçekleştirilen kalibrasyon deneyleri sonucunda elde edilen düzeltme faktörleri de hesaba katılarak belirlenmiştir (Çizelge 7.9). 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5 V$, Nb, Ti ve Grafit' in $320^\circ C$, $340^\circ C$ ve $360^\circ C$ sıcaklıklarda elde edilen P-C-T diyagramları Şekil 7.47- 51'de verilmektedir. Şekil 7.52-54'de plato basıncı değişiminin gözlenebilmesi açısından hazırlanan $320^\circ C$, $340^\circ C$ ve $360^\circ C$ sıcaklıklardaki karşılaştırmalı eğriler verilmektedir. Ti katkılı sistemin plato basınç değerleri katkısız öğütülen MgH_2 'ünkine oldukça yakındır. Diğer sistemlerde plato basıncında MgH_2 'ye oranla artış gözlenmektedir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen plato basınçlarından Van't Hoff eşitliği ile hidrür oluşum entalpi ve entropileri belirlenmiştir.

$$\ln P_p = \frac{\Delta H}{R} - \frac{\Delta S}{R} \dots \dots \dots (7.4)$$

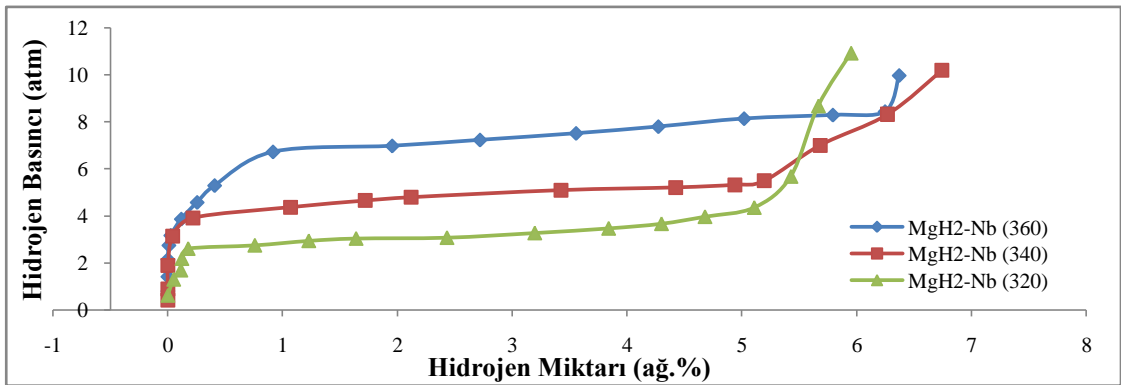
Burada P_p plato basıncını (atm), ΔH oluşum entalpisini ($kJ.mol^{-1}$), ΔS entropiyi ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) vermektedir. Entalpi ve entropi değerlerinin belirlenmesi için kullanılan $\ln P_p-1/T$ diyagramları Şekil 7.55'de verilmektedir.



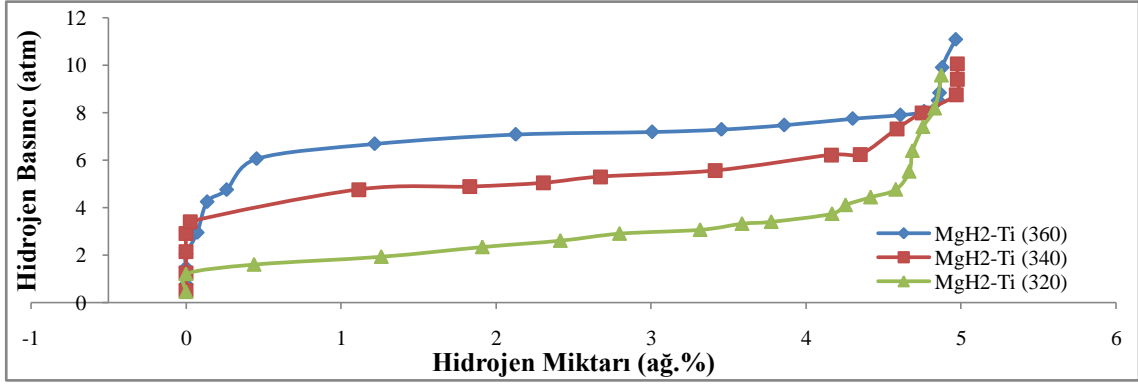
Şekil 7.47. 2 saat öğütülmüş MgH_2 'ün 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklardaki P-C-T diyagramları.



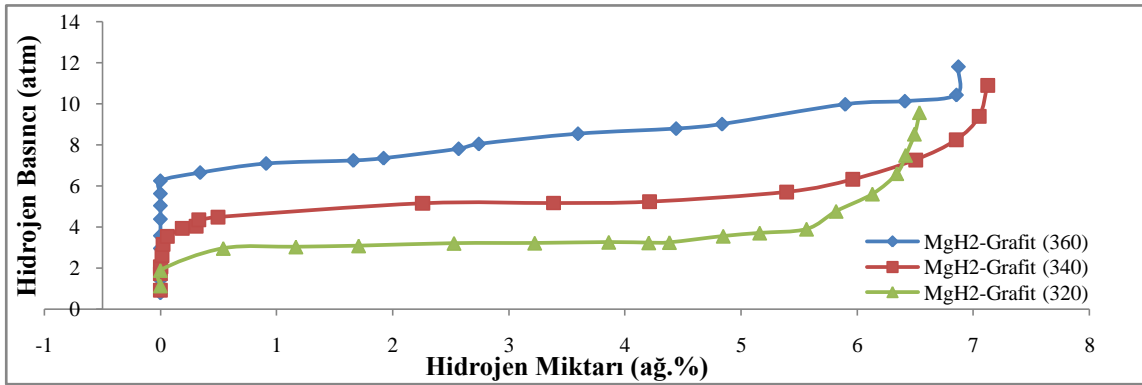
Şekil 7.48. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5 V$ ' un 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklardaki P-C-T diyagramları.



