

Mekanik Alaşımlandırmayla Üretilen  
 $Mg_{1.5}(Al_xZr_{0.5-x})Ni$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) Alaşımlarının  
Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Karakteristikleri ve  
Akımsız Nikel Kaplamanın Etkisi

Selda Topçu

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Metalürji Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık 2009

Electrochemical Hydrogen Storage Characteristics of  
 $\text{Mg}_{1.5}(\text{Al}_x\text{Zr}_{0.5-x})\text{Ni}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  Alloys  
Synthesized by Mechanical Alloying and  
Effect of Electroless Nickel Coating

Selda Topçu

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

Department of Metallurgical Engineering

December 2009

Mekanik Alaşımlandırmayla Üretilen  $Mg_{1.5}(Al_xZr_{0.5-x})Ni$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )  
Alaşımlarının Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Karakteristikleri ve  
Akımsız Nikel Kaplamanın Etkisi

Selda Topçu

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

Danışman: Doç. Dr. Mustafa ANIK

Aralık 2009

## ONAY

Metalürji Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Selda TOPÇU' nun YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Mekanik Alaşımlandırılmayla Üretilen  $Mg_{1.5}(Al_xZr_{0.5-x})Ni$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  ) Alaşımalarının 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. Gözen BEREKET

**Üye** : Doç. Dr. Aysel YURT

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

**Üye** : Y. Doç. Dr. Bedri BAKSAN

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  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  ( $x$ : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri ve akımsız Ni kaplamanın bu özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. X ışını görüntü sonuçlarına göre Al,  $Mg_2Ni$  fazının amorflaşmasını engellerken Zr kolaylaştırmaktadır. Alaşımlardaki Zr miktarının artmasıyla deşarj kapasitelerinde önemli gelişmeler gözlenmiştir. Zirkonyumun Al ile aşamalı olarak yer değiştirmesi alaşımların başlangıç deşarj kapasitelerinde düşüşe sebep olmuştur. Alimünyumun başlangıç deşarj kapasitesi üzerindeki bu negatif etkisine rağmen şarj/deşarj çevrimlerinde  $Mg_2Ni$  fazında meydana gelebilecek hızlı performans düşüşünü önlemiştir. Zirkonyum ve Al pozitif etkileri kombine edildiğinde,  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımının en iyi performansa sahip olduğu bulunmuştur.

Alaşımların içerisinde en iyi elektrokimyasal hidrojen depolama özelliklerine sahip olan  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımına akımsız Ni kaplama yapılmıştır. Kaplanmış alaşımın X ışın desenleri sonuçlarına göre, akımsız Ni kaplama esnasında alaşım yüzeyine yerleşen Ni taneleri iki yeni geniş Ni piklerinin oluşmasına sebep olmuştur. Alaşımlara Ni kaplamanın uygulanması, alaşımların kapasite koruma oranını arttırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Magnezyum alaşımlar, hidrojen depolama, elektrokimyasal özellikler

## SUMMARY

In this study, electrochemical hydrogen storage characteristics of  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.5-x}\text{Zr}_x\text{Ni}$  ( $x$ : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) type alloys synthesized by mechanical alloying were investigated. The effect of electroless Ni coating on the hydrogen storage performance of these alloys was also examined. X-ray diffraction studies showed that Zr facilitated the amorphization of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  phase, while Al retarded the amorphization of this phase. The increase in the Zr content was observed to bring about significant improvement in the discharge capacities. The stepwise replacement of Al with Zr, however, caused considerable reduction in the initial discharge capacity. Addition of Al, however, prevented the rapid degradation of  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  phase with the charge / discharge cycles. When the beneficial effects of Zr and Al were combined,  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.3}\text{Ni}$  alloy was found to have the highest discharge capacity at almost all the charge/disscharge cycle steps.

Electroless nickel coating was applied to  $\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.3}\text{Ni}$  alloy which had the best storage performance at the uncoated condition. X- ray diffraction studies showed that the Ni particles formed on the alloy surface during the electroless coating resulted in the formation of the two new broad Ni peaks. The application of the Ni coating improved the capacity retention rates of this alloy.

Keywords: Magnesium alloys, hydrogen storage, electrochemical characteristics

## TEŐEKKÖR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesiyle her konuda bana destek olan, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan Sayın Hocam Doç. Dr. Mustafa ANIK' a, çalışmalarım süresince yine bilgi ve tecrübesinden faydalandığım Yrd. Doç. Dr. Hakan GAŞAN'a, maddi ve manevi her türlü desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler...

**İÇİNDEKİLER**

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>v</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>viii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Enerji Kaynakları.....	<b>2</b>
1.1.1. Fosil yakıtlar .....	<b>3</b>
1.1.2. Alternatif kaynaklar .....	<b>4</b>
<b>2. ENERJİ KAYNAĞI OLARAK HİDROJEN</b> .....	<b>6</b>
2.1. Hidrojen Nedir?.....	<b>6</b>
2.2. Niçin Hidrojen?.....	<b>6</b>
2.2.1. Hidrojenin fiziksel özellikleri.....	<b>8</b>
2.2.2. Hidrojenin kimyasal özellikleri.....	<b>9</b>
2.3. Hidrojenin Kullanım Alanları.....	<b>9</b>
<b>3. HİDROJENİN DEPOLANMASI</b> .....	<b>11</b>
3.1. Metal Hidrürlerde Depolama .....	<b>13</b>
3.2. Magnezyum Esaslı Metal Hidrürler .....	<b>18</b>



## İÇİNDEKİLER (devam)

<b>4. ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN DEPOLAMA.....</b>	<b>21</b>
4.1. Hidrojenin Elektrokimyasal Depolanmasındaki reaksiyonlar .....	21
<b>5. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA .....</b>	<b>23</b>
5.1. Mekanik Alaşımlandırmada Kullanılan Ekipmanlar .....	24
5.1.1. Gezegen bilyalı öğütücü (Planetary Ball Mill) .....	25
5.2. İşlem Parametreleri .....	26
5.2.1. Öğütücü tipi .....	27
5.2.2. Öğütme kabı .....	27
5.2.3. Öğütme hızı .....	28
5.2.4. Öğütme sıcaklığı .....	28
5.2.5. Öğütme süresi .....	28
5.2.6. Öğütme elemanı .....	28
5.2.7. Bilya/Toz oranı .....	30
5.3. Alaşımlandırma Mekanizması .....	30
<b>6. AKIMSIZ NİKEL ( AN ) KAPLAMA .....</b>	<b>33</b>
6.1 AN Kaplamanın Avantajları .....	34
6.2. AN Kaplamanın Sınırlamalar.....	34
6.3. Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Etmenler .....	35
6.4. AN Banyo Bileşimi ve Karakteristikleri .....	35
6.4.1. AN Kaplama Banyosunda Nikelin Kaynağı .....	36
6.4.2. İndirgeyici Kimyasallar.....	36
6.4.3. Sodyum hipofosfit banyoları .....	37
6.4.4. Kompleks Oluşturucular .....	38
6.4.5. Hızlandırıcılar .....	38

## İÇİNDEKİLER (devam)

6.4.6. İnhibitörler .....	39
6.4.7. Tepkime Yan Ürünleri .....	40
6.5. Enerji .....	40
<b>7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>41</b>
7.1 Malzemeler.....	41
7.2. Numune Hazırlama.....	41
7.2.1. İnert atmosfer kabini.....	41
7.2.2. Öğütme cihazı.....	41
7.2.3. Soğuk pres cihazı.....	42
7.3. Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Deneyleri.....	43
7.4. Karakterizasyon.....	44
7.4.1. X-ışını difraksiyon (XRD) incelemeleri .....	44
7.4.2. Mikro yapı incelemeleri.....	45
7.5. Akımsız Nikel Kaplama Deneyi.....	46
<b>8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....</b>	<b>48</b>
8.1. Yapısal ve Morfolojik Özellikler.....	48
8.2. $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$ (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) Alaşımlarının Deşarj Kapasiteleri ve Çevrim Kararlılığı.....	53
8.3. Akımsız Nikel Kaplamanın Etkisi .....	66
8.4. Kaplanmış Alaşımın Kapasite ve Çevrim Kararlılığı.....	68
<b>9. GENEL SONUÇLAR .....</b>	<b>70</b>
<b>10. KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>71</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Dünya enerji kaynakları (Selvam, 1991).....	2
3.1. Otomobilin boyutuyla orantılı olarak, farklı yollarla depolanan 4 kg hidrojenin hacmi (Schlapbach and Züttel, 2001). ....	12
3.2. Hidrojenin metallerde emiliminin şematik gösterimi (Xingguo,1997).....	14
3.3. Metal hidrojen sistemi (Xingguo,1997).....	14
5.1. a) Fritsch Pulverisette dört istasyonlu bilyalı öğütücü. b) Bilyalı öğütücü içinde bilya hareketi sistematik diyagramı. Gilson Company, Inc., Worthington, OH.....	26
5.2. Tozun bilyalar arasında sıkışma şekli (Wiechert et al,2000).....	31
5.3. Mekanik alaşımlandırma sürecinde atomik çözelti elde etme (Suryanarayana,2001).....	32
7.1. İnert atmosfer kabini (glove box).....	42
7.2. a) Gezegenel bilyeli öğütücü cihazı, b) ,Öğütme kabı ve bilyeler.....	42
7.3. Soğuk pres cihazı.....	43
7.4. Galvano statik şarj/deşarj ünitesi.....	43
7.5. Galvanik Hücreler.....	44
7.6. Taramalı elektron mikroskobu genel görünüşü.....	45
8.1. (a) 20 saat (b) 100 saat öğütülmüş $Mg_2Ni$ alaşımının X ışını grafiği (Anık vd.,2009 a).....	49
8.2. 100 saat öğütülmüş $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$ (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının X ışın grafiği.....	50
8.3. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$ (a) x: 0.1, (b) x= 0.2, (c) x= 0.3, (d) x= 0.4 alaşımlarının toz morfolojisi.....	51
8.4. $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$ (a) x: 0.1, (b) x= 0.2,(c) x= 0.3, (d) x= 0.4 (e) kaplı $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}N$ alaşımlarının partikül tane boyut analizleri.....	52
8.5. $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$ (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının öğütme zamanına bağlıdeşarj kapasiteleri.....	53

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
8.6. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$ alaşımının şarj/deşarj eğrisi.....	55
8.7. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş $Mg_{1.5}Al_{0.3}Zr_{0.2}Ni$ alaşımının şarj/deşarj eğrisi .....	56
8.8. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$ alaşımının şarj/deşarj eğrisi .....	57
8.9. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$ alaşımının şarj/deşarj eğrisi .....	58
8.10. (a) $Mg_{1.5}Al_{0.5}Zr_{0.1}Ni$ , (b) $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.2}Ni$ , (c) $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$ ve (d) $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasiteleri....	60
8.11. (a) $Mg_{1.5}Al_{0.5}Zr_{0.1}Ni$ , (b) $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.2}Ni$ , (c) $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$ ve (d) $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$ alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite tutma oranı.....	62
8.12. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$ (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ) alaşımların çevrim sayısına bağlıdeşarj kapasiteleri.....	64
8.13. $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$ (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 'nın çevrim kararlılığı.....	65
8.14. Ni ile kaplanmış $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$ alaşımın X-ışın grafiği.....	66
8.15. Ni ile kaplanmış $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$ alaşımın toz morfolojisi.....	67
8.16. Kaplamalı ve kaplamasız 100 saat öğütmeyle üretilen $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$ alaşımların şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı a)deşarj kapasitelerindeki değişim b) kapasite koruma oranlarındaki değişim.....	68

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Hidrojen Yakıtının Özellikleri (Türe, 2001).....	8
3.1. Bazı önemli metal hidrürler (Zhou, 2005). ....	16
3.2. Ara metal bileşiklerin hidrojen depolama özellikleri .....	18
6.1. AN için indirgeyici kimyasallar (Riedel,1991).....	36
9.1. Kaplama banyosu kompozisyonları ve kaplama parametreleri.....	46

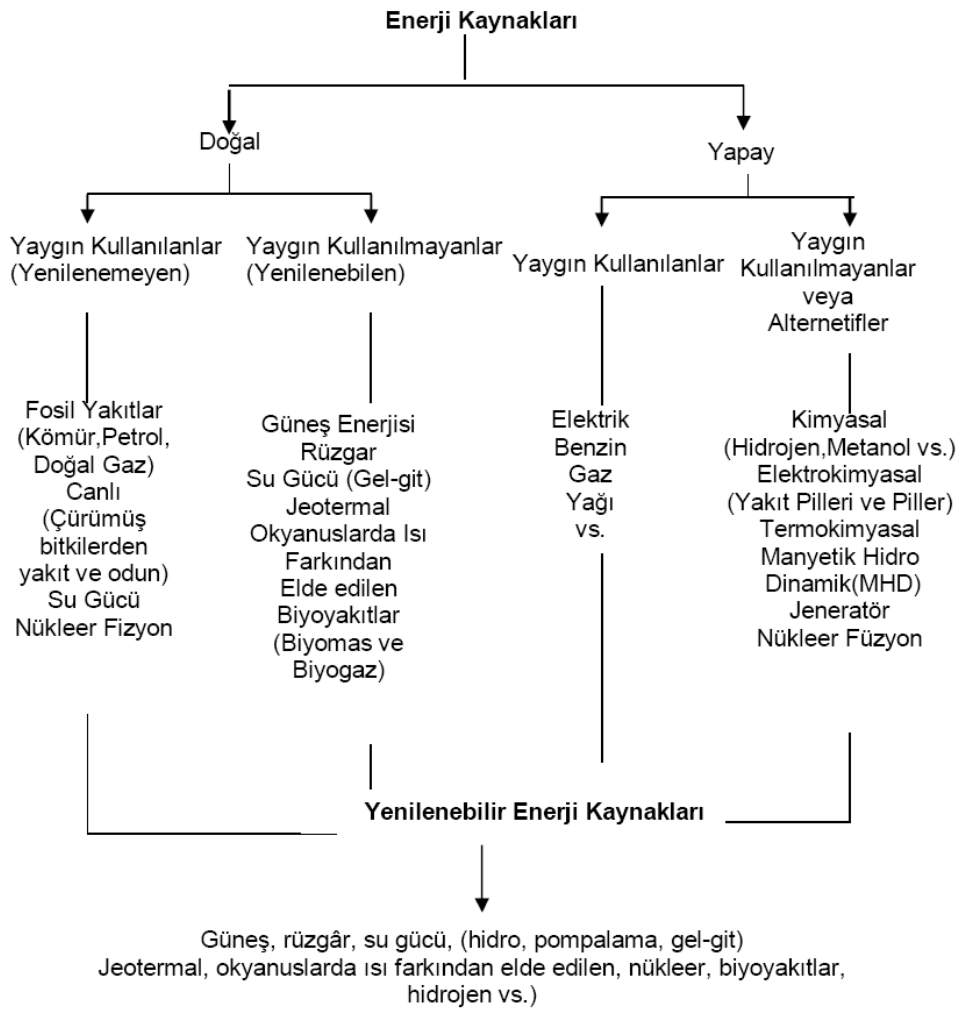
## 1. GİRİŞ

Enerji, toplumsal yaşamın başlangıcından itibaren insanlık için, toplumların gelişmesi, sanayileşme ve üretim için vazgeçilmez olmuştur. Yüzyıllardır, insanlık kendini sürekli olarak geliştirmiş ve gereksinimlerini yenilemiştir. Bu süreç içinde değişmeyen tek ihtiyacı “ENERJİ” dir. Toplumsal yaşamın merkezinde yer alan enerjiye yönelik ihtiyacın belirlenmesi, karşılanması, iletilmesi kısacası enerjide planlama bir zorunluluktur. İşte bu zorunluluğun sonucu olarak da tüm ülkeler, özellikle gelişmiş ülkeler, yaşam standartlarını arttırmak için enerji üretimlerini arttırmaya çalışmaktadır (Döner, 2008).

