

Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  ve  
 $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  Alaşımlarının Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Karakteristikleri ve  
Akımsız Nikel Kaplamanın Etkisi

Işın Akay

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2010

Electrochemical Hydrogen Storage Characteristics of  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  
 $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  and  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  Alloys Synthesized By Mechanical Alloying And Effect  
Of Electroless Nickel Coating

Işın Akay

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Metallurgical Engineering

January 2010

Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilmiş  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$   
Alaşımlarının Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Karakteristikleri ve Akımsız Nikel  
Kaplamanın Etkisi

Işın Akay

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danişman: Doç. Dr. Mustafa Anık

Ocak 2010

## ONAY

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Işın Akay'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$  ve  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$  Alaşımlarının Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Karakteristikleri ve Akımsız Nikel Kaplamanın Etkisi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Doç. Dr. Mustafa ANIK

**İkinci Danışman** : -

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye:** Doç. Dr. Mustafa ANIK

**Üye:** Prof. Dr. Remzi GÜRLER

**Üye:** Y. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ

**Üye:** Y. Doç. Dr. Bedri BAKSAN

**Üye:** Y. Doç. Dr. Hakan GAŞAN

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu tez çalışmasında mekanik alaşımlandırma yöntemi ile üretilen  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$  alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri araştırılmıştır. Akımsız nikel kaplamanın alaşımların performansına etkileri de incelenmiştir. X-ışını grafiklerinin sonuçlarına göre Al,  $Mg_2Ni$  fazının amorflaşmasını engellerken Zr ve Ti kolaylaştırmaktadır. Titanyum ilave edildiğinde deşarj kapasitesinde önemli gelişmeler gözlemlenmiştir. Al içeren alaşımda ise başlangıç deşarj kapasitesinde düşüş meydana gelmiştir. Alüminyum başlangıç deşarj kapasitesi üzerindeki negatif etkisine rağmen, şarj/deşarj çevrimlerinde  $Mg_2Ni$  fazında meydana gelebilecek hızlı performans düşüşünü önleyerek çevrim ömrünü arttırmıştır. Bu çalışmada incelenen alaşımlar arasında  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$  alaşımının en iyi performansa sahip olduğu bulunmuştur.

$Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$  ve  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$  alaşımlarına akımsız nikel kaplama yapılmıştır. Muhtemelen alaşım yüzeyindeki oksit tabakası nedeniyle  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$  alaşımına kaplama uygulanamamıştır. Kaplanmış alaşımların X-ışınları grafiklerine göre, akımsız nikel kaplama esnasında alaşım yüzeyine yerleşen nikel taneleri iki yeni geniş nikel piki oluşmasına sebep olmuştur. Alaşımlara akımsız nikel kaplama uygulanması, alaşımların deşarj performanslarını arttırmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Magnezyum esaslı alaşımlar, mekanik alaşımlandırma, akımsız nikel kaplama, hidrojen depolama, elektrokimyasal özellikler.

## SUMMARY

In this study the electrochemical hydrogen storage characteristics of  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$  alloys synthesized by mechanical alloying were investigated. The effect of electroless nickel coating on the performance of the alloys was also observed. X-ray diffraction studies showed that Zr and Ti facilitated the amorphization of  $Mg_2Ni$  phase, while Al retarded the amorphization of this phase. Significant improvement in the discharge capacity was observed with the addition of Ti. Al-including alloy caused considerable reduction in the initial discharge capacity. Although Al has a negative effect on the discharge capacity, it prevented the rapid degradation of  $Mg_2Ni$  phase with charge/discharge cycles and increased the cycle life. Among the investigated alloys in this research  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$  alloy was found to have the best performance.

Electroless nickel coating was applied on  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$  and  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$  alloys. This coating could not be applied on  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$  alloy probably due to the nature of the oxide layer on it. XRD patterns of coated alloys showed that nickel particles formed on the alloy surface during the electroless coating resulted in the formation of the two new broad nickel peaks. The application of the nickel coating improved the discharge performance of the alloys.

**Keywords:** Mg-based alloys, mechanical alloying, electroless nickel coating, hydrogen storage, electrochemical characteristics.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenim süresince yapmış olduğu tüm katkılardan ve sağladığı olanaklardan dolayı danışmanım Doç. Dr. Mustafa ANIK'a, lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle her konuda bana destek olan ve beni yönlendiren Y. Doç. Dr. Nedret AYDINBEYLİ'ye, tez çalışmalarımı beraber her türlü konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen Y. Doç. Dr. Hakan GAŞAN'a teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan '107M286MAG' nolu projemize verdiği desteklerden dolayı TÜBİTAK'a ve '200815043' nolu projemize verdiği desteklerden dolayı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na teşekkürlerimi sunarım. Her konudaki destekleriyle yanımda olan arkadaşlarım Araş. Gör. Tuğba ÖLÇER ve Gizem ÖZDEMİR'e teşekkür ederim. Çalışmalarım esnasında beni yalnız bırakmayan, manevi desteklerinden büyük güç aldığım Nuri ERDOĞAN'a ve aileme çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
TEŞEKKÜR .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiv
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Hidrojenin Genel Özellikleri.....	2
1.2. Yakıt Olarak Hidrojen.....	4
1.3. Hidrojen Enerji Sistemi.....	6
1.3.1. Hidrojen üretimi.....	7
1.3.2. Hidrojenin depolanması ve iletimi.....	8
1.3.3. Hidrojenden enerji elde edilmesi.....	11
1.4. Ni-MH Bataryalarda Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	11
1.5. Metal Hidrürler.....	16
1.5.1. Metal hidrürlerin sınıflandırılması.....	17
1.5.1.1. AB <sub>5</sub> metaller arası bileşikleri.....	18
1.5.1.2. AB <sub>2</sub> metaller arası bileşikleri.....	19
1.5.1.3. AB metaller arası bileşikleri.....	19
1.5.1.4. A <sub>2</sub> B metaller arası bileşikleri.....	19
1.5.2. Magnezyum esaslı metal hidrürler.....	20
2. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA.....	21
2.1. Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen Malzemeler.....	23
2.2. Mekanik Alaşımlandırmanın Uygulama Alanları.....	23
2.3. Mekanik Alaşımlandırmada Kullanılan Ekipmanlar.....	23
2.3.1. Gezegen (Planetary) Bilyeli Öğütücü (Planetary Ball Mill) .....	24
2.4. İşlem Parametreleri.....	25
2.4.1. Öğütücü tipi.....	26



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4.2. Öğütme kabı.....	26
2.4.3. Öğütme hızı.....	27
2.4.4. Öğütme sıcaklığı.....	27
2.4.5. Öğütme süresi.....	27
2.4.6. Öğütme elemanı.....	28
2.4.7. Bilye/Toz oranı.....	29
2.5. Alaşımlandırma Mekanizması.....	30
2.6. Mekanik Alaşımlandırma ile Amorf Yapı Elde Edilmesi.....	31
2.6.1. Amorf yapı oluşumuna etki eden faktörler.....	33
3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA.....	34
3.1. Akımsız Nikel Kaplamaların Tarihçesi Ve Gelişimi.....	36
3.2. Akımsız Nikel Kaplama Mekanizması.....	37
3.2.1. Kaplama banyolarında oluşan reaksiyonlar.....	38
3.3. Akımsız Nikel Kaplama Banyo Kompozisyonu Ve Etkileri.....	40
3.3.1. Kaplama banyolarının sınıflandırılması.....	41
3.3.2. Kaplama türleri.....	42
3.3.3. Akımsız nikel kaplama banyo bileşenleri.....	43
3.3.3.1. Redükleyiciler.....	43
3.3.3.2. Hızlandırıcılar.....	43
3.3.3.3. Nikel iyon içeren tuzlar.....	44
3.3.3.4. Kompleks oluşturucular.....	44
3.3.3.5. Kararlaştırıcılar ve frenleyiciler.....	45
3.3.3.6. Tamponlayıcılar.....	46
3.3.3.7. Islaticılar.....	46
3.4. Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları.....	47
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
4.1. Kullanılan Malzemeler.....	48
4.2. Numune Hazırlama.....	48

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
4.2.1. İnert atmosfer kabini.....	49
4.2.2. Öğütme cihazı.....	49
4.2.3. Soğuk pres cihazı.....	50
4.3. Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Deneyleri.....	51
4.4. Karakterizasyon.....	53
4.4.1. X-ışını difraksiyon (XRD) incelemeleri.....	53
4.4.2. Mikro yapı incelemeleri.....	53
4.5. Akımsız Nikel Kaplama Deneyleri.....	53
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	57
5.1. Öğütme Süresine Bağlı Olarak Mg <sub>2</sub> Ni Alaşımının Deşarj Kapasitesi.....	57
5.2. Yapısal ve Morfolojik Özellikler.....	58
5.3. Alaşımların Kapasiteleri ve Çevrim Kararlılığı.....	64
5.4. Akımsız Nikel Kaplamanın Etkisi.....	75
5.4.1. Kaplanmış alaşımların kapasiteleri ve çevrim kararlılığı.....	78
6. GENEL SONUÇLAR.....	84
7. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	85

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 1.1. Hidrojen faz diyagramı (Züttel, 2003: Gaşan 2008).....	3
Şekil 1.2. Hidrojen enerji sistemi (İder, 2003).....	7
Şekil 1.3. Çeşitli yakıtların hacimsel enerji yoğunlukları (Tzimas, et. al., 2003: Gaşan, 2008) .....	9
Şekil 1.4. Bir hidrojen depolama alaşımı için şarj/deşarj eğrisinin şematik gösterimi(Zhao and Ma, 2009). .....	14
Şekil 1.5. Hidrojenin metallerde emiliminin şematik gösterimi (Schlapbach and Züttel, 2001; Züttel, 2004 a: Gaşan, 2008) .....	15
Şekil 1.6. Ağırılıkça hidrojen yüzdelerinin verildiği metal hidrürlerin periyodik tablosu (Wagemans, 2006: Gaşan, 2008) .....	16
Şekil 1.7. Metal hidrür soy ağacı (Sandrock, 1999: Gaşan, 2008) .....	17
Şekil 2.1. a) Fritsch Pulverisette dört istasyonlu bilyalı öğütücü. b) Bilyalı öğütücü içinde bilya hareketi sistematik diyagramı. (Suryanarayana, 2001) .....	25
Şekil 2.2. Tozun bilyalar arasında sıkışma şekli (Wiechert et al,2000) .....	30
Şekil 2.3. Mekanik alaşımlandırma sürecinde atomik çözelti elde etme (Suryanarayana,2001) .....	31
Şekil 4.1. İnert atmosfer kabini.....	49
Şekil 4.2. Mekanik alaşımlandırmada kullanılan, a) Gezegen öğütücü ve b) çelik kaplar ve bilyeler.....	50
Şekil 4.3. Numune hazırlamada kullanılan, a) Soğuk pres cihazı, b) Elde edilen pelet numune.....	51
Şekil 4.4. Galvano statik cihaz ünitesi.....	51
Şekil 4.5. Depolama deneylerinde kullanılan üç elektrotlu hücre.....	52
Şekil 4.6. Ultrasonik temizleme cihazı.....	54
Şekil 4.7. Kurutma işleminde kullanılan fırın.....	55
Şekil 4.8. Kaplama ve filtreleme işlemlerinde kullanılan, a) manyetik karıştırıcı, b) filtre ve vakum ünitesi.....	56

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.1. Öğütme süresinin $Mg_2Ni$ alaşımının deşarj kapasitesine etkisi.....	57
Şekil 5.2. Mekanik alaşımlandırmayla sentezlenmiş $Mg_2Ni$ alaşımının X ışınları grafikleri a) 20 saat öğütülmüş alaşım, b) 100 saat öğütülmüş alaşım (düşey çizgiler $Mg_2Ni$ fazının standart pik pozisyonlarını göstermektedirler) .....	58
Şekil 5.3. Alaşımlarının XRD grafiklerinin karşılaştırılması, a) $Mg_2Ni$ ve $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , b) $Mg_2Ni$ , $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ , $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ .....	60
Şekil 5.4. Alaşımların toz morfolojileri, a) $Mg_2Ni$ , b) $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , c) $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ , d) $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ .....	61
Şekil 5.5. Alaşımların boyut analizlerini gösteren grafikler; a) $Mg_2Ni$ , b) $Mg_{0.5}Zr_{0.5}Ni$ , c) $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , d) Kaplanmış $Mg_2Ni$ , e) Kaplanmış $Mg_{0.5}Zr_{0.5}Ni$ , f) Kaplanmış $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ .....	63
Şekil 5.6. 100 saat öğütülmüş alaşımların şarj ve deşarj eğrileri, a) $Mg_2Ni$ , b) $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , c) $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ ve d) $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ .....	65
Şekil 5.7. Alaşımların deşarj kapasitelerinin çevrim sayısı ile değişimi, a) $Mg_2Ni$ , b) $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , c) $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ ve d) $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ .....	68
Şekil 5.8. Alaşımların çevrim kararlılıkları, a) $Mg_2Ni$ , b) $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , c) $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ , d) $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ .....	70
Şekil 5.9. Alaşımların deşarj kapasitelerinin çevrim sayısı ile değişiminin karşılaştırılması, a) $Mg_2Ni$ , b) $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , c) $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ , d) $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ .....	74
Şekil 5.10. Alaşımların çevrim kararlılıklarının karşılaştırılması, a) $Mg_2Ni$ , b) $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , c) $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ ve d) $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ .....	74
Şekil 5.11. Akımsız nikel kaplı 100 saat öğütmeyle üretilen $Mg_2Ni$ , $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ ve $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$ alaşımlarının üst üste bindirilmiş X-ışın grafikleri. (Kalın oklar kaplamasız alaşımların X-ışın grafiklerinde görülmeyen nikel piklerini göstermektedir) .....	76

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<b><u>Şekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 5.12. Akımsız nikel kaplı 100 saat öğütmeyle üretilen, a) $Mg_2Ni$ , b) $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , c) $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ alaşımlarının toz morfolojileri .....	77
Şekil 5.13. Kaplamalı ve kaplamasız 100 saat öğütmeyle üretilen $Mg_2Ni$ alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasitelerindeki değişim .....	78
Şekil 5.14. Kaplamalı ve kaplamasız 100 saat öğütmeyle üretilen $Mg_2Ni$ alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasitelerindeki yüzdelik (oransal) değişim .....	79
Şekil 5.15. Kaplamalı ve kaplamasız 100 saat öğütmeyle üretilen $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasitelerindeki değişim .....	80
Şekil 5.16. Kaplamalı ve kaplamasız 100 saat öğütmeyle üretilen $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasitelerindeki yüzdelik (oransal) değişim .....	81
Şekil 5.17. Kaplamalı ve kaplamasız 100 saat öğütmeyle üretilen $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasitelerindeki değişim .....	81
Şekil 5.18. Kaplamalı ve kaplamasız 100 saat öğütmeyle üretilen $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasitelerindeki yüzdelik (oransal) değişim .....	82

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 1.1. Çeşitli yakıtların enerji yoğunlukları (Baybörü, 2001: Gaşan, 2008)....	5
Çizelge 1.2. Bazı önemli metal hidrürler (Zhou, 2005: Gaşan, 2008).....	18
Çizelge 3.1. Genel akımsız banyo bileşimi (Delaunois et al., 2000).....	41
Çizelge 3.2. Nikel iyon kaynağı olarak kullanılan tuzların bileşimleri ve içerdikleri yüzde Ni miktarları (Kahriman ve Avcı, 2006).....	44
Çizelge 4.1. Kaplama banyo kompozisyonu ve kaplama parametreleri.....	56

## 1. GİRİŞ

Küresel iklimin dengesi ve enerjinin sürdürülebilirliği açısından bilimin üzerinde durduğu en önemli konu, karbondioksit (CO<sub>2</sub>) emisyonları içeren sera gazlarıdır. CO<sub>2</sub> miktarının çok düşük veya çok yüksek değerlerde olması, küresel iklim değişikliklerine, diğer bir ifadeyle küresel ısınma veya soğumaya neden olmaktadır. Endüstri devriminden önce 280 ppm civarında olan CO<sub>2</sub> 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. CO<sub>2</sub>'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 CO<sub>2</sub> emisyonları oranının 2100 yılında 1990'lardaki 7.1 GtC (gigaton karbon) seviyesinden, 20 GtC'lara kadar yükseleceği öngörülmektedir. Bu da atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun 700 ppm'e ulaşması anlamına gelmektedir.

Sera gazları emisyonlarının kontrolünün sağlanması; fosil yakıtların tüketiminin azaltılması, fosil yakıtlardan kaynaklanan CO<sub>2</sub>'in ayrıştırılması ve düşük karbonlu ya da karbon içermeyen doğalgaz ile yenilenebilir ve nükleer gibi enerji kaynaklarının kullanımına bağlıdır. 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. 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: Gaşan, 2008).

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 (Gaşan, 2008).

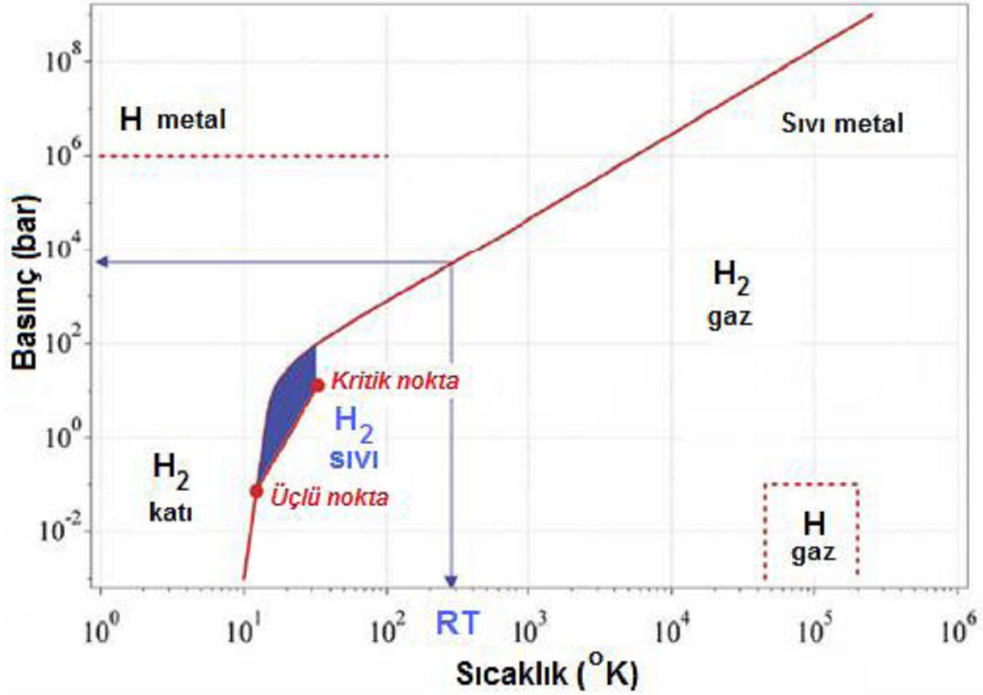
### **1.1. Hidrojenin Genel Özellikleri**

Yalnızca bir proton ve bir elektrondan oluşan ve periyodik tablonun başında yer alan hidrojen, 1.00794 atom ağırlığı ile en hafif elementtir (Gaşan, 2008). Renksiz kokusuz, tatsız ve zehirsiz özelliklere sahip hidrojen, içten yanmalı motorda yakıldığında neredeyse hiç zararlı emisyon açığa çıkarmaz ve tek yan ürün sudur (Johnston et. al., 2005: Aslan, 2007). Hidrojen saf haliyle ve oda sıcaklığında iki atomlu bir gaz oluşturmaktadır. Bu gaz, havanın 14'te biri yoğunluğa sahip olduğundan, havada hızla dağılmaktadır. Hidrojenin sıvı hale getirilmesi, enerji gerektiren bir süreçtir ve hidrojenin  $-253^{\circ}\text{C}$  dereceye kadar soğutulmasını gerektirmektedir (Aslan, 2007). Hidrojen evrende en çok bulunan (güneş sistemimizin ağırlıkça %91'i), yer kabuğunda dokuzuncu (1400 mg/kg) ve dünya denizlerinde oksijenden sonra ikinci ( $1.08 \times 10^5$  mg/l) en çok bulunan elementtir (Lide, 2003: Gaşan, 2008). Hidrojen evrende en bol bulunan element olmasına karşın, gezegenimizde saf halde bulunmamaktadır. Hidrojen, suda oksijenle birleşik olarak, fosil



yakıtlarda ve sayısız hidrokarbon bileşiklerde, karbon ve diğer elementlerle birleşik halde bulunmaktadır (Penner, 2006; Aslan, 2007).

Şekil 1.1’de verilen  $H_2$  molekülüne ait faz diyagramı incelendiğinde hidrojen,  $0\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 1 bar basınçta gaz halde  $0.089886\text{ kg.m}^{-3}$  yoğunluğunda,  $-252.87\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sıvı halde  $70.8\text{ kg.m}^{-3}$  yoğunluğunda ve  $-262\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta katı halde  $70.6\text{ kg.m}^{-3}$  yoğunluğundadır (Züttel, 2003; Gaşan 2008).



Şekil 1.1. Hidrojen faz diyagramı (Züttel, 2003; Gaşan, 2008).

## 1.2. Yakıt Olarak Hidrojen

Hidrojen birincil enerji kaynağı değil, bir enerji taşıyıcısıdır. Elektriğe benzemektedir; fakat ondan daha verimli bir şekilde enerjiyi taşıyabilir. Hidrojen için geleceğin ideal yakıtı denilmektedir. İdeal bir yakıtta bulunması istenen özellikler ise şöyle sıralanabilir:

- Kolay ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli,
- Taşınırken enerji kaybı hiç olmamalı veya çok az olmalı,
- Her yerde kullanılabilmesi,
- Depolanabilmesi,
- Tükenmez olmalı,
- Temiz olmalı,
- Birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı,
- Değişik şekillerde, örneğin, doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılmalı,
- Güvenli olmalı,
- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli,
- Çevre üzerinde hiç olumsuz etkisi olmamalı,
- Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli,
- Karbon içermemeli,
- Ekonomik olmalı,
- Çok hafif olmalıdır (Şahin, 2006).

Hidrojenin hızla dağılma özelliğinden dolayı, herhangi bir tehlike anında hızla yukarı doğru uçtuğundan, diğer gazlar gibi tehlikeli değildir. Bir yangın olayında, hidrojen gazı hemen yanar ve hızla yukarı çıkar. Diğer gaz ve yakıtlar ise yanarken çevrelerinde tahribata yol açarlar. (İTO, 2005)

Hidrojen diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında birim ağırlık başına daha fazla enerji üretir (Baybörü, 2001: Gaşan, 2008). 1 kg sıvı hale getirilmiş hidrojenin ısı değeri 120 milyon joule'dir. 1 kg sıvı uçak yakıtının ısı değeri ise 44 milyon joule'dir. Hidrojenin ısı değeri tüm yakıtlardan fazladır. Hidrojenin bu özelliğinden dolayı, uzay araçlarında sıvı hidrojen kullanılmaktadır (İTO, 2005). Çeşitli yakıtlar ile hidrojenin enerji yoğunlukları Çizelge 1.1'de verilmiştir (Baybörü, 2001: Gaşan, 2008).

Çizelge 1.1. Çeşitli yakıtların enerji yoğunlukları (Baybörü, 2001: Gaşan, 2008).

<b>YAKIT</b>	<b>Enerji Yoğunluğu (MJ.kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>YAKIT</b>	<b>Enerji Yoğunluğu (MJ.kg<sup>-1</sup>)</b>
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
Doğalgaz	47.21	Amonyak	20.54
Gazyağı	46.00	Odun	17.12

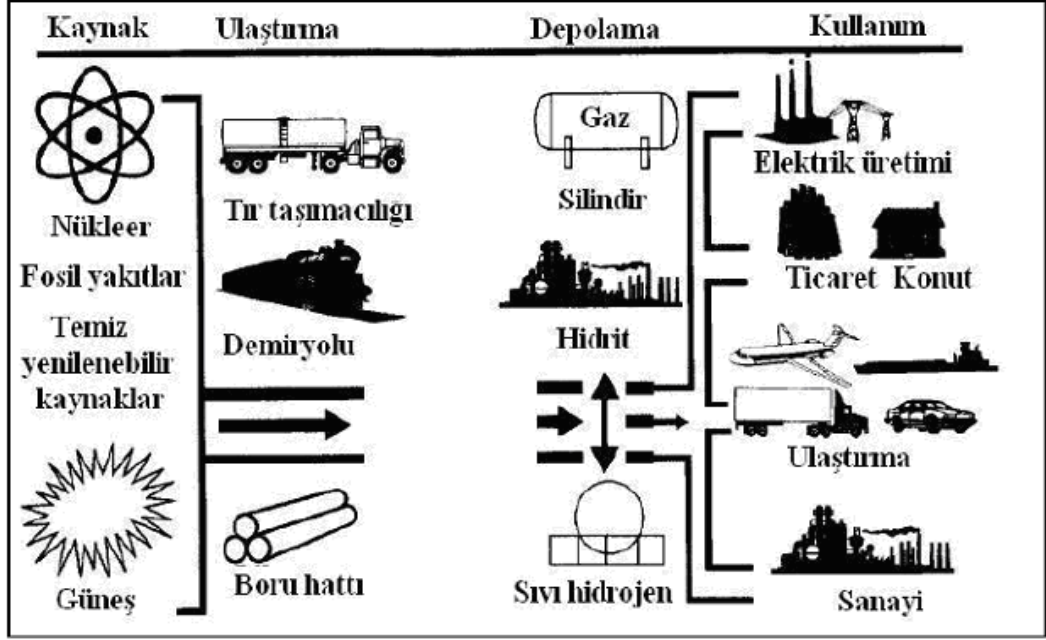
Hidrojen bir elektrik santralinde, içten yanmalı motorda veya bir yakıt hücresinde kullanılırsa, tek yan ürün sudur. Fakat bu durum, hidrojenin kirliliğe yol açmayan bir şekilde üretildiği anlamına gelmemektedir. Hidrojenin çevresel etkileri, hidrojenin üretilmesi sırasında, hidrojen yakıt döngüsünün başında belirlenmektedir. (Waegel et. al., 2006: Aslan, 2007).

Su, hidrojen kaynağı olarak kullanıldığında, çevresel problemler daha az ortaya çıkmaktadır. Çünkü suyun içerisindeki hidrojenden sonraki diğer tek element oksijendir. Su dışında bir hidrojen kaynağı kullanıldığında, çevresel kaygılar artabilir. Bütün biyolojik temelli ve fosil kaynaklar, hidrojen üretildiğinde serbest kalan çok sayıda farklı molekül içermektedir. Genellikle bunlar, aynı kirleticileri özellikle de karbondioksiti meydana getirmektedir (Waegel et. al., 2006: Aslan, 2007).

### **1.3. Hidrojen Enerji Sistemi**

Birincil enerji kaynakları kullanarak hidrojen üretilip bunun gereksinim duyulan yerlere iletilerek çeşitli yöntemlerle enerjiye çevrilmesine hidrojen enerji sistemi (Şekil 1.2) denir. Hidrojen yakıtının en önemli kullanım alanı ulaşım sektörü (otomobil, otobüs, uçak, tren ve diğer taşıtlar) olmaktadır. Hidrojen halen bir yakıt olarak uzay mekiği ve roketlerde kullanılmaktadır. Düşünülen diğer kullanım yerleri ise mobil uygulamalar (cep telefonu, bilgisayar, vs) ve yerleşik uygulamalardır (yedek güç üniteleri, uzak mekânlarda güç gereksinimi, vs). Hidrojen enerji sistemi şu kısımlardan oluşur: (İder, 2003).