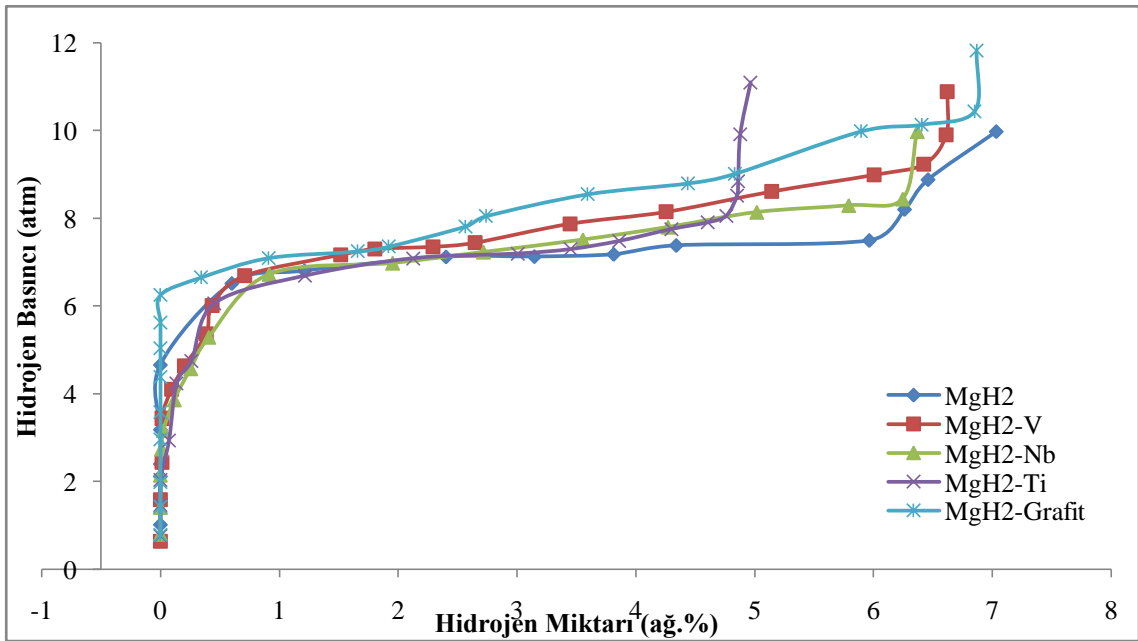
Şekil 7.49. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ağ.\%5 Nb$ ' un 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklardaki P-C-T diyagramları.



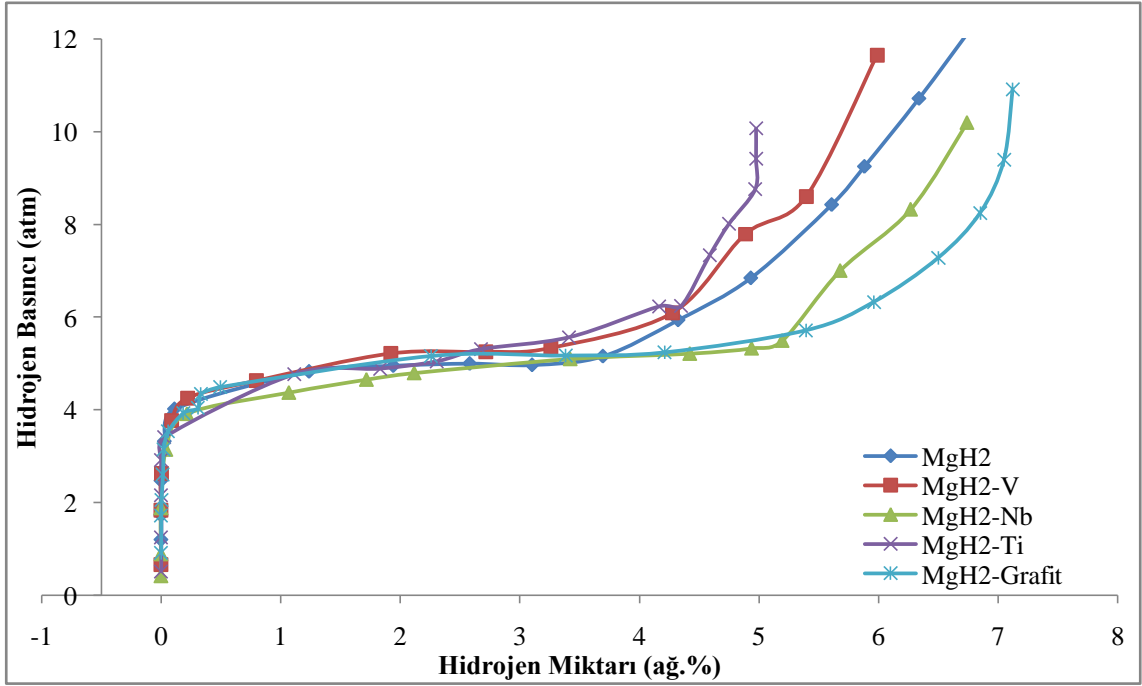
Şekil 7.50. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ag.\%5 Ti$ ' un 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklardaki P-C-T diyagramları.



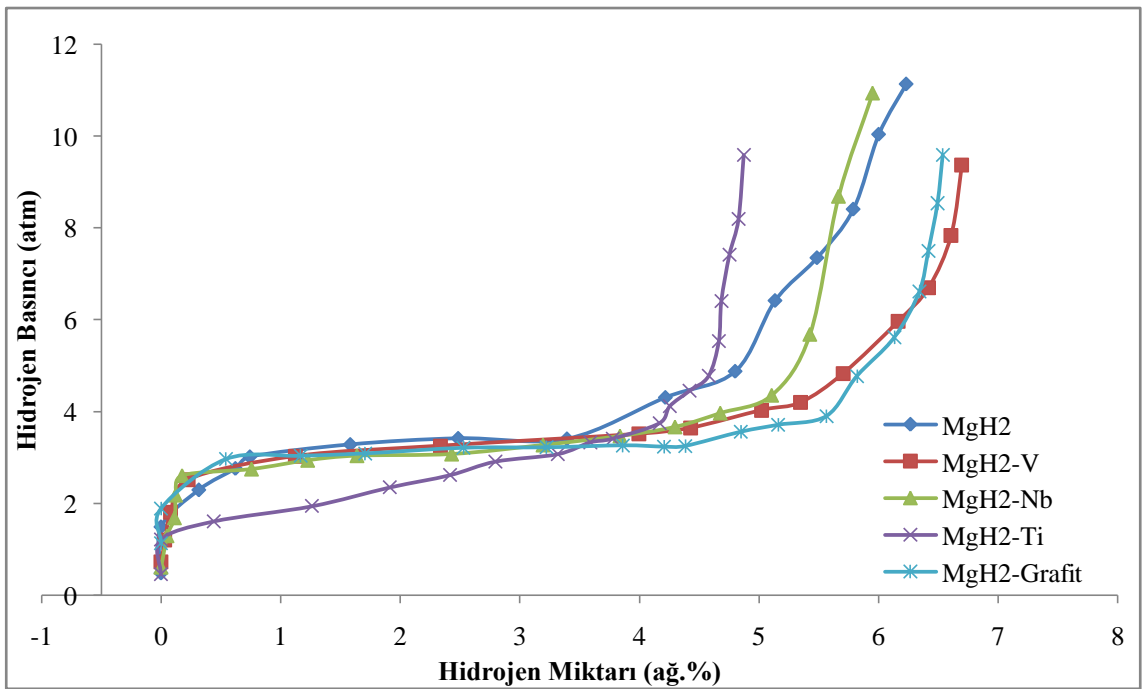
Şekil 7.51. 2 saat öğütülmüş $MgH_2+ag.\%5 Grafit$ ' in 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklardaki P-C-T diyagramları.