Küresel iklimin dengesi ve enerjinin sürdürülebilirliği açısından dünyanın 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 deyişle 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. Fosil kaynaklı yakıtların aşırı kullanımı sonucu azalması ve artan çevre kirliliği, çevre bilincine uygun ve yenilenebilir alternatif kaynakların araştırılmasını gündeme getirmiştir. Çevre sorunları ve fosil yakıt rezervlerinin azalması gibi sorunlar 21.yüzyılın enerji tercihinin hidrojenden yana olması sonucunu doğurmaktadır. Sera gazları emisyonlarının kontrolünün sağlanması; fosil yakıtların tüketiminin azaltılması, fosil yakıtlardan kaynaklanan CO<sub>2</sub>'in ayrıştırılması ve düşük karbonlu veya karbon içermeyen doğal gaz, yenilenebilir ve nükleer gibi enerji kaynaklarının kullanımına bağlıdır. Alternatif enerji kaynakları içinde hidrojen; üretim ve kullanımı esnasında emisyon içermemesi ve çok çeşitli kaynaklardan elde edilebilmesi gibi üstün özellikleri nedeniyle geleceğin ideal sürdürülebilir enerji sistemi olarak görülmektedir. Ancak hidrojen teknolojisine geçilebilmesi için; hidrojenin üretilmesi, iletimi, depolanması ve kullanımında karşılaşılan güçlüklerin ortadan kaldırılması gerekmektedir (Conte, et al., 2001).

## 1.1. Enerji Kaynakları

Dünya enerji kaynakları Şekil 1.1' de görüldüğü gibi olup gelecekte tüm enerji ihtiyacının yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanması beklenmektedir. (Selvam, 1991)



Şekil 1.1. Dünya enerji kaynakları (Selvam, 1991)

Enerji kaynakları genel olarak yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olmak üzere sınıflandırılabilir. Yenilenemeyen enerji kaynakları bir şekilde, çok eskilerden depolanmış kaynaklardır. Bu kaynakların içine milyonlarca yılda oluşan fosil yakıtlar ile dünyanın oluşumuyla yaşıt uranyum ve toryum elementleri girer (Döner, 2008).

Yenilenebilir enerji kaynakları, insanlık için oldukça uzun sayılacak bir gelecekte tükenmeden kalacak kaynaklardır. Bunların başında güneş gelmektedir. Güneş, bu günkü hesaplara göre 5 milyar yıl daha bu günkü durumunu koruyacaktır. Yani insanlar için bu enerji kaynağı tükenmez bir enerji kaynağıdır (Döner, 2008).

Yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere hemen hemen tüm enerji kaynaklarında teknolojik olarak gelişmeler mevcuttur. Enerji bu güne kadar olduğu gibi gelecekte de insanlık için temel bir sorun olma özelliğini sürdürecektir. Bununla birlikte gelecek yıllarda bugün olduğundan daha fazla enerji sağlayan yenilenebilir enerji kaynaklarına sahip olunması da insanlık için uzak bir ihtimal değildir (Döner, 2008).

### **1.1.1. Fosil yakıtlar**

Bu yakıtlar katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. En yaygın kullanılanlar petrol ve türevleri, doğal gaz ve maden kömürü sayılabilir. Maden kömürü, yerin büyük kıvrımları boyunca çukurlara birikmiş organik maddelerin, ağaç köklerinin zamanla değişime uğraması sonucu oluşur. Maden kömüründe en çok bulunan maddeler; karbon ve bir kısmı karbona bağlı hidrojen, oksijen, azot ve az miktarda kükürt ve külü oluşturan inorganik maddelerdir. Petrolün oluşumu teorisi ise, toprak altında oluşmuş olan karbürlerin suların etkisiyle ayrışarak karbonlu hidrojen vermesi ve bunların yüksek basınçta sıvılaşmasıdır. Petrol yeryüzünde çıktığında asfalt, kükürtlü azotlu maddeler, tuz eriği ve inorganik çamur içerir, damıtılarak yakıtlar elde edilir. Fosil yakıtlar dünya enerji kaynaklarından en yaygın kullanılanıdır. Enerji ihtiyacımızın büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu nedenle bu kaynaklar hızla tükenmektedir. Petrolün yenilenememesi, bu yüzden fiyatının artması, dünyada sadece bazı bölgelerde bulunması, yanma ürünlerinin sağlığa zararlı olması



gibi olumsuz etkileri vardır. Bilindiği gibi kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar kullanıldığında, çevreye çeşitli gazlarla birlikte bazı toz parçacıkları atmaktadır. Atılan bu gaz karışımı parçacıklar arasında karbon oksitler, kükürt oksitler, hidrokarbonlar, birincil kirleticiler; poli-nükleer aromatik hidrokarbonlar, olefinler, aldehitler, bazı aerosollerise ikincil kirleticiler olarak adlandırılır. Hava kirliliğinin çevre üzerindeki etkileri küresel, bölgesel ve yerel ölçekte ortaya çıkmaktadır. Küresel ölçekte, başta karbondioksit olmak üzere, sera gazlarının yol açtığı küresel ısınma ve ozon tabakasının delinmesi sayılabilir. Bölgesel ölçekte asit yağmurları, ormanların tahribi göllerin asitlik değerinin artması sonucunda ekolojik dengenin bozulması en önemli belirtilerdir (Döner,2008).

### **1.1.2. Alternatif kaynaklar**

İnsanlık tarihinde ateşin bulunmasından sonra ve odunun enerji kaynağı olarak kullanımından bugüne kadar geçen ve gelecek milyonlarca yıl içinde, fosil yakıt olarak tanıdığımız kömür, petrol, doğal gaz kullanımı, gerçekten son derece küçük bir zaman dilimini kapsamaktadır. İnsanlık on binlerce yıl önceden başlayarak 19. yüzyıl başlarına kadar yalnız, odun, su, güneş ve rüzgâr gibi yer üstü kaynakları kullanmış ve 21. yüzyıl ortalarından itibaren gelecek on binlerce senede yine bu kaynakları, bu sefer farklı bir teknolojiyle kullanacaktır. Aradaki 200 sene fosil yakıtların kullanıldığı bir dönem olarak tarihte kalacaktır. Günümüz insanı bu konuda ne yazık ki ileriye görmekten veya görmek istemekten kaçınmakta, eldeki sınırlı rezervleri sorumsuzca ve çevreyi kirletme pahasına harcamaktadır. Ancak, bütün bunlar fosil yakıtların kısa bir süre sonra biteceği gerçeğini değiştirmedeği için, bu günkü yaşantı ve konforun sürdürülmesine yönelik seçenekler arayışları yoğun bir şekilde sürmektedir (Döner,2008).

İdeal bir enerji yakıtı aşağıdaki koşulları sağlamalıdır;

- Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli
- Taşınırken enerji kaybı hiç veya çok az olmalı
- Her yerde, örneğin, sanayide, evlerde, taşıtlarda kullanılabilirmeli
- Depolanabilmeli

- Tükenmez olmalı
- Temiz olmalı
- Birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı
- Değişik şekillerde, örneğin, doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılabilmesi
- Güvenli olmalı
- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli
- Çevreye hiç zarar vermemeli
- Çok hafif olmalı
- Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli
- Karbon içermemeli
- Ekonomik olmalıdır.

Yukarıda sayılan bütün bu koşulları yerine getirebilecek bir yakıt olmadığı düşünülebilir. Ancak öyle bir yakıt vardır. Hidrojen, yakıt olarak bütün bu özellikleri içeren, yalnız önümüzdeki yüzyılın değil, güneş ömrü olarak tahmin edilen 5 milyar yılın da yakıtı olarak kabul edilmektedir (Döner,2008).

## 2. ENERJİ KAYNAĞI OLARAK HİDROJEN

### 2.1. Hidrojen Nedir?

Periyodik sistemin ilk elementi olan hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve orbitalinde bir elektron bulunur. Hidrojen evrende en çok bulunan ve çevreye en uyumlu elementtir. Doğada bileşik halinde çok yaygındır. Örneğin su içinde hidrojen oksijenle bileşik halde bulunmaktadır. Suyun % 11,2'sini hidrojen oluşturmaktadır. Ayrıca hidrojen, insan vücudunun yaklaşık % 10'unu teşkil etmektedir (Türe, 2001).

Doğadaki en basit atom yapısına sahip hidrojen, günümüzde kabul gören evrenin oluşumu kuramında da belirtildiği gibi, bütün yıldızların ve gezegenlerin temel adresidir. Evrende % 90'dan fazla hidrojen bulunmaktadır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı da yine hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Periyodik cetvelin en başında yer alan hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur. Ancak 5000 hidrojen atomunun birinin çekirdeğinde birde nötron bulunur. Bu durumdaki hidrojen atomuna döteryum adı verilir. Döteryum, hidrojenin önemli bir yerdeşi olup, bu izotopun zenginleştirilmesi ve oksijenle birleştirilmesinden elde edilen suya "ağır su" denir. Ağır su, nükleer reaktörlerde, uranyumun parçalanması sırasında çıkan nötronların yavaşlatılması için ılımlayıcı olarak kullanılır. Hidrojenin çok daha az bulunan bir başka izotopuda, çekirdeğinde iki nötron bulunan ve trityum adı verilen hidrojenidir. Radyoaktif olan trityum, hidrojen bombası yapımında kullanılır (Yılmaz, 2006).

### 2.2. Niçin Hidrojen?

İdeal bir yakıt; tükenmez ve yenilenebilir, birim kütle başına enerji değeri yüksek, kolay ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınırken enerji kaybı olmayan, kullanım alanları geniş, depolanabilen, farklı şekillerde üretilebilen ve kullanılabilen, ısı ve enerjiye kolayca dönüşebilen, çevreye zarar vermeyen ve çevre dostu olan, yeryüzünde homojen bir dağılıma sahip, hafif, ekonomik gibi özelliklere kesinlikle

sahip olması gerekmektedir. Yukarıda sıralanan bütün bu özelliklere sahip en önemli alternatif yakıt hidrojenidir (Türe, 2001).

Son yıllarda fosil yakıtların kullanılmasıyla dünya üzerindeki yıkıcı etkinin arttığı bir gerçektir. Bunlardan bazıları küresel ısınma, iklim değişiklikleri, deniz seviyesi yükselmeleri, en önemli etkiler olarak sayılabilir. Bu tür olumsuzluklar sadece belirli yerlerde yaşayan gurupları değil tüm dünyayı etkilemektedir. Fosil kökenli yakıtların bu derece kullanılması durumunda gelecekte dünyanın karşılaştacağı çok önemli problemler aşağıda maddeler halinde sunulmuştur.

- Dünya nüfusunun artması,
- Teknolojinin gelişmesi sonucunda enerji talebinin giderek artması ve böylece fosil kökenli yakıt kaynaklarının hızla tüketilmesi,
- Atmosferde dioksit içerikli gazların ( $CO_2, SO_2, NO_x$ , vb.) çoğalması,
- Küresel ısınma ve iklim değişiklikleri,
- Hava, su ve çevre kirliliğinin artması,
- Doğal yeşil alanlarının giderek azalması,
- Enerji fiyatlarının dalgalanma göstermesi,
- Ekonomik gerilemeler,
- Yaşam standardının düşmesi,
- Ülkeler arası huzursuzlukların artması,
- Güçlü-güçsüz kutuplaşmaları ve sonucunda yapılan kanlı savaşlar,
- Ülkelerin sınırlarının değişmesi ve toplumlararası yardımlaşmanın azalması,
- Çocuk ölümleri ve zekâ gerilikleri (Türe, 2001)

Hidrojenin enerji yoğunluğu, kullanım verimi, kullanım güvenliği (en güvenli), kirletici etkileri (en düşük kirletici), çevresel zararlar (en az dioksit oranı) gibi faktörler dikkate alınarak hidrojenin diğer enerji kaynakları arasındaki yeri son derece ilgi çekicidir. Konunun tamamlanması bakımından hidrojenin fiziksel, kimyasal ve termodinamik özelliklerinin de sunulması önem arz etmektedir. Çizelge 1’de hidrojenin bu özellikleri detaylı bir şekilde sunulmuştur (Türe, 2001).