- Hidrojen üretimi,
- Depolama ve iletim,
- Enerji çevrimi.



Şekill.2. Hidrojen enerji sistemi (İder, 2003).

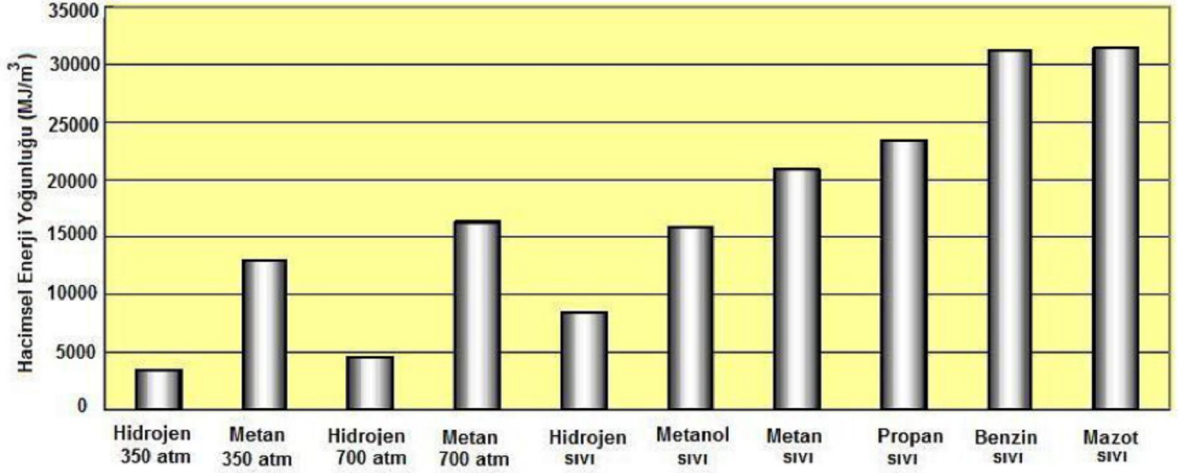
### 1.3.1. Hidrojen üretimi

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; Gaşan, 2008). Hidrojenin temel kaynakları; hidrokarbon ( $C_xH_y$ ) fosil yakıtlar ve sudur ( $H_2O$ ). Hidrojen en çok doğalgaz, benzin ve kömür gibi fosil yakıtlardan üretilmektedir (Veziroğlu and Barbir, 1998; Gaşan, 2008). Endüstride yılda on milyonlarca ton hidrojen üretilmektedir. Günümüzde hidrojen üretiminde kullanılan yöntemler kısaca şu şekilde özetlenmektedir (Larsen, et al., 2004; Veziroğlu and Barbir, 1998; Sherif, et. al., 2005; Gaşan, 2008):

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

### **1.3.2. Hidrojenin depolanması ve iletimi**

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 1.3). Bu nedenle, belirli bir miktar enerji sağlamak için hidrojen kullanılmasında, diğer yakıtlara oranla daha fazla hacim gerekmektedir (Tzimas, et al., 2003; Gaşan, 2008).



Şekil 1.3. Çeşitli yakıtların hacimsel enerji yoğunlukları (Tzimas, et. al., 2003; Gaşan, 2008).

Hidrojenin depolama sorunu sabit uygulamalar için çok önemli değilse de, özellikle taşınabilirliğin gerektiği durumlarda büyük önem taşır. 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; Gaşan, 2008). 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; Gaşan, 2008).

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; Gaşan, 2008). Hidrojen sabit uygulamalar için, doğalgazda olduğu gibi yeraltındaki mağaralar, akiferler gibi boşluklar kullanılarak, gaz halinde depolanabilmektedir (Veziroğlu and F.Barbir, 1998; Gaşan, 2008).

Hidrojenin sıvı halde depolanması  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutmayı gerektirir. Sıvı hidrojenin yoğunluğu ( $70\text{ kg.m}^{-3}$ ) 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; Gaşan, 2008).

Hidrojenin uygun bir katı malzeme ile fiziksel veya kimyasal olarak birleşerek depolanmasında, gaz ve sıvı depolamaya oranla daha yüksek hidrojen elde edilir. 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; Gaşan, 2008). 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; Gaşan, 2008). 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; Gaşan, 2008). 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; Gaşan, 2008). Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan metal hidrürler ise sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

### 1.3.3. Hidrojenden enerji elde edilmesi

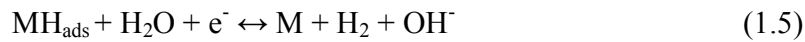
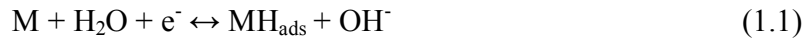
Hidrojenden şu yöntemlerle enerji elde edilir:

- **Yakma:** Hidrojen, benzin ve doğalgaz gibi yakılabilir. Benzin ve doğalgaza üstünlüğü emisyonlarının azlığıdır. Karbondioksit çıkmaz. Sadece benzin ve doğalgaza göre çok az miktarda NO<sub>x</sub> çıkar. Askeri ve endüstriyel amaçlar için hidrojen gaz türbinleri ve arabalar için içten yanmalı motorlar geliştirilmektedir.
- **Yakıt pili:** Yakıt pili elektrolizin tersidir. Hidrojen ve havadaki oksijen birleştirilerek elektrik akımı elde edilir. Özellikle otomobiller olmak üzere bütün uygulamalarda tercih edilen yöntemdir. Hidrojeni yakmaya göre daha verimlidir. Çevreye zararlı hiç emisyonu yoktur. Çeşitli yakıt pili tipleri vardır. Bunlar anod ve katod arasındaki elektrolit malzemeye göre farklılık gösterir. (İder, 2003).

### 1.4. Ni-MH Pillerde Gerçekleşen Reaksiyonlar

Ni-MH piller, bir hidrojen depolama elektrodu ve bir Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH yardımcı elektrot içeren elektrokimyasal bir sistem içerirler. Hidrojen depolama alışı Ni-MH pilin gücünde ve servis ömründe baskın bir rol oynar ve pilin elektrokimyasal özelliklerini

belirler, bu yüzden halen geniş çaplı olarak araştırılmaktadır. Hidrojen depolama alışımları için hidrojen değişim (evolution) reaksiyonu (HER) aşığıdaki adımları içerir:

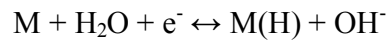


Bu adımlar, yüzeye tutunma (adsorpsiyon)/geri bırakım, yüzey penetrasyon, hidrojen difüzyonu ve metal hidrürün oluşum/parçalanma adımlarıdır. HER'in ilk adımında, suyun ayrışmasıyla hidrojen depolama alışımlının yüzeyinde hidrojen atomlarının adsorpsiyonu meydana gelir. Bu atomlar, metal hidrür oluşturmak için absorbe olabilir; fakat eşitlik 1.4'te Tafel reaksiyonuna ve eşitlik 1.5.'te Heyrovsky reaksiyonuna göre hidrojen gazı üretmek için beraber kombine de olabilirler. Bu adımlar, şekil 1.4'te gösterildiğı gibi hidrojen depolama alışımlı için şarj/deşarj eğrilerinde de etkin bir şekilde tanımlanabilir. OA aşamasında, elektrodun potansiyeli zamanla ya da hidrojen içeriğı ile hızla değişir. Bu aşama  $\alpha$ -fazı olarak adlandırılan bir katı eriyiğın oluştuğı aşamadır. Bu aşamadan sonra, AB kısmında, hidrojen içeriğı artarken potansiyel sabit kalır. Bu sabit plato bölgesi,  $\alpha$  fazının  $\beta$  fazı olarak adlandırılan metal hidrüre kademeli dönüşümünü gösterir. Sonunda, eğri tekrar eğimli olmaya başlar bu da  $\alpha$  fazından  $\beta$  fazına dönüşümün bittiğini anlatır. Sonuç olarak, şarj zamanının ek artışıyla hidrojen değişimi prosesine tekabül eden ve elektrodun şarjının doymuş olduğunu gösteren başka bir plato bölgesi vardır. Deşarj esnasında, şarj prosesini tersine çevirerek  $\beta$  fazı,  $\alpha$  fazına ayırır. Hidrojen depolama alışımlının performansı, elektrot yüzeyinde yük transfer reaksiyonunun kinetiğı, absorbe olmuş durum ve adsorbe olmuş durum arasındaki hidrojen transfer hızı, yığın

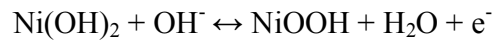
(bulk) ve elektrot yüzeyi arasında absorbe olmuş hidrojenin difüzyonu gibi her iki fazında bir arada bulunduğu aşamadan hesaplanır (Zhao and Ma, 2009).

Özetle şarj ve deşarj basitçe şu reaksiyonlardan oluşmaktadır;

- **Şarj:** Negatif elektrotta; elektrolitteki su, hidrojen atomlarına ayrışır ve alaşımın içine absorbe olur.



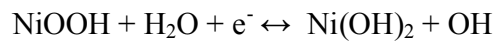
Pozitif elektrotta; şarj reaksiyonu nikel hidroksitin oksidasyonu temeline dayanır.

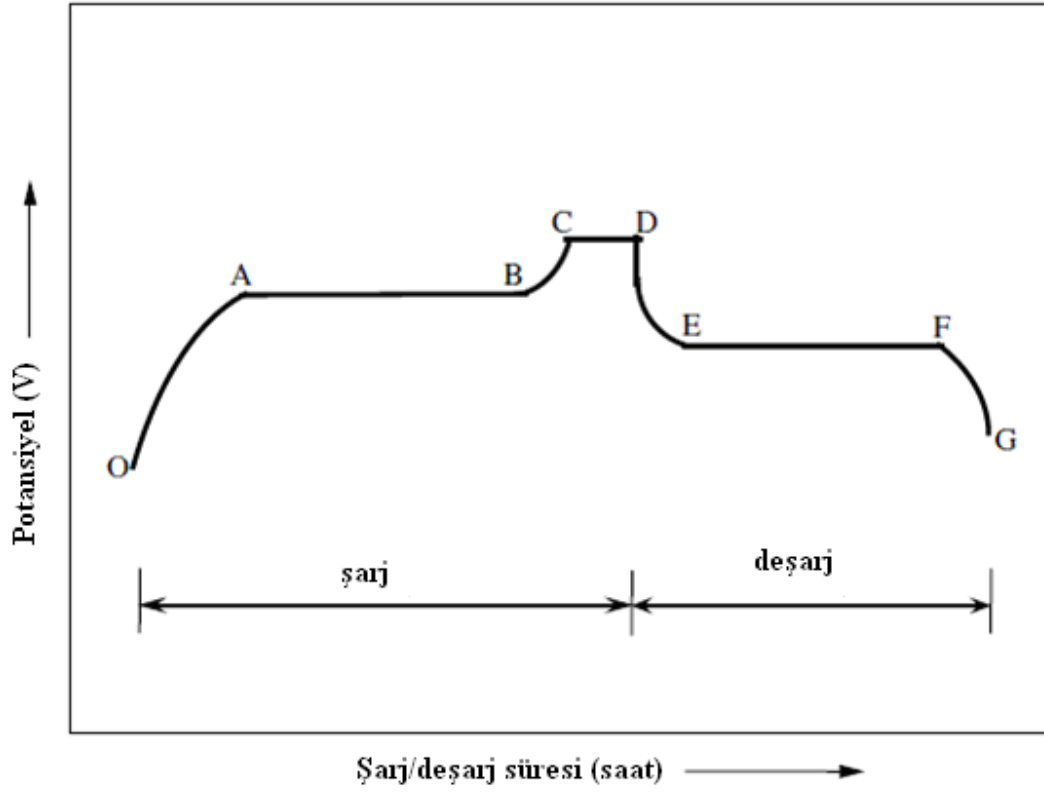


- **Deşarj:** Negatif elektrotta hidrojen geri salınır ve sudan gelen hidroksil iyonu ile birleşir. Aynı zamanda devreye elektron katılır.



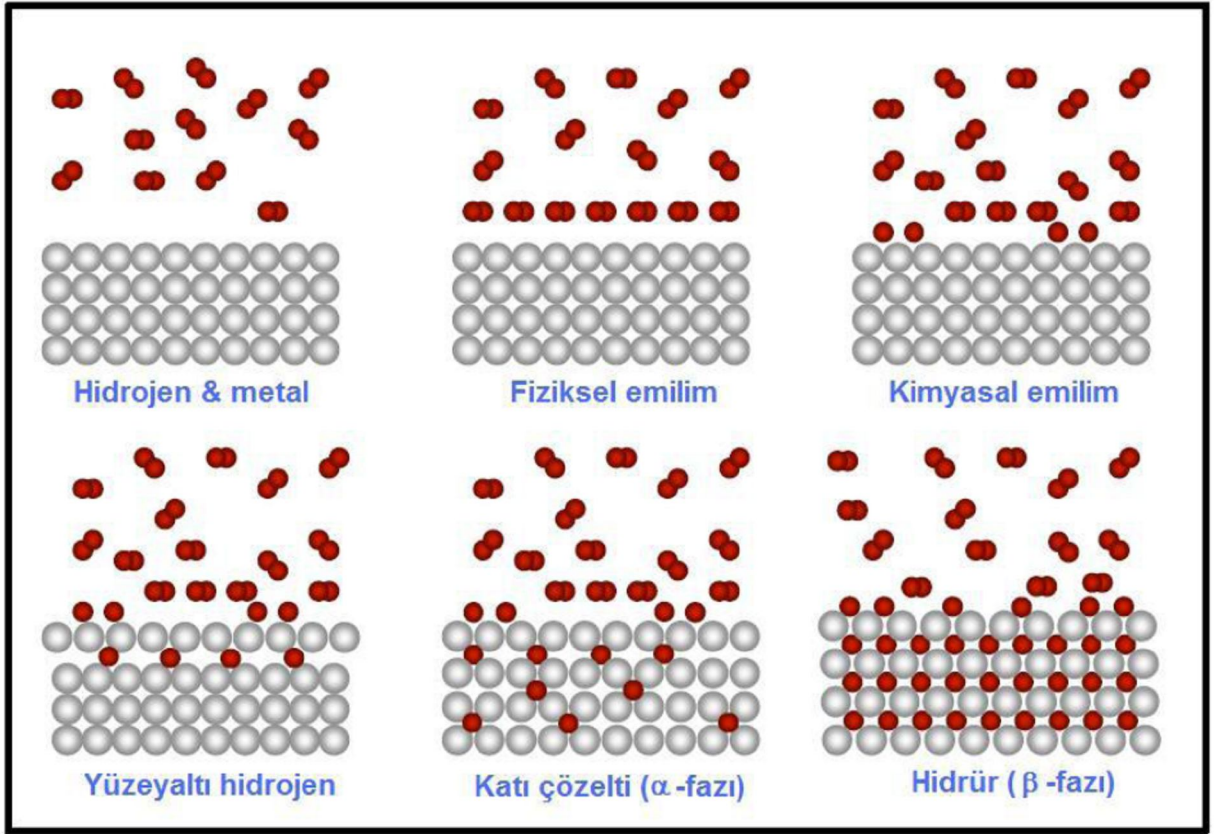
Pozitif elektrotta, nikel oksid-hidroksit nikel hidroksite indirgenir.





Şekil 1.4. Bir hidrojen depolama alaşımı için şarj/deşarj eğrisinin şematik gösterimi (Zhao and Ma, 2009).

Şekil 1.5'te şematik gösterimi verilen, hidrojen gazının metal ile reaksiyonu yukarıda anlatıldığı gibi gerçekleşir ve 'emilim (absorbsiyon)' olarak adlandırılır. Metal hidrür oluşumu kısaca; hidrojen moleküllerinin metal yüzeyine yaklaşması, burada hidrojen atomlarına ayrışarak yüzeyde fiziksel emilimin gerçekleşmesi ve kimyasal emilimi takiben hidrojen atomlarının metalle reaksiyona girmesi şeklinde açıklanabilir (Schlapbach and Züttel, 2001; Züttel, 2004 a; Gaşan, 2008).



Şekil 1.5. Hidrojenin metallerde emiliminin şematik gösterimi (Schlapbach and Züttel, 2001; Züttel, 2004 a; Gaşan, 2008).

Denklem 1.5'e bakılırsa, 1 mol  $e^-$  tüketildiğinde 1 mol hidrojen bağlanmış olur.

1 mol  $e^- = 96480$  coulomb/mol (Faraday sabiti)

Coulomb = (amper) x (saniye) olduğuna göre;

$96480 \text{ (A.sn/mol)} \times 10^3 \text{ (mA/A)} \times (1 \text{ saat} / 3600 \text{ sn}) = 26805 \text{ mAs/mol}$

1 mol H  $\approx$  1,008 gr ise;

1 mol / 1,008 gr = 26593 mAs/gr eder.

Bu durumda ağırlıkça %1 hidrojen  $\approx$  266 mAs/gr'dır.

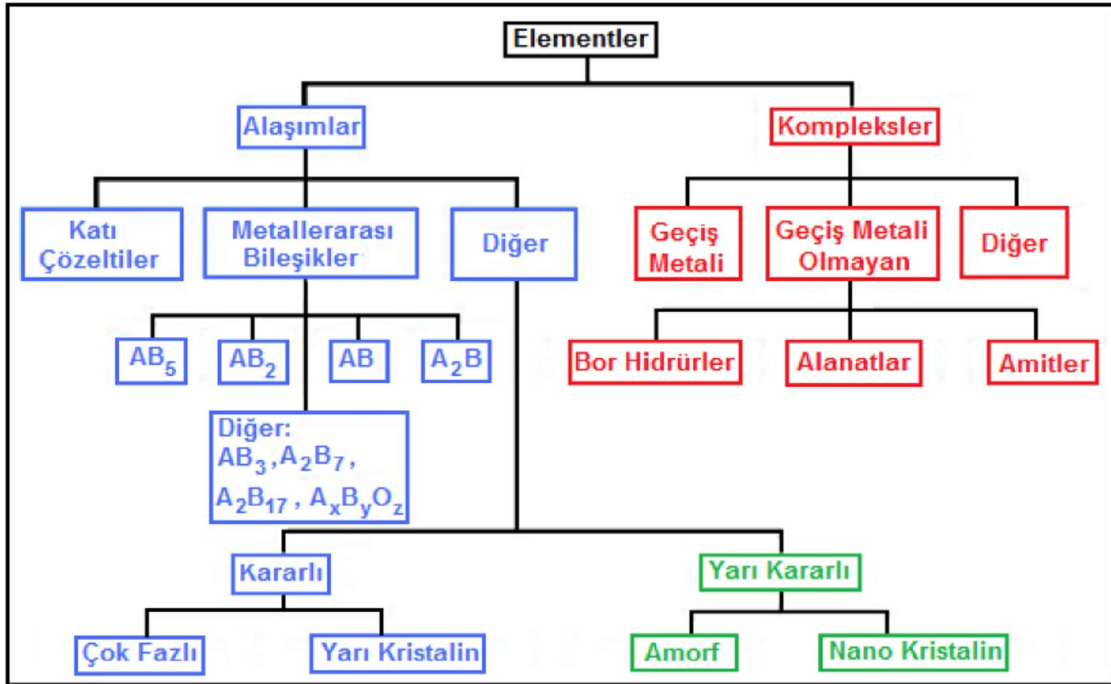
### 1.5. Metal Hidrürler

Oldukça reaktif bir element olan hidrojen, birçok metal ve alaşımı ile birleşerek hidrürleri oluşturur (Şekil 1.6) (Wagemans, 2006: Gaşan, 2008). 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, H<sub>2</sub> molekülünün metal yüzeyinde kimyasal emilimle ayrışması ve daha sonra H atomlarının kristal kafes içine yayılımı ile gerçekleşir.

	I	II											XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII		
1	H																	He		
2	LiH 12.7	BeH <sub>2</sub> 18.3	<i>İyonik Hidrürler</i>										<i>Kovalent Polimerik Hidrürler</i>		BH <sub>3</sub> 21.9	CH <sub>4</sub> 25.1	NH <sub>3</sub> 17.8	H <sub>2</sub> O 11.2	HF 5.0	Ne
3	NaH 4.2	MgH <sub>2</sub> 7.7	<i>Metalik Hidrürler</i>										<i>Kovalent Polimerik Hidrürler</i>		AlH <sub>3</sub> 10.1	SiH <sub>4</sub> 12.6	PH <sub>3</sub> 8.9	H <sub>2</sub> S 5.9	HCl 2.8	Ar
4	KH 2.5	CaH <sub>2</sub> 4.8	ScH <sub>2</sub> 4.3	TiH <sub>2</sub> 4.0	VH <sub>1/2</sub> 1.9/3.8	CrH <sub>1/2</sub> 1.9/3.7	Mn	Fe	Co	NiH <sub>1/2</sub> <1.7	CuH 1.6	ZnH <sub>2</sub> 3.0	GaH <sub>3</sub> 4.2	GeH <sub>4</sub> 5.3	AsH <sub>3</sub> 3.9	H <sub>2</sub> Se 2.5	HBr 1.2	Kr		
5	RbH 1.2	SrH <sub>2</sub> 2.2	YH <sub>2/3</sub> 2.2/3.3	ZrH <sub>2</sub> 2.2	NbH <sub>2</sub> 2.1	Mo	Tc	Ru	Rh	PdH <sub>1/2</sub> <0.9	Ag	CdH <sub>2</sub> 1.8	InH <sub>3</sub> 2.6	SnH <sub>4</sub> 3.3	SbH <sub>3</sub> 2.4	H <sub>2</sub> Te 1.6	HI 0.8	Xe		
6	CsH 0.8	BaH <sub>2</sub> 1.4	LaH <sub>2/3</sub> 1.4/2.1	HfH <sub>2</sub> 1.1	TaH 0.6	W	Re	Os	Ir	Pt	AuH <sub>3</sub> 1.5	HgH <sub>2</sub> 1.0	TlH <sub>3</sub> 1.5	PbH <sub>4</sub> 1.9	BiH <sub>3</sub> 1.4	H <sub>2</sub> Po 1.0	HAt 0.5	Rn		
7	Fr	Ra	AcH <sub>2</sub> 0.9																	

Şekil 1.6. Ağırlıkça hidrojen yüzdelerinin verildiği metal hidrürlerin periyodik tablosu (Wagemans, 2006: Gaşan, 2008).

Katı hal hidrojen depolamada kullanılan hidrürlerin 'soy ağacı' şekil 1.7'de verilmektedir (Sandrock, 1999: Gaşan, 2008).



Şekil 1.7. Metal hidrür soy ağacı (Sandrock, 1999; Gaşan, 2008).

### 1.5.1. Metal hidrürlerin sınıflandırılması

Hidrojen depolayıcı metal hidrürlerden bazıları Çizelge 1.2’de verilmiştir. İki elementin bileşiminden oluşan metal hidrür prototipinde A elementi genellikle nadir toprak ya da alkalin 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).

Çizelge 1.2. Bazı önemli metal hidrürler (Zhou, 2005: Gaşan, 2008).

Metaller arası bileşik	Prototip	Hidrür
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
AB <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> , ZrMn <sub>2</sub> , TiMn <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5.5</sub>
AB <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> , YFe <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> H <sub>4</sub>
A <sub>2</sub> B <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , Th <sub>2</sub> Fe <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> H <sub>3</sub>
A <sub>6</sub> B <sub>23</sub>	Y <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Ho <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub> H <sub>12</sub>
AB	TiFe	TiFeH <sub>2</sub>
A <sub>2</sub> B	Mg <sub>2</sub> Ni, Ti <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>

### 1.5.1.1. AB<sub>5</sub> metaller arası bileşikleri

AB<sub>5</sub> metallerarası 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: Gaşan, 2008). AB<sub>5</sub> metallerarası 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 AB<sub>5</sub> 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 AB<sub>2</sub> ve AB grubu hidrürlerden bir miktar yüksektir. Bu grubun en dikkat çekici olanları LaNi<sub>5</sub> ve CaNi<sub>5</sub> metallerarası bileşikleridir (Sandrock, 1999: Gaşan, 2008).



### **1.5.1.2. AB<sub>2</sub> metaller arası bileşikler**

AB<sub>2</sub> metallerarası bileşikler 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. AB<sub>2</sub> grubu, özellikle A tarafı Zr yerine Ti metalinden oluşuyorsa, maliyet açısından AB<sub>5</sub> grubundan çok daha avantajlıdır. Ancak aktivasyonları daha zordur. Ticari üretimleri de oldukça güç olup, çok ciddi metalurjik dikkat gerektirmektedir (Sandrock, 1999; Gaşan, 2008).

### **1.5.1.3. AB metaller arası bileşikler**

AB grubu, hidrojenin en düşük maliyetle depolandığı bileşiklerdir. En önemli bileşik TiFe metallerarası bileşimidir (Esayed, 2001). TiFe esaslı AB alaşımları düzenli hacim merkezli kübik yapıdadır. TiFe ve TiFe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.15</sub> bileşikler hacimsel ve ağırlıkça hidrojen kapasiteleri, AB<sub>5</sub> ve AB<sub>2</sub> gruplarının en iyilerinden bile daha yüksektir. Ancak yüzeylerinde oluşan pasif oksit tabakasına bağlı olarak, aktivasyonları nispeten yavaş ve güçtür (Sandrock, 1999; Gaşan, 2008).

### **1.5.1.4. A<sub>2</sub>B metaller arası bileşikler**

A<sub>2</sub>B grubu metallerarası bileşikler, farklı kristal yapılarda olabilirler. Yüksek depolama kapasitelerine sahip olmalarına rağmen, yüksek termal kararlılıkları teknolojik gelişmelerinin önünde engeldir. Bu sınıfın en önemli alaşımı Mg<sub>2</sub>Ni (ağ. %3.6 H<sub>2</sub> depolama kapasitesi), hafifliğinin yanı sıra aktivasyona ihtiyaç duymaması ve hızlı kinetik özelliği ile oldukça dikkat çekmektedir (Esayed, 2001; Gaşan, 2008).