Şekil 7.52. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ag.\%5X$ X=(V, Nb, Ti ve Grafit) tozlarının 360°C' de P-C-T diyagramları.



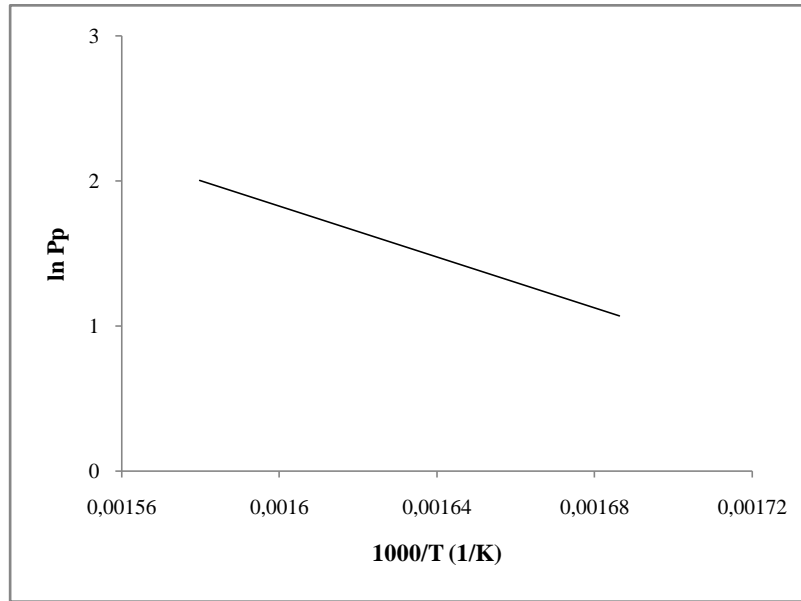
Şekil 7.53. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5X$ X=(V, Nb, Ti ve Grafit) tozlarının $340^\circ C$ ' de P-C-T diyagramları.



Şekil 7.54. 2 saat öğütülmüş MgH_2 ve $MgH_2+ağ.\%5X$ X=(V, Nb, Ti ve Grafit) tozlarının $320^\circ C$ ' de P-C-T diyagramları.

Çizelge 7.9. P-C-T diyagramlarından belirlenen hidrojen depolama miktarları.

Öğütme Sistemi	Hidrojen Miktarı (ağ. %H ₂)		
	320°C	340°C	360°C
2 saat öğütülmüş MgH ₂	6.23	6.84	7.03
MgH ₂ +ağ. %5V	6.96	5.98	6.62
MgH ₂ +ağ. %5Nb	5.95	6.74	6.36
MgH ₂ +ağ. %5Ti	4.87	4.97	4.96
MgH ₂ +ağ. %5Grafıt	6.53	7.12	6.86

Şekil 7.55. 2 saat öğütülmüş MgH₂'e ait Van't Hoff diyagramı.

Van't Hoff diyagramlarından elde edilen entalpi değerleri Çizelge 7.10'da verilmektedir.

Çizelge 7.10. Van't Hoff diyagramlarından elde edilen entalpi ve entropi değerleri.

Öğütme Sistemi	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
2 saat öğütülmüş MgH ₂	-72.2	-131.53
MgH ₂ +ağ.%5V	-72.26	-131.47
MgH ₂ +ağ.%5Nb	-71.50	-129.93
MgH ₂ +ağ.%5Ti	-73.18	-132.30
MgH ₂ +ağ.%5Grafit	-72.54	-132.00

Çizelge 7.10'da bulunan entalpilerden, MgH₂'ün katkılarla yapılan öğütmeler sonucunda termodinamik özelliklerinin değişmediği görülmektedir. Bunun yanında, Huot ve arkadaşları (1999), herhangi bir katkı olmaksızın MgH₂'ün öğütülmesinde termodinamik özelliklerin değişmediğini açıklamışlardır. Bu çalışmada bulunan öğütülmüş MgH₂'ün entalpi değeri, literatürde bulunan öğütülmemiş MgH₂'nin entalpi değeri ile aynıdır. Bu sonuçta Huot ve arkadaşlarının (1999) öğütmenin termodinamik özellikler üzerine etkisinin olmadığı fikrini doğrulamaktadır.

MgH₂'ün öğütülmesinde entalpi değerleri; Bogdanovic ve arkadaşları (1999) tarafından -72.6 - -74.7 kJ.mol⁻¹ ile Güvendiren ve arkadaşları (2004) tarafından -79.9 kJ.mol⁻¹ tespit edilmiş olup bu çalışmada bulunanla (-72.2 kJ.mol⁻¹) benzerdir.

MgH₂+at.%5V sisteminde, Liang ve arkadaşları (1999) -74.4 kJ.mol⁻¹, Güvendiren ve arkadaşları (2004) -82.06 kJ.mol⁻¹, entalpi değerleri belirlemişlerdir. Bu çalışmada V katkılı sistemde bulunan -72.26 kJ.mol⁻¹ entalpi değeri de bunlarla uyum göstermektedir.