Çizelge 2.1. Hidrojen Yakıtının Özellikleri (Türe, 2001)

Özellikler	Değer
Yoğunluk	0,0838 kg/m <sup>3</sup>
Üst Isıl Değer- Alt Isıl Değer	141,9-119,90 mJ/kg(sıvı halde)
Üst Isıl Değer- Alt Isıl Değer	11,89-10,05 mJ/kg(hacimsel)
Kaynama Sıcaklığı	20,3K
Sıvı haldeki Yoğunluk	70,8 kg/m <sup>3</sup>
Hava İçindeki Difüzyon	0,61cm <sup>2</sup> /s
Sabit Basınctaki Özgül Isısı	14,89kJ/kgK
Havada Ateşleme Sınırı	4-75% hacim
Havada Ateşleme Enerjisi	0,02 mJ
Tutuşma Sıcaklığı	858K
Havada Alev Sıcaklığı	2,318K
Patlama Enerjisi	5,823 KJ/gTNT
Alev Emisivitesi	% 17-25
Havadaki Stokiom. Karışım	%29,53
İdeal Hava Yakıt Oranı	34,5/1 kg/kg
Alev Hızı	3,45 m/s
Motivity (Tahrik Etme) Faktörü	1,00

### 2.2.1. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

Hidrojen molekülü, birbirinden 0,75 Å uzaklıktaki iki atomun birleşmesinden oluşur. Aradaki bağ, iki elektronun ortaklaşa kullanılmasından meydana gelir ve çok yüksek olan ayrışma enerjisi, molekülün çok kararlı olduğunu gösterir. Hidrojen renksiz ve kokusuz bir gazdır. Havaya göre yoğunluğu 0,07'dir ve bu bakımdan cisimlerin en hafifidir. Dolayısıyla gözenekli çeperlerden diğer gazlara göre daha hızlı geçer. Aynı şekilde kızgın derecedeki demir, platin ve iridyum gibi metallere de sızar. Hidrojen

helyumdan sonra sıvılaştırılması en zor olan gazdır. Dönüşüm sıcaklığı  $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$  olan hidrojen atmosfer basıncında  $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kaynar,  $-259\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ta katılaştır. Oldukça iyi bir ısı iletkenidir. Özellikle kendi hacminin bin kat fazlasını çözüdürebilen paladyum gibi kimi metaller tarafından kolayca soğurur (Züttel, 2003).

### 2.2.2. Hidrojenin kimyasal özellikleri

Hidrojen etkinleştirilmiş biçimleri dışında soğukta pek etkili değildir. Sıcakta ya da katalizörler eşliğinde pek çok tepkimeye girer. Değerli bir element olması nedeniyle çok belirgin elektropozitif bir özellik taşır. Orta kuvvette bir indirgendir, alkali metal oksitler ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gibi çok kararlı bileşiklerini indirgeyemez. Bununla birlikte NiO, CuO, vb. pek çok metal oksidi indirger. Bu yolla katalizör olarak kullanılan çok ufaltılmış metaller elde edilir. Hidrojen alkali ve toprak alkali metallerde olduğu gibi ametallerin çoğuyla da doğrudan birleşir. Halojenlerin dördüyle de tepkimeye girerek hidrasitleri verir. Flüordan iyoda doğru gittikçe hem tepkime hızında hem de açığa çıkan ısı miktarında azalma görülür. Oksijenle kızıl derecede ya da düşük sıcaklıkta bir katalizör eşliğinde birleşerek su verir. Mavi bir alevle yanar. Kükürtle  $250^{\circ}\text{C}$ 'de birleşir, azotla yüksek basınçta, bir katalizör eşliğinde birleşerek amonyak elde edilmesini sağlar. Kurşun ve bakır gibi değerli metallerin oksitlerini indirger. Demir ve demire yakın metallerin oksitleriyle tersinir tepkimeler verir. Ayrıca karbonmonoksidi de indirger, işlemin gerçekleştirildiği koşullara uygun olarak (sıcaklık, basınç, katalizör) değişik ürünler oluşturur. Katalitik hidrojenlenme tepkimeleri arasında taşkömürünün ya da taşkömürü yağlarının hidrojenlenmesinin yanı sıra doymamış organik bileşiklere hidrojenin bağlanması da sayılabilir. Özellikle hidrojen tepkimesinden sıvı yağların sertleştirilmesinde yararlanır (Züttel, 2003).

### 2.3. Hidrojenin Kullanım Alanları

Ulaşımında, endüstride ve evlerde hidrojen kullanımı aslında sanıldığı kadar yeni değildir. Dünyanın pek çok yerinde hala evlerde kullanılmakta olan hava gazı aslında hidrojen ve karbon monoksidin bir karışımıdır. Zeplin ve bazı balonlar gibi hava taşıtlarında hidrojen kullanılmıştır. Sanayide petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve

metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörlerinde kullanılmaktadır. Uzay mekiğinin roketlerinin yakıtı da hidrojendir (Türe, 2001).

Uygun şekilde depolanabildiği takdirde hidrojen, ister gaz ister sıvı halde bulunsun yakıt olarak kullanılabilir. Motorlu araçlar ve fırınlar hidrojen yakacak şekilde modifiye edilebilirler. 1950'lerden beri bazı hava taşıtlarında yakıt olarak hidrojen kullanılmıştır (Türe, 2001).

Otomobil üreticileri hidrojenle çalışan otomobiller geliştirmişlerdir. Hidrojen, benzinden % 50 daha verimli yanmakta ve daha az kirliliğe yol açmaktadır. Kirliliğin azaltılması için benzin, etanol, metanol ve doğal gazla karıştırılabilir. Benzin/hava karışımına sadece % 5 oranında hidrojen eklenmesiyle azot oksit salınımı % 30-% 40 arasında azaltılabilir. Tamamıyla hidrojen yakan bir motor, sadece su ve az miktarda azot oksit üretmektedir. Hidrojen daha yüksek ateşleme hızına, daha geniş ateşleme sınırlarına, daha yüksek patlama sıcaklığına sahip olup, daha yüksek sıcaklıkta yanar ve benzinden daha düşük ateşleme enerjisine ihtiyaç duymaktadır. Bu, hidrojenin daha hızlı yandığı ama erken ateşleme tehlikesi taşıdığını göstermektedir (Türe, 2001).

Hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanımının yanı sıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim hidrojeninin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır. 1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt pilleri, son yıllarda özellikle ulaştırma sektörü başta olmak üzere sanayi ve hizmet sektörlerinde başarı ile kullanıma sunulmuştur. Yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabilirliği gibi elektrik santralleri için de uygun güç sağlayıcılarıdır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuşlardır (Türe, 2001).

### 3. HİDROJENİN DEPOLANMASI

Depolanabilirlik, hidrojenin belki de en önemli özelliğidir. Günümüzde büyük miktarlarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem bulunamamış olması, hidrojenin önemini daha da attırmaktadır. Bir örnek verilecek olursa; eğer bugün hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerjinin depolanması mümkün olsaydı, enerji sorunu büyük ölçüde çözülmüş olurdu. Hatta hidroelektrik enerji kaynağı bol olan Kanada ve Yeni Zelanda gibi ülkelerin bu doğrultuda programlar başlattığı bilinmektedir. Bu yaklaşım hidroelektrik santrallerinin belirli yoğunlukta sürekli çalışmasını esas almakta, ihtiyaç fazlası enerji ise suyun elektrolize ile hidrojen üretiminde değerlendirilmekte ve bu şekilde enerji depolanmaktadır (Şahin, 2006)

Hidrojenin yakıt olarak kullanımının ön görüldüğü ilk dönemlerde depolanmanın henüz istenilen memnuniyetle olmadığı fikri artık geride kalmıştır. Bu alanda son yıllarda büyük mesafeler kat edilmiştir. Yeni elde edilen yüksek dayanımlı ve hafif olan malzeme ve alaşımların kullanıldığı tasarımlarda güvenlik ve taşıma açısından oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir.

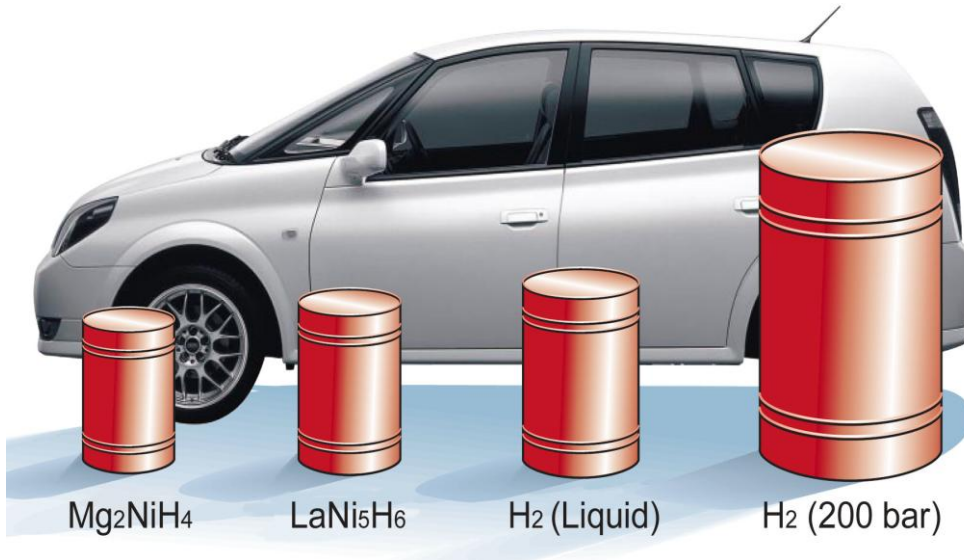
Hidrojenin daha iyi depolanacağı malzeme ve ortamın belirlenmesi için her yöntem ayrı ayrı test edilip geliştirilmektedir. Bunları genelde şu gruplar halinde inceleyebiliriz;

1. Basıncılı gaz şeklinde depolama
  - a. Basıncılı Tanklar ( Düşük Basınç Tanklar Yüksek Basınç Tanklar)
2. Sıvı haldeki depolama
  - a. Sıvı Hidrojen Tankları
3. Metal-Hidrür Şeklinde depolama
4. Diğer depolama yöntemleri
  - a. Hidrokarbonlarda depolama
  - b. Karbon Nano tüplerde depolama
  - c. Cam Kürelerde depolama



- d. Mağaralarda Depolama
- e. Diğer Hidrürler ve Sodyum Bor hidrürde Depolama (Şahin, 2006)

Şekil 3.1 farklı yollarla depolanmış 4 kg hidrojenin hacmi otomobilin boyutuyla orantılı olarak verilmektedir (Schlapbach and Züttel, 2001). Hidrojenin gaz, sıvı veya katı halde depolama yöntemlerinin hiçbiri depolamadan beklenen hafiflik, güvenlik ve ekonomiklik gibi gereksinimlerin tümünü karşılamamaktadır (Larsen, et al., 2004)



Şekil 3.1. Otomobilin boyutuyla orantılı olarak, farklı yollarla depolanmış 4 kg hidrojenin hacmi (Schlapbach and Züttel, 2001).

Gaz halde depolama günümüzde ticari olarak en fazla kullanılan teknoloji olup 200-250 bar basınçta hidrojenin sıkıştırıldığı çelik ve alüminyum basınçlı kaplarda yapılmaktadır. Ancak bu koşullarda, enerji yoğunluğu beklentileri karşılamaktan çok uzaktır ve istenilen enerji yoğunluğu için yaklaşık 4 kat daha fazla basınç gerekmektedir. Hidrojenin çok küçük molekül yapısı nedeniyle depolandığı kapta bağlantı noktalarından sızması ve metallerde hidrojen gevrekliğine yol açması gaz halde depolamanın diğer sorunlarıdır. Dolayısıyla, hidrojenin gaz halde depolanması sıvı fosil

yakıtların yerini alacaksa, çok daha hafif basınçlı kapların üretilmesi gibi önemli oranda teknolojik gelişmeye gerek vardır ( Gaşan, 2008 ).

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

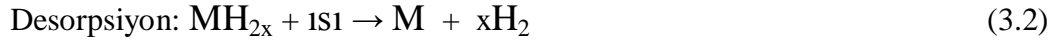
Katı hal depolama yöntemlerinden olan metal hidrürler bu çalışmanın esas konusunu oluşturduğundan bir sonraki başlıkta ayrıntılarıyla açıklanmıştır.

### **3.1. Metal Hidrürlerde Depolama**

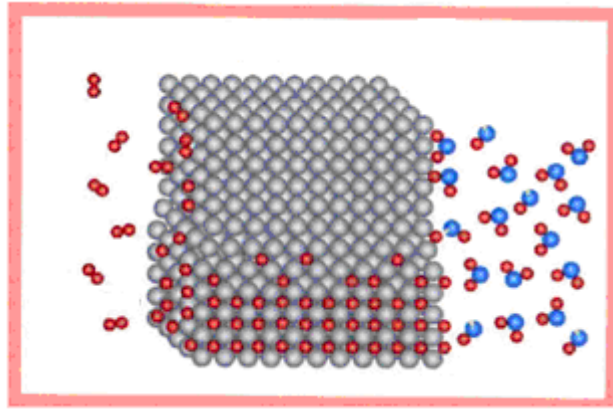
Yakın gelecek için en iyi alternatif temiz enerji kaynağı olarak görünen hidrojen enerjisinin büyük ölçekli kullanımı için bugün dünyada geniş çaplı çalışmalar yapılmaktadır. Hidrojen enerjisinin birçok kullanımını için depolanıp taşınabilmesine ve gerektiğinde depolandığı ortamdan kullanılmak üzere etkin bir şekilde dışarı aktarılabilmesine ihtiyaç vardır. Bu amaçlı kullanımlar için bilinen en iyi hidrojen depolama yöntemlerinden birisi metal hidrür halinde depolamadır.