### 1.5.2. Magnezyum esaslı metal hidrürler

Magnezyum esaslı hidrojen depolama alaşımları yüksek teorik kapasiteleri (ağ.%7.6), düşük fiyatları, hafif olmaları ve çevreye zarar vermemelerinden dolayı dikkat çekmektedir. Oda sıcaklığında yavaş hidrürleme kinetikleri bu alaşımların pratik uygulamalarını engellemektedir. Bunu düzeltebilmek için yoğun çabalar sarf edilmektedir. Mg esaslı alaşımların mekanik alaşımlandırmayla eldesi bu alaşımların deşarj kapasitelerini önemli derecede geliştirir. (Anık, et. al., 2009a)

Mg-Ni esaslı alaşımlardan çözünürlüğü en yüksek olan (ağ. %3,6 H<sub>2</sub>) Mg<sub>2</sub>Ni alaşımı (Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> hidrürü oluşturur) mekanik alaşımlandırmayla üretildiği zaman oluşan yapılarda hidrojen atomlarının yerleşebileceği ekstra boşluk oluşmakta ve bu yapı içerisinde atomik hidrojen difüzyonu da hızlanmaktadır (Liu, 1996). Ancak şarj edilebilir pillerdeki pratik kullanımları için bu alaşımların şarj (yapıya hidrojen girişi) / deşarj (yapıdan hidrojen çıkışı) çevrim kapasiteleri halen istenilen seviyenin çok altındadır. İlk deşarj kapasiteleri çok yüksek olsa bile sonraki çevrimlerde elde edilen deşarj kapasiteleri oldukça düşüktür. Bu düşüşün temel sebebi alaşım yüzeyinde güçlü bazik çözeltilerde oluşan Mg(OH)<sub>2</sub> tabakasının meydana gelmesidir. Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>'ün oluştuğu varsayılarak Mg<sub>2</sub>Ni fazının teorik kapasitesi 999 mAs/g'dir; fakat mekanik alaşımlandırılmış Mg<sub>2</sub>Ni fazının deneysel olarak ölçülen deşarj kapasitesi sadece 200 mAs/g'dir ki bu da diğer hidrojen depolama alaşımlarından çok daha azdır. Bu yüzden deşarj kapasitesini arttıracak yöntemler gereklidir (Goo, et. al., 2000). Yüksek performanslı hidrojen depolama Mg alaşımlarını geliştirmek için Mg'un; Zr, Al, Ti gibi ilave alaşım elementleriyle kısmi olarak yer değiştirmesiyle alaşım kompozisyonunun modifikasyonu yaygın uygulamalardandır. Daha iyi çevrim kararlılığı elde etmek için toz yüzeyinin kimyasal kaplanması da etkili bir yol olarak kabul edilmektedir (Goo et. al., 1999). Bu çalışmada kullanılan mekanik alaşımlandırma yöntemi ve bu yöntem ile Mg<sub>2</sub>Ni'in hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalarla ilgili ayrıntılı bilgiler ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

## 2. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA

Mekanik alaşımlandırma (MA) yöntemi ilk olarak 1960'lı yılların sonlarında International Nickel Company (INCO) şirketinde çalışan Benjamin ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Başlangıçta bu çalışmada oksit dağılımı ile sertleşmiş farklı alaşımların üretimi amaçlanmıştır. (Aslanoğlu, 1994; Kara, 1996) Mekanik alaşımlama ilk olarak uzay sektörünün gelişmesiyle aranılan özellikte malzeme üretimi için geliştirilmiştir. Uzay sektöründe başarı ile kullanılan ilk MA alaşımı Inconel alaşımı olan MA 754 tür. (Kılınç, 1999)

Malzemelerin denge koşullarının kullanılmadığı süreçlerle üretimi, geleneksel yöntemlere göre daha gelişmiş mühendislik malzemelerinin üretimine olanak sağlamaktadır. Mekanik alaşımlandırma bu yöntemler arasındadır. Mekanik alaşımlandırma; bilyalı değirmene yüklenen toz tanecikleri üzerinde soğuk işlem, kırma ve yeniden kaynama işlemlerinin uygulandığı toz metalurjisi süreçlerinden biridir. Basit ve ekonomik bir yöntemdir (Suryanarayana and Ivanov,2001). Tozların mekanik alaşımlandırılması ya da ince plakaların soğuk haddelemeye tabi tutulması gibi işlemlerde uygulanan mekanik deformasyon, termodinamik itici güçlerle kaynaşamayan elementlerin alaşım oluşturmasını sağlar. Bu yöntemlerle, yüksek sıcaklıklarda bileşik oluşturamayan birçok alaşım elde edilebilmektedir. Elde edilebilen fazlar; dengede ve aşırı doymuş katı çözeltiler, kristalin, yarı kristalin ve nanokristalin yapılar, amorf fazlardır. Ayrıca bu yöntemle oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda saf metaller elde edilebilir. Örneğin CuO ve Ca tozları oda sıcaklığında mekanik alaşımlandırma ile tepkimeye sokulup saf Cu metali elde edilir (Suryanarayana and Ivanov, 2001). Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak şunlar kullanılmaktadır;

- Elementel toz karışımları,
- Önceden alaşımlandırılmış tozlar ve/veya metaller arası bileşikler,

- Metaller arası bileşiklerin karışımı,
- Metaller arası bileşik ve elementel toz karışımı.

MA; tozun katı hal reaksiyon yöntemi olup ticari ve bilimsel çalışmalar kapsamında dengede ve yarı kararlı fazların sentezlenmesi için kullanışlıdır. 1966'da Benjamin tarafından gaz türbin uygulamasında kullanılacak olan oksit dağılımlı sertleştirilmiş (ODS) Ni esaslı süper alaşımın elde edilmesi için geliştirilmiştir. MA sayesinde sıvı içinde dağıtılamayan oksitler katı faz içinde dağıtılır konuma getirilmiştir (Suryanarayana and Ivanov, 2001).

Bütün bu bahsedilen avantajlar ve kolaylıklar yanında MA tekniği bazı sorunları da beraberinde getirmektedir. Bunlar; toz kirlenmesi, sınırlı bilimsel yaklaşım ve sınırlı endüstriyel uygulama ana başlıkları altında toplanabilir (Suryanarayana and Ivanov, 2001).

Toz kirlenmesi; küçük boyutlu toz partiküllerinin yüzey alanının fazla olması dolayısıyla görülür. Öğütme ortamındaki ve atmosferindeki safsızlıklar kolaylıkla toza bulaşır. Özellikle reaktif tozlar öğütülürken kirlenme oranı oldukça fazladır (Suryanarayana and Ivanov, 2001).

MA ile ilgili bilimsel açıklamalar henüz tam olarak netlik kazanmamıştır. Tekniğin nasıl ve neden çalıştığı henüz bilinmemektedir. Sistemde birçok değişken mevcuttur. Bazı işlem parametreleri ve oluşacak faz arasındaki ilişki bilinmesine karşın, belirli bir parametre dizisi için oluşacak yapı tahmin edilememektedir (Suryanarayana and Ivanov, 2001).

### **2.1. Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen Malzemeler**

Mekanik alaşımlandırma ile üretilen malzemeler, genel olarak çok üstün mekanik özelliklere sahiptir. Geleneksel alaşımlandırma tekniklerinde ortaya çıkan sınırlamaların çoğunu ortadan kaldırması, aynı zamanda diğer denge-dışı üretim tekniklerine alternatif bir metod olması mekanik alaşımlandırma yöntemini malzeme tasarımcılar için çekici kılmaktadır. Mekanik alaşımlandırma ile çok farklı türlerdeki malzemelerin üretilmesi mümkündür. Mekanik alaşımlandırma ile genişletilmiş katı çözeltiler, oksit dağılım sertleştirilmeli alaşımlar, metaller arası bileşikler, kompozit malzemeler, yarı kristaller, nano malzemeler ve amorf malzemeler üretilmektedir (Wang, 2000).

### **2.2. Mekanik Alaşımlandırmanın Uygulama Alanları**

Mekanik olarak alaşımlandırılmış malzemeler endüstrinin birçok kolunda uygulama alanı bulmaktadır. Bu uygulamalar, ileri teknoloji malzemeleri (magnetik malzemeler, süper iletkenler, fonksiyonel seramikler), metaller arası bileşikler, nano kompozitler, katalistler, hidrojen depolama malzemeleri, yiyecek ısıtıcılar, gaz emiciler ve organik bileşiklerin çözünürlüğünün modifikasyonunu ile atık yönetimini kapsamaktadır. Ancak mekanik olarak alaşımlandırılmış malzemelerin asıl endüstriyel uygulamaları, termal işlemler, cam işlemleri, enerji üretimi, havacılık ve diğer endüstrilerdir.

### **2.3. Mekanik Alaşımlandırmada Kullanılan Ekipmanlar**

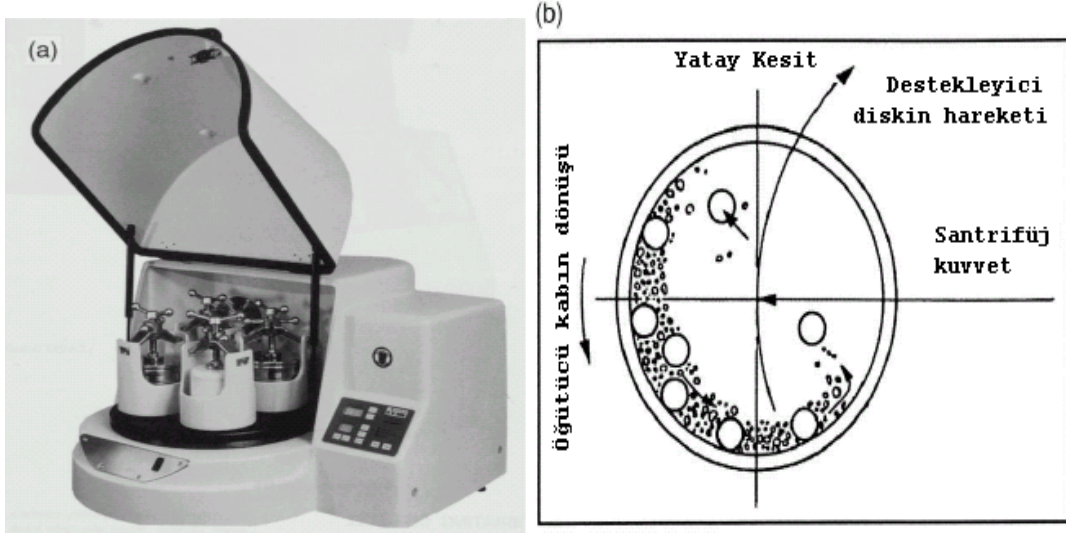
Mekanik alaşımlandırmada toz şarj, inert veya kontrollü atmosfer altında uygun öğütücü bilyalarla birlikte öğütme kabı olarak adlandırılan (bowl, vial veya jar) kap içerisine yerleştirilir. Genel olarak sertleştirilmiş çelik bilyeler, paslanmaz çelik bilyeler ve seramik bilyeler kullanılmaktadır. Toz karışımı ve öğütücü bilyeleri içeren kap daha sonra,

mekanik alaşımlandırma işlemine başlatmak için öğütme cihazına yerleştirilir (Wang, 2000).

Mekanik alaşımlandırmada yaygın olarak kullanılan dört tür öğütme cihazı vardır; atritör öğütücü (attritr mill), geleneksel yatay bilyeli öğütücü (conventional horizontal ball mill), titreşimli bilyeli öğütücü (vibratory ball mill), gezegen (planetary) bilyeli öğütücü (planetary ball mill). Bunların dışında, ubuklu öğütücü (rod mill), modifiye edilmiş ubuklu öğütücü ve disk öğütücü (discus mill) mekanik alaşımlandırmada kullanılan öğütme cihazlarıdır (Wang, 2000). Burada, deneysel çalışmalarda kullanılan gezegen bilyeli öğütücü açıklanacaktır.

### **2.3.1. Gezegen (Planetary) Bilyeli ğütücü (Planetary Ball Mill)**

Gezegen bilyeli öğütücü, mekanik alaşımlandırmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Cihaz birkaç gram düzeyde, düşük miktarlarda tozlarla yapılan laboratuvarlar çalışmaları için uygundur. Tipik bir gezegen bilyeli ğütücü, Şekil 2.1' de gösterilmektedir (Suryanarayana, 2001). Gezegen bilyeli ğütücünün hareketi, yerkürenin kendi eksenini etrafında ve güneş etrafında dönmesine benzer olarak, öğütücü kabın iki ayrı paralel düşey eksen etrafında dönmesini içermektedir. Cihaz, 1 planet (ayna) disk ve 2 veya 4 düzlemsel öğütücü kabı içermektedir. Ayna disk kendi merkezi etrafında bir yönde dönerken, öğütücü kaplar kendi eksenlerinin etrafında ters yönde dönmektedir. Öğütücü kabın kendi eksenini etrafında dönmesinden ve diskin dönüşünden ortaya çıkan merkezkaç kuvvetler, bilyeler ve öğütücü kap içerisindeki toz karışımı üzerine uygulanır. Bilyeler birbirleri ile çarpıştığında, darbe (etki) yoğunlaşır. Öğütücü bilyelerin darbe enerjisi, planet diskin dönüş hızının değiştirilmesi ile değiştirilebilir. Bu tip bilyeli öğütmenin avantajı, sadece yüksek darbe enerjisi elde edilmesi değil, aynı zamanda yüksek çarpışma sıklığının elde edilmesidir ve bu da mekanik alaşımlandırma işleminin süresini kısaltmaktadır (Wang, 2000).



Şekil 2.1. a) Fritsch Pulverisette dört istasyonlu bilyalı öğütücü. b) Bilyalı öğütücü içinde bilya hareketi sistematik diyagramı. (Suryanarayana, 2001).

## 2.4. İşlem Parametreleri

Mekanik alaşımlandırma, oldukça karmaşık bir işlem olduğundan dolayı, istenilen faz ve/veya mikroyapının eldesi için, çok sayıda değişkenin optimizasyonunu içermektedir. Tozların son bileşimine etki eden faktörlerden bazıları şunlardır;

- Öğütücü türü,
- Öğütme kabı,
- Öğütme hızı,
- Öğütme elemanının tür, boyut ve tane dağılımı,
- Bilya-toz ağırlık oranı,
- Öğütme kabının doluluk derecesi,
- Öğütme atmosferi,
- İşlem kontrol etkenleri,
- Öğütme sıcaklığı.

Bu işlem değişkenleri birbirinden tamamen bağımsız değildir. Örneğin, optimum öğütme zamanı, öğütücü türü, öğütülen kütlenin boyutu, öğütme sıcaklığı ve bilya-toz ağırlık oranına bağlıdır. Aşağıda bu değişkenlerin etkileri tartışılacaktır (Wang,2000).

#### **2.4.1. Öğütücü tipi**

Mekanik alaşımlandırmada kullanılan çok farklı tiplerde öğütücüler vardır. Bu öğütücüler, tozların kirliliğinin en aza indirilmesi oranı ve öğütme sıcaklığının değiştirilmesi ile işlem kontrol yetenekleri, kapasiteleri ve işlem hızları açısından farklıdır. Tozun türü, miktarı ve istenilen son bileşime bağlı olarak, uygun öğütücü seçilmelidir.

#### **2.4.2. Öğütme kabı**

Öğütme kabı (grinding vessel, vial, jar, bowl) olarak kullanılan malzemeler, kabın iç duvarlarına öğütücü kütlenin çarpmalarından dolayı meydana gelen, bazı malzemelerin aşınarak toza karışması açısından önem taşımaktadır. Bu durum, tozun kirlenmesine veya kimyasal olarak bileşiminin değişmesine neden olmaktadır. Eğer öğütme kabı malzemesi tozdan farklı ise toz, öğütme kabı malzemesi ile kirlenmektedir. Diğer yandan, eğer toz ve öğütme kabı malzemeleri aynıysa, toz içine karışan ilave element miktarını karşılayacak uygun önlemler alınmazsa kimyasal olarak değişim söz konusudur. Sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co, WC-astarlı çelik ve yatak çeliği en yaygın kullanılan öğütme kabı malzemelerdir. Bakır, titanyum, sinterlenmiş korundum, yttria-stabilize zirkon, kısmi stabilize zirkon+yttria, safir, hamatit, sert porselen,  $Si_3Ni_4$  ve Cu-Be gibi malzemelerde bazı özel amaçlarla kullanılmaktadır (Suryanarayana, 2001).



### **2.4.3. Öğütme hızı**

Öğütme hızının artması ile, toza giren enerji miktarı da artar. Ancak, öğütücünün dizaynına bağlı olarak, uygulanabilecek maksimum hızda belirli sınırlamalar vardır. Örneğin, geleneksel bilyalı öğütücüde dönüş hızının artması, bilyelerin hareket hızını arttıracaktır. Kritik hızın üzerinde, bilyeler öğütme kabı duvarında hareketsiz kalacak ve herhangi bir darbe enerjisi üretilmeyecektir. Bu nedenle, maksimum çarpışma enerjisinin üretilmesi için, maksimum yükseklikten bilyaların düşüşünü sağlayan kritik hızın altında bir maksimum dönme hızı vardır.

### **2.4.4. Öğütme sıcaklığı**

Öğütme kabı sıcaklığının ulaşabileceği değer, maksimum hızı belirleyen bir diğer faktördür. Yüksek sıcaklık, bazı durumlarda tozların alaşımlandırılması veya homojenleştirilmesini destekleyici difüzyon açısından avantaj oluşturmaktadır. Ancak bazı durumlarda da, sıcaklık artışı ile dönüşüm işlemlerinin hızlanması ve sonucunda öğütme esnasında oluşan aşırı doymuş katı çözeltilerin veya diğer stabil olmayan fazların bozulması nedeniyle dezavantajdır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklar tozların kirliliğinin artmasına neden olmaktadır (Suryanarayana, 2001).

### **2.4.5. Öğütme süresi**

Öğütme süresi en önemli parametre olup, öğütücü tipine, öğütme şiddetine, bilya/toz oranına ve öğütücü sıcaklığına göre değişir. Öğütme süresinin belirlenmesinde bu parametrelerin yanında alaşım türü de dikkate alınır. Bununla birlikte gereğinden uzun öğütme süresinin uygulanmasıyla toz kirlenmesinin olacağı ve istenmeyen fazların oluşacağı göz önünde bulundurulmalıdır (Suryanarayana, 2001).

Öğütme süresinin elde edilen ürünün özellikleri üzerine etkisinin araştırılması için farklı çalışmalar yapılmıştır. Mukhopadhyay (2003) Al-Cu-Fe sistemini 1, 3, 6 ve 9 saat öğütterek yapıda oluşan fazları incelemiştir. Kısa süreli öğütmelerde metallar arası bileşiklerin, 10 saatlik öğütmede ise amorf faz ve nanokristalin fazların oluştuğunu gözlemlemiştir. Diğer bir çalışmada (El-Eskandarany et al.,1999) Fe<sub>52</sub>Nb<sub>48</sub> ikili sistemi kullanılmıştır. Bu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Öğütme süresindeki artış, amorf yapının oluşmasına yol açmıştır.

#### 2.4.6. Öğütme elemanı

Öğütme elemanı olarak en yaygın kullanılan malzemeler, sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co ve yatak çeliğidir. Bilyelerin toz üzerinde yeterli darbe gücünü yaratabilmesi için öğütme elemanının yoğunluğu yeterince yüksek olmalıdır. Ayrıca, öğütme kabında olduğu gibi bakır, titanyum, niobyum, zirkon, yttria-stabilize zirkon, kısmi stabilize zirkon+yttria, safir, hematit, Si<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> ve Cu-Be gibi bazı özel malzemelerde kullanılmaktadır. Öğütülen tozun kirlenmesinden kaçınmak için, mümkün olduğunca öğütme kabı ve elemanının aynı malzemedeki seçilmesi gerekir. Aynı zamanda, öğütme elemanının boyutları, öğütmenin verimliliğine etki eder. Genel olarak, daha büyük ağırlıktaki bilyelerin toz partikülleri üzerine ileteceği darbe enerjisinin daha fazla olmasından ötürü, büyük boyutlu (yüksek yoğunlukta) öğütme elemanlarının kullanılması yararlıdır. Ayrıca, tozun son bileşimi, kullanılan öğütme elemanının boyutuna bağlıdır. Örneğin, Ti-Al elementer toz karışımının öğütülmesinde, 15 mm çaplı bilyeler kullanıldığında, titanyum içinde alüminyum katı çözeltilisi oluşmaktadır. Diğer yandan, 20 ve 25 mm çaplı bilyeler kullanıldığında, çok uzun öğütme sürelerinde bile sadece titanyum ve alüminyum fazlarının karışımları ortaya çıkar. Daha küçük çaplı bilyelerin daha şiddetli sürtünme hareketleri meydana getirdiği, bunda amorf faz oluşumunu geliştirdiği ileri sürülmektedir. Sonuç olarak, “hafif” öğütme koşullarının

(küçük bilye boyutları, düşük enerjiler ve düşük bilye-toz oranı), kararsız faz oluşumu veya amorflaştırma üzerine yararlı etkileri vardır.

Birçok araştırmacının sadece bir boyutta öğütme elemanı kullanmasının yanında bazı çalışmalarda farklı boyutlarda bilyelerin kullanılmasına ilişkin örnekler de vardır. Farklı çaplarda bilyeler kullanılarak, çok daha yüksek çarpışma enerjisinin elde edileceği tahmin edilmektedir. Öğütmenin ilk basamağında, öğütülen toz öğütme elemanının yüzeyine kaplanacak ve aynı zamanda soğuk kaynayacaktır. Bu durum, öğütme elemanının aşırı aşınmasını ve aynı zamanda öğütme elemanının aşınması yüzünden toz kirlenmesi önlediğinden dolayı, bir avantaj sağlamaktadır. Bununla birlikte, heterojen oluşumdan kaçınmak için, bu tabakanın kalınlığının minimum tutulması gerekmektedir. Bu toz kaplamanın dezavantajı, tozun sökülmesinin güç olması ve bundan dolayı toz veriminin düşük olmasıdır. Öğütmede, büyük ve küçük boyutlu bilyelerin kombinasyonlarının kullanılmasının soğuk kaynama miktarını ve bilyelerin yüzeyine kaplanan toz miktarını azalttığı açıklanmaktadır (Suryanarayana, 2001)

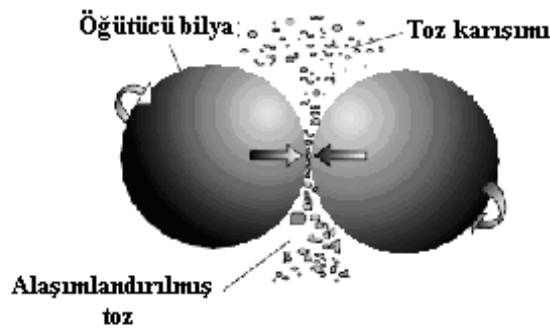
#### **2.4.7. Bilye/Toz oranı**

Bilye/toz oranı 1:1'den 220:1'e kadar değişebilir. Genel olarak bilya/toz oranındaki artış öğütme süresini kısaltacaktır (Suryanarayana, 2001). Bilya/toz oranını öğütme süresini değiştiren bir parametredir. Bu oran arttıkça öğütme süresi kısılır. Joardar ve ekibinin (2007) çalışmasında bu ifadeye paralel sonuçlar elde edilmiştir. Bilya/toz oranı; 5, 10, 15 ve 20 iken elde edilen sonuçlara göre, bilye/toz oranı 10'dan küçük olduğunda öğütme enerjisi yeterli seviyeye ulaşamamıştır ve öğütme süresi uzamıştır.

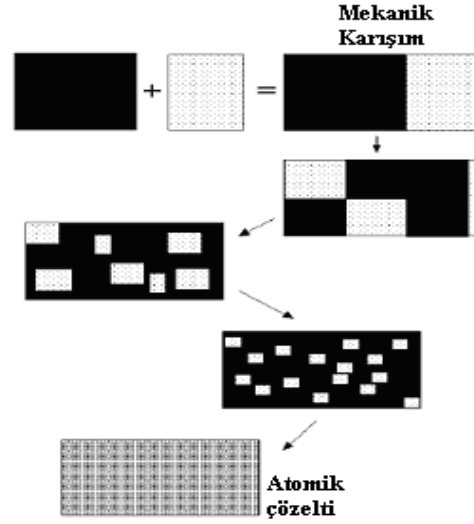
## 2.5. Alaşımlandırma Mekanizması

Yüksek enerjili öğütme sırasında toz tanecikleri tekrarlı biçimde düzleştirilir, soğuk işlemle birbirine bağlanır, kırılır ve tekrar kaynar. İki çelik bilya çarpıştığında, bir miktar toz bilyeler arasında sıkışır (Şekil 2.2). Darbe kuvveti ile toz tanecikleri plastik deformasyona uğrar, sertleşir ve kırılır. Yeni yüzeyler taneciklerin birbirine kaynamasını sağlar ve bu durumda tane boyutu artar. Öğütmenin ilk aşamalarında taneler yumuşaktır, topak oluşturma eğilimleri yüksektir. Başlangıç tozundan üç kat daha büyük tane boyutuna ulaşılabilir ve tane boyut dağılımı geniş bir aralıktadır. Bu aşamada taneler tabakalı yapıdadır. Deformasyon ilerledikçe taneler sertleşir ve yorulma kırılması mekanizmasıyla parçalara ayrılır (Suryanarayana, 2001).

Özetle, mekanik alaşımlandırma sırasında tanecikler üzerine deformasyon uygulanır. Deformasyonla birlikte dislokasyonlar, boşluklar, istiflenme hataları gibi kristal hataları ve tane sınırlarında artış görülür. Bu yapı hataları, çözünen elementin matris içine difüzyonunun sağlar (Şekil 2.3). Ek olarak, öğütme sırasında görülen sıcaklık artışı difüzyona yardımcı olur ve sonuçta alaşımlandırma gerçekleşir (Suryanarayana, 2001).



Şekil 2.2. Tozun bilyalar arasında sıkışma şeklinin şematik gösterimi (Wiechert et al,2000)



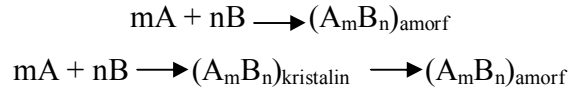
Şekil 2.3. Mekanik alaşımlandırma sürecinde atomik çözelti elde etme (Suryanarayana,2001)

## 2.6. Mekanik Alaşımlandırma ile Amorf Yapı Elde Edilmesi

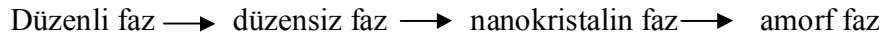
Mekanik alaşımlandırma katı hal tepkimelerinin görüldüğü özel bir işlemdir. Diğer yöntemlere göre faz diyagramlarındaki amorf yapı konsantrasyonu aralığı daha geniştir.

Amorflaştırma, mekanik alaşımlandırmaya tabi tutulan alaşımlar için oldukça önemli bir olaydır. Amorf fazlar; elementel tozların ya da metaller arası bileşiklerin karışımından mekanik alaşımlandırma ile ya da stokiyometrik bileşiklerden mekanik öğütme (MÖ) ile elde edilir. Uygun öğütme koşulları altında her alaşım amorflaştırılabilir ancak burada toz kirlenmesi sınırlayıcı bir etken olarak karşımıza çıkar (Suryanarayana and Ivanov, 2001).

Amorf fazlar elementel tozların kullanımı ile doğrudan ya da metaller arası faz oluştuktan sonra elde edilebilir:



Başlangıç malzemesi elementel tozların karışımı olduğunda (MA), alaşımlandırma için ek zamana ihtiyaç vardır ve sonrasında yalnızca amorf faz oluşur. Diğer yandan başlangıç malzemesi bir metaller arası bileşikse (MÖ), alaşımlandırmaya ihtiyaç duyulmadan amorflaşma gerçekleşir. Dolayısıyla mekanik öğütmede amorflaştırma süreci daha kısadır. Bazı durumlarda başlangıç tozu öğütülürken önce katı çözelti oluşur, daha sonra bu katı çözelti amorflaşır. Bazı durumlarda ise metaller arası bileşik oluştuktan sonra amorf yapıya ulaşılır. Her iki durumda da önemli koşul bu fazların bağıl serbest enerjisidir. Bununla birlikte düzenli alaşımlarda aşağıdaki oluşum sırası izlenir (Suryanarayana and Ivanov, 2001):



Her alaşım uygun koşullar altında amorflaştırılabilir gibi görünse de bu koşulları bir arada sağlamak oldukça zordur. Sistemde, son ürünün yapısını belirleyen birçok değişken mevcuttur. Bunlardan en önemlileri öğütme enerjisi, öğütme sıcaklığı ve safsızlıkların varlığıdır. Öğütme parametrelerinin amorf yapı oluşumuna etkisini incelemek için birçok çalışma yapılmıştır. Dönme hızındaki ve bilye/toz oranında artış öğütme enerjisini artırır ve tozdaki hata oranı fazlaşır, dolayısıyla amorflaşma kolaylaşır. Bununla birlikte, daha yüksek öğütme enerjilerinde ısınma dolayısıyla amorf yapı kristalleşebilir (Suryanarayana, 2001). Enzot ve grubu (1991), Ti ve Ni alaşımlarının öğütme süresine bağlı olarak değişen mikro yapılarını incelemişlerdir. Ni<sub>65</sub>Ti<sub>35</sub> alaşımı için 5 saat sonra amorf yapı oluşmaya başlamış ve öğütme süresi ile birlikte amorf faz miktarında artış görülmüştür.