BÖLÜM 8

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanımının önündeki engellerin başında, güvenli ve verimli bir şekilde depolanması gelmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmalar hidrojenin katı halde, metal hidrürlerde depolanması üzerine yoğunlaşmıştır. Magnezyum hidrür ise, yüksek depolama kapasitesi (ağ.%7.6) ve ucuzluğu ile dikkat çekmektedir. Ancak magnezyum hidrürün hidrojen geri bırakım sıcaklığının yüksek, hidrojen geri bırakım hızının düşük oluşu dezavantajdır. Bu çalışmada magnezyum hidrürün geri bırakım sıcaklığının düşürülmesi ve hidrojen emilim/geri bırakım hızının iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Magnezyum hidrürün katkısız ve ağırlıkça %5 Vanadyum, Niobyum, Titanyum ve Grafit katkıları ile 2 saat öğütülmesiyle elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- Hidrojen geri bırakım sıcaklığı açısından;

MgH₂ katkı olmadan 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 saatlik sürelerde öğütülmüştür. Öğütme süresine bağlı olarak MgH₂' ün hidrojen geri bırakım sıcaklığının değiştiği gözlenmiştir. Öğütülmemiş MgH₂ hidrojeni 421 °C de geri verirken, 0.5, 1, 2, 5, 10 ve 20 saat öğütme sonunda hidrojen geri bırakım sıcaklığı sırasıyla, 387 °C, 379 °C, 360 °C, 372 °C, 375 °C ve 389 °C olarak belirlenmiştir. En düşük hidrojen geri bırakım sıcaklığı 2 saat öğütme sonucunda elde edilmiştir. MgH₂' ün, öğütme süresi ile değişen hidrojen geri bırakım sıcaklığının, toz partikül boyutu ve özgül yüzey alanı ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Tozların partikül boyutunun azalması ve özgül yüzey alanının artması hidrojen geri bırakım sıcaklığının düşmesini sağlamaktadır. Öğütme süresine bağlı olarak tozların kristalin boyutu değişiminin, hidrojen geri bırakım sıcaklığına etkisinin olmadığı veya çok az olduğu bulunmuştur.

En düşük hidrojen geri bırakım sıcaklığının elde edildiği 2 saatlik sürede, MgH_2 'ün ağırlık %5V, Nb, Ti ve Grafit ile öğütülmesi sonucunda da, hidrojen geri bırakım sıcaklığının öğütülmemiş MgH_2 tozununkine oranla düştüğü gözlenmiştir. Katkılar olmadan yapılan öğütmelerde olduğu gibi hidrojen geri bırakım sıcaklığındaki düşüşün partikül boyutu ve özgül yüzey alanı ile ilişkili olduğu belirlenmiştir. Katkılarla yapılan öğütmelerin hiçbirinde, katkı olmadan yapılan 2 saatlik öğütme sonucunda elde edilen kadar düşük hidrojen geri bırakım sıcaklığı elde edilememiştir. Katkılarla yapılan öğütmelerde bulunan bir diğer sonuç, kristalin boyutunun hidrojen geri bırakım sıcaklığına etkisi olmadığıdır.

- Hidrojen emilim ve geri bırakım hızının iyileştirilmesi açısından;

Öğütmenin hidrojen emilim ve geri bırakımını oldukça iyileştirildiği belirlenmiştir. Hidrojen depolama deneylerinin yapıldığı 320°C, 340°C ve 360°C sıcaklıklarda öğütülmemiş MgH_2 tozu hidrojeni geri vermezken, 2 saat öğütülmüş MgH_2 geri bırakımı hızı artmıştır. Katkılarla yapılan öğütmenin hidrojen geri bırakım hızına etkisinin, katkı olmadan yapılan öğütmeye oranla daha fazla olduğu belirlenmiştir.

360°C ve 340°C'de yapılan hidrojen depolama deneyleri sonucunda, hidrojen emilim hızının grafit katkılı sistemde en fazla olduğu, diğer sistemlerin hidrojen emilim hızlarında belirgin farklar bulunmadığı belirlenmiştir. 360°C sıcaklıkta en hızlı hidrojen geri bırakım grafit katkılı sistemde gerçekleşmiş olup, onu sırasıyla Ti, Nb ve V katkılı sistemler izlemektedir. 340°C sıcaklıkta hidrojen geri bırakım hızı azalan sırayla, Grafit, V, Nb ve Ti katkılı sistemler şeklinde bulunmuştur.

320°C' de yapılan hidrojen depolama deneyleri sonucunda, hidrojen emilim hızının grafit katkılı sistemde en fazla olduğu ve onu sırasıyla, Nb, Ti ve V katkılı sistemlerin izlediği belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta en hızlı hidrojen geri bırakım Nb katkılı sistemde gerçekleşmiş olup, onu sırasıyla Grafit, Ti ve V katkılı sistemler izlemektedir.

Sonuç olarak deneylerin yapıldığı sıcaklıklarda hidrojen emilimi ve geri bırakım hızında en yüksek etkiyi grafitin yaptığı söylenebilir. 360°C ve 340°C sıcaklıklarda hidrojen geri bırakımı açısından en yüksek iyileştirici etki grafitte ait olup, 320°C sıcaklıkta Nb' un daha yüksek iyileştirici etkisi olduğu görülmektedir.

Katkılarla yapılan öğütme sonucunda MgH₂' ün plato basıncının bir miktar yükseldiği, termodinamik özelliklerininse değişmediği bulunmuştur. Ti dışındaki öğütmelerin tümünde aktivasyon enerjilerinin azaldığı belirlenmiştir.

Bu konuda yapılacak bilimsel çalışmalarla ilgili şu önerilerde bulunulabilir:

Hidrojenin depolama sorununun çözümünde MgH₂ umut verici bir malzemedir. MgH₂' ün hidrojen geri bırakım sıcaklığının düşürülmesi ve hidrojen geri bırakım hızının artırılmasında, mekanik öğütmenin ve katkıların olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Mekanik öğütme işleminin süresi, partiküllerin topaklaşmasını önleyecek, en düşük partikül boyutu ve en yüksek yüzey alanının elde edildiği süre ile sınırlandırılmalıdır. Öğütme süresinin sınırlandırılması, gereksiz yapılacak yüksek süreli öğütmenin getireceği yüksek işlem maliyetlerini de ortadan kaldıracaktır. Bu çalışmada kullanılan katkıların miktarlarının değiştirilmesi veya farklı sıcaklıklardaki etkileri göz önüne alınarak çeşitli kombinasyonlarda bir arada kullanılması, bundan sonra MgH₂' ün hidrojen geri bırakımının iyileştirilmesi için yapılacak çalışmalara önerilebilir.