Bu teknikte hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. (Şekil 3.2) 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) .Metal hidrür oluşumu, H<sub>2</sub> molekülünün metal yüzeyinde kimyasal emilimle ayrışması ve daha sonra H atomlarının kristal kafes içine yayılımı ile gerçekleşir. Metal hidrür oluşumu ekzotermik bir reaksiyondur ve hidrojenin geri bırakımı belirli sıcaklık ve basınçta sağlanır (Şekil 3.3) (Chandra, et al., 2006).

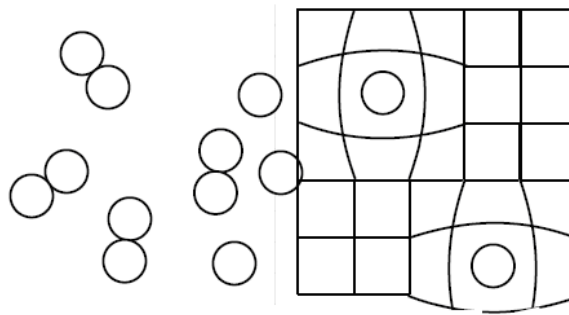
Metal ve hidrojen arasında reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:



Burada M, metal, element veya metal alaşımını temsil etmektedir. (Döner, 2008)



Şekil 3.2. Hidrojenin metallerde emiliminin şematik gösterimi (Xingguo, 1997)



**Hidrojen gazı (H<sub>2</sub>)    Yüzey    Metal latis**

Şekil 3.3. Metal hidrojen sistemi (Xingguo,1997)

Reaksiyonun yönü hidrojen gazının basıncına bağlıdır. Eğer basınç yeterince yüksekse reaksiyon sağa doğru gerçekleşir ve hidrür oluşur, basınç azaldığında ise

hidrür, metal ve hidrojen gazına ayrışır. Kritik basınç, denge basıncı olup sıcaklığın bir fonksiyonudur. Aynı zamanda reaksiyonun oluş hızı da önemlidir ve ikili sistemlerin çoğunda yüksek sıcaklıklarda bile reaksiyon kinetiği çok yavaştır (Angus, 1981).

Alaşımın türüne bağlı olarak çok farklı sıcaklık ve basınçlarda depolamanın gerçekleştirildiği hidrürler bulunmaktadır. Her bir alaşım, hidrojen kapasitesi, geri bırakım hızı (şarj-deşarj kinetiği), çevrim sayısı ve reaksiyon ısısı gibi farklı performans karakterlerine sahiptir. Belirli uygulamalar için uygun alaşımın seçiminde dikkate alınması gereken hidrür özellikleri aşağıda özetlenmiştir ( Gaşan, 2008):

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

Hidrojeni sünger gibi emebilme kapasitesine sahip metaller vardır. Bu metallerde reaksiyona sokulan hidrojen sıvı hidrojene oranla küçük bir hacimde oldukça yüksek oranlarda depolanabilir. Hidrojen metaller tarafından saklanırken ısı açığa çıkar ( absorbe edilir) ve ısı verilerek metalden geri alınır (desorbe olur) . Hidrojeni geri almak için ısı vermek yani enerji kullanmak gerekir. Bu yüzden böyle hidrürler bir yangın esnasında ortamın ısısını soğur ve yangının etkisini azaltabilir.

Metal hidrürler genelde;

- Paladyum, Magnezyum, Tantal gibi metallerden,
- Metaller arası oluşan  $ZrMn_2$ ,  $LaNi_5$ ,  $Mg_2Ni$  gibi özel bileşiklerden,
- Çok fazla  $TiNi$ -  $T_2Ni$  ve  $Mg - Mg_2Ni$  gibi alaşımlardan,
- Hafif metal hidrürlerden (nano kristal hidrürler) oluşur. (Şahin, 2006)

Metal hidrürlerin kullanımında ise desorpsiyon sıcaklığı düşük olan hidrürler tercih edilmektedir. Magnezyum hidrür bunlar arasında hem en yüksek depolama kapasitesine ( birim kütle başına depolanan hidrojen miktarı), hem de 300°C gibi diğer hidrürlere oranla oldukça düşük bir desorpsiyon sıcaklığına sahiptir..

Depolama ve geri bırakım rahatlığı açısından oluşturulan hidrürün çok kararlı olmaması temel bir özelliktir. Bu tarzda hidrojen depolayabilen farklı sistemler ana olarak AB<sub>5</sub>, AB, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>+A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> ara metalleri ve Mg esaslı alaşımlardır (Çizelge 3.1). Hidrojen depolayıcı metal hidrürlerden bazıları Çizelge 3.2’de verilmiştir. İki elementin bileşiminden oluşan metal hidrür prototipinde A elementi genellikle 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 3.1. Bazı önemli metal hidrürler (Zhou, 2005).

<b>Ara Metal Bileşikler</b>	<b>Prototip</b>	<b>Hidrürler</b>	<b>Yapı</b>
AB <sub>5</sub>	LaNi <sub>5</sub>	LaNiH <sub>6</sub>	Hekzagonal
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>	Hekzagonal veya kübik
AB <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> , YFe <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Hekzagonal, PuNi <sub>3</sub> yapısı
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>	Hekzagonal, PuNi <sub>3</sub> yapısı
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>	Kübik, Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub> yapısı
AB	TiFe, ZrNi	TiFeH <sub>2</sub>	Kübik, CsCl veya CrB yapısı
<b>A<sub>2</sub>B</b>	<b>Mg<sub>2</sub>Ni, TiNi</b>	<b>Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub></b>	<b>Tetragonal</b>

AB<sub>5</sub> ve AB ara metalleri (örneğin sırası ile LaNi<sub>5</sub> ve Fe-Ti) birkaç barlık basınçta ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda hidrojen depolayabilmekte özellikle AB<sub>5</sub> zehirlenmeye karşı iyi bir direnç göstermekle beraber, depolayabildikleri hidrojen miktarı % 1-2'yi geçememektedir.

Metal-hidrür sistemleri içinde özellikle magnezyum yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağ. %7,6) ve düşük yoğunluğu ile (1,74 gr/cm<sup>3</sup>, hidrür halinde 1,45 gr/cm<sup>3</sup>) ön plana çıkmaktadır.

Magnezyumun kullanımında en önemli engel ise reaksiyonun 400-450 °C 'de gerçekleşmesi ve reaksiyonun çok yavaş olmasıdır. Diğer bir engel ise aktivasyonun zorluğudur. Bu nedenle ilk yüklemelerde 30 bar üzeri basınç değerlerine ihtiyaç bulunmaktadır.

Hidrojen depolama, depolayıcı malzemenin yüzey durumuna aşırı bağlılık göstermekte ve bu nedenle çoğu kez bir aktivasyon işlemi gerekli olmaktadır. Bu işlem sırası ile yüksek basınç ve vakum altında birkaç hidrojen yükleme ve boşaltma işlemi şeklindedir.

Bu olumsuzluklara rağmen magnezyum yüksek kapasitesi ile son on yıldır yoğun geliştirme çalışmalarının odağı olmuştur.

Kinetiği iyileştirme amacıyla başvurulan en yaygın yöntem mekanik öğütmedir. Öğütme saf olarak yapılabileceği gibi (i) metal (V, Ti, Ni, Cu, F gibi), (ii) metal oksit (CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gibi), (iii) ara metal (LaNi<sub>5</sub>, FeTi gibi) ilaveler ile de yapılabilmekte ve bu şekilde katkılı öğütme daha olumlu sonuç vermektedir.

Çizelge 3.2. Ara metal bileşiklerin hidrojen depolama özellikleri (Zhou, 2005).

<b>Çeşit ve Özellikler</b>	<b>AB<sub>5</sub></b>	<b>AB<sub>2</sub></b>	<b>AB</b>	<b>A<sub>2</sub>B</b>
Ara metal hidrürler	LaNi <sub>5</sub> (Mm, ML)	ZrM <sub>2</sub> , TiM <sub>2</sub> (M: Mn, Ni, V)	TiFe	<b>Mg<sub>2</sub>Ni</b>
Depolama Kapasiteleri (% ağırlıkça)	% 1.4 Düşük	% 1.8 ~ 2.4	% 1.86	<b>% 3.6 Yüksek</b>
Aktivasyon	Kolay	İlk süreçte zor	Zor	<b>Zor</b>
Depolama hızı	Oda sıcaklığında hızlı	Oda sıcaklığında hızlı	Oda sıcaklığında hızlı	<b>Yavaş çalışma sıcaklığı &gt; 300 ° C</b>
Çevrim Ömrü	Mükemmel	Zayıf	Zayıf	<b>İyi</b>
Kararlılık	Mükemmel	İyi	Güçsüz	<b>İyi</b>
Maliyet	Pahalı	Ucuz	Ucuz	<b>Pahalı</b>

### 3.2. Magnezyum Esaslı Metal Hidrürler

Hidrojenin metal hidrür olarak depolanabileceği, depolanan bu hidrojenin basınç/sıcaklık değişiklikleri ile arzu edildiğinde serbest bırakılabileceği bilinen bir husustur. Bu tür sistemlerde amaç birim hacimde olabildiğince yüksek miktarda hidrojeni gene olabildiğince düşük malzeme yoğunluklarında elde edebilmektir. Bu açıdan magnezyum özellikle dikkat çekicidir. Nitekim magnezyum metal hidrür olarak sıvılaştırılmış hidrojene kıyasla hidrojeni daha etkin depolayabilmektedir (sıvı hidrojenin 1.59 katı). Ayrıca magnezyum düşük yoğunluğu nedeni ile de diğer metal hidrürler arasında ön plana çıkmaktadır (Güvendiren vd.,2003).

Magnezyum, düşük maliyeti hafifliği ve yüksek depolama kapasitesi (teorik kapasite  $999 \text{ mA s g}^{-1}$ ) ile hidrojen depolama uygulamalarında oldukça çok kullanılan bir malzemedir (Cui, et. al.,1999)

Ni-MH bataryalardaki gelişme batarya endüstrisinde hidrojen depolama alaşım uygulamalarını arttırmıştır. Günümüzdeki çoğu araştırmalar elektrot kapasitesini arttırmak ve maliyeti azaltmak için negatif hidrat elektrodu geliştirmek ve modifiye etmeye odaklanmıştır. Ni-MH bataryaların üretilmesi için  $\text{LaNi}_5$  ve  $\text{ZrV}_2$  tür hidrojen depolayan alaşımlar üzerinde çalışıldı. Fakat, bu alaşımlar magnezyum bazlı hidrojen depolayan alaşımlarla karşılaştırıldığında düşük spesifik kapasiteleri ve yüksek maliyetlerinden dolayı yeterli değildirler.  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  çeşit alaşımlar yüksek kapasiteleri ve düşük maliyetlerinden dolayı daha çok uygulamalara sahiptir.  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  ( %3.6 ) hidrojen içeriği,  $\text{LaNiH}_6$  ( %1.5 ),  $\text{TiNiH}_2$  ( % 1.4 ) ve  $\text{ZrMn}_2\text{H}_{3.6}$  ( %1.7 ) alaşımlarından daha yüksektir. Ek olarak, magnezyum yeryüzünde bol miktarda bulunan önemli bir elementtir. Bu gibi pozitif özelliklere sahip olmalarına rağmen bu alaşımların pratik uygulamalarda kullanımı için iki önemli zorluk vardır.

1. Oda sıcaklığında yavaş hidrür oluşturma kinetiği
2. Kolay oksidasyon (Pang, et al., 1990).

Hafif ucuz ve yüksek teorik hidrojen depolama kapasitesiyle amorf / nano-kristal Mg-Ni alaşımları yüksek kullanım potansiyeline sahiptir. Amorf yapıda olan Mg-Ni esaslı alaşımlar arzu edilen hidrojen kriterlerinin büyük kısmını sağlamaktadır (Orimo and Fuji,1998). Günümüzde yapılan araştırmalar gösteriyor ki,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ 'nin hidrojen depolamaya uygun şekilde elementler katılarak ( Zr,Al vb.) bataryalarda negatif elektrot olarak kullanıma uygun potansiyellere sahip oldukları görülmüştür

Hidrojen depolamada, çözüm bekleyen sorunlardan biri absorplama (depolama-serbest bırakma) hızıdır. Pratik uygulamalarda hidrojenin hızla depolanabilmesi ve depolanmış olan bu hidrojenin gene hızla sistemden alınabilmesi gerekmektedir. Son



yıllarda yapılan çalışmalar özellikle absorplama kinetiğinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmış ve bu amaçla magnezyum çeşitli katkı maddeleri ile mekanik olarak alaşımlandırılmıştır (Güvendiren vd.,2003).

Mg- Ni esaslı alaşımlardan hidrojen çözünürlüğü yüksek olan ( ağırlıkça %3,6 H<sub>2</sub>) Mg<sub>2</sub>Ni alaşımı ( Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> hidratı oluşturur) mekanik alaşımlandırmayla üretildiği takdirde 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 hidrojenin dahil olması ) /deşarj (yapıdan hidrojenin uzaklaştırılması ) çevrim kapasiteleri halen arzu edilen seviyenin çok altındadır. İlkdeşarj kapasiteleri çok yüksek olsa bile sonraki çevrimlerde elde edilendeşarj kapasiteleri oldukça düşüktür. Bu düşüşün temel sebebi alaşım yüzeyinde güçlü bazik çözeltilerde oluşan Mg(OH)<sub>2</sub> 'ın varlığıdır. Bu kompozisyonlarına uygun modifikasyonların yapılması (Mg<sub>2</sub>Ni alaşımına 3. hatta 4. bir element eklenerek farklı kompozisyonda alaşımlar üretmek ya da üretilen alaşımların yüzeyinin kaplanması) ve uygun ön işleme tabi tutulması halinde şarj /deşarj çevrim kapasitelerinde artış olabileceği bilinmektedir (Goo,et al.,1999).