### 2.6.1. Amorf yapı oluşumuna etki eden faktörler

Uygun öğütme koşulları altında her tür alaşımın amorf yapılabileceğini söylemek doğru değildir. Başta öğütme enerjisi, öğütme sıcaklığı ve kirlilik olmak üzere, son ürünün bileşimine etki eden birçok değişken vardır (Suryanarayana, 2001).

Artan öğütme enerjisi ile (yüksek bilye-toz ağırlık oranı, yüksek dönme hızı gibi) daha yüksek gerilimle karşılaşılacağı ve tozdaki hata konsantrasyonunun artacağı, bunun da amorflaşmanın kolaylaşmasına yol açacağı düşünülebilir. Bunun yanında, yüksek öğütme enerjisi (öğütme şiddetinin yani bilye/toz oranının artması) daha fazla ısı açığa çıkarak sıcaklığı yükseltecek, bu da amorf fazın kristalizasyonuna neden olacaktır. Bu nedenle son fazın yapısını bu iki etki arasındaki denge belirlemektedir (Suryanarayana, 2001). Yapılan bazı çalışmaların sonucunda, büyük çaplı bilya kullanılması durumunda amorf fazın elde edilemeyeceğini göstermektedir (Suryanarayana, 2001).

Bazı durumlarda amorf faz, düşük ve yüksek öğütme şiddetlerinin her ikisinde de üretilebilir. Ancak amorflaştırma için gerekli sürede farklılık olacaktır (Suryanarayana, 2001).

Mekanik alaşımlandırma / mekanik öğütme esnasında öğütülen tozun kirlenmesi, son ürünün stabilitesi ve bileşimini önemli ölçüde değiştirir. Genel olarak, ilave elementlerin varlığı amorflaşmaya iyi yönde etki eder. Örneğin, Fe-Cr alaşım tozlarının öğütülmesinde, amorf faz sadece oksijenin bulunması durumunda elde edilirken, oksijenin olmaması durumunda metallar arası bileşik oluşumu söz konusudur. Temiz bir atmosferde öğütme ile düzensiz katı çözeltiler meydana gelirken, azot atmosferinde amorf faz oluşmaktadır (Suryanarayana, 2001).

### 3. AKIMSIZ NİKEL KAPLAMA

Dünya ekonomisinde metal kullanımının artışına paralel olarak, bu metallerin yok olma tehlikesi de artmaktadır. Modern yüzey teknolojisinin esas amacı; endüstriyel, taşıma ve servis araç gereçlerinin ömrünü arttırmak ve bunlara uygun olarak dekoratif ve fonksiyonel kaplamalar sunmaktadır. Pratikte bu amaç için nikel büyük kullanım alanına sahiptir. Nikel kaplama teknolojisi daima gelişim halindedir ve nikel modern endüstrinin çok değişik sektörlerinde kullanılmaktadır. Günümüzde nikel kaplama modern yüzey teknolojisinin en çok kullanılan proseslerinden biri haline gelmiştir (Kahriman ve Avcı, 2006).

Akımsız metal kaplamalar içerisinde nikel kaplamalar en önemli yeri tutar. Her yıl artan kullanım alanları ise üzerine kaplandıkları malzemenin dekoratiften çok işlevsel özelliklerini değiştirmesine borçludur (Kahriman ve Avcı, 2006).

Akımsız nikel kaplama, katalitik etkisi olan metal yüzeyinde nikel iyonlarının bir indirgeyici etkisi ile nikel metaline dönüşmesi esasına dayanmaktadır. Elektrik akımı kullanmadan nikel iyonlarının oto katalitik kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilerek metal yüzeyine kaplama işlemine de akımsız nikel kaplama denir (Gündüz vd., 2002).

Akımsız nikel kaplama tekniğinde farklılık sadece elektrik akımının kullanılmaması olmayıp bu yöntemle elde edilen kaplamada nikel ağırlıkça %88-95 oranında olup beraberinde metal olmayan elementleri de yüzeye bağlar (Kahriman ve Avcı, 2006). Nikel iyonları ile birlikte sürüklenen fosfor gibi metal olmayan maddelerle birlikte kaplanırken amorf bir tabaka oluşturur. Mikro yapı incelendiğinde tüm metallerde mevcut olan tanelerin ve tane sınırlarının olmadığı görülür (Erbil, 2006).



Akımsız olarak elde edilen kaplamalar saf nikel katmanları olmayıp daha çok nikel fosfor veya nikel bor alaşımlarıdır. Nikel kaplamalar, nikel tuzlar içeren bir çözeltiye daldırılmış ve yüzeyi iletken veya katalitik bir malzeme üzerinde redükleyicinin etkisi ile nikel iyonlarının nikel metaline dönüşmesinin sonucu elde edilir. Bu sırada açığa çıkan fosfor veya bor ile birleşen nikel metaller arası bir alaşım oluşturur. Redüklenme olayı kendisi de katalitik etki gösteren nikel üzerinde devam eder. Endüstriyel uygulamaya ancak 1950'lerin ortalarında geçilmiş olup bu kaplamaların başlıca üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir;

- İstenilen her kalınlıkta kaplanabilirler.
- Aşınmaya dirençli ve ısı işlemi sayesinde yüksek sertlik değerlerine ulaşabilirler.
- Metal veya metal olmayan yüzeylere bile belirli bir ön işlemden sonra rahatlıkla kaplanabilirler.
- Çok az gözenek ve yüksek korozyon direncine sahip kaplamalardır.
- Düzgün olmayan yüzeylere dahi eş kalınlıkta ve çözelti ile temas eden her bölgede kaplama meydana gelir.
- Gerek kitlesel (tambur) gerekse askıda kaplama yapımına uygun bir kaplama yöntemidir.
- Metalin açığa çıkması elektrik akımını gerektirmediği için pahalı akım kaynağına ve askı sistemine ihtiyaç duyulmamaktadır (Kahriman ve Avcı, 2006).

Günümüzde özellikle korozyona, aşınmaya ve sürtünmeye yüksek dirençlerinin yanında sertlikleri, süneklikleri ve lehimlenebilirlikleri açısından da çok değişik uygulama alanları bulmuşlardır (Kahriman ve Avcı, 2006; Oraon et al., 2007; Gündüz vd., 2002). Birçok endüstri alanında kullanılmakta olan akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları olarak şunlar sayılabilir; kağıt fabrikaları, otomotiv, petro-kimya, gıda, uçak, madencilik, elektronik, tekstil, petrol, plastik, optik, matbaa, uzay, nükleer, bilgisayar, silah vb. Endüstriyel uygulamalarda kalınlığı her tarafa eş olan tabakalar elde edilebilir. Bu yüzden, karmaşık şekilli parçalarda dahi uygulanabilir (Şen, 2009).

Akımsız nikel çözeltiliyle elde edilen kaplamalarda, akımsız nikel kaplamaları diğer kaplama yöntemlerinden ayıran en önemli özellik, kaplama çözeltisinin malzeme yüzeyinin her noktasında nüfuz edebilmesi ve böylece iyi temizlenmiş en küçük gözenekleri dahi kaplama metali ile doldurabilmesidir (Matik ve Çıtak, 2005).

Akımsız nikel kaplamalar mikro çatlak ihtiva etmediği için mikrodalga iletme özelliğine sahiptir. Elektronik sanayinde 2,5 µm'ye, kuvvetli korozyon özellikli ortamlarda 75 µm'ye kadar, aşınmış parçayı kurtarmak için 250 µm'ye kadar kaplama uygulanabilir. Aşınma direnci ve lehim yapabilme özelliği gösterdiğinden alüminyum parça yüzeylerinde, yağlama ve sıyırılma özelliği geliştirmesinden dolayı ise kalıp yüzeylerinde de kullanılmaktadır (Gündüz vd., 2002).

### **3.1. Akımsız Nikel Kaplamaların Tarihçesi ve Gelişimi**

Günümüzde galvanoteknik endüstrisinin en önemli trendlerinden birisi de, çeşitli yüzey işlemleri problemlerinde kimyasal nikel kaplama tekniğinden iyi bir alternatif olarak istifade etmektir.

19. yüzyılın ikinci yarısında, ağır metallerin tuzlarının redükleyici maddelerle redüklenmesi uygulamalarına bağlanmıştır. Metallerin tuz çözeltileri redüksiyonunda hipofosforik asidin uygunluğu tespit edilerek bu alandaki çalışmalar hızlanmıştır.

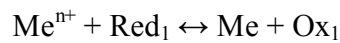
Akımsız nikel kaplamaları ilk bulan Brenner ve Riddel'dir. Araştırmacıların elektrolitik nikel banyolarındaki istenmeyen oksidasyon ürünlerini temizlemek için kullandıkları bir redükleyici, sodyum hipofosfit, ilave nikel toplanmasına neden olmuş ve böylece çok önemli endüstriyel bir metal kaplama yöntemi keşfedilmiştir. Daha önce 1844'lerde nikelin hipofosfitle redüklenebileceği Wurtz tarafından bulunmuş ve hatta

1916'da Roux sıcak nikel nitrat, sodyum hipofosfit ve amonyak içeren çözelti ile ilk akımsız nikel kaplama patentini almıştır. Yöntemin endüstriyel uygulamaya kısa sürede geçişi ancak Brenner ve Riddel'in keşif ve daha sonra yaptıkları araştırmalarla mümkün olmuştur. Nitekim akımsız nikel kaplama bu araştırmacıların yönetime yakıştırdıkları ve günümüzde kabul edilmiş bir terimdir.

Hipofosfit yanında diğer redükleyicilerin, örneğin, bor hidrür ve hidrazin kullanılması ile nikelbor alaşımı ve saf nikel kaplamalar elde edilmiştir. Günümüzde üçlü nikel alaşım kaplamalar ile birlikte silisyum karbür veya teflon gibi katı partikülleri içeren dispersiyon kaplamaları da gittikçe önem kazanan değişik uygulama türleridir (Kahriman ve Avcı, 2006).

### 3.2. Akımsız Nikel Kaplama Mekanizması

Akımsız kaplama, elektrik akımı kullanmadan birikintilerin üretilmesi genel işlemlerini içermektedir. Elektronlar, yükseltgeme-indirgeme çifti arasındaki değişim olan çözeltideki kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla tedarik edilebilir. Bunlardan bir tanesi  $Me/Me^+$  ve diğeri indirgeme elemanıdır.



Çözeltide, yükseltgenmeye hazır indirgeme elemanı bulunduğunda, işlem akımsız indirgemedir. Parametreler doğru olarak sağlandığında sınırsız kalınlıktaki kaplamaya sebep olmaktadır. Çözeltinin ayrışması ile ani metal birikimini engellemek zordur (banyonun kararlılığını kaybetmesi) (Delaunois et al., 2000).

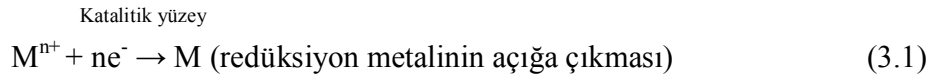
Katalitik kaplama olayında çözelti içindeki metalik iyonların indirgenmesi kontrol altındadır ve banyo sadece metalik altlık üzerine birirmektedir. Kompleks oluşturucu ve

kararlaştırıcı elemanların ilavesi ile çözeltideki indirgeme reaksiyonu termodinamik olarak mümkündür; fakat kinetik olarak çok yavaş olduğundan gerçekleşmez. Katalitik yüzeyi daldırma, bu durgunluğa nüfuz eder ve indirgeme reaksiyonu sadece batırılmış katalitik yüzey üzerinde oluşabilir. Birikmiş metal ayrıca katalitik olduğunda, reaksiyon kendiliğinden devam eder ve birikintiler oto katalitik olarak tanımlanmaktadır (Delaunois et al., 2000).

### 3.2.1. Kaplama banyolarında oluşan reaksiyonlar

Akımsız nikel kaplama üretimi katalitik etkisi olan metal yüzeyinde nikel iyonlarının bir redükleyici etkisi ile redüklenerek nikel metaline dönüşmesi esasına dayanır. Nikel metalin kendisi de katalitik etki gösterdiği için nikelin metalik hale dönüşmesinden sonra reaksiyon nikel yüzeyinde devam eder.

Metal iyonunun redüklenmesi;



Bir başka iyonun oksitlenmesi;



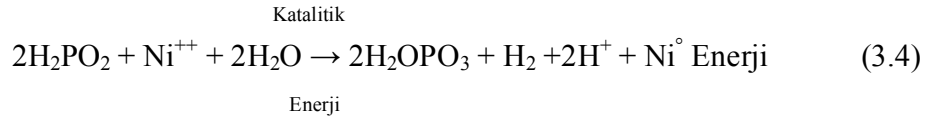
Şeklinde toplam reaksiyon;



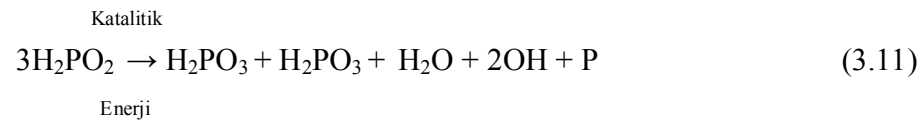
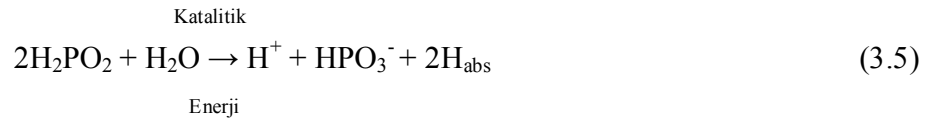
3.1 ve 3.2 numaralı kısmi reaksiyonlar ve 3.3 toplam reaksiyon ile olay basit bir şekilde gösterilmiştir. Kullanılan banyoların içindeki redükleyicinin cinsine bağlı olarak nikel metali ile birlikte fosfor (hipofosfit redükleyici) açığa çıkar ve bu şekilde elde edilen nikel katmanı saf nikel olmayıp, bir nikel-fosfor veya nikel-bor alaşımıdır. Redükleyici olarak hidrazin kullanılması durumunda saf nikel kaplamalar elde edilebilir.

Periyodik tabloda nikeli içeren sekizinci grup elementler katalitik etki gösterirler. Böylece nikelin ilk yığılması gerçekleştirilir. Akımsız kaplama prosesi kendi kendini devam ettirir ve bu nedenle otokatalitik olarak tanımlanması daha uygundur.

En çok kullanılan redükleyici sodyum-hipofosfit olup kimyasal bileşimi  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dur. Nikel iyonlarının redüksiyonu aşağıdaki denklem ile oluşur;



Reaksiyon aktif katalitik yüzeylerde ve artan asidik oluşumla ortohipofosfiti oluşturur ( $\text{H}_2\text{PO}_3$ ). Banyoda meydana gelen reaksiyonlar genelde denklem 3.4'ten daha karışıktır;



Katalitik bir yüzey üzerinde ve yeterli enerji olduğunda hipofosfit iyonları hipofosfite yükseltgenir. Açığa çıkan hidrojenin bir kısmı katalitik yüzeyde absorbe olur (denklem 3.5). Bu durumda katalizör yüzeyinde bulunan nikel, absorbe edilmiş aktif hidrojen tarafından indirgenir (denklem 3.6). Absorbe edilmiş hidrojenin bir miktarı aynı zamanda katalitik yüzeydeki az bir miktarda hipofosfiti suya, hidroksil iyonuna ve fosfora indirger (denklem 3.9). Mevcut hipofosfitin büyük kısmı katalitik olarak nikel ve fosfor çözeltisinden bağımsız bir şekilde ortofosfite ve hidrojen gazına yükseltgenir (denklem 10) ve akımsız nikel çözeltilerinde düşük verime yol açar.

Tüm reaksiyonlar birlikte çalışan bir elektrolitle oluşurlar. Reaksiyon zamanı, banyo çözeltisindeki karışımlara, pH değerine, ısı ve diğer faktörlere bağlıdır. Denklem 3.11’de görüldüğü gibi, elementer fosfor meydana gelir. Nikel ile birlikte fosfor çıkar ve bu fosfor ise tabakaya karışır (Kahriman ve Avcı, 2006).

### **3.3. Akımsız Nikel Kaplama Banyo Kompozisyonu ve Etkileri**

Akımsız nikel banyonun genel bileşimi çizelge 3.1’de verilmiştir. İyi kaplama hızını elde edebilmek için banyoda yüksek sıcaklık kullanılmalıdır (Delaunois et al., 2000).

Akımsız banyolarda kontrol edilmesi gereken en temel parametreler, nikel iyon konsantrasyonu, kompleks oluşturucu konsantrasyonu, sıcaklık, pH, kararlaştırıcı konsantrasyonu, banyo ömrü, banyo yükleme ve karıştırımadır (Delaunois et al., 2000).

Çizelge 3.1. Genel akımsız banyo bileşimi (Delaunois et al., 2000).

<b>Bileşim</b>	<b>Kurallar</b>
Metalik iyonlar	Kaplanacak metal tedarigi
İndirgeme Elemanı	Elektron kaynağı
Kompleks Oluşturucu	Metalle bir kompleks oluşturur: Metalik iyon çözünürlüğünü artırır Hidroksit çökmesinden sakınma: kararlılığı artırır fakat kaplama akımını düşürür.
Kararlaştırıcı	Kararlılığı artırır.

### 3.3.1. Kaplama banyolarının sınıflandırılması

Akımsız nikel kaplama banyolarını aşağıdaki özelliklere göre sınıflandırabilir;

- 1) Banyodaki redükleyici türüne göre;
  - a) hipofosfitli
  - b) bor hidrüllü
  - c) amino borlu
  - d) hidrazinli banyolar
  
- 2) Çözeltinin pH'ına göre;
  - a) alkali banyolar
    - Hipofosfitli
    - Bor hidrüllü banyolar
  - b) asidik banyolar
    - Hipofosfitli
    - Amino borlu banyolar

3) Çalışma sıcaklığına göre;

Endüstriyel uygulamada en yaygın rastlanan banyo türleri ise;

- a) Alkali veya hipofosfitli banyolar
- b) alkali bor hidrüllü banyolar
- c) asitli amino borlu banyolar

Yukarıda sıralaması yapılan banyolardan en etkili olanı birinci banyo grubudur; çünkü yalnızca kullanılan redükleyici ortamının türünü vermekle kalmaz, aynı zamanda genellikle kaplamaların kompozisyon ve çeşidini de verir. Bu üç çeşit sınıflama birbirinin tamamlayıcısıdır (Kahriman ve Avcı, 2006).

### 3.3.2. Kaplama türleri

Uygulamada elde edilen nikel tabakaları aşağıdaki gruplara ayrılabilir:

1) Hipofosfitli banyolarda üretilenler

- a) yüksek fosforlu işlevsel kaplamalar (%P>10, maksimum %15)
- b) düşük fosforlu kaplamalar (~%P 8)
- c) parlak kaplamalar
- d) üç aşamalı kaplamalar
- e) çok aşamalı kaplamalar
- f) diğerleri

2) Borlu banyolarda üretilenler

- a) yüksek borlu fonksiyonel kaplama (%3-8 B)
- b) düşük borlu kaplamalar (%0,4-0,5 B)

3) Hidrazinli banyolarda üretilenler

- a) yüksek nikelli kaplamalar (%97-99 Ni)



#### 4) Kompozit kaplamalar

- a) teflon emdirilmiş kaplamalar
- b) teflonlu dispersiyon kaplamalar
- c) silisyum karbürlü dispersiyon kaplamalar
- d) elmaslı dispersiyon kaplamalar v.b. (Kahriman ve Avcı, 2006).

### **3.3.3. Akımsız nikel kaplama banyo bileşenleri**

#### **3.3.3.1. Redükleyiciler**

Akımsız nikel kaplama banyolarında kullanılan en yaygın redükleyiciler şunlardır:

- Sodyum hipofosfit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),
- Sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ ),
- Aminoborlar ( $\text{R}_3\text{NBH}_3$ ) (R: hidrojen veya hidrokarbon kökü)
- Dimetil aminoboran ( $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ ),
- Dietil aminoboran ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHBH}_3$ ),
- Hidrazin ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ) (Kahriman ve Avcı, 2006).

#### **3.3.3.2. Hızlandırıcılar**

Kompleks oluşturuucuların etkisi ile yavaşlayan nikel kaplama hızı endüstriyel açıdan kabul edilemeyecek değerlere düşer. Bu hızı arttırmak için banyolara çok az bir oranda hızlandırıcılar katılır. Genelde konsantrasyonları 220 ppm civarındadır. Hipofosfitli banyolarda süksinik asit yaygın olarak kullanılan frenleyicidir. Diğer karbonik asitler çözünebilir florürler, tioure gibi kükürlü bileşikler ve bazı solventler hızlandırıcı olarak kullanılmışlardır (Kahriman ve Avcı, 2006).

### **3.3.3.3. Nikel iyon içeren tuzlar**

Akımsız nikel kaplama banyolarında nikel iyon kaynağı olarak kullanılan tuz çözeltileri; nikel sülfat, nikel klorür ve nikel asetatdır. Bunların bileşimleri ve içerdikleri % nikel miktarları çizelge 3.2’de verilmiştir (Kahriman ve Avcı, 2006)..

Çizelge 3.2. Nikel iyon kaynağı olarak kullanılan tuzların bileşimleri ve içerdikleri yüzde Ni Miktarları (Kahriman ve Avcı, 2006).

<b>Tuz</b>	<b>Kimyasal formülü</b>	<b>% Ni oranı</b>
Nikel sülfat	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%23 Ni
Nikel klorür	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	%24,7 Ni
Nikel asetat	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	%23,6 Ni

### **3.3.3.4. Kompleks oluşturuçular**

Kompleks oluşturuçuların görevi olumsuz nikel banyo çözeltisinin kendi kendine ayrışmasını engellemek ve redüklemenin yalnız katalitik yüzey üzerinde meydana gelmesini sağlamaktır. Örneğin; soyum hipofosfitli banyolarda nikel fosfit çöküşünü engelleyerek banyoyu kararlı kılar. Kompleks oluşturuçular olarak ilk zamanlarda glikolik, sitrik ve asetik asit tuzları kullanılmıştır. Günümüzde daha çok dikarbosilatlar kullanılmaktadır. Suksinik, glutamik, laktik, propionik ve aminoasetik asit bunlar arasında sayılabilir. Genelde kompleks oluşturuçuların varlığı, laktik asit dışında metalin redükleme hızını düşürür. Kullanılan kompleks oluşturuçuya bağlı olarak nikel kaplama tabakasının fosfor içeriği (hipofosfitli banyolarda) içermeleri ve gözeneklilik özellikleri değişir (Kahriman ve Avcı, 2006).

### **3.3.3.5. Kararlaştırıcılar ve frenleyiciler**

Akımsız nikel kaplama banyolarında kabul edilebilir hızda bir kaplama hızı elde edebilmek için banyonun belirli oranlarda kararsız olması gerekir. Bu tür banyolarda ise çalışma sırasında gelişen koşullar banyonun çok hızlı olarak kararsız hale geçerek nikelin toz nikel ve nikel-fosfit (hipofosfitli çözeltilerde) veya nikel borür (borhidrüllü çözeltilerde) halinde çökmesine neden olur. Çökmenin temelde nedeni banyoda koloidal veya çok küçük boyutta katı çekirdeklerin bulunması veya meydana gelmesidir. Yüksek alan/hacim oranına sahip bu yüzeylerde redükleme hızla gelişir ve banyo bozulur. Bu olaydan önce banyoda çok şiddetli bir gaz çıkışı olur ve siyah nikel toz açığa çıkar. Bu kararsızlığın kaynakları şunlar olabilir;

- Banyonun bölgesel fazla ısınması,
- Redükleyicinin yüksek konsantrasyonlarda katılması ve banyoda yüksek redükleyici içeren bölgelerin oluşması,
- Sistemdeki tozların yüzeyinde katalitik etki ile redüklenmenin başlaması,
- Hipofosfitin ayrışması sonucu oluşan ortofosfit, çözünürlük sınırının üzerindeki oranlarda banyoda bulunması
- Banyoda Pd gibi redüksiyonu hızlandıran elementlerin taşınması.

Genelde banyoların iyi kontrolü, düzenli filtrasyonu ve karıştırılması büyük ölçüde önlemesine rağmen tehlikeyi tamamen ortadan kaldırmak için banyolara frenleyici veya kararlaştırıcı denilen katkı maddelerinden katılır. Bu sayede koloidal maddeler üzerinde redükleme engellenmiş olur.

Frenleyici olarak hipofosfitli çözeltilerde:

- Tiyoüre gibi kükürtlü bileşikler,
- Molibdat veya iyodat gibi oksianyonlar,

- Kurşun, bizmut, kalay veya kadmiyum gibi ağır metal iyonları,
- Son yıllarda da oleatlar ve bazı doymamış asitler gibi organik maddeler kullanılmaktadır.

Frenleyiciler çok düşük oranlarda bazen parlatici olarak görev görmelerine karşın, kritik konsantrasyonların üzerinde reaksiyonları tamamen durdurabilmektedir. Özellikle kükürtlü bileşikler başta olmak üzere bazıları da kaplamada iç gerilimlere neden olmakta, gözenekliliği arttırmakta ve sünekliği azaltmaktadır. Bunun sonucu olarak kaplamanın korozyon ve aşınma direncini de azaltmaktadır (Kahriman ve Avcı, 2006).

#### **3.3.3.6. Tamponlayıcılar**

Kaplama sırasında meydana gelen reaksiyonlar, hücre reaksiyonu ile oluşan hidrojen iyonu nedeni ile çözeltinin asitlik derecesini artırır, yani pH değerini düşürür. Genellikle kompleks oluşturuvcu katkı maddeleri pH'ı sabit tutma yani tamponlama yönünde etki gösterirlerse de zaman zaman banyoya amonyak, hidroksitler ve karbonatlar ilavesi ile pH'ın düşürülmesi sağlanır. pH'ın fazla düşmesi banyoda metal toplanma hızını büyük oranda azaltır. Özellikle pH değeri 3'ün altında ise çalışılmaz (Kahriman ve Avcı, 2006).

#### **3.3.3.7. Islaticılar**

Çözeltinin kaplanacak yüzeyin her tarafının ıslatılması ve reaksiyon sırasında açığa çıkan hidrojen gaz habbeciklerinin yüzeye yapışmadan ayrılmasını sağlamak amacıyla çözeltilere ıslaticılar katılır. Gaz habbeciklerinin yüzeye yapışır kalması halinde o noktalarda metal birikimi olmaz ve oyuk oluşur. Uygulamada kullanılan ıslaticılar alkol sülfonatlar, yağ asidi sülfonatları ve etilen oksit türevleri gibi iyonik olmayan ürünlerdir (Kahriman ve Avcı, 2006).