BÖLÜM 9

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abdellaoui, M., Cracco, D. and Percheron-Guegan, A., 1998, Structural characterization and reversible hydrogen absorption properties of Mg₂Ni rich nanocomposite materials synthesized by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 268, 233-240.
- Aceves, M.S., Berry, G.G., Martinez-Frias, J. and Espinosa-Loza, F., 2006, Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, Issue 15, 2274-2283.
- Aguey-Zinsou, K.-F., Ares Fernandez, J.R., Klassen, T. and Bormann, R., 2006, Using MgO to improve the (de)hydriding properties of magnesium, *Materials Research Bulletin*, 41, 1118-1126.
- Aguey-Zinsou, K.-F., Nicolaisen, T., Ares Fernandez, J.R., Klassen, T. and Bormann, R., 2007 a, Effect of nanosized oxides on MgH₂ (de)hydriding kinetics, *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435, 738-742.
- Aguey-Zinsou, K.-F., Ares Fernandez, J.R., Klassen, T. and Bormann, R., 2007 b, effect of Nb₂O₅ on MgH₂ properties during mechanical milling, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2400-2407.
- Ananthachar, V. and Duffy, J.J., 2005, Efficiencies of hydrogen storage systems onboard fuel cell vehicles, *Solar Energy*, Volume 78, Issue 5, 687-694.
- Angus, H.C., 1981, Rechargeable metallic hydrides for hydrogen storage, *Phys. Technol.*, Vol.12, 245-257.

- Ares, J.R., Aguey-Zinsou, K.-F., Klassen, T. and Bormann, R., 2007, Influence of impurities on the milling process of MgH_2 , *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435, 729-733.
- Barkhordarian, G., Klassen, T. and Borman, R., 2004, Effect of Nb_2O_5 content on hydrogen reaction kinetics of Mg, *Journal of Alloys and Compounds*, 364, 242-246.
- Barkhordarian, G., Klassen, T. and Borman, R., 2006, Kinetic investigation of the milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb_2O_5 contents, *Journal of Alloys and Compounds*, 407, 249-255.
- Baybörü, E., 2001, Mechanical milling of magnesium powders and measurement of their hydrogen sorption characteristics, M.S. thesis, The Middle East Technical University, 102 p.
- Benjamin, J.S., 1992, Fundamentals of Mechanical alloying, *Materials Science Forum*, Vol. 88-90, 1-18.
- Berlouis, L.E., Honnor, P. and Hall, P.J., 2006, An investigation of the effect of Ti, Pd and Zr on the dehydriding kinetics of MgH_2 , *Journal of Materials Science*, 41, 6403-6408.
- Berube, V., Radtke, G., Dresselhaus, M. and Chen, G., 2007, Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review, *International Journal of Energy Research*, 31, 637-663.
- Bhat, V.V., Rougier, A., Aymard, L., Darok, X., Nazri, G. and Tarascon, J.M., Catalytic activity of oxides and halides on hydrogen storage of MgH_2 , 2006, *Journal of Power Sources*, 159, 107-110.

- Bobet, J.-L., Akiba, E., Nakamura, Y. and Darriet, B., 2000, Study of Mg-M (M=Co, Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying — hydrogen sorption properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 987-996.
- Bobet, J.-L., Grigorova, E., Khrussanova, M., Khristov, M., Stefanov, P., Peshev, P. and Radev, D., 2004, Hydrogen sorption properties of graphite-modified magnesium nanocomposites prepared by ball-milling, *Journal of Alloys and Compounds*, 366, 298-302.
- Bobet, J.-L., Grigorova, E., Khrussanova, M., Khristov, M. and Peshev, P., 2003, Hydrogen sorption properties of the nanocomposite 90 wt% Mg₂Ni+10 wt% V, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, 593-597.
- Bogdanovic, B., Hofmann, H., Neuy, A., Reiser, A., Schlichte, K., Spliethoff, B. and Wessel, S., 1999, Ni-Doped versus undoped Mg-MgH₂ materials for high temperature heat or hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds*, 292, 57-71.
- Bouaricha, S., Dodelet, J.P., Guay, D., Huot, J., Boily, S. and Schulz, R., 2000, Effect of carbon containing compounds on the hydriding behavior of nanocrystalline Mg₂Ni, *Journal of Alloys and Compounds*, 307, 226-233.
- Bouaricha, S., Dodelet, J.P., Guay, D., Huot, J. and Schulz, R., 2001, Activation characteristics of graphite modified hydrogen absorbing materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 325, 245-251.
- Bouaricha, S., Huot, J., Guay, D. and Schulz, R., 2002, Reactivity during cycling of nanocrystalline Mg-based hydrogen storage compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 909-913.

- Chandra, D., Reilly, J.J. and Chellappa, R., 2006, Metal hydrides for vehicular applications: the state of the art, *Journal of the Minerals*, Volume 58, Issue 2, 26-32.
- Charbonnier, J., de Rango, P., Fruchart, D., Miraglia, S., Pontonnier, L., Rivoirard, S., Skryabina, N. and Vulliet, P., 2004, Hydrogenation of transition element additives (Ti, V) during ball milling of magnesium hydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 383, 205-208.
- Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J. and Lee Tan, K., 2002, Interaction of hydrogen with metal nitrides and imides, *Nature*, 420, 302-304.
- Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J. and Lee Tan, K., 2003, Interaction between lithium amide and lithium hydride, *J. Phys. Chem. B*, 107, 10967-10970.
- Conte, M., Iacobazzi, A., Ronchetti, M. and Vellone, R., 2001, Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives, *Journal of Power Sources*, 100, 171-187.
- Conte, M., Prosini P.P. and Passerini, S., 2004, Overview of energy/hydrogen storage: state-of-art of the Technologies and prospects for nanomaterials, *Mat.Sci.Eng. B108*, 2-8.
- Czujko, T., Varin, R.A., Wronski, Z., Zaranski, Z. and Durejko, T., 2007, Synthesis and hydrogen desorption properties of nanocomposite magnesium hydride with sodium borohydride (MgH_2+NaBH_4), *Journal of Alloys and Compounds*, 427, 291-299.
- Dal Toe, S., Lo Russo, S., Maddalena, A., Principi, G., Saber, A., Sartori, S. and Spataru, T., 2004, Hydrogen desorption from magnesium hydride-graphite nanocomposites produced by ball milling, *Materials Science and Engineering B*, 108, 24-27.