Alaşımların depolama kapasitelerini ve bu kapasitelerde önemli bir düşüş olmadan şarj/deşarj çevrim sayısını arttırmak amaçla katılan elementlerden Zr ve Y gibi büyük atomik boyutlu alaşımlama elementleri ile alaşımın ilk depolama kapasitesini arttırır. Al ve Ti gibi güçlü oksit yapabilen alaşımlama elementlerinin yüzey modifikasyonuna katkıları nedeniyle de alaşımın şarj/deşarj sayısı arttırılmaya çalışılmaktadır.

Bu tez çalışmasında da Zr ve Al elementlerinin beklenen etkisini birlikte görmek amacıyla mekanik alaşımlandırma yöntemiyle Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımları üretilmiştir.

#### 4. ELEKTROKİMYASAL HİDROJEN DEPOLAMA

Metal ile çözelti arasında elektron alış-verişine dayanan reaksiyonlara elektrokimyasal tepkimeler denip, elektron alış-verişi metal yüzeyine sıfır mesafede gerçekleşmez. Ancak elektronlar ara yüzey adı verilen bölgede transfer edilir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi için metal-çözelti ara yüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal tepkimeye girmesi gerekir (Bockris and Reddy, 1977 ).

Galvano statik yöntemine göre, metal, anot olarak bağlanarak belirli bir akım, R direnci değiştirilerek, bu elektrotlara uygulanır ve onları karşılayan potansiyeller yüksek dirençli bir voltmetre ile ölçülür. Yani akım sabit tutulup, potansiyel değişimi gözlenir (Üneri 1998).

Bizim bu çalışmamızda üç elektrotlu hücre düzeneği kuruldu. Referans elektrot olarak kullanılan Hg/HgO: sabit potansiyele sahiptir. Polarize olmayan ve potansiyeli sürekli olarak aynı kalan elektrottur. NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> elektrodu yardımcı elektrot olarak kullanıldı. Hücre içinde akımın iletilmesine yardımcı olur. Bu aynı zamanda polarizasyon ölçümlerinde üzerinde çalışma yapılan elektrotta dıştan bir akım uygulayabilmek için kullanılan bir elektrottur. Bu elektrot genellikle korozyona uğramayan bir metalden seçilir. 6M KOH sulu çözeltisi kullanıldı. Bu çözelti uygulanan potansiyel sonucu oluşan akımın iletilmesini sağlamaktadır.

##### 4.1. Hidrojenin Elektrokimyasal Depolanmasındaki reaksiyonlar

Bazik çözelti içerisinde hidrojen depolayan alaşım elektrodunun elektrokimyasal hidrür oluşturma reaksiyonları iki basamakta gerçekleşir:

1. Elektrokimyasal (şarj/deşarj) basamağı (Denklem 4.2)
2. Difüzyon basamağı (Denklem 4.3)

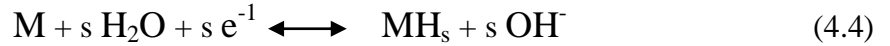


Elektrodun şarjı sırasında alaşım ara yüzeyinde elektrokimyasal olarak hidrojen emilir ve alaşıma difüze olarak hidrür formunda metal yapısına depolanır. Deşarj esnasında da alaşıma depolanmış olan hidrojen oksidasyonun olduğu yöne doğru difüze olur. Denklem 4.2 ve 4.3 reaksiyonlarında da görüldüğü üzere, bazik çözelti içerisinde hidrür oluşturma reaksiyonları alaşım/elektrolit ara yüzeyindeki şarj iletim reaksiyonu (Denklem 4.2) ve alaşım içindeki difüzyon (Denklem 4.3) reaksiyonları ile belirlenir. (Cui and Luo, 1998)

Galvanik hücrede meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar: pozitif Ni elektrot için;



Negatif elektrottaki reaksiyon;



Net reaksiyon;



Reaksiyonlar KOH çözeltisi içerisinde meydana gelir. Şarj reaksiyonu soldan sağa, deşarj reaksiyonu ise sağdan sola gerçekleşir. NiMH bataryalar yüksek enerji yoğunluğu yüksek şarj / deşarj hız kapasitesine sahiptir.

Elektro kimyasal hidrojen depolama yönteminde Reaksiyon 4.4' e göre 1 mol hidrür elde etmek için 1mol elektronun reaksiyona girmesi gerekir. 1 mol elektron Faraday kanununa göre, yaklaşık 96480 Coulomb/mol ya da Amper.saat/mol'dur. Bu değeri mA.saat/mol cinsinden yazmak istediğimizde ise değer 26805 mA.saat/g olarak bulunmaktadır. ( $F=N_A \cdot q$ ,  $N_A$ :Avagadro sayısı,  $6.02 \times 10^{23}$ ;  $q$ =bir elektron yükünün büyüklüğü, yaklaşık  $1.602 \times 10^{-19}$ ). 1mol hidrojen 1,008 gr ise,

$$(1 \text{ mol Hidrojen} \div 1.008 \text{ gr}) \times 26805 \text{ mA.saat/mol} = 26593 \text{ mA.saat/gr}$$

Buna göre 1 gr hidrojenin kapasitesi 26593 mA.saat 'dır. Bu yöntemle göre yaptığımız çalışmalarda ağırlıkça % 1 hidrojenin depolama kapasitesi, 265,93 mA.saat/gr'dır

## 5. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA

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 metalürjisi süreçlerinden biridir. Basit ve ekonomik bir yöntemdir. 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, kuasikristalin ve nanokristalin yapılar, amorf ya da camsı 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, 2001).

Bu yöntemde;

- Elementel toz karışımları
- Önceden alaşımlandırılmış tozlar ve/veya intermetalikler
- İntermetaliklerin karışımı
- İntermetalik ve elementel toz karışımı başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır.

MA; tozun kuru halde işleme alındığı bir yöntemdir ve ticari ve bilimsel çalışmalar kapsamında dengede ve yarı kararlı fazların sentezlenmesi için kullanışlıdır. Oksit dağıtılarak sertleştirilen Ni ve Fe esaslı süper alaşımlar dışında MA; PVD (fiziksel buhar depolama) antikatotlar, hidrojen depolama malzemeleri, yemek ısıtıcılar, gaz soğutucular, kimyasal gübreler, katalizörler, kozmetik malzemeler, boyalar ve lehim alaşımları ve atık yönetimi gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. PVD antikatotlar elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır. Kimyasal olarak daha homojen bir malzeme

elde edildiği için bu yöntem tercih edilmektedir. Yemek ısıtıcılarında ise Mg ve Fe tozları kullanılmaktadır. Bu tozlar su ile temasa geçtiğinde ısı yayar (Suryanarayana, 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, 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, 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, 2001).

### **5.1. Mekanik Alaşımlandırma Kullanılan Ekipmanlar**

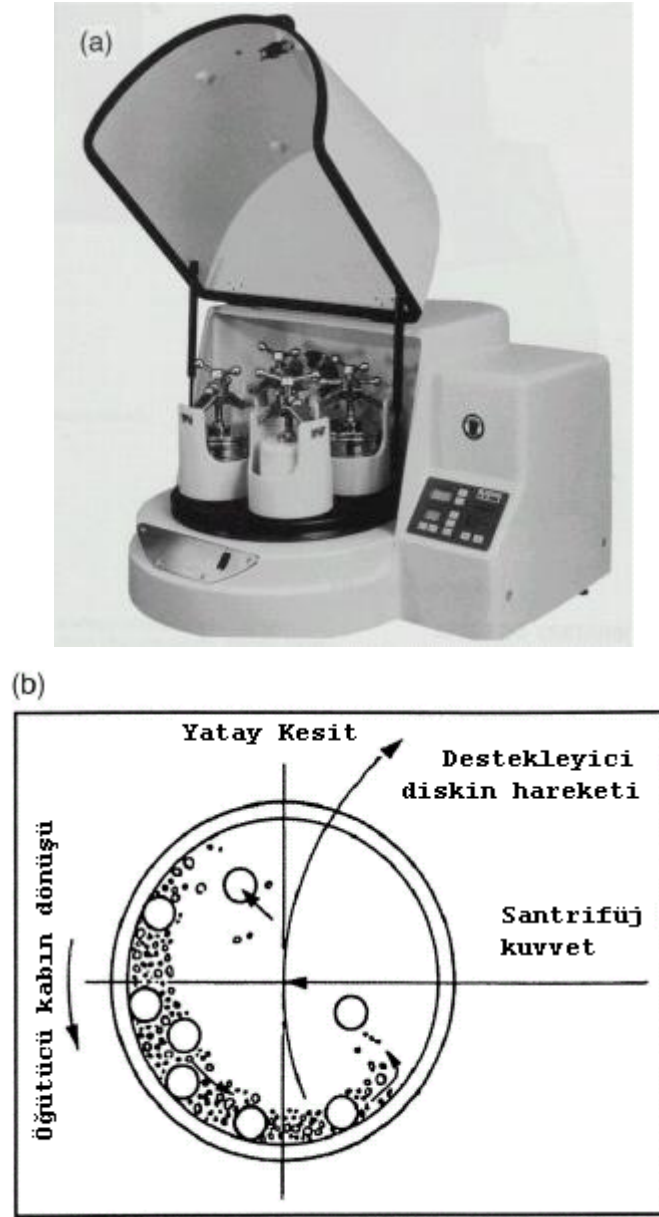
Mekanik alaşımlandırma toz şarj, inert veya kontrollü atmosfer altında uygun öğütücü bilyalarla birlikte öğütme kabı olarak adlandırılan (bowl, vial veya jar) kap içerisine yerleştirilir. Genel olarak sertleştirilmiş çelik bilyalar, paslanmaz çelik bilyalar ve seramik bilyalar kullanılmaktadır. Toz karışımı ve öğütücü bilyaları içeren kap daha sonra, mekanik alaşımlandırma işlemini başlatmak için bilyalı öğütme cihazına yerleştirilir (Wang, 2000).

Mekanik alaşımlandırma yaygın olarak kullanılan dört tür öğütme cihazı vardır; attritör öğütücü, geleneksel yatay bilyalı öğütücü, titreşimli bilyalı öğütücü, gezegen bilyalı öğütücü. Bunların dışında, çubuklu öğütücü, modifiye edilmiş çubuklu

öğütücü ve disk öğütücü mekanik alaşımlandırmada kullanılan öğütme cihazlarıdır (Wang, 2000). Bizim deneysel çalışmalarımızda kullandığımız değirmen çeşidi gezegensel bilyalı öğütücü olduğundan dolayı sadece bu değirmenden bahsedilecektir.

### **5.1.1. Gezegen bilyalı öğütücü**

Gezegen bilyalı öğütücü, mekanik alaşımlandırmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Cihaz birkaç gram düzeyde, düşük miktarlarda tozlarla yapılan laboratuvarlar çalışmaları için uygundur. Tipik bir gezegensel bilyalı öğütücü, Şekil 5.1’ da gösterilmektedir (Suryanarayana,2001). Gezegen bilyalı öğütücünün hareketi, yerkürenin kendi ekseni etrafında ve güneş etrafında dönmesine benzer olarak, öğütücü kabın iki ayrı paralel düşey eksen etrafında dönmesini içermektedir. Cihaz, 1 gezegen (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 ekseni etrafında dönmesinden ve diskin dönüşünden ortaya çıkan santrifüj kuvvetler, bilyalar ve öğütücü kap içerisindeki toz karışımı üzerine uygulanır. Bilyalar birbirleri ile çarpıştığında, darbe (etki) yoğunlaşır. Öğütücü bilyaların darbe enerjisi, gezegen diskin dönüş hızının değiştirilmesi ile değiştirilebilir. Bu tip bilyalı öğütmenin avantajı, sadece yüksek darbe enerjisi elde edilmesi değil, aynı zamanda yüksek çarpışma sıklığının elde edilmesidir ve buda mekanik alaşımlandırma işleminin süresini kısaltmaktadır (Wang, 2000).



Şekil 5.1. a) Fritsch Pulverisette dört istasyonlu bilyalı öğütücü. b) Bilyalı öğütücü içinde bilya hareketi sistematik diyagramı. Gilson Company, Inc., Worthington, OH.

## 5.2. İşlem Parametreleri

Mekanik alaşımlandırma, oldukça karmaşık bir işlem olduğundan dolayı, istenilen faz ve/veya mikro yapının 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

### **5.2.1. Öğütücü tipi**

Mekanik alaşımlandırmanın elde edilmesinde 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.

### **5.2.2. 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 alınmadığı takdirde kimyasal olarak değişim söz konusudur.



### 5.2.3. 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, bilyaların hareket hızını arttıracaktır. Kritik hızın üzerinde, bilyalar 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.

### 5.2.4. 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).

### 5.2.5. 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).

### 5.2.6. 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. Bilyaların 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, hamatit,  $Si_3Ni_4$  ve Cu-Be gibi bazı özel malzemelerde kullanılmaktadır. Öğütülen tozun kirlenmesinden kaçınmak için, mümkün olduğunca öğütme kabı ve elemanının aynı malzemededen seçilmesi gerekir.