### 3.4. Akımsız nikel kaplamaların kullanım alanları

Otomotiv ve makine sanayisinde akımsız nikel kaplamalar; kimyasal ortama dayanıklılık, korozyon direnci, lehimlenebilirlik, aşınma direnci ve sertlik özellikleri nedeniyle ısı değiştiricilerinde, yakıt enjektörlerinde, transmisyon millerinde, hidrolik gövdelerinde, freze tezgah parçalarında, dişli ve kutusunda kullanılmaktadır (Gündüz vd., 2002).

Gıda sanayisinde akımsız nikel kaplamalar korozyon direnci, aşınma direnci, yapışma direnci ve kimyasal ortama dayanıklılık özellikleri nedeniyle et çengellerinde, konveyör zincirlerinde, besleyici ve ekstruder, hamur kırıcılarında, ısıtma-soğutma elemanlarında kullanılmaktadır (Gündüz vd., 2002).

Tekstilde; korozyon direnci, aşınma direnci ve sertlik özellikleri nedeniyle paslanmaz çelik eğiriciler, çelikten yapılmış iğneler, makaslar, besleyici ve kılavuzlar akımsız nikel kaplanmaktadır (Gündüz vd., 2002).

Plastik sanayisinde; korozyon direnci, kimyasal ortama dayanıklılık ve aşınma direnci özellikleri nedeniyle kalıplarda ve ekstrüzyon kalıplarında akımsız nikel kaplama uygulanmaktadır (Gündüz vd., 2002).

Madencilikte; korozyon direnci ve aşınma direnci özellikleri nedeniyle hidrolik silindirlerde, matkap ve konveyörlerde akımsız nikel kaplama yapılmaktadır (Gündüz vd., 2002).

Matbaacılıkta; aşınma direnci, sertlik, korozyon direnci özelliklerinden dolayı, baskı silindirleri ve yatağında akımsız nikel kaplama uygulanmaktadır (Gündüz vd., 2002).

Ameliyat aletlerinde; korozyon direnci ve kimyasal ortama dayanıklılık nedeniyle, optik aletlerde; korozyon ve aşınma direnci nedeniyle, denizcilik teçhizatlarında; korozyon direnci nedeniyle akımsız nikel kaplamalar uygulanmaktadır (Gündüz vd., 2002).

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın birinci bölümünde  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımları mekanik alaşımlandırma ile sentezlenmiş ve elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri araştırılmıştır. İkinci bölümde ise mekanik alaşımlandırma ile üretilen  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımlarına akımsız nikel kaplama uygulaması yapılmış ve kaplamaların alaşımların elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

### 4.1. Kullanılan Malzemeler

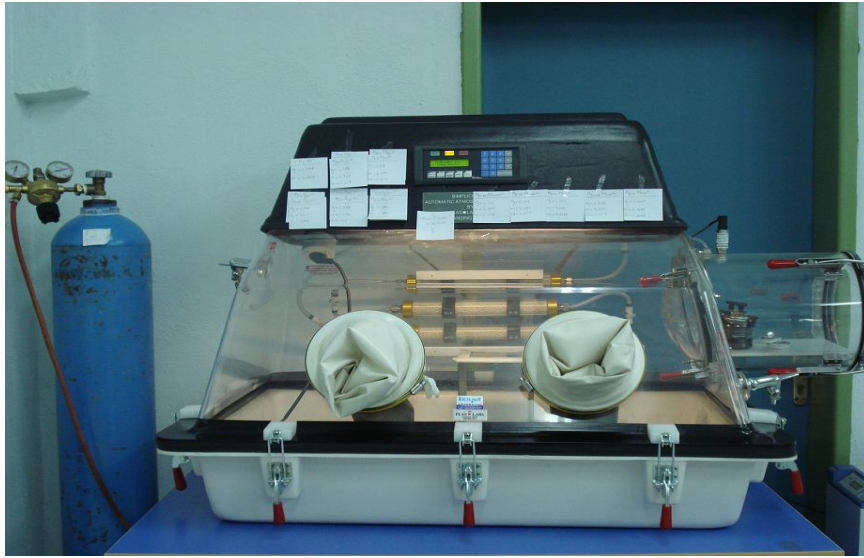
Elementel Mg, Ni, Al, Zr ve Ti tozları -325 mesh boyutunda ve saflıkları en az %99,9 olan tozlar Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

### 4.2. Numune Hazırlama

Numune hazırlamada; inert atmosfer kabini, öğütme cihazı ve soğuk pres cihazları kullanılmıştır. Akımsız nikel kaplama deney numunelerinin hazırlanmasında ise; ultrasonik temizleme cihazı, kurutma fırını, manyetik karıştırıcı, filtre ve vakum ünitesi kullanılmıştır.

#### 4.2.1. İnerit atmosfer kabini

Tozlar, oksitlenmeyi engellemek amacıyla şekil 4.1’de gösterilen inerte atmosfer kabini (Plas-Labs Simplicity 855) içinde yüksek saflıkta argon atmosferi altında tartılarak, çeşitli kompozisyonlarda karıştırılmıştır.



Şekil 4.1. İnerit atmosfer kabini.

#### 4.2.2. Öğütme cihazı

Çeşitli kompozisyonlarda inerte atmosfer kabini içinde karıştırılan tozlar paslanmaz çelik kaplara (vial) konulmuştur. Mekanik alaşımlandırma gezegen (planetary) öğütücü ile gerçekleştirilmiştir (Fritsch, Pulverisette P-7). Şekil 4.2’ de kullanılan öğütme cihazı, çelik kaplar ve bilyeler gösterilmektedir. Paslanmaz çelik kaplarla çapları 5mm olan paslanmaz çelik bilyeler kullanılmıştır ve bilye/toz oranı 20:1 olarak seçilmiştir. Öğütme hızı 500 dev/dak ve öğütme süresi 100 saattir. Mekanik alaşımlandırma 30 dakika ileri yönde

öğütme, sonra 15 dakika soğutma ve sonra 30 dakika ters yönde öğütme şeklinde yapılmıştır. Bu yöntemle öğütme kabının sıcaklığının artması önlenmiştir ve daha iyi homojenlik elde edilmiştir. Özel kapakları olan öğütme kapları, alaşım tozlarının muhtemel oksidasyonuna karşı öğütme süresince her 5 saatte bir vakumlanmıştır ve sonra yüksek saflıkta argon gazı tekrar verilmiştir.



(a)

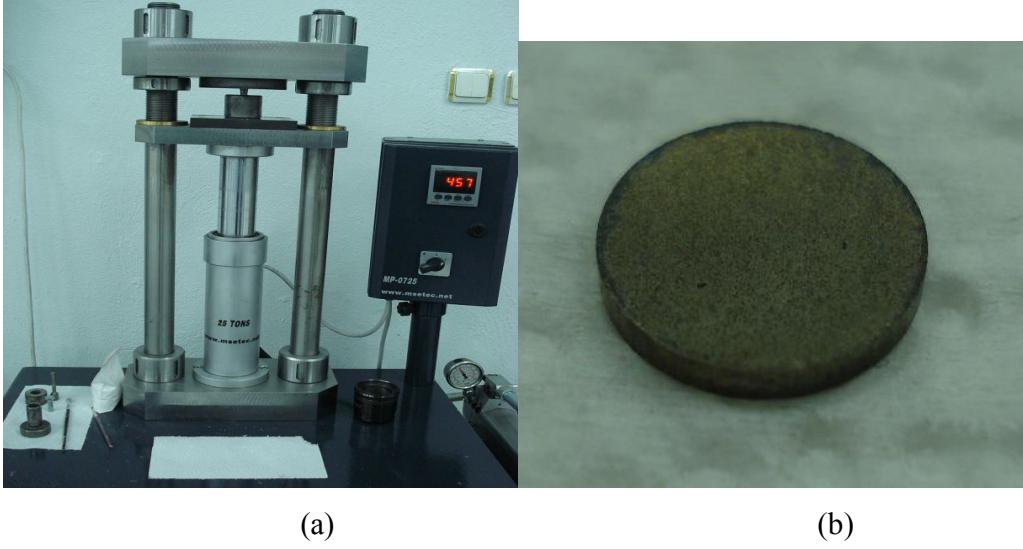
(b)

Şekil 4.2. Mekanik alaşımlandırmada kullanılan, a) Gezegen öğütücü ve b) çelik kaplar ve bilyeler.

#### 4.2.3. Soğuk pres cihazı

Çalışma elektrotlarını üretmek için, 0.175 g alaşım tozu ile 0.51 g nikel tozu karıştırılmış ve daha sonra 10 ton  $\text{cm}^{-2}$  basınç altında soğuk preslenerek 10 mm çapında pelet halinde numune elde edilmiştir. Preslemede kullanılan cihaz ve elde edilen pelet numune şekil 4.3'te gösterilmektedir.





Şekil 4.3. Numune hazırlamada kullanılan, a) Soğuk pres cihazı, b) Elde edilen pelet numune.

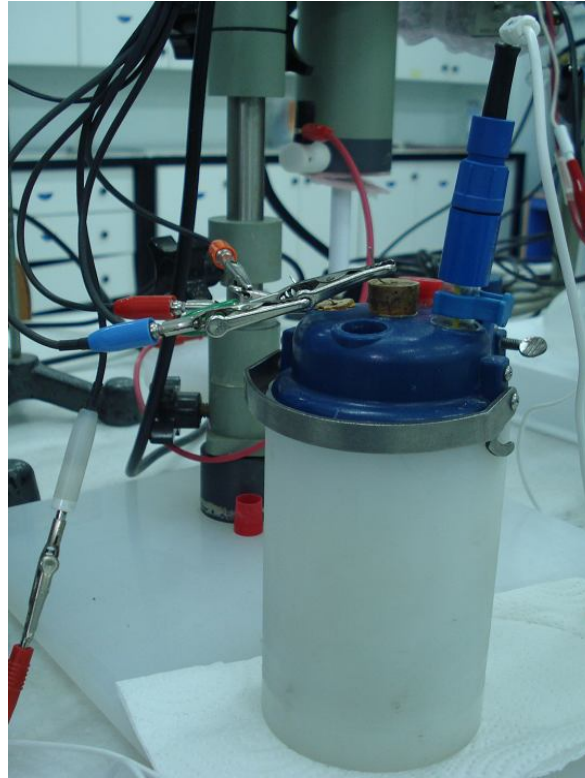
#### 4.3. Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Deneyleri

Şarj/deşarj çevrim testleri, PARSTAT 273 A Model potansiyostatik/galvanostatik ünitesinde yapılmıştır. Kullanılan ünite Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Galvano statik cihaz ünitesi.

NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> yardımcı elektrot ve Hg/HgO referans elektrot kullanılmıştır ve içinde 6M KOH çözeltisi bulunan üç elektrotlu hücreye yerleştirilmiştir. Kullanılan hücre şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Depolama deneylerinde kullanılan üç elektrotlu hücre.

Şarj akım yoğunluğu  $100 \text{ mAg}^{-1}$ 'dir ve şarj, gaz çıkışının şiddetlendiği potansiyele kadar yapılmıştır. Deşarj akım yoğunluğu  $25 \text{ mAg}^{-1}$ 'dir ve deşarj,  $-0,6 \text{ V}_{\text{Hg/HgO}}$  potansiyelinde kesilmiştir.

#### **4.4. Karakterizasyon**

Deneylerde kullanılan tozların karakterizasyonunda X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları kullanılmıştır.

##### **4.4.1. X-ışını difraksiyon (XRD) incelemeleri**

Alaşım tozlarının faz yapısı Cu K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak Bruker axs D8 model X-ışınları difraktometresiyle belirlenmiştir.

Kristalin boyutunun hesaplanmasında, X-Powder Ver. 2004. 04 programı kullanılmıştır.

##### **4.4.2. Mikro yapı incelemeleri**

Toz morfolojileri Zeiss Supratm 50 VP taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Partikül boyutları ise ışık saçılım prensibiyle (DLS) çalışan ALV/CGS-3 model kompakt ganyometre sistemiyle ölçülmüştür.

#### **4.5. Akımsız Nikel Kaplama Deneyleri**

Akımsız nikel kaplama deneyleri için alaşım tozları mekanik alaşımlandırma ile önceki deneylerde kullanılan alaşımlarla aynı şekilde üretilmiştir. Akımsız kaplamadan önce alaşımlar 'Bandelin Sonorex' marka ultrasonik temizleyicide yaklaşık 5 dakika 60°C'

de 1M KOH sulu çözeltisinde ön işleme tabi tutulmuştur. Bu ön işlemin amacı, topaklanmış alaşım partiküllerini daha küçük parçalara ayırmak ve partikülleri oldukça korozif olan kaplama banyosuna göndermeden önce parçacık yüzeyinde ince koruyucu bir tabaka oluşturmaktır. Şekil 4.6'da ultrasonik temizleme cihazı gösterilmektedir.

Tüm ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Her elektrodun deşarj kapasitesi gram başına miliamper saat ( $\text{mAsg}^{-1}$ ) olarak ölçülmüştür. Kapasite hesaplanırken elektrota ilave edilen nikel tozlarının ağırlığı hesaba katılmamıştır.



Şekil 4.6. Ultrasonik temizleme cihazı.

Ön işlem görmüş tozlar filtreden geçirildikten sonra 10 saat  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de vakum altında kurutulmuştur. Kurutma işlemi Neytech Qex marka fırında yapılmıştır. Şekil 4.7'de kurutma işleminin yapıldığı fırın gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Kurutma işleminde kullanılan fırın.

Kurutma işleminden sonra tozlar çizelge 4.1’de kompozisyonu ve parametreleri verilen kaplama banyosunda kaplanmıştır. Banyoda  $30 \text{ gL}^{-1}$  alaşım tozu içeren ağırlıkça  $\%10 \pm 1$  Ni kaplama elde edilmiştir. Kaplanan tozlar da filtrelenmiştir ve 10 saat  $100^\circ\text{C}$ ’de vakum altında kurutulmuştur. Kaplamada kullanılan manyetik karıştırıcı, filtre ve vakum ünitesi şekil 4.8’de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Kaplama ve filtreleme işlemlerinde kullanılan, a) manyetik karıştırıcı, b) filtre ve vakum ünitesi.

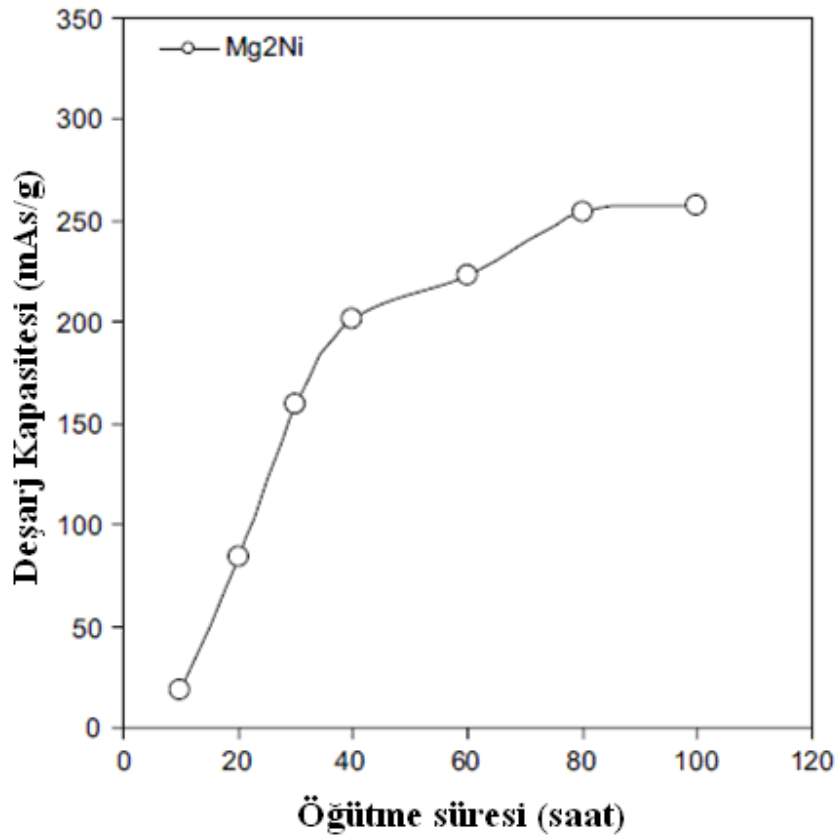
Çizelge 4.1. Kaplama banyo kompozisyonu ve kaplama parametreleri.

Banyo bileşenleri ve kaplama parametreleri	Miktar
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0.25 \text{ mol L}^{-1}$
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$0.50 \text{ mol L}^{-1}$
$\text{NH}_4\text{Cl}$	$0.25 \text{ mol L}^{-1}$
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$0.50 \text{ mol L}^{-1}$
Tiyüre	$0.008 \text{ g L}^{-1}$
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	pH değeri 9 olacak miktarda
Sıcaklık	$45 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
Karıştırma	$150 \text{ devir dak.}^{-1}$
Kaplama Süresi	30 dakika

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Öğütme Süresine Bağlı Olarak $Mg_2Ni$ Alaşımının Deşarj Kapasitesi

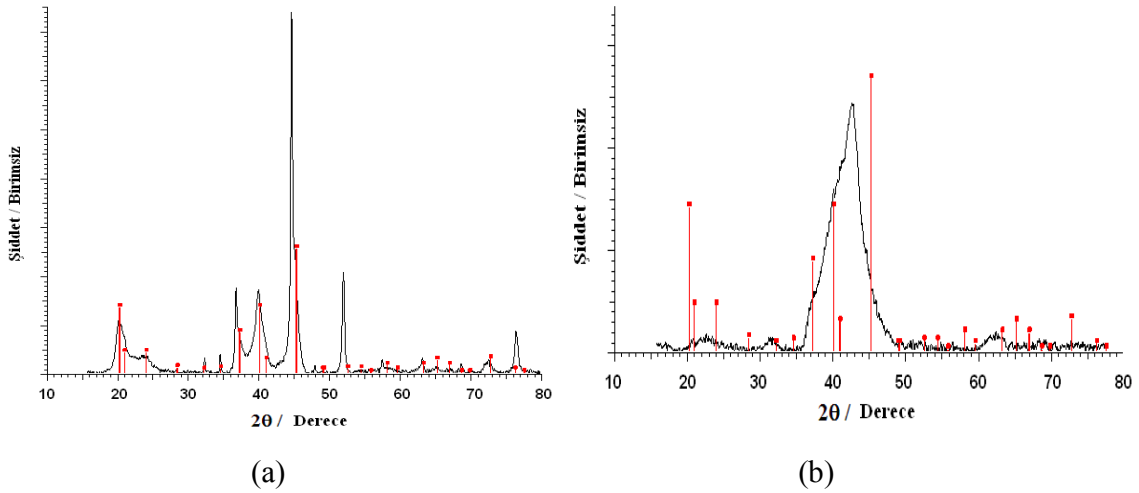
Şekil 5.1'den görüldüğü gibi öğütme süresi arttıkça  $Mg_2Ni$ 'in deşarj kapasitesi artmaktadır. 100 saatlik öğütme sonunda  $Mg_2Ni$  alaşımının deşarj kapasitesi maksimuma ulaşmaktadır. Bu nedenle bu çalışmada incelenen tüm alaşımlar 100 saat öğütülerek hidrojen depolama özellikleri araştırılmıştır.



Şekil 5.1. Öğütme süresinin  $Mg_2Ni$  alaşımının deşarj kapasitesine etkisi

## 5.2. Yapısal ve Morfolojik Özellikler

Şekil 5.2’de  $Mg_2Ni$  alaşım tozlarının değişik öğütme zamanlarındaki XRD grafikleri verilmiştir. Grafiklerdeki kırmızı çizgiler  $Mg_2Ni$  fazının standart pik pozisyonlarını göstermektedir. Şekil 5.2a 20 saatlik öğütmenin  $Mg_2Ni$  fazının sentezlenmesi için yeterli olduğunu göstermektedir. 100 saate kadar artan öğütme süreleri şekil 5.2b’de görüldüğü gibi piklerin şiddetlerinin azalmasına ve genişlemesine neden olmaktadır. Geniş pikler ortalama tane boyutunun küçüldüğünü ve tanelerde gerilim depolandığını göstermektedir. Öğütme süresi arttıkça  $Mg_2Ni$  fazının pik pozisyonlarında standart piklere göre kayma meydana gelmektedir, bunun sebebi mekanik alaşımlandırma sırasında meydana gelen üniform deformasyondur.

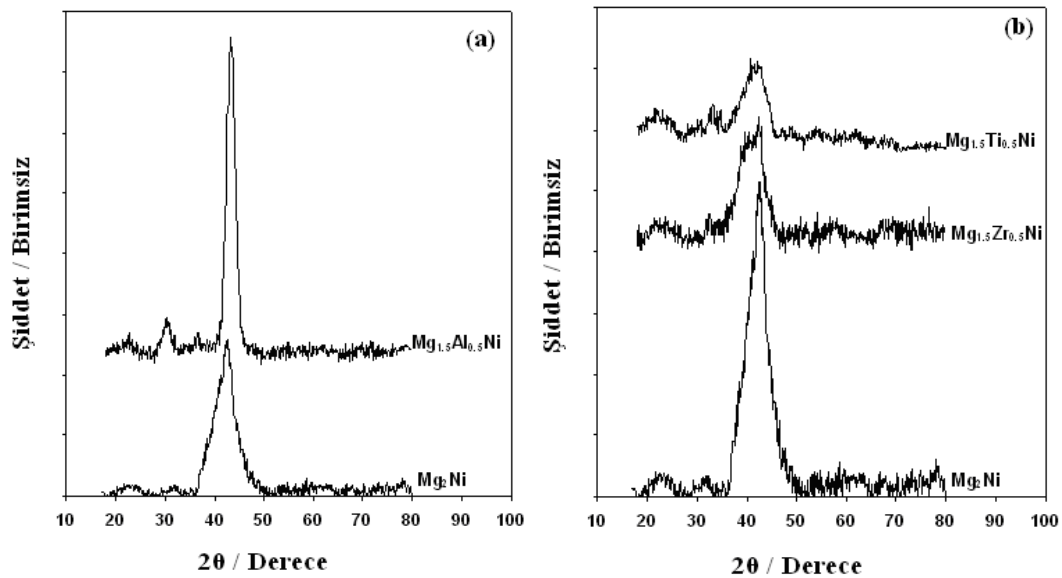


Şekil 5.2. Mekanik alaşımlandırmayla sentezlenmiş  $Mg_2Ni$  alaşımının X ışınları grafikleri a) 20 saat öğütülmüş alaşım, b) 100 saat öğütülmüş alaşım (düşey çizgiler  $Mg_2Ni$  fazının standart pik pozisyonlarını göstermektedirler).



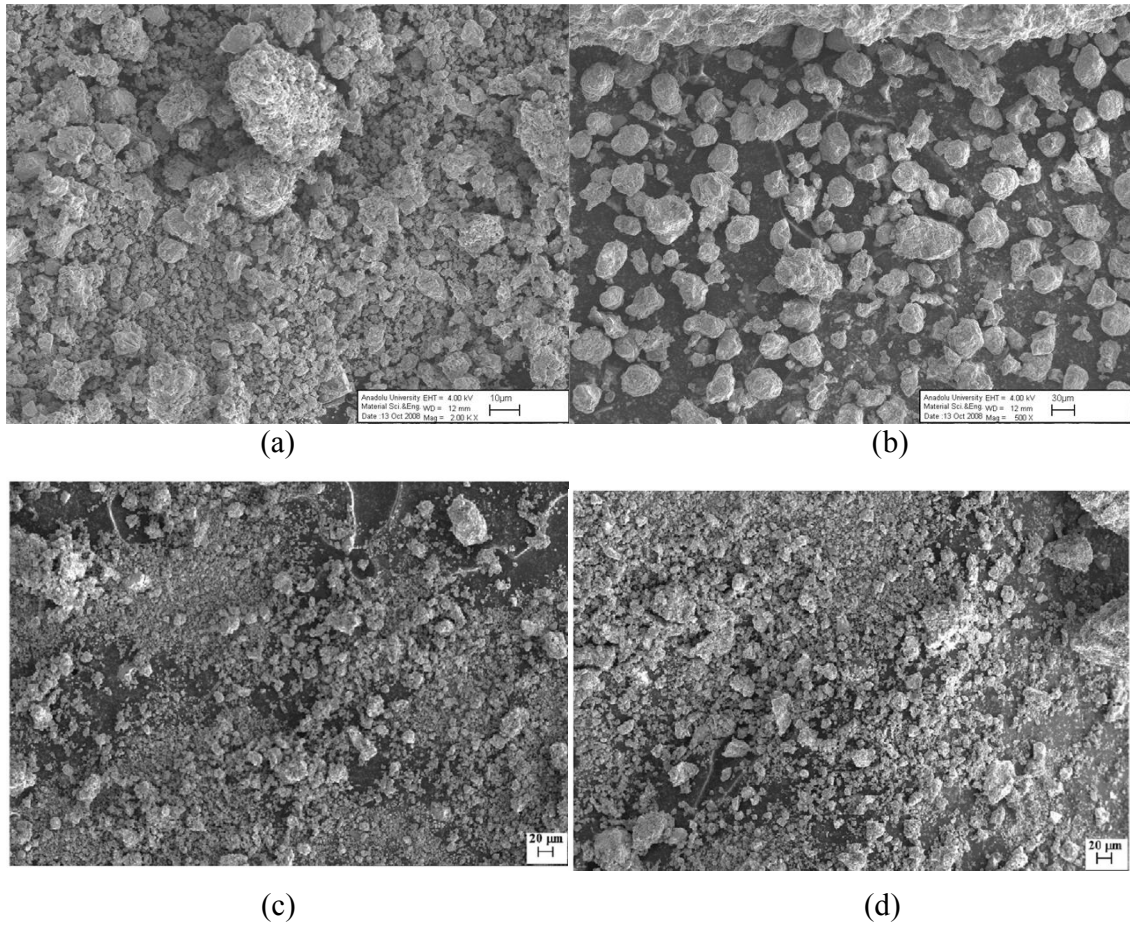
Şekil 5.3a ve b’de sırasıyla  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$  alaşımlarının ve  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$  alaşımlarının XRD grafikleri karşılaştırılmıştır. Şekil 5.3a’da Al içeren alaşımın XRD piki  $Mg_2Ni$  ile karşılaştırıldığında  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$  alaşımının piklerinin daha keskin olduğu görülür, şekil 5.3b’de ise  $Mg_2Ni$ ’e oranla Zr ve Ti içeren alaşımlar son derece geniş piklere sahiptirler.

Geniş pikler ortalama tane boyutunun incelendiğini ve tanelerde gerilim depolandığını işaret ettiği için şekil 5.3a ve b’den  $Mg_2Ni$  fazının amorfizasyonunu Al’un geciktirmesine zıt olarak Zr ve Ti’un amorfizasyonu harekete geçirdiği görülebilir (Anık, et. al., 2009a; Anık, 2009b). Çünkü Zr’un atomik boyu Mg ve Ni’den büyüktür ( $Mg=1.72 \text{ \AA}$ ,  $Ni=1.62 \text{ \AA}$ ,  $Zr=2.16 \text{ \AA}$ ). Bu nedenle Zr,  $Mg_2Ni$  kristal yapısını bozarak bölgesel distorsiyonlar yaratır. Böylece amorflaşma kolaylaşır. Zirkonyumun aksine alüminyum,  $Mg_2Ni$  yapısının amorflaşmasını yavaşlatır. Literatürdeki TEM görüntüleri de göstermektedir ki, Al genelde amorf matriks içinde gömülü nanokristalin yapıdadır (Yuan, et. al., 2003; Kohno, et. al., 1999); Zr ise tamamen amorf yapıdadır (Goo, et. al., 2000; Zhang, et. al., 2008).