- David, E., 2005, An overview of advanced materials for hydrogen storage, *Journal of Materials Processing Technology*, 162-163, 169-177.
- Debouche, Z., Djaozandry, R., Huot, J., Boily, S., Goyette, J., Bose, T.K. and Schulz, R., 2000, Influence of cycling on the thermodynamic and structure properties of nanocrystalline magnesium based hydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 305, 264-271.
- Debouche, Z., Goyette, J., Bose, T.K. and Schulz, R., 2003, Moisture effect on hydrogen storage properties of nanostructured MgH_2 -V-Ti composite, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 983-988.
- Dornheim, M., Doppiu, S., Barkhordarian, G., Boesenberg, U., Klassen, T., Gutfleisch, O. and Bormann, R., 2007, Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydrides composites, *Scripta Materiala*, 56, 841-846.
- Dornheim, M., Eigen, N., Barkhordarian, G., Klassen, T. and Bormann, R., 2006, Tailoring hydrogen storage materials towards application, *Advanced Engineering Materials*, 8, No:5, 377-385.
- Dresselhaus, M., 2004, Basic research needs for the hydrogen economy, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage, and Use, 161p.
- Esayed, A.Y., 2001, Metal hydrides, Energy Sources, Part A: Recovery Utilization, and Environmental Effects, 23: 257-265.
- Ewald, R., 1998, Requirements for advanced mobile storage systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 23, Issue 9, 803-814.

- Fakioğlu, E., Yürüm, Y. ve Veziroğlu, T.N., 2004, A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1371-1376.
- Fernandez, J.F. and Sanchez, C.R., 2002, Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium, *Journal of Alloys and Compounds*, 340, 189-198.
- Fichtner, M., 2005, Nanotechnological aspects in materials for hydrogen storage, *Advanced Engineering Materials*, 7, No. 6, 443-455.
- Friedrichs, O., Aguey-Zinsou, F., Ares Fernandez, J.R., Sanchez-Lopez, J.C., Justo, A., Klassen, T., Bormann, R. and Fernandez, A., 2006a, MgH₂ with Nb₂O₅ as additive, for hydrogen storage: chemical, structural and kinetic behavior with heating, *Acta Materialia*, 54, 105-110.
- Friedrichs, O., Klassen, T., Sanchez-Lopez, J.C., Bormann, R. and Fernandez, A., 2006b, Hydrogen sorption improvement of nanocrystalline MgH₂ by Nb₂O₅ nanoparticles, *Scripta Materialia*, 54, 1293-1297.
- Fujii, H. and Ichikawa, T., 2006, Recent development on hydrogen storage materials composed of light elements, *Physica B*, 383, 45-48.
- Gennari, F.C., Castro, F.J. and Urretavizcaya, G., 2001, Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 321, 46-53.
- Grigorova, E., Khristov, M., Khrussanova, M., Bobet, J.-L. and Peshev, P., 2005, Effect of additives on the hydrogen sorption properties of mechanically alloyed composites based on Mg and Mg₂Ni, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1099-1105.

- Grigorova, E., Khristov, M., Khrussanova, M. and Peshev, P., 2006, Addition of 3d-metals with formation of nanocomposites as a way to improve the hydrogenation characteristics of Mg₂Ni, *Journal of Alloys and Compounds*, 414, 298-301.
- Gutfleish, O., Schlorke-de Boer, N., Ismail, N., Herrich, M., Walton, A., Speight, J., Harris, I.R., Pratt, A.S. and Züttel, A., 2003, Hydrogenation properties of nanocrystalline Mg- and Mg₂Ni-based compounds modified with platinum group metals (PGMs), *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, 598-602.
- Güvendiren, M., Baybörü, E. and Öztürk, T., 2004, Effects of additives on mechanical milling and hydrogenation of magnesium powders, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 491-496.
- Hanada, N., Ichikawa, T., Hino, S. and Fujii, H., 2006a, Remarkable improvement of hydrogen sorption kinetics in magnesium catalyzed with Nb₂O₅, *Journal of Alloys and Compounds*, 3420, 46-49.
- Hanada, N., Ichikawa, T., Orimo, S.-I. and Fujii, H., 2004, Correlation between hydrogen storage properties and structural characteristics in mechanically milled magnesium hydride MgH₂, *Journal of Alloys and Compounds*, 366, 269-273.
- Hanada, N., Ichikawa, T., Orimo, S.-I. and Fujii, H., 2005a, Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH₂ prepared by mechanical milling, *J. Phys. Chem. B.*, 109, 7188-7194.
- Hanada, N., Ichikawa, T. and Fujii, H., 2005b, Catalytic effect of Ni nano-particle and Nb oxide on hydrogen desorption properties in MgH₂ prepared by ball milling, *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, 716-719.

- Hanada, N., Ichikawa, T. and Fujii, H., 2006b, Catalytic effect of niobium oxide on hydrogen storage properties of mechanically ball milled MgH_2 , *Physica B*, 383, 49-50.
- Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., von Zeppelin, F., Chen, X., Dettlaff-Weglikowska, U. and Roth, S., 2003, Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium?, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, 433-437.
- Huang, Z.G., Guo, Z.P., Calka, A., Wexler, D. and Liu, H.K., 2007, Improvement in hydrogen cycling properties of magnesium through added graphite, *Materials Letters*, 61, 3163-3166.
- Huang, Z.G., Guo, Z.P., Calka, A., Wexler, D., Wu, J., Notten, P.H.L. and Liu, H.K., 2007, Noticeable improvement in the desorption temperature from graphite in rehydrogenated MgH_2 /graphite composite, *Materials Science Engineering A*, 447, 180-185.
- Huhn, P.-A., Dornheim, M., Klassen, T. and Bormann, R., 2005, Thermal stability of nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, 499-502.
- Huot, J., Liang, G., Boily, S., Van Neste, A. and Schulz, R., 1999, Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295, 495-500.
- Huot, J., Liang, G. and Schulz, R., 2001, Mechanically alloyed metal hydride systems, *Applied Physics A*, 72, 187-195.