Aynı zamanda, öğütme elemanının boyutları, öğütmenin verimliliğine etki eder. Genel olarak, daha büyük ağırlıktaki bilyaların 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 toz karışımının öğütülmesinde, 15 mm çaplı bilyalar kullanıldığında, titanyum içinde alüminyum katı çözültisi oluşmaktadır. Diğer yandan, 20 ve 25 mm çaplı bilyalar kullanıldığında, çok uzun öğütme sürelerinde bile sadece titanyum ve alüminyum fazlarının karışımları ortaya çıkar. Bir diğer belirleme; Ti-Al alaşımında amorf faz üretiminin, 3/16" çaplı çelik bilyalar kullanılarak 3/4" çaplı bilyaların kullanılmasından daha kısa sürede yapılabilmesidir. Bazı durumlarda büyük çelik bilyalar ile öğütme yapıldığında, amorf faz üretilmemiş ve sadece stabil kristalin bileşikler meydana gelmiştir. Ayrıca, Ti-Al toz karışımında, sadece 5 veya 8 mm çaplı bilyalar kullanılarak amorf fazın elde edildiği, 12 mm çaplı bilyalar kullanıldığında amorf fazın meydana gelmediği açıklanmıştır. Benzer şekilde, Pd-Si sisteminde öğütmede daha küçük bilyaların kullanılmasının amorf fazın oluşumuna yararlı etkisinin olduğu açıklanmıştır. Daha küçük çaplı bilyaların daha şiddetli sürtünme hareketleri meydana getirdiği, bununda amorf faz oluşumunu geliştirdiği ileri sürülmektedir. Sonuç olarak, "hafif" öğütme koşullarının (küçük bilya boyutları, düşük enerjiler ve düşük bilya-toz oranı), kararsız faz oluşumu veya amorflaştırma üzerine yararlı etkileri vardır.

Birçok araştırmacının sadece bir boyutta öğütme elemanı kullanmasının yanında bazı çalışmalarda farklı boyutlarda bilyaların kullanılmasına ilişkin örnekler de vardır. Farklı çaplarda bilyalar 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 bilyaların kombinasyonlarının kullanılmasının soğuk kaynama miktarını ve bilyaların yüzeyine kaplanan toz miktarını azalttığı açıklanmaktadır (Suryanarayana, 2001)

### **5.2.7. Bilya/Toz oranı**

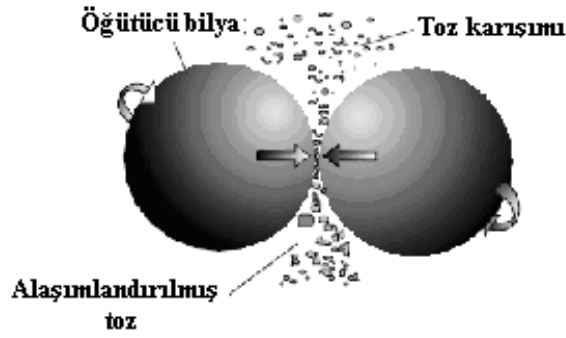
Bilya/toz oranı 1:1'den 220:1'e kadar değişebilir.. Atritör için 50:1 veya 100:1 oranı daha uygundur. Genel olarak bilya/toz oranındaki artış öğütme süresini kısaltacaktır (Suryanarayana,2001).

Bilya/toz oranını öğütme süresini değiştiren bir parametredir. Bu oran arttıkça öğütme süresi kısalmır.

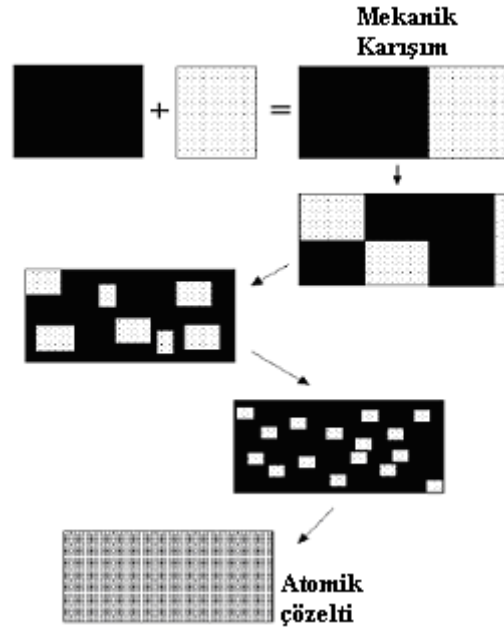
### **5.3. Alaşımlandırma Mekanizması**

Yüksek enerjili öğütme sırasında toz tanecikleri tekrarlı biçimde düzleştirilir, soğuk işleme birbirine bağlanır, kırılır ve tekrar kaynar. İki çelik bilya çarpıştığında, bir miktar toz bilyalar arasında sıkışır (Şekil 5.2). 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 üzerinde deformasyon uygulanır. Deformasyonla birlikte dislokasyonlar, boşluklar, istiflenme hataları gibi kristal hataları ve tane sınırlarında artış görülür. Bu yapı hataları, çözünen elementin matris içine difüzyonunu sağlar (Şekil 5.3). Ek olarak, öğütme sırasında görülen sıcaklık artışı difüzyona yardımcı olur ve sonuçta alaşımlandırma gerçekleşir (Suryanarayana,2001).



Şekil 5.2. Tozun bilyalar arasında sıkışma şekli (Suryanarayana,2001).



Şekil 5.3. Mekanik alaşımlandırma sürecinde atomik çözelti elde etme  
(Suryanarayana,2001)

## 6. AKIMSIZ NİKEL ( AN ) KAPLAMA

Akımsız nikel (AN) kaplama, bir elektrik akımı kullanılmaksızın kaplama banyosu içinde nikelin ayrıştırılmasıyla yapılır. Kaplama; hipofosfit, aminobor veya borhidrat bileşikleri vasıtasıyla nikelin otokatalitik kimyasal indirgenmesi sonucu metal yüzeylerinde toplanır

AN kaplamanın dünyada ticari kullanımı 1950'li yıllarda başlamış ve hızla artmıştır. Parlak nikel banyoları daha da mükemmelleştirilmiş, düzeltici tesiri yüksek banyolar keşfedilmiş ve bilhassa kaplamaların fiziksel özellikleri iyileştirilmiştir. Akımsız nikel kaplama birçok uygulama alanına sahiptir. Petrol, kimyasallar, plastikler, optik, baskı, madencilik, uzay ve havacılık, nükleer, otomotiv, elektronik, bilgisayar, tekstil, kâğıt ve gıda alanları sayılabilir .

AN kaplama, elektrik akımı kullanmadan nikel iyonlarının otokatalitik kimyasal indirgeme yöntemi ile elde edilerek metal yüzeyine kaplama yöntemidir. Kaplama tekniğindeki farklılık sadece elektrik akımı kullanılmaması değildir. Bu yöntemle elde edilen kaplamada nikel % 88-% 95 (ağırlıkça) oranında olup beraberinde metal olmayan elementleri de yüzeye bağlar. Nikel iyonları ve birlikte sürüklenen fosfor gibi metal olmayan maddelerle birlikte kaplanırken “metal cam” adı verilen amorf tabaka oluşturur. Mikro yapı incelendiğinde tüm metallerde mevcut olan tanelerin ve tane sınırlarının olmadığı görülür. Kaplama dokusu kristal ya da toz dokusunda olmadığından zamanla kristal yapıdaki boşlukların meydana getireceği galvanik hücrelerin oluşmasına imkân vermez. Diğer elektronik yöntemle kaplanmış kaplamalar gibi kendini kurban eden bir kaplama olmayıp, malzemeyi ortamdaki tam olarak izole eden bariyer bir kaplamadır. Amorf dokusundan ve pasifliğinden dolayı saf nikel ve krom alaşımları ile karşılaştırıldığında süper korozyon direncine sahiptir. Ayrıca, lehimlenebilir bir yüzey sağlamak amacıyla alüminyuma ve yağlanabilirlik, parçayı bırakma gibi özellikleri geliştirmek amacıyla kalıp modellere sıkça uygulanmaktadır. Akımsız nikel kaplamaların geniş bir kullanım alanına sahip olmasının diğer bir nedeni de dekoratif amaçlı olmasıdır (Erbil,1993).

### **6.1. AN Kaplamanın Avantajları**

Birçok kaplamanın sağlayamadığı özellikleri bir arada bulundurması AN kaplamayı cazip hale getirmektedir. Sağladığı avantajları sıralamak gerekirse:

- 1- Mükemmel korozyon ve aşınma direnci,
- 2- Üniform kaplama kalınlığı,
- 3- Kaplama sertliğinin çeşitli işlemlerle kontrol edilebilmesi,
- 4- Lehimlenebilirlik,
- 5- Yağlayıcılık,
- 6- Manyetik özellikler,
- 7- Düşük işçilik maliyeti 'dir

AN kaplama işlemi düşük sıcaklıklarda uygulandığından kaplanan malzemenin özelliklerini olumsuz yönde etkilemez ve metal olmayan malzemeler, özellikle plastikler üzerine kaplama imkânı sağlar. Ayrıca kaplama hızı ve kalınlığı banyo sıvısı ile temas eden parçanın bütün yüzeylerinde hemen hemen aynıdır.

### **6.2. AN Kaplamada Sınırlamalar**

AN kaplamanın avantajlarının yanı sıra sınırlılıkları da vardır. Bunları sıralamak gerekirse:

- 1- Yüksek kimyasal maliyet,
- 2- Kırılabilirlik (Sertliği yüksek kaplamalarda),
- 3- Nikel-fosfor kaplamaların düşük kaynak kabiliyeti,
- 4- Önemli miktarda kursun, kalay, kadmiyum ve çinko ihtiva eden parçaların AN kaplamalardan önce bakır kaplanması gereklidir,

### 6.3. Kaplamanın Kalitesini Etkileyen Etmenler

İyi bir kaplama için banyonun bileşimi ne olursa olsun kimi etkenleri düzenlemek sureti ile kaplamanın kalitesi büyük ölçüde arttırılabilir.

Bunlar:

- 1) Sistemden geçirilen akım yoğunluğu
- 2) Konsantrasyon ve karıştırma
- 3) Banyo kaplama sıcaklığı
- 4) Banyonun bileşimi
- 5) Kolloidlerin etkisi
- 6) Banyonun pH' sı
- 7) Kullanılan anot ve katot
- 8) Banyo kabı

### 6.4. AN Banyo Bileşimi ve Karakteristikleri

AN; nikel iyonlarının katalitik bir yüzey üzerine, kontrollü kimyasal indirgenmeleri ile üretilir. Kaplama, kaplanmış yüzeylerde de nikeli indirgeyerek kaplama oluşturur ve yüzey, AN çözeltisiyle temas halinde olduğu sürece reaksiyon devam eder. Kaplama bir elektrik akımı olmaksızın uygulama yapıldığından, kaplama kalınlığı, malzemenin yeni çözeltiyle temas halindeki tüm alanında uniformdur. AN çözeltileri; her biri önemli bir fonksiyonu yerine getiren, farklı kimyasalların karışımıdır. AN çözeltileri şunları içerir:

- Bir nikel kaynağı, genellikle nikel sülfat,
- Nikelin indirgenmesi için elektron sağlayacak bir indirgen,
- Enerji (ısı),
- Reaksiyona uygun bos nikelin kontrolü için kompleks oluşturucular (kenetleyiciler),
- Kaplama sırasında salıverilen hidrojenin neden olduğu pH değişimlerine direnç göstermek için pH ayarlayıcılar,
- Reaksiyon hızının artmasına yardımcı hızlandırıcılar (katalizörler),



- İndirgenmenin kontrolüne yardımcı inhibitörler (stabilizatörler),
- Tepkime yan ürünleri sayılabilir.

#### 6.4.1. AN Kaplama banyosunda nikelin kaynağı

AN kaplama banyolarında nikeli elde etmek için nikel klorür ( $\text{NiCl}_2$ ) ve nikel sülfat ( $\text{NiSO}_4$ ) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun dışında hidrazin esaslı AN kaplama banyolarında nikel sülfat ve nikel klorürün yanı sıra nikel asetatı kullanılır.

#### 6.4.2. İndirgeyici kimyasallar

Kaplamanın birçok özelliğinin sağlanmasında indirgeyicilerin önemi büyüktür. AN banyoların hazırlanmasında farklı kimyasal indirgeyiciler kullanılmaktadır. Çizelge 6.1'de AN kaplama banyolarında kullanılan indirgeyici kimyasal ve kimyasal formülleri görülmektedir. Günümüzde sağladığı çeşitli avantajlar nedeniyle sodyum hipofosfit yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 6.1. AN için indirgeyici kimyasallar (Riedel,1991).

İndirgeyici Madde	Kimyasal Formülü
Sodyum Hipofosfit	$\text{NaH}_2$
Sodyum Borhidrür	$\text{NaBH}_4$
Dimetilamin Borhidrür	(DMAB) $(\text{CH}_3)_2\text{NH.BH}_3$
Dietilamin Borhidrür	(DEAB) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH.BH}_3$
Hidrazin	$\text{H}_2\text{N.NH}_2$

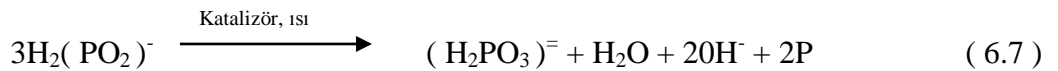
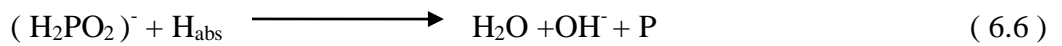
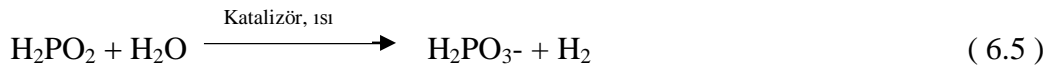
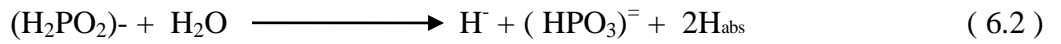
Kaplama kullanılan indirgeyici kimyasallara bağlı olarak kaplama bileşiminde ve özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir.

### 6.4.3. Sodyum hipofosfit banyoları

Ticari olarak kullanılan akımsız nikelin çoğunluğu, sodyum hipofosfit indirgenmiş çözeltilerde kaplama reaksiyonu gerçekleştirirler. Bu çözeltilerin bor bileşikleri veya hidrazin ile indirgenmiş çözeltilere olan temel üstünlükleri:

- (a) Düşük maliyet,
- (b) Daha yüksek kontrol kolaylığı,
- (c) Kaplamanın daha iyi korozyon direncidir.