Şekil 5.3. 100 saat öğütülmüş alaşımlarının XRD grafiklerinin karşılaştırılması, a)  $Mg_2Ni$  ve  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , b)  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ .

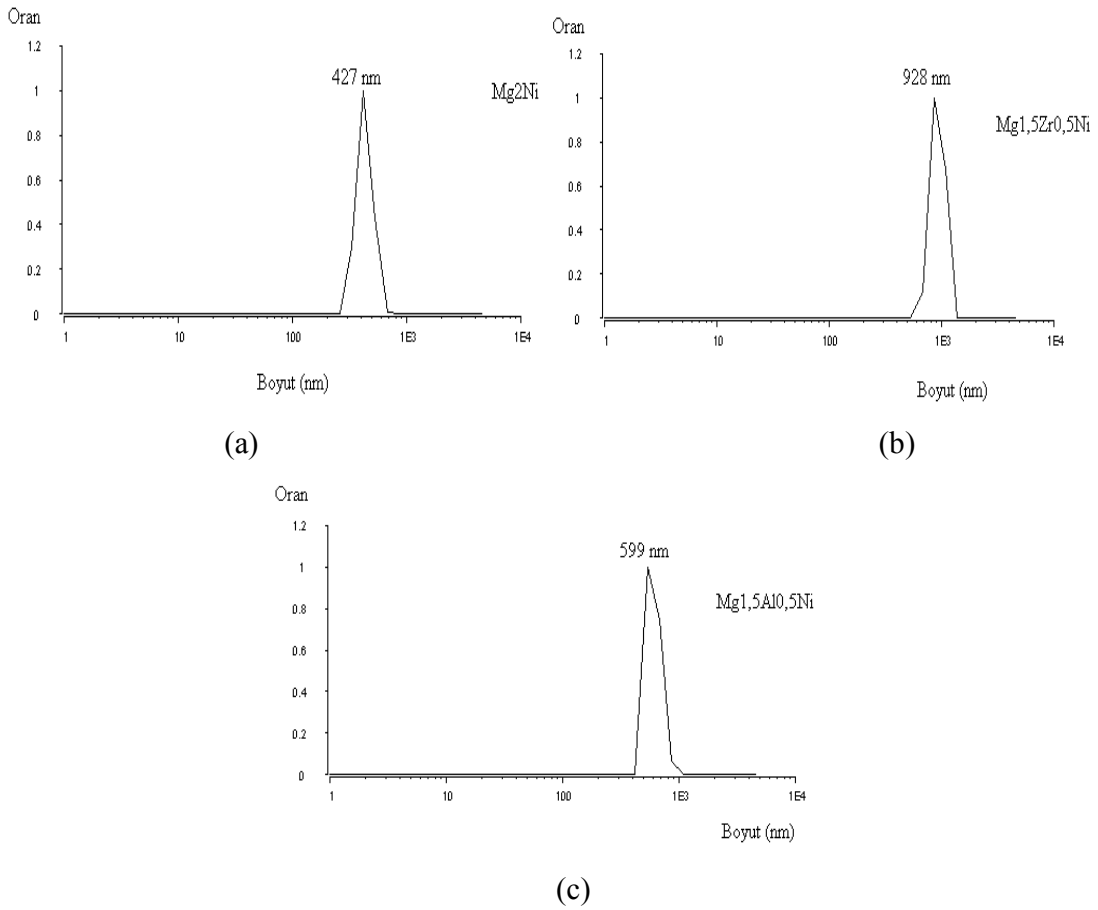
$Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$  alaşımlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri sırasıyla şekil 5.4a-d'de verilmiştir. Şekil 5.4a, 5.4c ve 5.4 d'de iri, soğuk kaynaklanmış partiküllerin ince tozlara parçalanması mekanik alaşımlandırma ile üretilen toz morfolojisini gösterir (Niu, et. al., 2002). Şekil 5.4b'de Al'ca zengin alaşımların partikülleri dikkate değer bir parçalanma göstermezler.



Şekil 5.4. 100 saat öğütülmüş alaşımların toz morfolojileri, a)  $Mg_2Ni$ , b)  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$ , c)  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$ , d)  $Mg_{1.5}Ti_{0.5}Ni$ .

Şekil 5.5'te  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  alaşımlarının tane boyut analiz sonuçları verilmiştir. 100 saat öğütme sonunda tozların ortalama tane boyutunun incelendiği görülmektedir. Alaşım tozlarının ortalama tane boyutunun yaklaşık olarak  $0.6 \mu m$  olduğu söylenebilir.

Alaşımın kristalit boyutlarının da X-Powder programıyla 5-6 nm arasında değiştiği hesaplanmıştır.



Şekil 5.5. Alaşımların boyut analizlerini gösteren grafikler; a)  $Mg_2Ni$ , b)  $Mg_{0,5}Zr_{0,5}Ni$ , c)  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$

### 5.3. Alaşımın Hidrojen Depolama Kapasiteleri ve Çevrim Karahlığı

Elektrokimyasal galvano statik şarj/deşarj, depolanan hidrojen kapasitesini belirlemede etkin bir yöntemdir. Şarj/deşarj kapasitesi şu formüle göre hesaplanmaktadır:

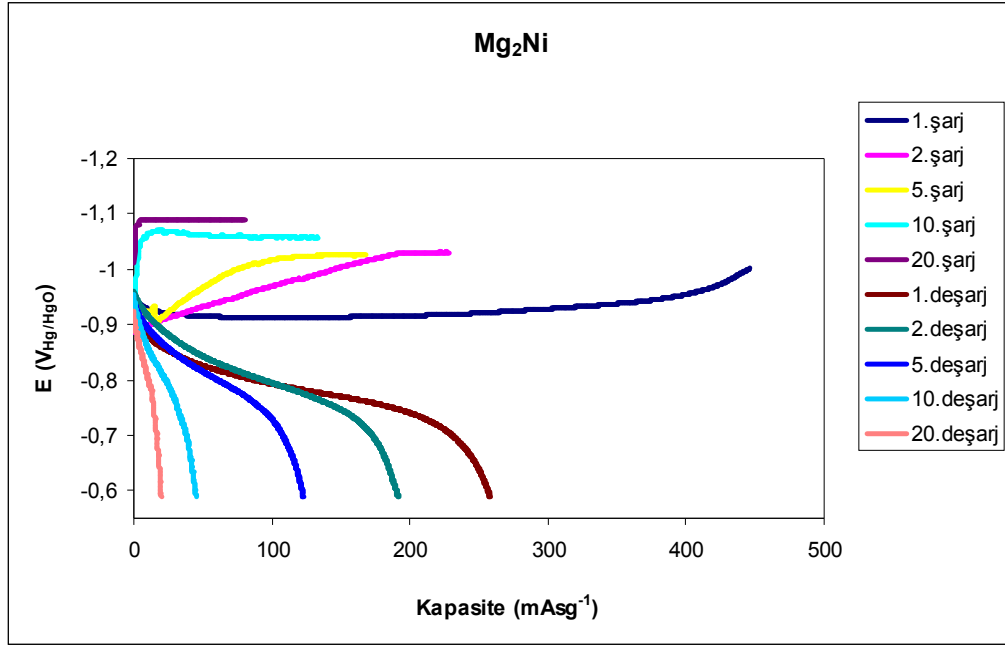
$$Q = I \cdot t$$

I: akım (mA)

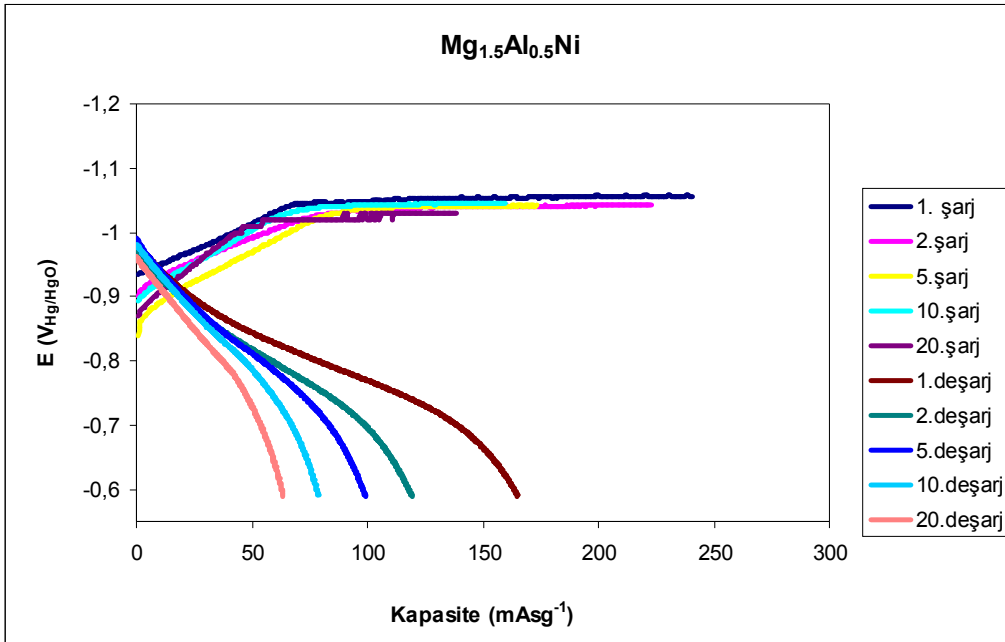
t: zaman (saat)

Şekil 5.6a-d'de  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımlarının şarj (üstteki eğriler) vedeşarj (alttaki eğriler) eğrileri verilmiştir. Şarj/deşarj çevrimleri 20 kez tekrar edilmiştir. Daha kolay anlaşılması için, alaşımların sadece birinci, ikinci, beşinci, onuncu ve yirminci şarj/deşarj eğrileri grafiklerde gösterilmektedir.

Mekanik alaşımlandırma esnasında Zr ve Ti amorflaşmaya önemli katkılar sağlarken Al hayli kötüleşme yaratmaktadır. Alaşım yapısının Zr-destekli amorfizasyonu daha büyük depolama kapasitesiyle sonuçlanır (Goo, et.al., 2000; Lee, et. al., 2000; Goo, et.al., 2002; Zhang, et. al., 2007; Zhang, et. al., 2008; Anık, et. al., 2009b). Ti, Mg gibi hidrür oluşturan bir element olduğu için alaşıma Ti ilave edildiğindedeşarj kapasitesinde artış görülmektedir. Al katkı elementi ise amorflaşmayı yavaşlatır ve alaşımındeşarj kapasitesini düşürür (Wang, et. al., 2004).

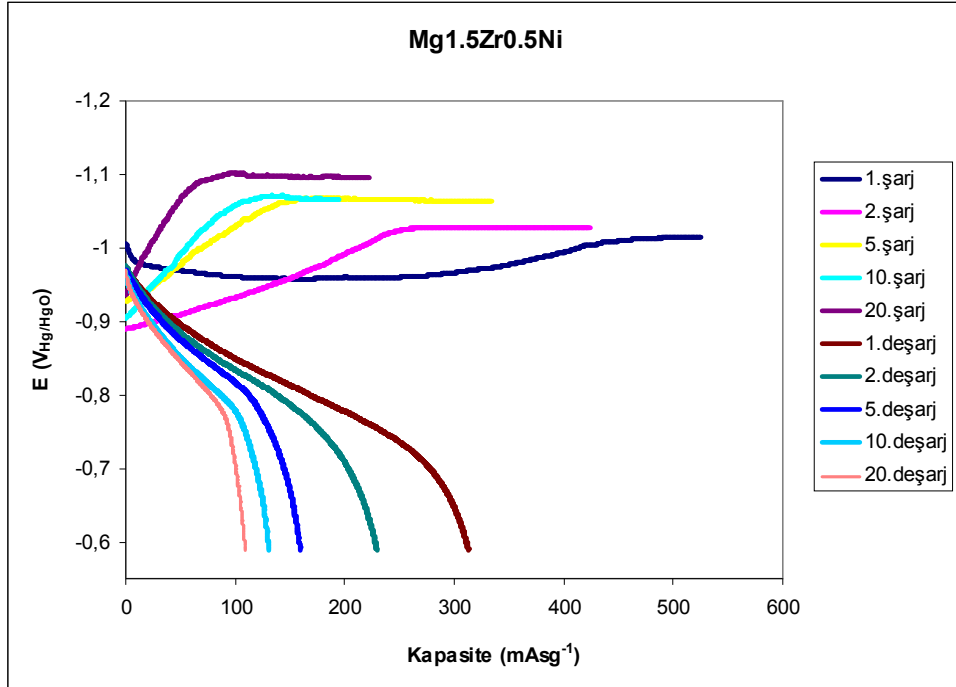


(a)

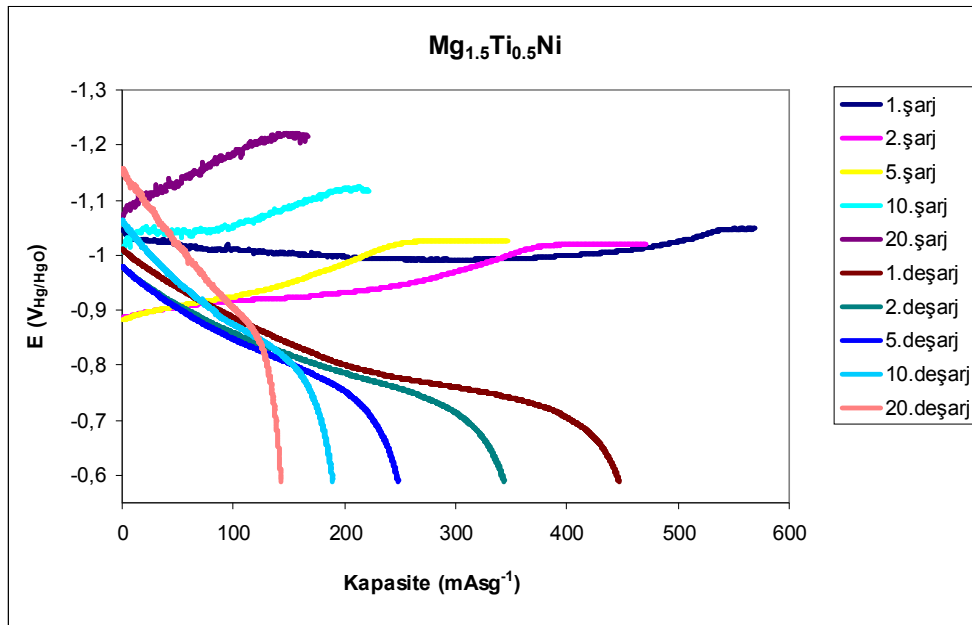


(b)

Şekil 5.6. 100 saat öğütülmüş alaşımların şarj ve deşarj eğrileri, a) Mg<sub>2</sub>Ni, b) Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ni, c) Mg<sub>1.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ni ve d) Mg<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>Ni.



(c)



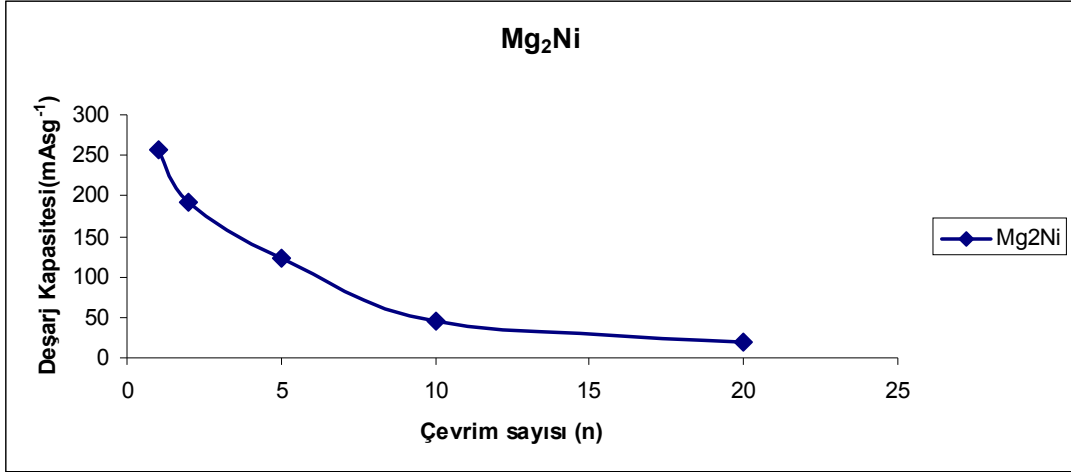
(d)

Şekil 5.6. Devam ediyor.

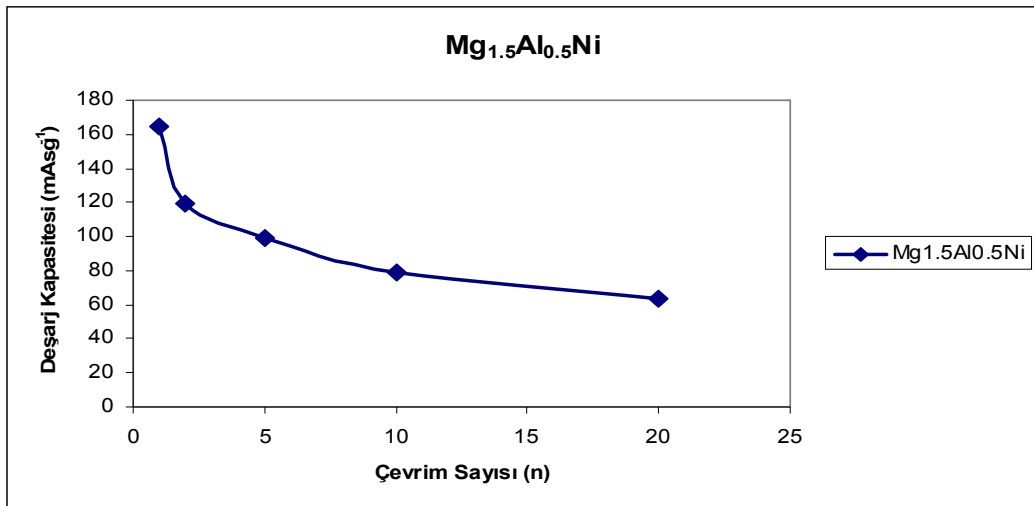
Şarj/deşarj eğrilerinden anlaşılacağı gibi şarj vedeşarj kapasiteleri çevrim sayısının artmasıyla azalmaktadır.  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımlarının şarj kapasiteleri (şarj, hidrojen gaz kabarcığından dolayı potansiyelin katodik yönde değiştiği noktada durdurulmuştur) sırasıyla; 446, 240, 525, 568 mAs/g'dir. Ti ilavesi  $Mg_2Ni$  fazının şarj kabiliyetini geliştirirken Al ilavesi şarj kapasitesini önemli derecede düşürür. Büyük boyutlu Zr atomları ( $Mg=1.72 \text{ \AA}$ ,  $Ni=1.62 \text{ \AA}$ ,  $Zr=2.16 \text{ \AA}$ ) alaşımın kristal yapısında hidrojen depolama için ekstra yer yaratabilir ve böylece alaşımın kapasitesi artar.

$Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımlarınındeşarj kapasiteleri sırasıyla; 257, 164, 312, 446 mAs/g olarak şekil 5.7 a-d'de verilmiştir.  $Mg_2Ni$  alaşımının son derece kötü tersinirliği vardır ve şarj olan hidrojenin sadece %57'sini geri verebilir.  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  alaşımının tersinirliği iyi görünmesine rağmen, ilk kapasitesi kabul edilemeyecek kadar düşüktür. Al ilavesinde,  $Mg_2Ni$  alaşımınındeşarj kapasitesi yaklaşık %31 düşüş görülür.  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  alaşımının tersinirliği de çok iyi değildir.  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımı açıkça en iyi performansı sergiler. Hem kristal yapıya hidrojen girişi (şarj kapasitesi) hem de depolanmış hidrojenindeşarj kabiliyeti (şarj/deşarj tersinirliği) Ti katkısıyla iyileşmektedir.

$Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı olandeşarj kapasitelerindeki değişimler şekil 5.7a-d'de gösterilmektedir.



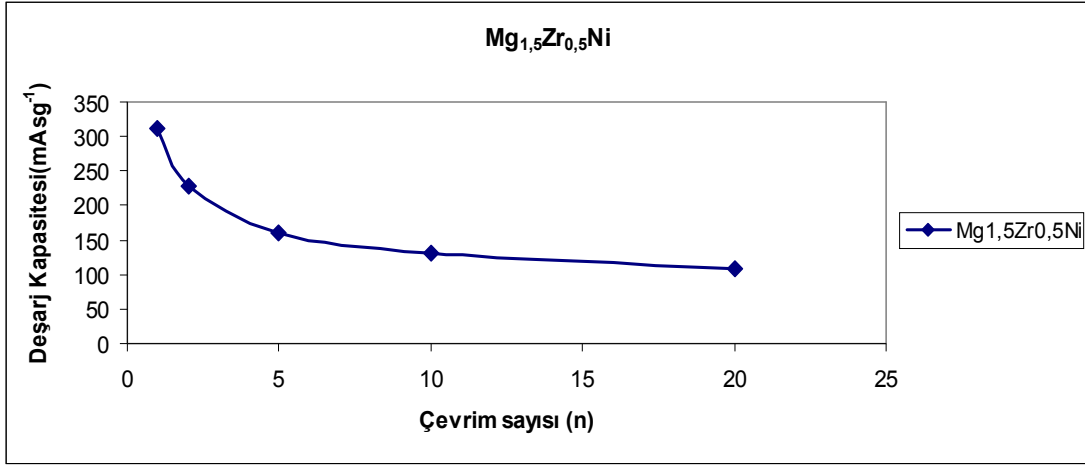
(a)



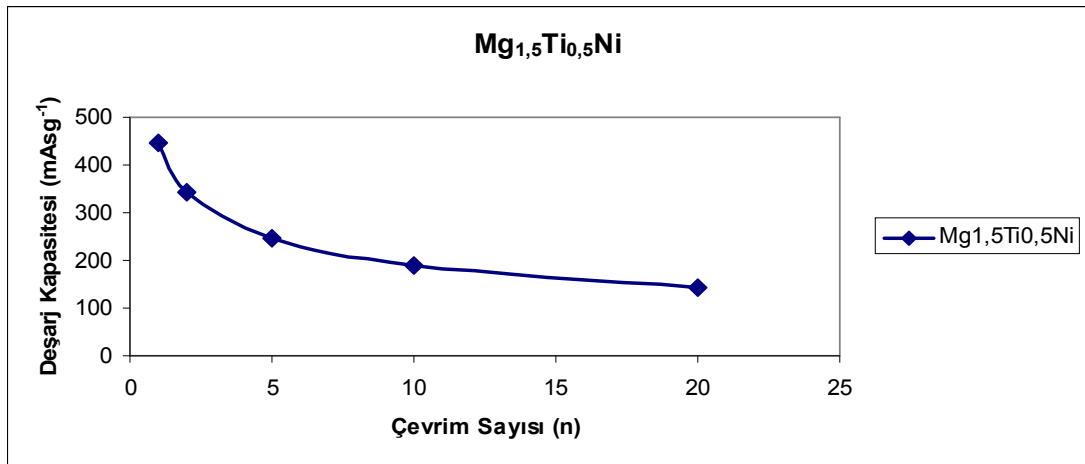
(b)

Şekil 5.7. Alaşımların deşarj kapasitelerinin çevrim sayısı ile değişimi, a) Mg<sub>2</sub>Ni, b) Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ni, c) Mg<sub>1.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Ni ve d) Mg<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>Ni.





(c)



(d)

Şekil 5.7. Devam ediyor.

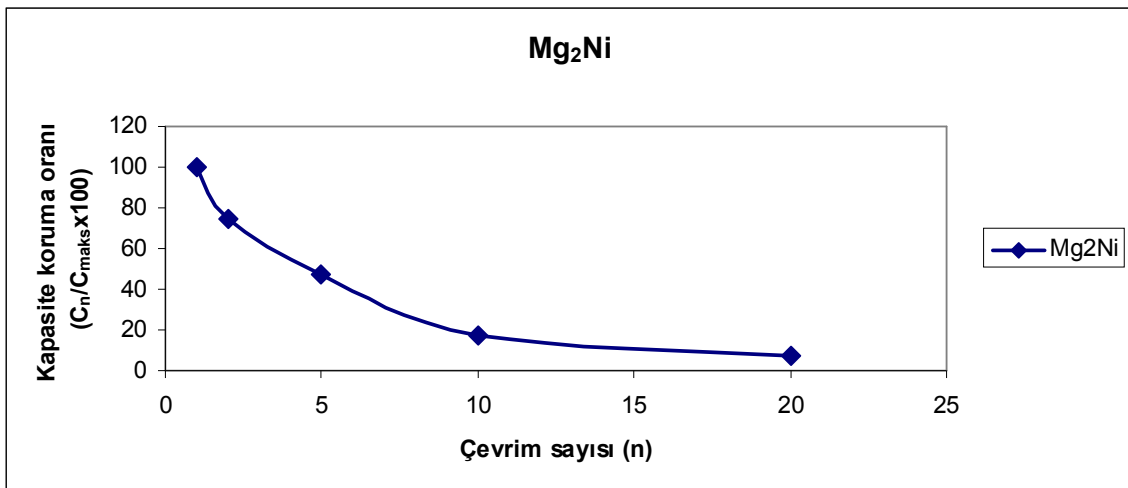
Şekil 5.7'dan görüldüğü gibi Mg<sub>2</sub>Ni alaşımının ilk deşarj kapasitesi 257 mAsg<sup>-1</sup> iken 20. deşarj çevrimi sonunda 19 mAsg<sup>-1</sup>'a düşmüştür. Mg<sub>1,5</sub>Al<sub>0,5</sub>Ni alaşımının ilk deşarj kapasitesi 164 mAsg<sup>-1</sup>'dan 20. çevrimde 63 mAsg<sup>-1</sup>'a düşmektedir. Mg<sub>1,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>Ni alaşımının başlangıç deşarj kapasitesi 312 mAsg<sup>-1</sup>'dir; fakat son deşarj kapasitesi 109'dur.

$Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alařımının ilk deřarj kapasitesi  $446 \text{ mAsg}^{-1}$ 'dan 20 kez tekrarlanan řarj/deřarj çevrimi sonunda  $143 \text{ mAsg}^{-1}$ 'a dūřmektedir.

Alaşımların evrim kararlılıkları Şekil 5.8a-d'deki gibi  $C_n/C_{maks.} \times \%100$  olarak tanımlanan kapasite koruma oranlarının incelenmesiyle de hesaplanabilir.