- Huot, J., Pelletier, J.F., Liang, G., Sutton, M. and Schulz, R., 2002, Structure of nanocomposite metal hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332, 727-731.
- Huot, J., Pelletier, J.F., Lurio, L.B., Sutton, M. and Schulz, R., 2003 a, Investigation of dehydrogenation mechanism of $\text{MgH}_2\text{-Nb}$ nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds*, 348, 319-324.
- Huot, J., Tremblay, M.-L. and Schulz, R., 2003 b, Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, 603-607.
- Inamura, H., Tabata, S., Shigetomi, N., Takesue, Y and Sakata, Y., 2002, Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium, *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332, 579-583.
- Ivanov, E., Konstanchuk, I., Bokhonov, B. and Boldyrev, V., 2003, Hydrogen interaction with mechanically alloyed magnesium–salt composite materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 359, 320-325.
- Janot, R., Aymard, L., Rougier, A., Nazri, G.A. and tarascon, J.M., 2003, Enhanced hydrogen sorption capacities and kinetics of Mg_2Ni alloys by ball-milling with carbon and Pd coating, *Journal of Materials Research*, 18, 1749-1752.
- Jensen, T.R., Andreasen, A., Vegge, T., Andreasen, J.W., Stahl, K., Pedersen, A.S., Nielsen, M.M., Molenbroek, A.M. and Besenbacher, F., 2006, Dehydrogenation kinetics of pure and nickel-doped magnesium hydride investigated by in situ time-resolved powder X-ray diffraction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2052-2062.

- Jung, K.S., Lee, E.Y. and Lee, K.S., 2006, Catalytic effects of metal oxide on hydrogen absorption of magnesium metal hydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 421, 179-184.
- Khrussanova, M., Grigorova, E., Mitov, I., Radev, D. and Peshev, P., 2001, Hydrogen sorption properties of an Mg–Ti–V–Fe nanocomposite obtained by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 327, 230-234.
- Langmi, H.W. and McGrady, G.S., Non-hydride systems of the main group elements as hydrogen storage materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 925-935.
- Larsen, H., Feidenhans'l, R. and Petersen, L.S., 2004, Hydrogen and its competitors, *RisØ Energy Report 3*, 72 p.
- Liang, G., Huot, J., Boily, S., Van Neste, A. and Schulz, R., 1999a, Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 -Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems, *Journal of Alloys and Compounds*, 292, 247-252.
- Liang, G., Huot, J., Boily, S., Van Neste, A. and Schulz, R., 1999b, Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH_2 -V nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, 291, 295-299.
- Liang, G., Huot, J., Boily, S. and Schulz, R., 2000 a, Hydrogen desorption kinetics of a mechanically milled MgH_2 -5at.%V nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, 305, 239-245.
- Liang, G., Huot, J., Boily, S. Van Neste, A. and Schulz, R., 200 b, Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi₅ and MgH_2 -LaNi₅ composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 297, 261-265.

- Liang, G., Huot, J. and Schulz, R., 2001, Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi₅-based materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 320, 133-139.
- Lide, D.R., 2003, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 84th Edition, Boca Raton, USA, 3000 p.
- Lukashev, R.V., Klyamkin, S.N. and Tarasov, B.P., 2006, Preparation and properties of hydrogen-storage composites in the MgH₂-C system, *Inorganic Materials*, 42, 726-732.
- Luo, W., 2004, (LiNH₂-MgH₂): a viable hydrogen storage system, *Journal of Alloys and Compounds*, 381, 284-287.
- Maddalena, A., Petris, M., Palade, P., Sartori, S., Principi, G., Settimo, E., Molinas, B. and Lo Russo, S., 2006, Study of Mg-based materials to be used in a functional solid state hydrogen reservoir for vehicular applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2097-2103.
- Martin, J.D., 2004, *Using X Powder: A software package for Powder X-Ray diffraction analysis*. www.xpowder.com D.L. GR 1001/04. ISBN 84-609-1497-6. Spain. 105 p.
- Mao, S.S. and Chen, X., 2007, Selected nanotechnologies for renewable energy applications, *International Journal of Energy Research*, 31, 619-636.
- Montone, A., Novakovic, J.G., Antisari, M.V., Bassetti, A., Bonetti, E., Fiorini, A.L., Pasquini, L., Mirengi, L. and Rotolo, P., 2007, Nano-micro MgH₂-Mg₂NiH₄ composites: Tailoring a multichannel system with selected hydrogen sorption properties, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2926-2934.

- Oelerich, W., Klassen, T. and Borman, R., 2001, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 315, 237-242.
- Oelerich, W., Klassen, T. and Borman, R., 2002, Comparison of the catalytic effects of V, V₂O₅, VN, and VC on the hydrogen sorption of nanocrystalline Mg, *Journal of Alloys and Compounds*, 322, L5-L9.
- Pettersson, J. and Hjortsberg, O., 1999, Hydrogen storage alternatives-a technological and economic assessment, Volvo Teknisk Utveckling AB, 33 p.
- Polanski, M., Bystrzycki, J. and Plocinski, T., 2008, The effect of milling conditions on microstructure and hydrogen absorption/desorption properties of magnesium hydride (MgH₂) without and with Cr₂O₃ nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1859-1867.
- Rakhi, R.B., Sethupathi, K. and Ramaprabhu, S., 2007, Synthesis and hydrogen storage properties of carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 381-386.
- Riis, T., Hagen, E.F., Vie, P.J.S. and Ulleberg, Ø., 2006, Hydrogen production and storage, International Energy Agency, 33 p.
- Rivoirard, S., de Rango, P., Fruchart, D., Carbonnier, J. and Vempaire, D., 2003, Catalytic effect of additives on the hydrogen absorption properties of nanocrystalline MgH₂(X) composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, 622-625.
- Ross, D.K., 2006, Hydrogen storage: the major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, *Vacuum*, 80, 1084-1089.