Hipofosfit indirgenmiş akımsız nikel kaplama çözeltilerinde oluşan kimyasal reaksiyonlar için çeşitli reaksiyon mekanizmaları ileri sürülmüştür. Bu tepkime mekanizmalarından en geniş kabul görenler su denklemlerle ifade edilir:



Denklem 6.1’de nikel sülfatın ( $\text{NiSO}_4$ ), sodyum hipofosfit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) ile indirgenme reaksiyonu görülmektedir. Katalitik bir yüzey ve yeterli enerji olduğu durumda, hipofosfit iyonları, ortofosfata oksitlenir. Dışa verilen hidrojenin bir kısmı katalitik yüzeye emilir (Denklem 6.2). Banyo içerisinde bulunan ve +2 değerlikli olan nikel iyonu hidrojenden elektron alarak nötr hale geçer ve nötr nikel yüzeye yapışarak kaplama metalini oluşturur (Denklem 6.3). Yine ortamda bulunan hidrojen atomları birleşerek gaz ( $\text{H}_2$ ) haline gelerek banyodan uzaklaşır (Denklem 6.4). Hipofosfitin büyük kısmı katalitik olarak, ortofosfat ve gaz hidrojene oksitlenir (Denklem 6.5). Eşzamanlı olarak, emilen hidrojenin bir kısmı, hipofosfitin az bir miktarını katalitik

yüzey üzerinde su, hidroksil iyonu ve fosfora indirger (Denklem 6.6). Denklem 6.7'de ise fosfor oluşumu gözlenmektedir. İlk akımsız nikel formülasyonları amonyaklı olmakta ve yüksek pH değerinde gerçekleştirilmekteydi. Sonraları, asit çözeltilerinin alkali çözeltilerine çeşitli üstünlükleri olduğu bulundu. Bunlar arasında;

- a- Daha yüksek kaplama oranı,
- b- Daha iyi kararlılık,
- c- Daha yüksek kontrol kolaylığı
- d- Yükseltilmiş kaplama korozyon direnci sayılabilir.

Buna göre, çoğu hipofosfit indirgenmiş akımsız nikel çözeltisi 4 ve 5 pH değerleri arasında işletilir (Değirmencioğlu, 2005).

#### **6.4.4. Kompleks oluşturucular**

Akımsız nikel çözeltilerinin kendiliğinden ayrışmasını önlemek ve reaksiyonun sadece katalitik yüzeyde olmasını kontrol etmek için kompleks oluşturucular ilave edilir. Kompleks oluşturucular, reaksiyona hazır haldeki serbest nikel miktarının kontrol edilmesi için eklenen organik asitler veya bunların tuzlarıdır. Bunlar çözeltinin dengelenmesi ve nikel fosfatın çökmesini geciktirici yönde hareket ederler. Kaplama çözeltisinde dengeyi sağlamanın yanı sıra indirgeyici reaksiyon sonucu oluşan hidrojen iyonlarının artmasıyla pH değerinin hızlı düşmesini engeller. Hidrojenin nötrale edilmesi için ayrıca amonyak, hidroksitler veya karbonatlar periyodik olarak ilave edilmelidirler (Değirmencioğlu, 2005).

#### **6.4.5. Hızlandırıcılar**

Kompleks oluşturucular kaplama hızını düşürür ve kaplama oranının ekonomik olmayacak kadar yavaş olmasına neden olurlar. Bunun engellenmesi için hızlandırıcı ya da bileşke adı verilen organik katkıları kaplama çözeltisine küçük miktarlarda sıkça ilave edilirler. Hızlandırıcılar, hipofosfit molekülündeki hidrojen ve fosfor atomları arası bağı gevşeterek, molekülün katalitik yüzeye daha kolay emilimini sağlayacak şekilde fonksiyon görürler. Hızlandırıcılar, hipofosfit iyonunu aktif hale getirir ve Denklem 6.1

ile verilen tepkimeyi hızlandırır. Hipofosfit indirgenmiş çözeltilerde en sık kullanılan hızlandırıcı süksinik asittir. Bununla birlikte, diğer karbonik asitler, çözülebilir flüoridler ve bazı çözücüler de kullanılmıştır (Değirmencioğlu, 2005).

#### 6.4.6. İnhibitörler

Bir akımsız nikel kaplama banyosundaki indirgeme reaksiyonu kontrol edilmelidir. Böylece kaplama, tahmin edilen bir oranda ve sadece kaplanacak olan alanda gerçekleşir. Bunun sağlanması için, stabilizatörler olarak da bilinen inhibitörler ilave edilir. İnhibitörler olmadan, akımsız nikel kaplama çözeltileri, saatler ya da günlerce sadece beklenmedik bir şekilde ayrışmak için isleyebilirler. Ayrışma genelde, çözeltideki koloidal, katı çekirdek vasıtasıyla başlatılır. Bu parçacıklar, ortamda yabancı bir madde (toz ya da patlayıcı madde gibi) bulunmasının sonucu olabileceği gibi, ortofosfatın çözünürlük limitini aşmasıyla da banyoda oluşabilir. Kaynak ne olursa olsun, parçacıkların geniş yüzey alanı indirgenmeyi katalize eder ve bu kendiliğinden hızlanan zincirleme bir reaksiyona ve ayrışmaya öncülük eder. Genellikle bundan hemen önce, arttırılmış hidrojen dönüşümü ve tüm çözelti boyunca görülebilen, düzgün bölünmüş, siyah bir çökeltinin belirmesi gözlenir. Bu çökelti nikel ile birlikte, nikel fosfat veya nikel boritten oluşur. Kendiliğinden ayrışma, çözeltiye çok az miktarlarda katalitik inhibitörler katılmasıyla kontrol edilebilir. Bu inhibitörler, çözeltide bulunan her parçacık tarafından emilir ve bunların yüzeylerinde nikelin indirgenmesini önler. İnhibitör ilavesinin, kaplama banyosu ve tabakası üzerinde zenginleştirici etkileri kadar zararlı etkileri de olabilir. Küçük miktarlarda, bazı inhibitörler kaplama oranını ve/veya kaplama parlaklığını arttırır, diğerleri, özellikle metaller ve sülfür bileşikleri, iç gerilme, poroziteyi arttırarak sünekliği düşürürler. Dolayısıyla, kaplamanın korozyon ve aşınma direncini azaltırlar.

Kullanılan inhibitör miktarı kritik bir noktadır. Yalnızca 1mg/L (4 mg/gal) civarı  $HS^-$  iyonu bulunması kaplamayı tamamen durdururken, 0.01 mg/L (0.04 mg/gal) derişimindeki iyon etkili bir inhibitördür (Değirmencioğlu, 2005).

#### 6.4.7. Tepkime yan ürünleri

Akımsız nikel kaplama sırasında; indirgenmenin yan ürünleri ortofosfat veya borat ve hidrojen iyonları, esas malzemeden çözünen metaller kadar çözeltide birikir. Bunlar kaplama banyosunun performansını etkileyebilir.

*Ortofosfat*, Nikelin indirgenmesiyle ortofosfat iyonu (  $HPO_3^-$  ) çözeltide birikir ve çözelti içerisindeki oranı arttıkça genelde kaplama oranında az miktarda azalma ve kaplamanın fosfor kapasitesinde az miktarda bir artış olur. Ayrıca ortofosfat iyonu, nikel ve fosfor ile kaplanarak, yüksek gerilimli, gözenekli bir kaplama oluşturur.

*Hidrojen iyonları* (  $H^+$  ) , (indirgenme tepkimesi ile üretilen), banyo pH'nın düşmesine neden olur. Bununla birlikte, üretilen hidrojenin miktarı, kullanılmakta olan indirgene bağlıdır. Banyo pH değeri, hem çözülme işlemi hem de kaplama bileşimi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Çözelti pH'nın kaplama oranına ve kaplamanın fosfor içeriğine etkisi pH değişimlerinin yavaşlatılması ve işletim koşulları ile kaplama özelliklerinin sabit tutulmasına yardımcı olmak için akımsız nikel çözeltilerinde dengeleyiciler ilave edilir. En sık kullanılan dengeleyiciler arasında asetat, propiyonat ve süksinit tuzları sayılabilir (Değirmencioğlu, 2005).

#### 6.5. Enerji

Bir akımsız nikel çözeltisindeki enerji ve ısı miktarı, kaplama özelliklerini etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Bir kaplama banyosunun sıcaklığı onun enerji miktarının bir ölçüsüdür.

Sıcaklık, asit hipofosfit indirgenmiş çözeltilerin kaplama oranı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Kaplama oranı, 65°C (150°F) altındaki sıcaklıklarda genelde çok düşüktür. Fakat sıcaklığın yükselmesi ile hızlı bir artış gösterir (Değirmencioğlu, 2005).

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 7.1. Malzemeler

Deneyleerde Mg, Ni, Zr ve Al metal tozları en az % 99 saflıkta ve -325 mesh boyutunda Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir.

### 7.2. Numune Hazırlama

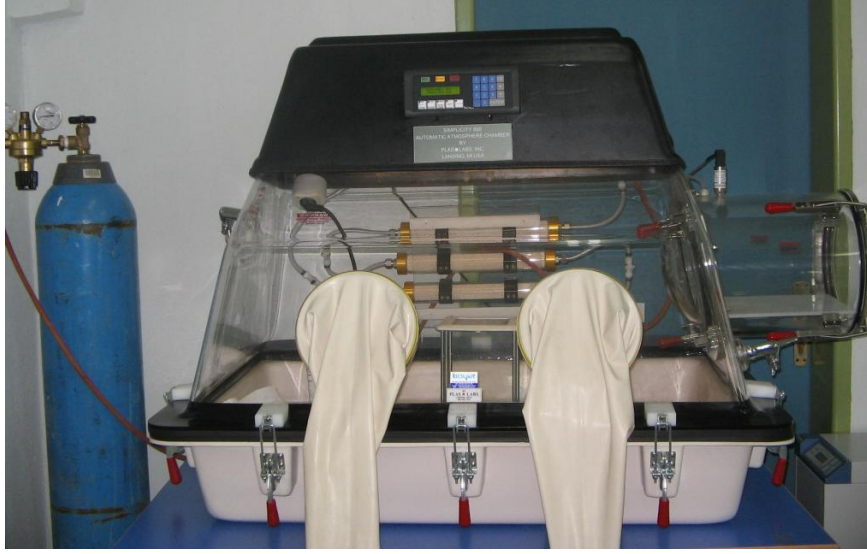
#### 7.2.1. İnert atmosfer kabini

Deneyleerde kullanılan yüksek saflıktaki tozların oksitlenmesini engellemek amacıyla, numune hazırlama işlemlerinin tümü Şekil 9.1'de gösterilen inert atmosfer kabiniinde (Plas-Labs Inc. USA Simplicity 888) gerçekleştirilmiştir. Yüksek saflıkta Ar atmosferi içeren inert atmosfer kabiniinde, tozların tartımları yapılmıştır.

#### 7.2.2. Öğütme cihazı

Tozların öğütülmesinde Fritsch, Pulverisette P-7 gezegensel öğütme cihazı kullanılmıştır (Şekil 7.2a). Öğütme kabı ve bilyalar (Şekil 7.2b) paslanmaz çelik malzemedен üretilmiştir. Öğütme işlemleri 20/1 bilya/toz ağırlık oranında gerçekleştirilmiştir. Paslanmaz çelik bilye boyutları 5 mm'dir (Şekil 7.2b).

Öğütme işlemleri 40 saat, 60 saat, 80 saat ve 100 saat öğütme sürelerinde 500 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlandırma işlemleri, 30 dakika ileri yönde, 15 dakika soğutma ve daha sonra 30 dakika ters yönde değirmen döndürülerek tamamlanmaktadır. Bu yöntemle öğütme kabının sıcaklığının artması önlenerek, daha iyi homojen yapılar elde edilmektedir. Ar atmosferinde öğütme kaplarına yüklenen metal tozları öğütme sürecinde kapların üzerinde bulunan özel kapakçıklar yardımıyla her 10 saatte bir vakumlanmaktadır. Vakumlanan kaplara tekrardan yüksek saflıktaki Ar gazı şarj edilmektedir. Bu sayede alaşım tozlarının olası oksitlenmesi önlenmiş bulunmaktadır.



Şekil 7.1. İnerit atmosfer kabini (glove box)



( a )



( b )

Şekil 7.2. a) Gezegenel bilyeli öğütücü cihazı, b) ,Öğütme kabı ve bilyeler

### 7.2.3. Soğuk pres cihazı

Çalışma elektrodu 0,17 gr. alaşım elementi ile 0,51 gr. Ni tozunun karışımından elde edilmiştir. Sonra 10 tcm<sup>-2</sup> basınç altında 10 mm. çapında soğuk presle peletler hazırlanmıştır. (Şekil 7.3 ).



Şekil 7.3. Soğuk pres cihazı

### 7.3. Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Deneyleri

Elektrokimyasal tepkimeler için şarj/deşarj çevrim testleri, PARSTAT 2272 Model Galvanostatik Ünitesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.4 ).



Şekil 7.4. Galvano statik şarj/deşarj ünitesi



NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> yardımcı elektrotu ve Hg/HgO referans elektrotu kullanılmıştır. İçinde 6M KOH çözeltisi bulunan üç elektrotlu hücreye yerleştirilmiştir (Şekil 7.5 ).



Şekil 7.5. Galvanik Hücreler

Elektrotların 100 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup> akım yoğunluğunda, gaz çıkışının şiddetlendiği potansiyeline kadar şarjına devam edilmiştir. Deşarj akım yoğunluğu 25 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup> olacak şekilde -0,6V<sub>Hg/HgO</sub>'a kadar deşarj işlemi gerçekleştirilmiştir.

#### 7.4. Karakterizasyon

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

##### 7.4.1. X-ışını difraksiyon (XRD) incelemeleri

X-ışını difraksiyon çalışmaları, Bruker axs D8 model X-ışınları cihazı yardımıyla CuK $\alpha$  ışınması kullanılarak yapılmıştır.