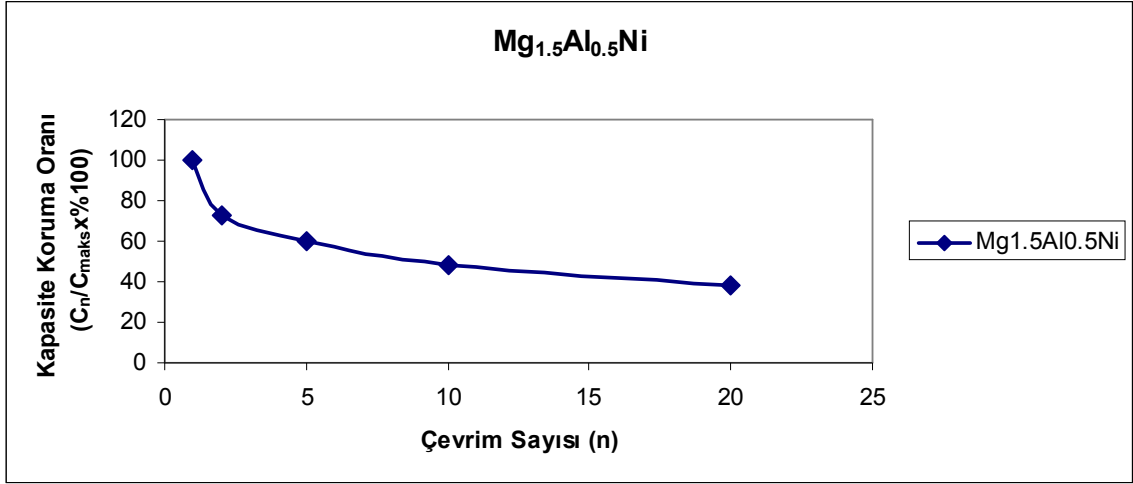
$C_{maks.} = \text{İlk deşarj kapasitesi}$

$C_n = n. \text{ şarj/deşarj çevrim adımındaki deşarj kapasitesi}$

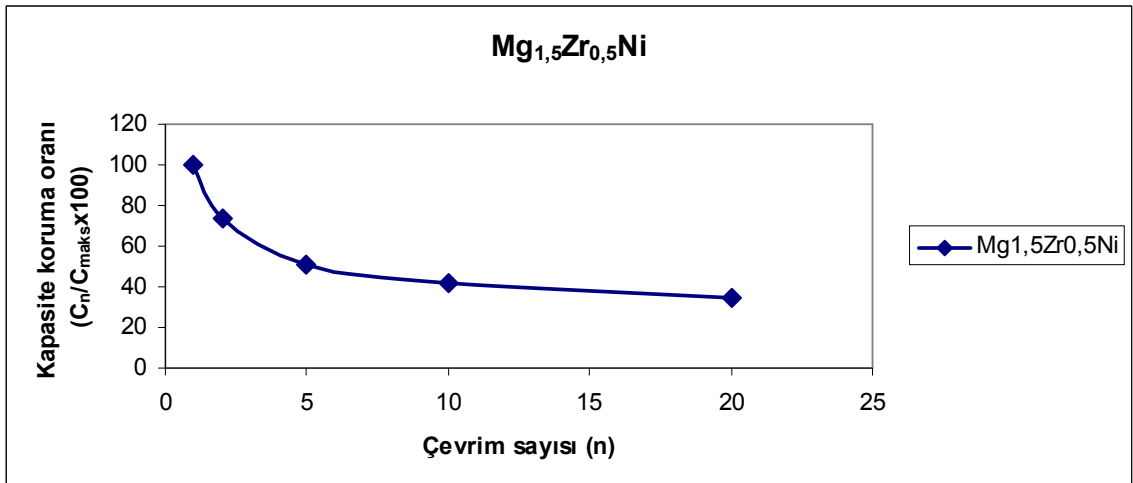


(a)

Şekil 5.8. Alaşımların evrim kararlılıkları, a)  $Mg_2Ni$ , b)  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ , c)  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$ , d)  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$ .

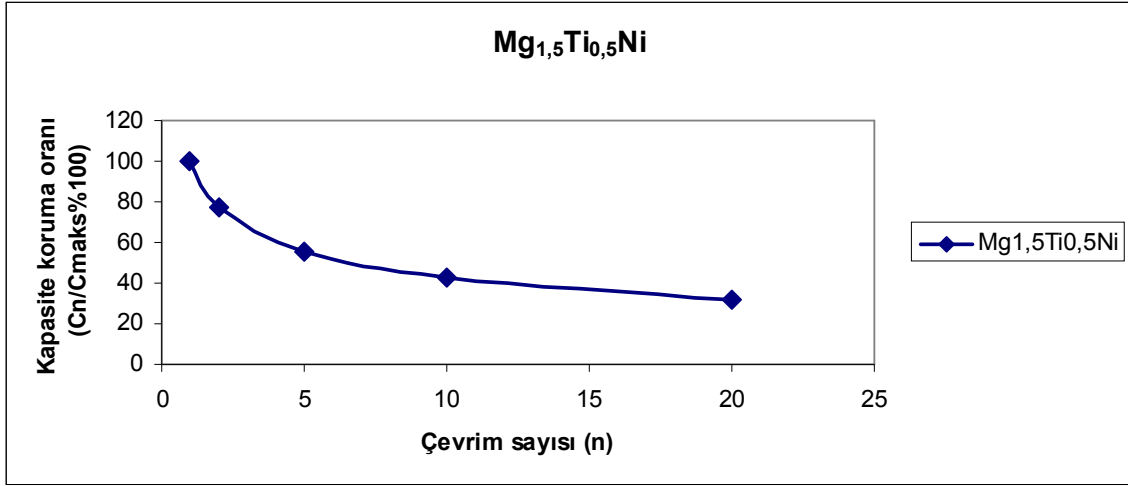


(b)



(c)

Şekil 5.8. Devam ediyor.



(d)

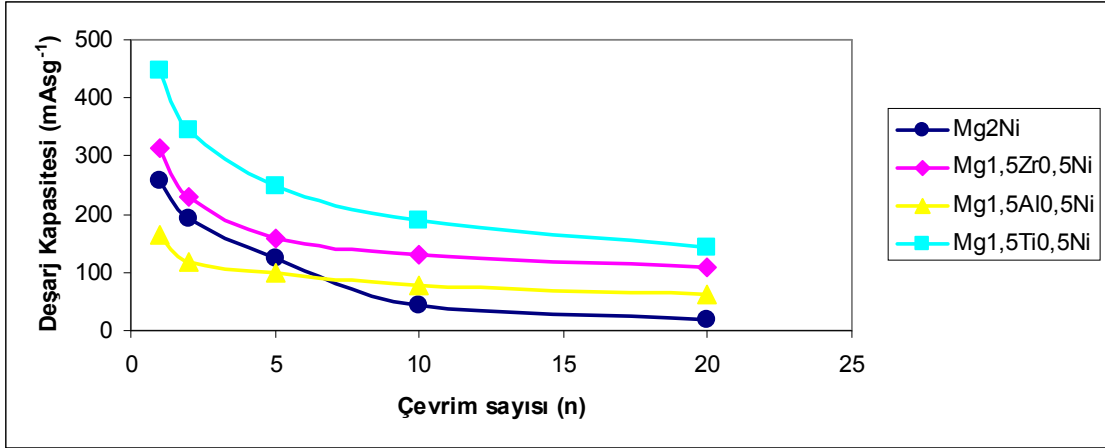
Şekil 5.8. Devam ediyor.

Şekil 5.8'den de görülebileceği gibi Mg<sub>2</sub>Ni, Mg<sub>1,5</sub>Al<sub>0,5</sub>Ni, Mg<sub>1,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>Ni ve Mg<sub>1,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>Ni alaşımlarının 20 çevrim sonunda başlangıçtaki kapasitelerini koruma oranları sırasıyla; %7,7; %38,5; %34,8; %32'dir. En yüksek kapasite koruma oranına sahip alaşım Mg<sub>1,5</sub>Al<sub>0,5</sub>Ni alaşımıdır. Diğer bir ifadeyle, yüksek Al içeriği şarj/deşarj çevrimleriyle Mg<sub>2</sub>Ni fazının hızlı bozulmasını engellemektedir (Jiansh, et. al., 2000; Yuan, et. al., 2003; Wang, et. al., 2004; Li, et. al., 2004; Andreasen, 2008; Anık, 2009b). Alkalin çözeltilerde Mg<sub>2</sub>Ni fazının şarj/deşarj çevrimi esnasındadeşarj kapasitesindeki hızlı bozunmanın, hidrojenin içeri ve dışarı difüzyonunu geciktiren Mg(OH)<sub>2</sub> yüzey tabakasının oluşması ve kalınlaşmasından dolayı olduğu genel kabul görmüştür (Cui et. al., 1999; Dornheim et. al., 2007; Jurczyk et. al., 2008; Zaluski et. al., 1995; Orimo and Fujii, 1998; Jianshe, et. al., 2000; Yuan, et. al., 2003; Wang, et. al., 2004; Li, et. al., 2004; Andreasen, 2008; Goo, et. al., 2000; Zhang, et. al., 2007; Zhang, et. al., 2008; Han, et. al., 2000; Zhang, et. al., 2001; Zhang, et. al., 2002; Liu, et. al., 2005; Anık, 2009b; Anık, et. al., 2009a). Alaşımda Al bulunması muhtemelen, Mg(OH)<sub>2</sub> yüzey tabakasının kararlılığını düşürür ve hidrojen difüzyonuna yardım eder. Literatürde, Al içeren Mg esaslı hidrojen depolama alaşımlarının

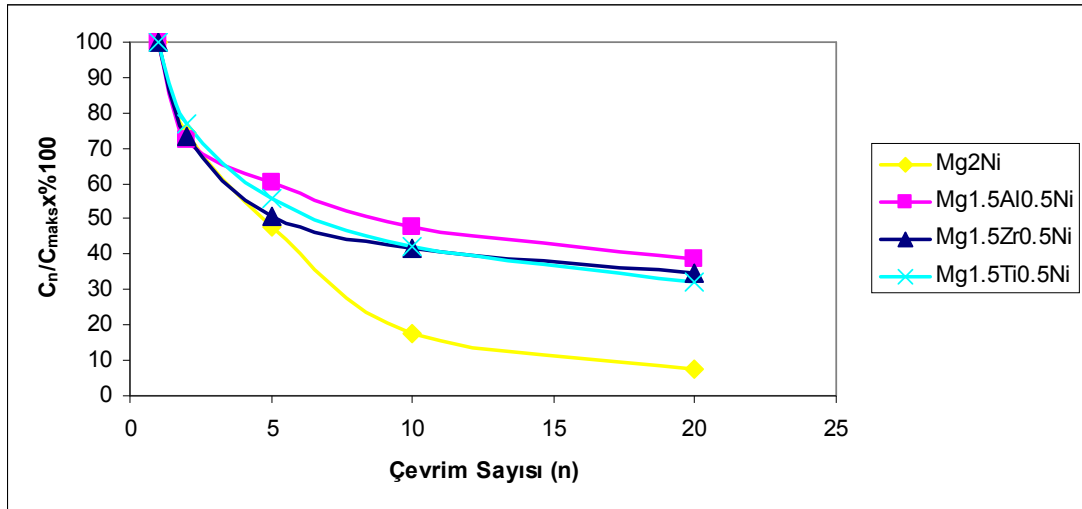
XPS karakterizasyonlarını içeren çalışmalarda, alkalın çözeltilerde oldukça kararsız olan  $Al_2O_3$  tabakasının alaşım yüzeyinde oluşabildiği gözlemlenmiştir (Yuan, et. al., 2003). Hidroksit yapısı içine dağılmış  $Al_2O_3$ 'ün seçici çözünmesi  $Mg(OH)_2$  yüzey tabakasını gözenekli hale getirebilmekte ve hidrojen için daha geçirgen yapabilmektedir. Gözenekli tabakanın oluşumu da, esasen elektro-katalitik olan Ni bölgelerini alt bölgelerden açığa çıkarabilir ve hidrürleme/dehidrürleme elektrokimyasal kinetiklerine yardım edebilir (Wang, et. al., 2004; Zhang, et. al., 2008).

$Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımı tüm çevrim sayılarında en yüksek deşarj kapasitesine sahiptir ve 20. çevrimde ilk deşarj kapasitesinin yaklaşık %32'sini tutmuştur.  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  alaşımının çevrim performansı  $Mg_2Ni$  alaşımından çok daha iyi olmasına rağmen, ilk deşarj kapasitesi  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımı kadar iyi değildir ve kapasite koruma oranı daha düşüktür. Ti ve Zr içeren alaşımların deşarj kapasiteleri, gelişmiş şarj/deşarj tersinirliklerinden dolayı çok umut vericidir (şekil 4.8 c ve d). Ti, Mg gibi hidrit oluşturabilen bir element olduğundan dolayı Ti bulunduğu alaşımın deşarj kapasitesi çok daha fazla olabilmektedir. Şarj/deşarj çevrimleri esnasında titanyum yüzeye yayılarak alaşım yüzeyini atomik hidrojenin geçişi için daha nüfuz edilebilir hale getirmektedir (Jiang and Gasik, 2000; Anık, 2009b). Bu öneriyi destekleyen direkt bir deneysel kanıt bulunmamaktadır. Fakat çalışmalarımızda titanyum içeren alaşımların performansındaki artış bu öneriyle açıklanabilir. Al-oksit gibi Zr-oksit de alkalın çözeltilerde çok kararlı olmayabilir ve hidroksit yapısı içine dağılmış Zr-oksitlerin seçici çözünmesi  $Mg(OH)_2$  bariyerinin kararlılığını düşürebilir ve böylece alaşımda Zr bulunması alaşımın çevrim kararlılığına pozitif olarak katkıda bulunur (Anık, et. al., 2009a; Anık, et. al., 2009c).

Şekil 5.9'da alaşımların deşarj kapasitelerinin çevrim sayısı ile değişimlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Bu karşılaştırmada Ti içeren alaşımın deşarj kapasitesinin en yüksek olduğu açıkça görülmektedir.  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımını sırasıyla,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  ve  $Mg_2Ni$  izlemektedir.



Şekil 5.9. Alaşımların deşarj kapasitelerinin çevrim sayısı ile değişiminin karşılaştırılması, a) Mg<sub>2</sub>Ni, b) Mg<sub>1,5</sub>Al<sub>0,5</sub>Ni, c) Mg<sub>1,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>Ni, d) Mg<sub>1,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>Ni.



Şekil 5.10. Alaşımların çevrim kararlılıklarının karşılaştırılması, a) Mg<sub>2</sub>Ni, b) Mg<sub>1,5</sub>Al<sub>0,5</sub>Ni, c) Mg<sub>1,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>Ni ve d) Mg<sub>1,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>Ni.

Şekil 5.10’da alaşımların çevrim kararlılıklarının karşılaştırılmasına bakıldığında Al içeren alaşımın çevrim kararlılığının en yüksek olduğu görülmektedir.  $Mg_2Ni$  ise en kötü çevrim kararlılığına sahiptir.

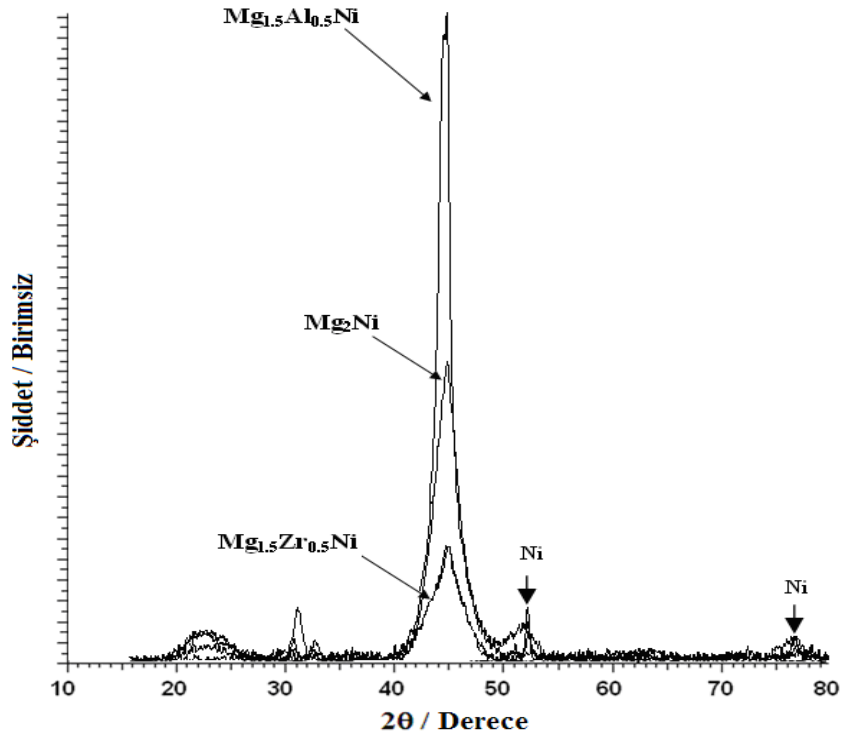
Tüm hidrojen depolama özelliklerini karşılaştırdığımızda  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımı en iyi performansa sahip alaşım olarak görülmektedir.  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımının hem ilk deşarj kapasitesi iyidir ( $446 \text{ mAs}g^{-1}$ ) hem de kabul edilebilir kapasite koruma oranına sahiptir (%32). Sadece çevrim kararlılığı açısından karşılaştırıldığında 20. çevrim sonunda  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  alaşımı en iyi performansı sergiler ve kapasitesinin %38’ini koruyabilir; fakat bu alaşımın ilk deşarj kapasitesi ( $164 \text{ mAs}g^{-1}$ ) kabul edilebilir değildir.

#### **5.4. Akımsız Nikel Kaplamanın Hidrojen Depolama Karakteristiklerine Etkisi**

Önceki deneysel çalışmalarda mekanik alaşımlandırmayla üretilmiş  $Mg_2Ni$  alaşımını inceledik. Alaşım yüzeyinde hidrojen difüzyonu için bariyer oluşturan ve böylece alaşım depolama kapasitesini düşüren  $Mg(OH)_2$  tabakasının kararlı büyümesi engellenebilirse,  $Mg_2Ni$  alaşımının çevrim kararlılığının geliştirilebileceği sonucuna varılmıştır. Eğer bazik çözeltilerde (elektrokimyasal hidrojen depolama çözeltileri) yüksek çözünme hızı olan Al, Zr ve Ti oksitler alaşım yüzeyinde  $Mg(OH)_2$  tabakasına yayımlanırlarsa  $Mg(OH)_2$  tabakasının dengesi bozulabilir. Dağılmış Al, Zr ve Ti oksitlerin seçici çözünmesi hidroksit tabakasını gözenekli hale getirir ve temelinde elektrokatalitik olarak aktif Ni’in açığa çıkmasından dolayı hidroksit tabakasının elektrokimyasal reaksiyonlara karşı direnci oldukça düşük olabilir. Metal hidrür elektrot yüzeyindeki harici nikel partiküllerinin de elektrokimyasal yük transfer reaksiyonları için katalizör görevi görebileceği literatürde rapor edilmiştir (Chuang and Chan, 2001; Anık, et. al., 2009d). Bu çalışmada, hipofosfit indirgeyici ile akımsız olarak üretilmiş nikel partikülleri ile kaplanan Al ve Zr içeren Mg esaslı alaşım tozlarının da elektrokimyasal hidrojen depolama

karakteristikleri incelenmiştir. Ti içeren alaşım yoğun çalışmalarımıza rağmen muhtemelen yüzeyde oluşan oksit yapısı nedeniyle akımsız nikel ile kaplanamamıştır.

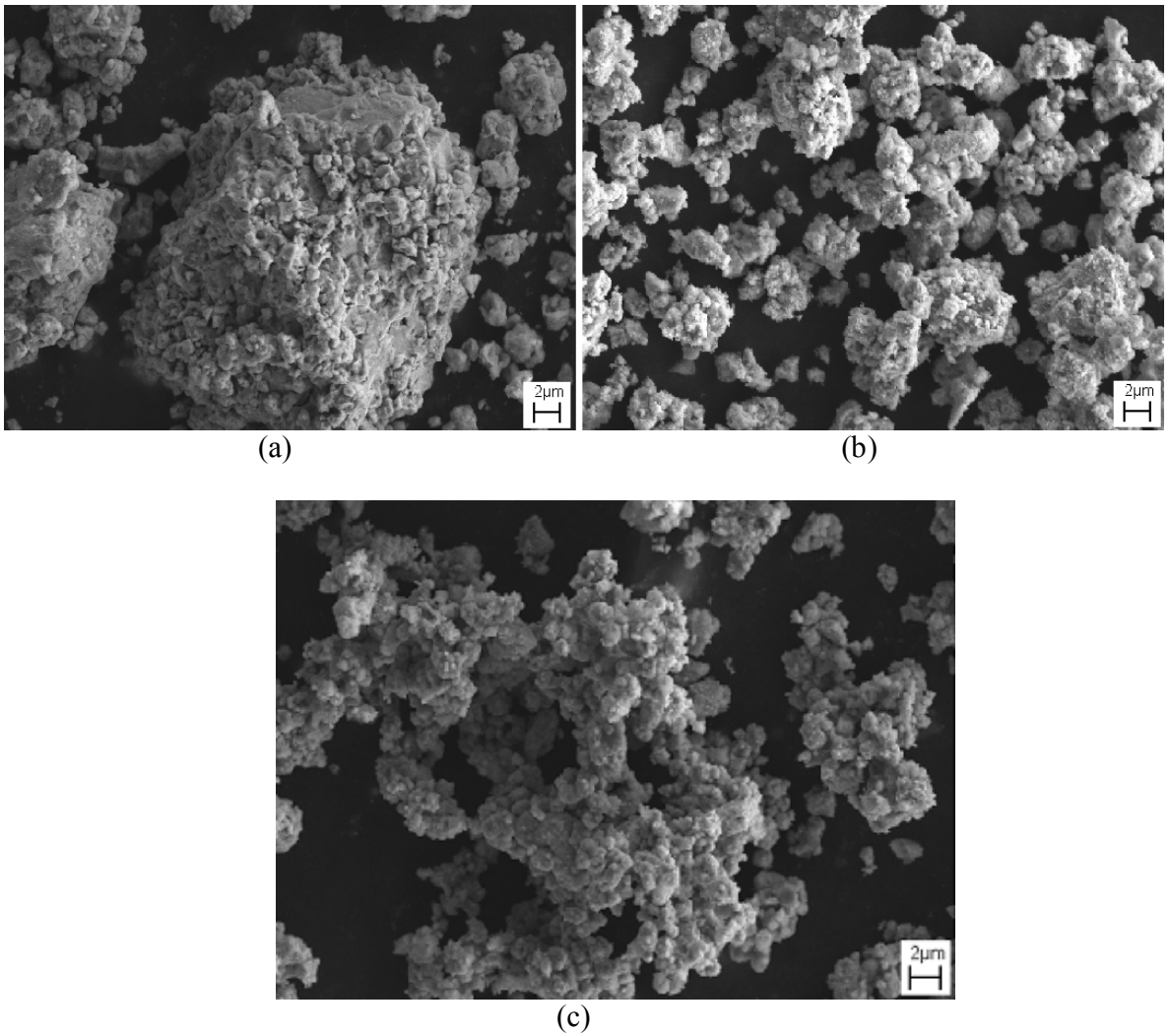
Ni kaplanmış  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  alaşımlarının XRD grafikleri şekil 5.11’de verilmiştir. Önceki çalışmalarımızda belirtildiği gibi, Zr içeren alaşımların oldukça geniş pikleri vardır; çünkü Zr,  $Mg_2Ni$  latisinin uzun mesafeli molekül diziliş düzenini tahrip eder (geniş lokal distorsiyondan dolayı) ve amorflaşmayı kolaylaştırır. Kaplanmış alaşımların XRD grafiklerinin daha önce belirtilen kaplanmamış alaşımlara göre dikkat çekici farkı şekil 5.11’de gösterildiği gibi oklarla işaretlenen iki yeni Ni pikinin varlığıdır. Ni piklerinin varlığı alaşımın yüzeyinde Ni kaplamadan meydana gelmektedir.



Şekil 5.11. Akımsız nikel kaplı 100 saat öğütmeye üretilen  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  alaşımlarının üst üste bindirilmiş X-ışın grafikleri (Kalın oklar kaplamasız alaşımların X-ışın grafiklerinde görülmeyen nikel piklerini göstermektedir).



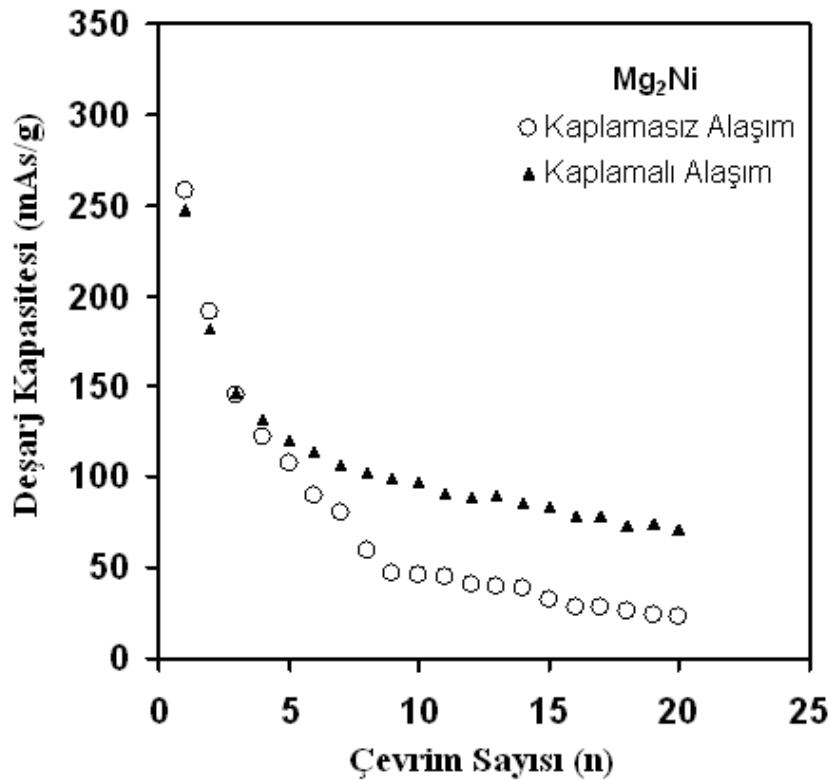
$Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  alaşımlarının taramalı elektron mikroskop görüntüleri sırasıyla şekil 5.12a-c'de gösterilmiştir. Görünüşe göre, akımsız kaplama işlemi sonucunda alaşımlar farklı boyutta ince Ni partikülleriyle kaplanmışlardır. Küçük Ni partiküllerinin alaşımların spesifik yüzey alanını arttırdığı kabul edilebilir.



Şekil 5.12. Akımsız nikel kaplı 100 saat öğütmeyeyle üretilen, a)  $Mg_2Ni$ , b)  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ , c)  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  alaşımlarının toz morfolojileri.