- Rossmeissl, N., 1995, Advanced hydrogen transport and storage technologies, U.S. Department of Energy, Washington D.C.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. and Hirscher, M., 2007, Metal hydride materials for solid hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, Issue 9, 1121-1140.
- Sandia, 2008, (<http://hydpark.ca.sandia.gov/>)
- Sandrock, G., 1999, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, Journal of Alloys and Compounds, 293-295, 877-888.
- Schlapbach, L. and Züttel, A., 2001, Hydrogen storage materials for mobile applications, Nature, 414, 353-358.
- Schulz, R., Liang, G. and Huot, J., 2001, Hydrogen sorption in mechanically alloyed nanocrystalline and disordered materials, 22nd Riso International Symposium on Materials Science, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, p.141-153.
- Shang, C.X and Guo, Z.X., 2004, Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled MgH₂, Journal of Power Sources, 129, 73-80.
- Shang, C.X., Bououdina, M., Song, Y. and Guo, Z.X., 2004, Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH₂+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu ve Nb) for hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, 29, 73-80.
- Shang, C.X and Guo, Z.X., 2007, Structural and desorption characterizations of milled (MgH₂ + Y, Ce) powder mixtures for hydrogen storage, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2920-2925.
- Sherif, S.A., Barbir , F. and Veziroğlu, T.N., 2005, Towards a hydrogen economy, The Electricity Journal, Volume 18, Issue 6, 62-76.

- Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- Suryanarayana, C. and Froes, F.H., 1992, Light metals synthesis by mechanical alloying, *Materials Science Forum*, Vols. 88-90, 445-452.
- T-Raissi, A., Banerjee, A. and Sheinkopf, K., 1996, Metal hydride storage requirements for transportation applications, *Energy Conversion Engineering Conference*, Vol.4, 2280-2285.
- Tzimas, E., Filiou, C., Peteves, S.D. and Veyret, J.-B., 2003, Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective, *European Commission Directorate General Joint Research Centre (DG JRC) Institute for Energy*, 91 p.
- Utgikar, V.P. and Thiesen, T., 2005, Safety of compressed hydrogen fuel tanks: leakage from stationary vehicles, *Technology in Society*, Volume 24, Issue 3, 315-320.
- Varin, R.A., Czujko, T., Chiu, C. and Wronski, Z., 2006a, Particle size effects on the desorption properties nanostructures magnesium dihydride (MgH_2) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM), *Journal of Alloys and Compounds*, 424, 356-364.
- Varin, R.A., Czujko, T. and Wronski, Z., 2006b, Particle size, grain size and γ - MgH_2 effects on the desorption properties of nanocrystalline commercial magnesium hydride processed by controlled mechanical milling, *Nanotechnology*, 17, 3856-3865.
- Varin, R.A., Czujko, T., Wasmund, E.B. and Wronski, Z., S., 2007, Catalytic effects of various forms of nickel on the synthesis rate and hydrogen desorption properties of nanocrystalline magnesium hydride (MgH_2) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM), *Journal of Alloys and Compounds*, 432, 217-231.

- Veziroğlu, T.N. and Barbir, F., 1998, Hydrogen Energy Technologies, United Nations Industrial Development Organization, Emerging Technology Series, Vienna, 122 p.
- Vijay, R., Sunderasan, R., Maiya, M.P., Murthy, S.S., Fu, Y., Klein, H.-P. and Groll, M., 2004, Characterization of Mg-x wt.%FeTi (x=5-30) and Mg-40wt.%FeTiMn hydrogen absorbing materials prepared by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, 384, 283-295.
- Wagemans, R.W.P., 2006, magnesium for hydrogen storage: from micrometer to nanometer, Doctor of Philosophy Thesis, Utrecht University, 122 p.
- Wang, W., 2000, Modeling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders, Doctor of Philosophy Thesis, University of Waikato, 195 p.
- Wang, P., Wang, A.M., Ding, B.Z. and Hu, Z.Q., 2002, Mg-FeTi_{1.2} (amorphous) composite for hydrogen storage, Journal of Alloys and Compounds, 334, 243-248.
- Wu, C.Z., Wang, P., Yao, X., Liu, C., Chen, D.M., Lu, G.Q. and Cheng, H.M., 2006 a, Effect of carbon/noncarbon addition on the hydrogen storage behaviours of magnesium hydride, Journal of Alloys and Compounds, 414, 259-264.
- Wu, C.Z., Wang, P., Yao, X., Liu, C., Chen, D.M., Lu, G.Q. and Cheng, H.M., 2006 b, Hydrogen storage properties of MgH₂/SWNT composite prepared by ball milling, Journal of Alloys and Compounds, 420, 278-282.
- Zaluski, L., Zaluska, A. and Ström-Olsen, J.O., 1995, Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg₂Ni formed by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, 217, 245-249.

Zaluska, A., Zaluski, L. and Ström-Olsen, J.O., 1999 a, Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds*, 288, 217-225.

Zaluska, A., Zaluski, L. and Ström-Olsen, J.O., 1999 b, Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and MgH₂, *Journal of Alloys and Compounds*, 289, 197-206.

Zhou, L., 2005, Progress and problems in hydrogen storage methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 395-408.

Züttel, A., Sudan, P., Maunon, Ph., Kiyobayashi, T., Emmenegger, Ch. and Schlapbach, L., 2002, Hydrogen storage in carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 203-212.

Züttel, A., 2003, Materials for hydrogen storage, *Materials Today*, Vol. 6, No 9, 24-33.

Züttel, A., 2004a, Hydrogen storage materials, H₂NET Seminar, University of Birbingham, UK, 51p.

Züttel, A., 2004b, Hydrogen storage methods, *Naturwissenschaften*, 91, 157-172.

ÖZGEÇMİŞ

26.11.1975 tarihinde Eskişehir’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Eskişehir’de tamamladı. 2000 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümünü bitiren Hakan Gaşan, aynı yıl Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji Enstitüsü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2003 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji Enstitüsünde Yüksek Lisansını tamamlayarak, doktora öğrenimine başladı. Halen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmakta olup, evli ve bir çocuk babasıdır.