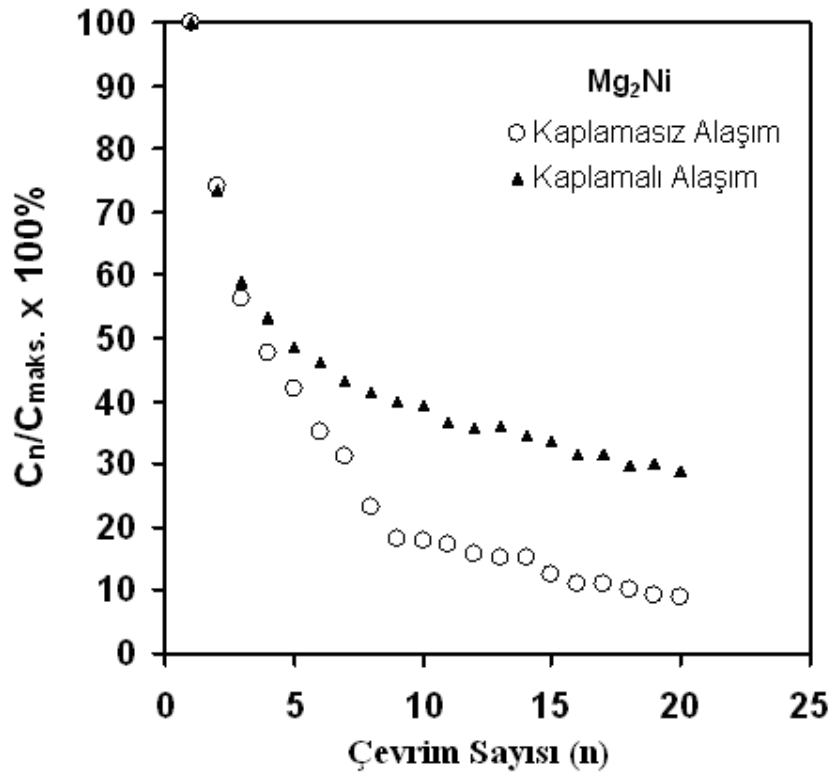
#### 5.4.1. Kaplanmış alaşımların kapasiteleri ve çevrim kararlılığı

Şekil 5.13'te kaplanmış ve kaplanmamış  $Mg_2Ni$  alaşımlarının deşarj kapasitelerindeki değişim şarj/deşarj çevrim sayısına göre verilmiştir. Alaşımların çevrim kararlılığı, şekil 5.14'te  $C_n/C_{max} \times \%100$  olarak tanımlanan kapasite koruma oranıyla da ölçülmüştür. Açıkça, kaplama (ya da alaşım yüzeyinde ince Ni partiküllerinin bulunması) alaşımın kapasite koruma oranını etkin bir şekilde arttırmaktadır. Kaplanmamış  $Mg_2Ni$  ilk deşarj kapasitesinin yaklaşık sadece %7,7'sini koruyabilirken (şekil 5.8a) kaplanmış alaşım şekil 5.14'te görüldüğü gibi 20. çevrimde ilk deşarj kapasitesinin hemen hemen %30'unu koruyabilmektedir.



Şekil 5.13. Kaplamalı ve kaplamasız 100 saat öğütlemeyle üretilen  $Mg_2Ni$  alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı deşarj kapasitelerindeki değişim.

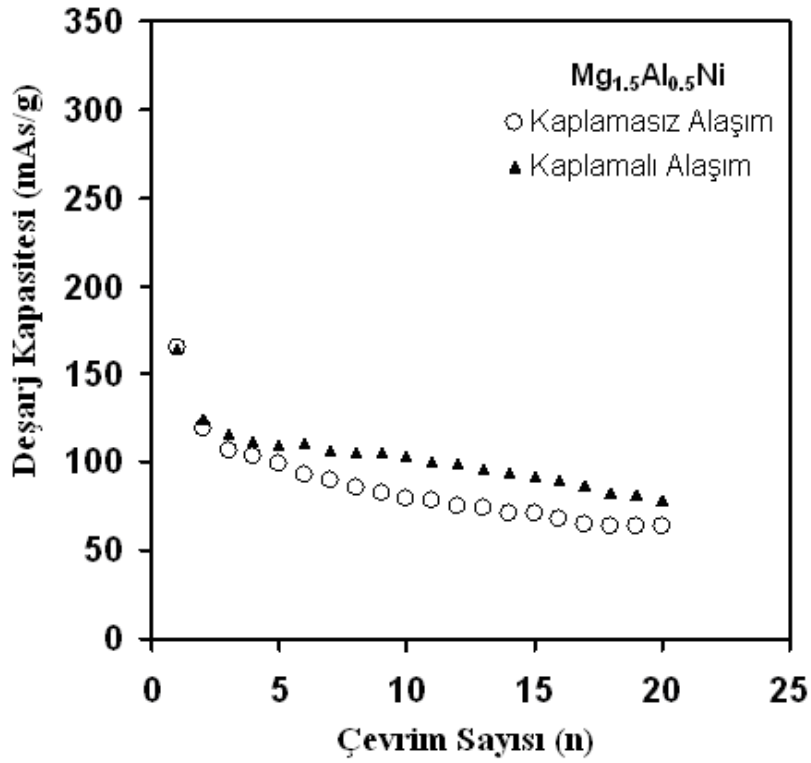
Bazik çözeltilerde  $Mg_2Ni$  fazının şarj/deşarj çevrimi boyuncadeşarj kapasitesindeki hızlı bozulma, hidrojen giriş ve çıkış difüzyonunu yavaşlatan  $Mg(OH)_2$  yüzey tabakasının oluşumundan ve kalınlaşmasından dolayıdır. Muhtemelen Ni partikülleri hidrojen difüzyonu için etkin ve hızlı transfer yolları sağlamaktadır.



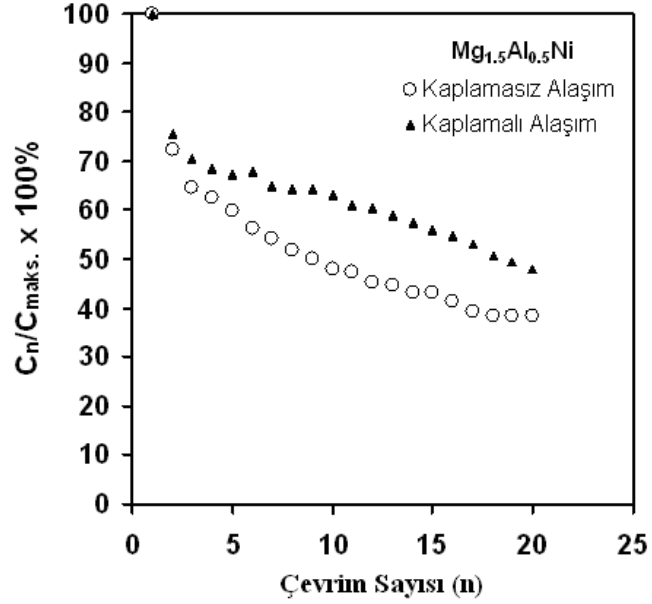
Şekil 5.14. Kaplamalı ve kaplamasız 100 saat öğütmeyle üretilen  $Mg_2Ni$  alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasitelerindeki yüzdellik (oransal) değişim.

$Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  alaşımlarının şarj/deşarj çevrim kararlılığındaki akımsız nikel kaplama etkisi şekil 5.15-5.18'de sırasıyla anlatılmaktadır.  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  ( $164,9 \text{ mAsg}^{-1}$ ) alaşımının ilkdeşarj kapasitesi  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  ( $322 \text{ mAsg}^{-1}$ ) alaşımından daha düşüktür; çünkü Zr,  $Mg_2Ni$  fazının amorfizasyonunu harekete geçirmekte ve böylece bu

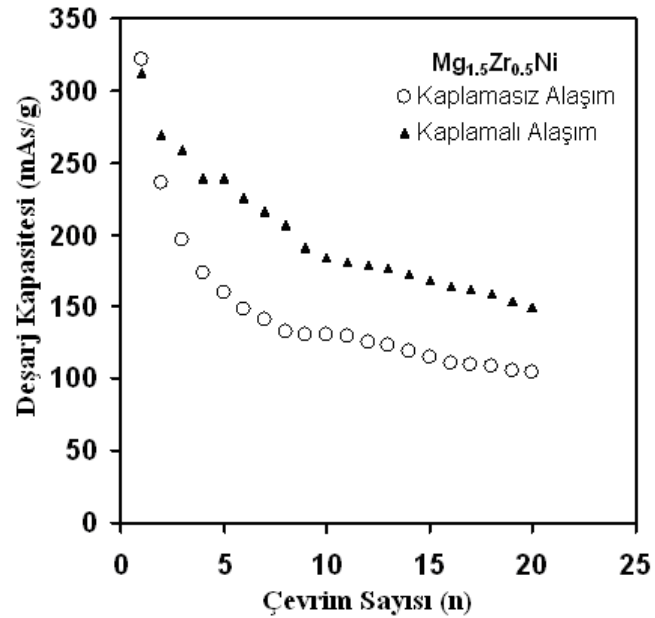
fazın hidrojen depolama kapasitesini arttırmaktadır. Al'un ilk deşarj kapasitesine zarar veren bir etkisi olmasına rağmen,  $Mg_2Ni$  fazının şarj/deşarj çevrimiyle bozunma hızını yavaşlatır. Aslında, şekil 5.16'da kaplanmamış  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  alaşımı 20. çevrimde ilk deşarj kapasitesinin hemen hemen %38,5'ini koruyabilmektedir. Ni kaplama bu alaşımın kapasite koruma oranını arttırmaktadır. Kaplanmış  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  alaşımı 20. çevrimde ilk deşarj kapasitesinin en az %50'sini koruyabilmektedir. Kaplanmamış  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  alaşımının 20. çevrimde ilk kapasitesinin %34,8'ini korurken Ni kaplanmış  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  alaşımı 20. çevrimde kapasitesinin %50'sini koruyabilmektedir (şekil 5.18).



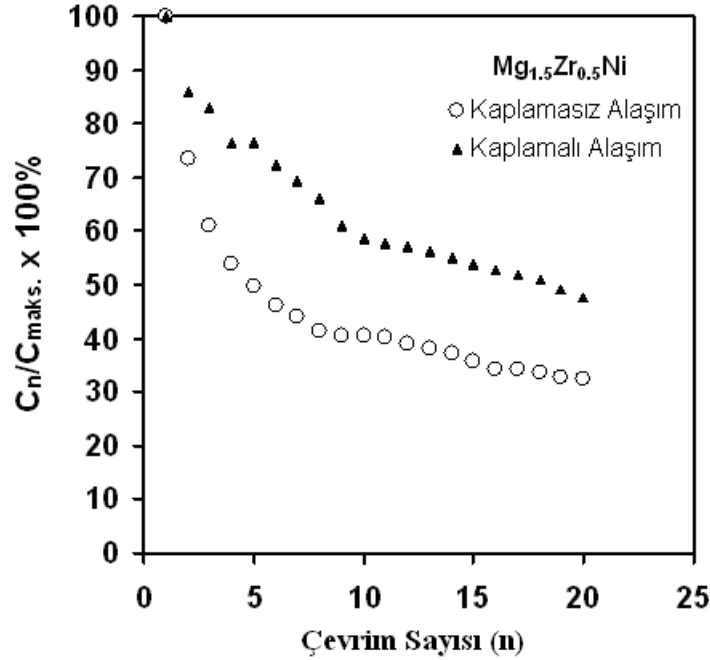
Şekil 5.15. Kaplamalı ve kaplamsız 100 saat öğütmeyle üretilen  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı deşarj kapasitelerindeki değişim.



Şekil 5.16. Kaplamalı ve kaplamsız 100 saat öğütlemeyle üretilen  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Ni$  alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasitelerindeki yüzdelik (oransal) değişim.



Şekil 5.17. Kaplamalı ve kaplamsız 100 saat öğütlemeyle üretilen  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$  alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasitelerindeki değişim.



Şekil 5.18. Kaplamalı ve kaplamsız 100 saat öğütmeye üretilen  $Mg_{1.5}Zr_{0.5}Ni$  alaşımlarının şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı deşarj kapasitelerindeki yüzdelik (oransal) değişim.

Şekil 5.13-5.18'deki genel eğilim kaplanmış ve kaplanmamış alaşımların ilk birkaç çevrimde deşarj kapasite eğrilerinde benzer düşüş göstermesidir. Sadece birkaç çevrimden sonra kaplanmış alaşımların deşarj kapasitesinde daha az bir düşüş gözlemlenir. Eğer kaplanmamış alaşımların deşarj kapasite eğrilerindeki keskin düşüş alaşım yüzeyindeki bariyer hidroksit tabasının kalınlaşması ile alakalıysa, nikel kaplama açıkça hidroksit tabakanın kalınlaşma hızını yavaşlatmakta ve böylece alaşımların çevrim kararlılığını iyileştirmektedir.

Akımsız nikel kaplama ile 20. çevrimde kapasite koruma oranı  $Mg_2Ni$  için %30'a (3 kat artış) çıkarırken, Al ve Zr içeren alaşımlar için yaklaşık %50'ye (1,29 ila 1,44 kat artış) ulaşır. Alaşım yüzeylerindeki Ni kaplama miktarı hemen hemen aynı olması rağmen, kaplanmış  $Mg_2Ni$  alaşımının kapasite koruma oranı Al ve Zr içeren kaplanmış alaşımlardan oldukça düşüktür. Bu gözlem, hidroksit yapısı içine dağılmış Al ve Zr oksitlerin seçici

olarak çözüldüğünü göstermektedir ve böylece hidroksit yapısı gözenekli hale gelebilmektedir. Gözenekli yapının oluşmasıyla esasen elektrokatalitik olan Ni bölgeleri açığa çıkar, bu da alaşımın kapasite koruma oranına önemli bir katkı sağlamaktadır. Aslında, şarj/deşarj çevrimleri boyunca hacim genişlemesinden dolayı tozlar parçalanır ve yeni yüzeyler yaratılır. Yeni kaplanmamış yüzeyler yaratıldığı için önceden kaplanmış yüzeylerin alaşımın kapasite koruma oranına katkısı azalır. Açıkça, yüzeyin kaplanması alaşım kompozisyonunun modifikasyonu olmadan alaşım performansını yeterli değildir (Anık, et. al., 2009d).

## 6. GENEL SONUÇLAR

Mekanik alaşımlandırmayla üretilen  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri ve akımsız nikel kaplamanın etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda şu sonuçlara ulaşılmıştır:

1. X-ışınları difraksiyon pikleri;  $Mg_2Ni$  fazının amorfizasyonunu alüminyumun geciktirdiğini, zirkonyum ve titanyumun ise kolaylaştırdığını göstermiştir.
2. Zirkonyum ve titanyum ilavesi deşarj kapasitesini geliştirirken; alüminyum deşarj kapasitesini düşürmektedir.
3. Alüminyum ilk deşarj kapasitesinde yarattığı kötü etkiye rağmen şarj/deşarj çevrimlerinde  $Mg_2Ni$  fazının hızlı bozunmasını önler ve döngü ömrünün gelişmesini sağlar.
4.  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$ ,  $Mg_{1,5}Zr_{0,5}Ni$  ve  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımlarının ilk deşarj kapasiteleri sırasıyla; 257, 164, 312, 446  $mAsg^{-1}$ 'dir. Bu alaşımlar arasında  $Mg_{1,5}Ti_{0,5}Ni$  alaşımı en iyi performansı sergilemektedir. Hem ilk deşarj kapasitesi iyidir hem de kabul edilebilir bir kapasite koruma oranına sahiptir. Fakat çevrim kararlılığı açısından karşılaştırıldığında  $Mg_{1,5}Al_{0,5}Ni$  alaşımı kapasitesinin %38'ini koruyarak en iyi performansı sergiler.
5. Akımsız kaplama esnasında alaşım yüzeyinde Ni partikülleri oluşur, bu partiküller X-ışınları kırınım piklerinde iki yeni Ni pikiyle oluşumuna neden olurlar.
6. Alaşımların kapasite koruma oranları Ni kaplama ile geliştirilebilir. Bu gelişim, etkin hidrojen difüzyonu sağlayan harici Ni partiküllerine bağlanmaktadır.



## 7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ananthachar, V. and Duffy, J.J., 2005, Efficiencies of hydrogen storage systems onboard fuel cell vehicles, *Solar Energy*, 78 (5), 687-694.
- Andreasen, A., 2008, Hydrogenation properties of Mg–Alalloys, *Int. J. Hydrogen Energy* 33, 7489–7497.
- Angus, H.C., 1981, Rechargeable metallic hydrides for hydrogen storage, *Phys. Technol.*, 12, 245-257.
- Anık, M., Gasan, H., Topcu, S., Akay, I., Aydinbeyli, N., 2009a, Electrochemical hydrogen storage characteristics of  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) alloys synthesized by mechanical alloying, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (6), 2692–2700.
- Anık, M., 2009b, Improvement of the electrochemical hydrogen storage performance of  $Mg_2Ni$  by the partial replacements of Mg by Al, Ti and Zr, *J. Alloys and Compounds* 486 (1-2), 109-114.
- Anık, M, Akay, I., Özdemir, G., Baksan, B., 2009c, Electrochemical hydrogen storage performance of Mg-Ti-Zr-Ni alloys, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (24), 9765-9772.
- Anık, M., Akay, I., Topçu, S., 2009d, Effect of electroless nickel coating on the electrochemical hydrogen storage characteristics of Al and Zr including Mg-based alloys, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (13), 5449-5457.
- Aslan, Ö., 2007, Hidrojen ekonomisine doğru, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 11, 283-298.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Aslanoğlu, Z., 1994, Demir-karbon sisteminin mekanik alaşımlama tekniği ile üretim süreçlerinin incelenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik niversitesi,119s.
- 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.
- Chuang H.J., Chan S.L.I., 2001, Effect of Ni encapsulation of the Ti-Zrbased hydrogen storage alloys. J Alloys Comp, 314(1-2), 224-31.
- 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.
- Cui, N., He, P., Luo, J. L., 1999, Magnesium-based hydrogen storage materials modified by mechanical alloying, Acta Mater. 47, 3737-3743.
- David, E., 2005, An overview of advanced materials for hydrogen storage, Journal of Materials Processing Technology, 162-163, 169-177.
- Delaunois, F., Petitjean, J.P., Lienard, P., and Jacob, D.M., 2000, Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys, Surface and Coating Technology, 124, 201-209.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Dornheim, M., Doppiu, S., Barkhordarian, G., Boesenberg, U., Klassen, T., Gutfleisch, O., Bormann, R., 2007, Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites, *Scripta Mater.* 56, 841–846.
- El-Eskandarany, M.S., Bahgat, A.A., Gomaa, N.S. and Eissa, N.A., 1999, *Journal of Alloys and Compounds* 290, 181-190.
- Enzot, S., Bonett, E., Soletta, I., Cocco, G., 1991, Structural changes induced by the mechanical alloying of crystalline metal powders, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 24, 209-216.
- Erbil, T., 2006, Akımsız nikel ve sert anodizasyon, *Yüzey İşlemler Sanayi Kataloğu*, 120-124.
- 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*, 23 (9), 803-814.
- Gaşan, H., 2008, Mg-Esaslı Hidrojen Depolayıcı Malzemelerin Mekanik Alaşımlandırma Yöntemi ile Üretilmesi ve Depolama Özelliklerine Üretim Koşullarının Etkisi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 148s.
- Goo, N. H., Jeong, W. T., Lee, K. S., 2000, Effects of Zr addition on discharge properties of mechanically alloyed Mg<sub>2</sub>Ni hydrogen-storage alloy electrode, *J. Power Sources*, 87(1-2), 118-124.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Goo, N. H., Lee, K. S., 2002, The electrochemical hydriding properties of Mg–Ni–Zr amorphous alloy, *Int J Hydrogen Energy*, 27(4), 433–438.
- Gündüz, O., Sungur, M., ve Salman, S., 2002, Akımsız nikel kaplamaların laboratuvar şartlarında özelliklerinin incelenmesi, 11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, TMMOB yayını, İstanbul, 1198 – 1205.
- Han, S.C., Lee, P.S., Lee, J.Y., Züttel, A., Schlapbach, L., 2000, Effects of Ti on the cycle life of amorphous MgNi-based alloy prepared by ball mill, *J. Alloys Comp.* 306, 219–226.
- 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.
- İder, S. K., 2003, Hidrojen enerji sistemi, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, 134, 101-105.
- İTO, 2005, Hidrojen Enerji Sistemleri ve Türkiye Açısından Önemi, İstanbul, Yayın No:2005-27.
- Jiang, J.J., Gasik, M., 2000, An electrochemical investigation of mechanical alloying of MgNi based hydrogen storage alloys, *J. Power Sources* 89, 117–124.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Jianshe, X., Guoxun, L., Yaoqin, H., Jun, D., Chaoqun, W., Guangyong, H., 2000, Electrochemical characteristics of Al-substituted Mg<sub>2</sub>Ni as negative electrode, J. Alloys Comp. 307, 240–244.
- Joardar, J., Pabi, S. K., Murty, B. S., 2007, Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, 429 (1-2), 204-210.
- Johnston, B., Mayo, M. C., Khare, A., 2005, Hydrogen: the energy source for the 21st century, Technovation, 25 (6), 569-585.
- Jurczyk, M., Smardz, L., Okonska, I., Jankowska, E., Nowak, M., Smardz, K., 2008, Nanoscale Mg-based materials for hydrogen storage, Int. J. Hydrogen Energy 33, 374–380.
- Kahriman, A. ve Avcı, E., 2006, Akımsız nikel kaplamalar ve banyo bileşenleri, Yüzey İşlemler Sanayi Kataloğu, 99-106.
- Kara, H., 1996, Elementel W ve C tozlarından mekanik alaşımlama süreçleri sonucu geliştirilen WC toz alaşımı ile sinter WC-Co alaşımının mikro yapısal karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 106s.
- Kılınç, Y., 1999, Demir Bazlı Süper Alaşımların Mekanik Alaşımlama Metodu ile Üretilmesi ve Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi.
- Kohno, T., Yamamoto, M., Kanda, K., 1999, Electrochemical properties of mechanically ground Mg<sub>2</sub>Ni alloy. J Alloys Compd 293–295:643–7.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Larsen, H., Feidenhans'1, R. and Petersen, L.S., 2004, Hydrogen and its competitors, Ris Ø Energy Report 3, 72 p.
- Lee, H. Y., Goo, N. H., Jeong, W. T., Lee, K. S., 2000, The surface state of nanocrystalline and amorphous Mg<sub>2</sub>Ni alloys prepared by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.*, 313(1-2), 258-262.
- Li, Q., Chou, K., Lin, Q., Jiang, L., Zhan, F., 2004, Influence of the initial hydrogen pressure on the hydriding kinetics of the Mg<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>Ni ( $x = 0, 0.1$ ) alloys, *Int. J. Hydrogen Energy* 29, 1383-1388.
- Lide, D.R., 2003, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 84th Edition, Boca Raton, USA, 3000 p.
- Liu, J.W., Yuan, H.T., Cao, J.S., Wang, Y.J., 2005, Effect of Ti-Al substitution on the electrochemical properties of amorphous MgNi-based secondary hydride electrodes, *J. Alloys Comp.* 392, 300-305.
- Mao, S.S. and Chen, X., 2007, Selected nanotechnologies for renewable energy applications, *International Journal of Energy Research*, 31, 619-636.
- Matik, U., Çıtak, R., 2005, Toz metalurjisi ile üretilmiş demir esaslı parçalarda asidik ve bazik akımsız nikel çözeltilerinin kaplama kalitesine etkisi, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, Cilt 20, No:2, 239-246.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)**

- Mukhopadhyay, N. K., 2003, Effects of ball milling and annealing of an alloy in the Al-Fe-Cu system, implications for phase equilibria, *Philosophical Magazine Letters*, 83 (7), 423-432.
- Niu H., Northwood, D. O., 2002, Enhanced electrochemical properties of ball-milled Mg<sub>2</sub>Ni electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy* 27, 69–77.
- Oraon, B., Majumdar, G., Ghosh, B., 2007, Parametric optimization and prediction of electroless Ni-B deposition, *Materials and Design*, 28, 2138-2147.
- Orimo, S., Fujii, H., 1998, Effects of nanometer-scale structure on hydriding properties of MgNi alloys: a review, *Intermetallics* 6, 185–192.
- Penner, S. S., 2006, Steps toward the hydrogen economy, *Energy*, 31, (1), 33-43.
- Pettersson, J. and Hjortsberg, O., 1999, Hydrogen storage alternatives-a technological and economic assessment, *Volvo Teknisk Utveckling AB*, 33 p.
- 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, O., 2006, Hydrogen production and storage, *International Energy Agency*, 33 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)**

- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F. and Hirscher, M., 2007, Metal hydride materials for solid hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (9), 1121-1140.
- 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.
- Sherif, S.A., Barbir , F. and Veziroğlu, T.N., 2005, Towards a hydrogen economy, *The Electricity Journal*, 18 (6), 62-76.
- Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- Suryanarayana, C., Ivanov, E. and Boldyrev V. V., 2001, The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A304-306*, 151-158.
- Şahin, S., 2006, Nükleer Hidrojen Üretimi, III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Bildiri Kitabı, Der. Beyeç Görgün ve Sezen Alagöz, 123-128.
- Şen, E., 2009, Banyo bileşenlerinin akımsız Ni-B kaplamanın kaplama hızı, bor miktarı ve sertlik değerlerine etkisi, Yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, 61s.



**KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)**

- T-Raissi, A., Banerjee, A. and Sheinkopf, K., 1996, Metal hydride storage requirements for transportation applications, Energy Conversion Engineering Conference, 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, 24 (3), 315-320.
- Veziroğlu, T.N. and Barbir, F., 1998, Hydrogen Energy Technologies, United Nations Industrial Development Organization, Emerging Technology Series, Vienna, 122 p.
- Waegel A., Byrne J., Tobin D. ve Haney B., 2006, Hydrogen Highways: Lessons on the Energy Technology-Policy Interface, Bulletin of Science, Technology & Society, 26(4), 288-298.
- 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, 195 p.
- Wang, L. B., Wang, J. B., Yuan, H. T., Wang, Y. J., Li, Q. D., 2004, An electrochemical investigation of  $Mg_{1-x}Al_xNi$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ ) hydrogen storage alloys. J Alloys Comp., 385(1-2), 304-308.

**KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)**

- Yuan, H., Li, Q., Song, H., Wang, Y., Liu, J., 2003, Electrochemical characteristics of Mg<sub>2</sub>Ni-type alloys prepared by mechanical alloying. *J Alloys Compd*, 353(1–2), 322–326.
- Zaluski, L., Zaluska, A., Ström-Olsen, J. O., 1995, Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Ni formed by mechanical alloying. *J. Alloys Comp.* 217, 245–249.
- Zhang, Y., Zhang, S.K., Chen, L.X., Lei, Y.Q., Wang, Q.D., 2001, The study on the electrochemical performance of mechanically alloyed Mg–Ti–Ni-based ternary and quaternary hydrogen storage electrode alloys, *Int. J. Hydrogen Energy* 26, 801–806.
- Zhang, Y., Lei, Y.Q., Chen, Y.X., Yuan, J., Zhang, Z.H., Wang, Q.D., 2002, The effect of partial substitution of Zr for Ti on the electrochemical properties and surface passivation film of Mg<sub>35</sub>Ti<sub>10-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni<sub>55</sub> (x = 1, 3, 5, 7, 9) electrode alloys, *J. Alloys Comp.* 337, 296–302.
- Zhang, Y., Zhao, D., Han, X., Li, B., Ren, H., Dong, X., 2007, Electrochemical characteristics of mechanically alloyed (Mg<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ni (x = 0–0.1) electrode alloys. *Int J Hydrogen Energy*, 32(14), 2830–2835.
- Zhang, Y., Han, X., Li, B., Ren, H., Dong, X., Wang, X., 2008, Electrochemical characteristics of Mg<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni (x = 0–0.6) electrode alloys prepared by mechanical alloying, *J. Alloys Comp.*, 450(1–2):208–214.
- Zhao, X. and Ma, L., 2009, Recent progress in hydrogen for nickel/metal hydride secondary batteries, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 34(11), 4788-4796.

**KAYNAKLAR DİZİNİ(devam ediyor)**

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

Züttel, A., 2003, Materials for hydrogen storage, Materials Today, 6 (9), 24-33.

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