Kristalin boyutunun hesaplanmasında, Martin (2004) tarafından yazılan X Powder programı kullanılmıştır.

#### 7.4.2. Mikro yapı incelemeleri

Tozların mikro yapı incelemeleri için ZEISS SUPRATM 50 VP marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 7.6). 100 saat öğütülerek elde edilen  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.3}Zr_{0.2}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  ve  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımlarında ve akımsız Ni kaplama yöntemi uygulanan  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımında mikro yapı incelemesi yapılmıştır.

Partikül boyutları ise ışık saçılımıyla çalışan ALV/CGS-3 kompakt ganyometre sistemi ile ölçülmüştür.



Şekil 7.6. Taramalı elektron mikroskobu genel görünüşü

### 7.5. Akımsız Nikel Kaplama Deneyi

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

Akımsız nikel kaplama deneyleri (Bkz.Bölüm 6) için alaşım tozları yukarıda anlatıldığı şekilde üretilmiştir. Akımsız kaplama yapmadan önce alaşım tozları ultrasonik temizleyicide 1M KOH sulu çözeltisi içerisinde  $60^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta 5 dakika işleme tabi tutulmuştur. Bu ön işlemin uygulanmasında amaç, topaklanmış tozları ayrıştırarak bir sonraki yüksek aşındırıcılıktaki kaplama banyosuna verilecek bu tozların yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturmaktır.

Çizelge 7.1. Kaplama banyosu kompozisyonları 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	$0.008 \text{ mol L}^{-1}$
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	pH:9 olana kadar verilir
Sıcaklık	$45 \pm 1^{\circ} \text{ C}$
Karıştırma	Orta karıştırma
Kaplama zamanı	30 dakika

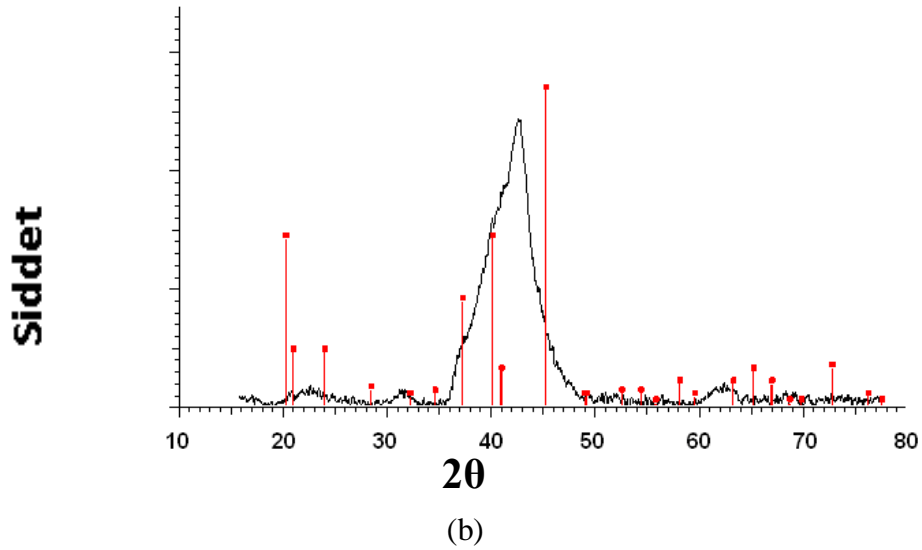
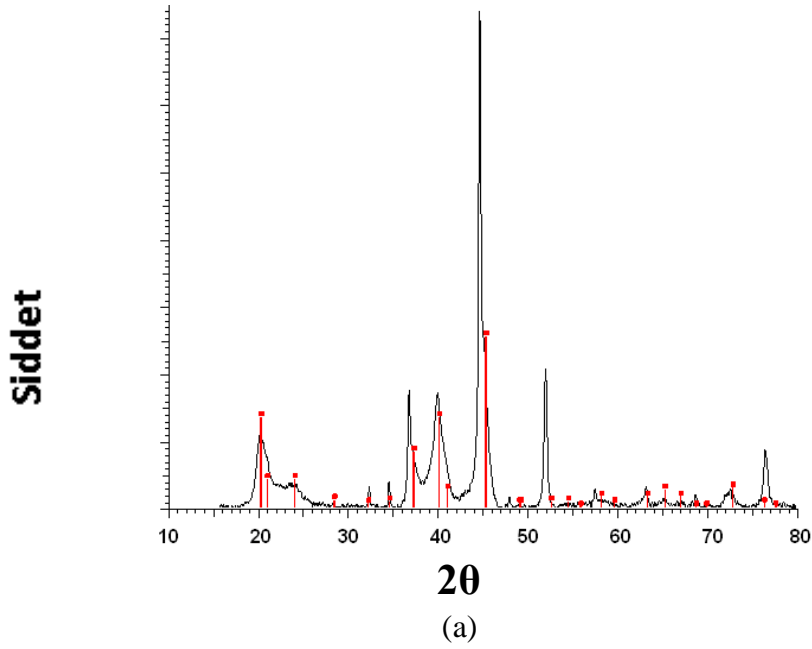
Ön işlem görmüş alaşım tozları filtreden geçirilmiştir ve 10 saat boyunca 100 °C sıcaklıkta vakumlanarak kurutulmuştur. Kurutma sürecinden sonra, alaşım tozları Çizelge 7.1'deki ölçekler esas alınarak elde edilen banyoda kaplanmıştır. 30 gL<sup>-1</sup> alaşım tozu içeren kaplama banyosundaki tozlar 10 ±1 % ağırlıkta Ni ile kaplanmıştır. Kaplanan tozlar tekrar filtreden geçirilip, aynı kurutma işlemi uygulanmıştır.

## 8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR

### 8.1. Yapısal ve Morfolojik Özellikler

Şekil 8.1' de 20 saat ve 100 saat öğütülmüş  $Mg_2Ni$  alaşımının X-ışın grafikleri verilmiştir. 20 saat öğütlemeyle sentezlenmiş  $Mg_2Ni$  alaşımının X ışını grafiğine göre, 20 saat öğütme  $Mg_2Ni$  fazının oluşması için yeterlidir. 100 saate kadar öğütme süresinin artmasıyla pik şiddetlerinde azalma ve genişleme meydana gelmektedir. Öğütme süresi arttıkça pik pozisyonları alaşımın fazla deformasyonu nedeniyle kaymaktadır (Anık vd.,2009 a).

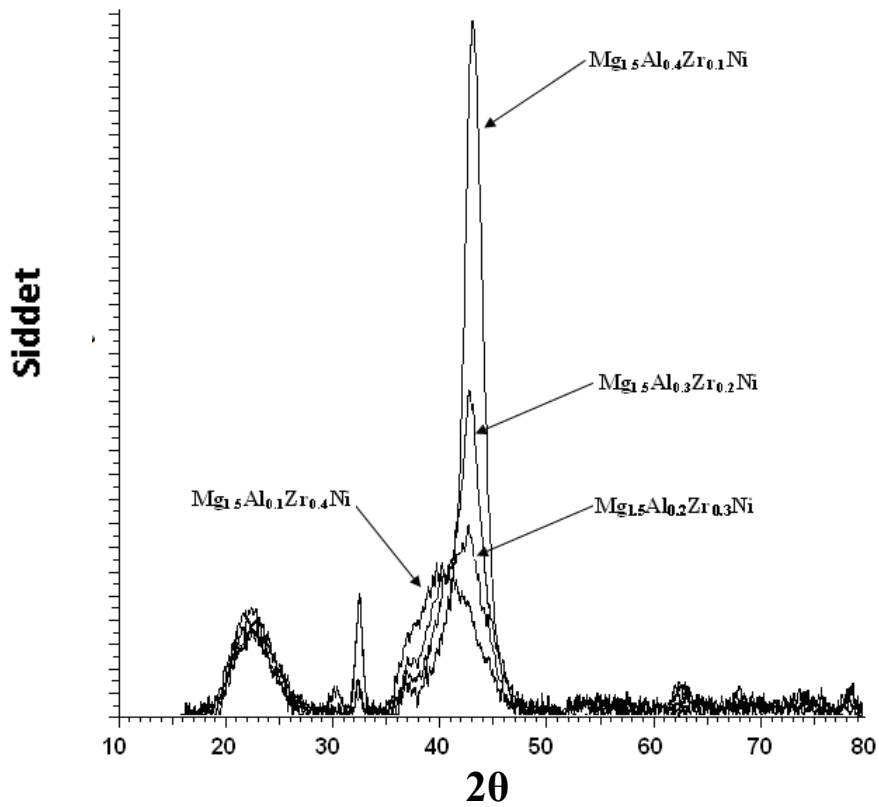
Şekil 8.2' de 100 saat öğütülmüş  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının X-ışın grafikleri verilmiştir. Bu şekilde Mg/Ni atomsal oranını sabit tutarken, Zr/Al atomsal oranının aşamalı olarak değiştirilmesiyle ortaya çıkan etki gösterilmektedir. Alaşımlar  $42^\circ$  civarında geniş bir pike sahiptir. Alaşımlardaki zirkonyum miktarı artarken (bu arada alüminyum miktarı da azalıyor) X-ışın şemasındaki pikler genişlemekte ve kısalmaktadır. Piklerin şiddeti alaşımdaki alüminyum miktarı arttıkça artmaktadır.



Şekil 8.1. (a) 20 saat (b) 100 saat öğütülmüş  $Mg_2Ni$  alaşımının X ışını grafiği (Anık vd.,2009 a).

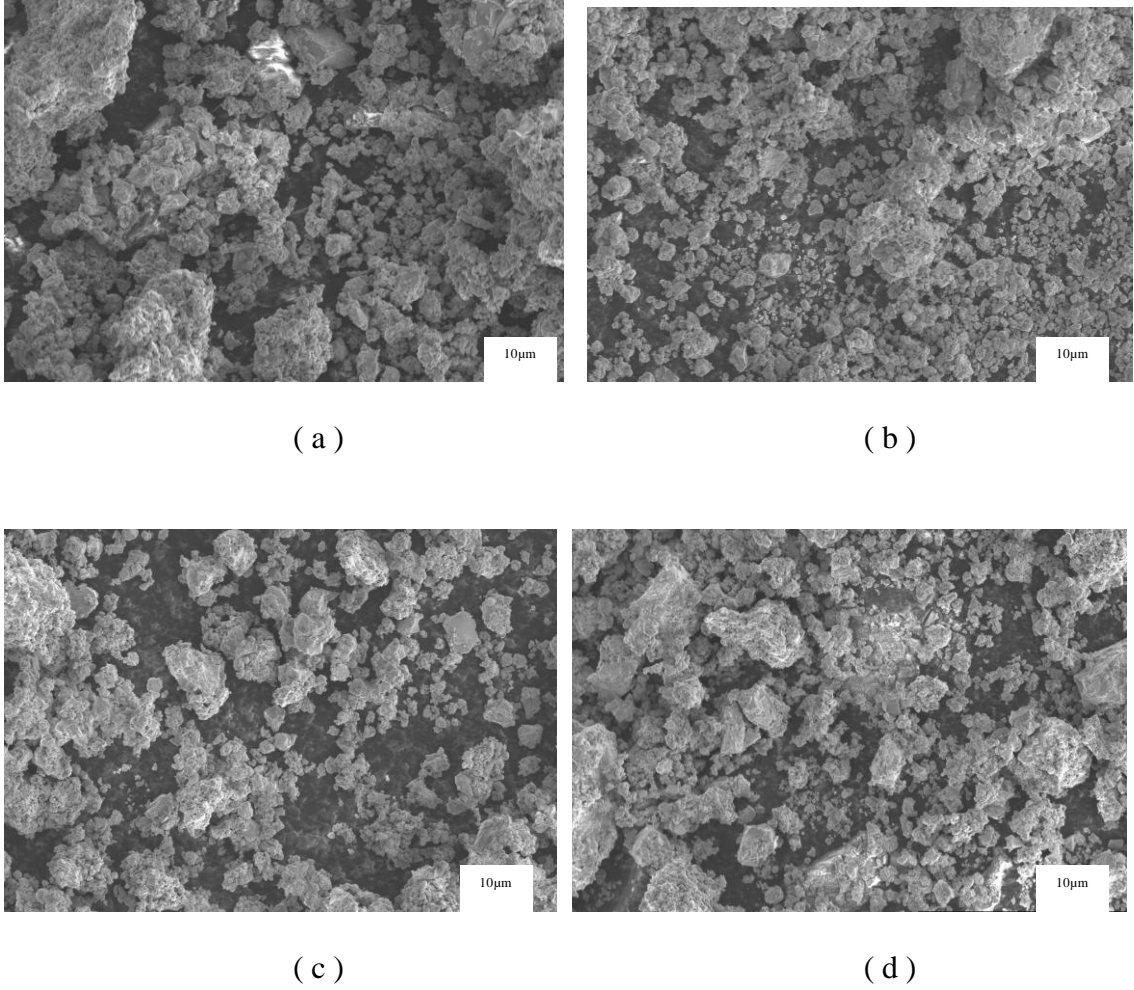
Zirkonyum içeren alaşımlar geniş piklere sahipken alüminyum oranı arttıkça pikler daha keskin bir hal almaktadır. Geniş pikler ortalama tane boyutunun küçüldüğünü ve tanelerde gerilimlerin depolandığını göstermektedir. Zirkonyum daha büyük atom boyutuna sahip olduğundan (  $Mg = 1.72 \text{ \AA}^\circ$ ,  $Ni = 1.62\text{\AA}^\circ$ ,  $Zr = 2.16\text{\AA}^\circ$  ),

$Mg_2Ni$  kristal yapısını kolaylıkla bozabilmektedir. Biriken içsel hatalar ve bu nedenle oluşan kristal gerinmeler, zirkonyum katkılı  $Mg_2Ni$  alaşımlarda daha fazla olmaktadır. Bu da amorflaşmayı kolaylaştırmaktadır (Hao and Derek, 2002). Zirkonyumun aksine alüminyum da  $Mg_2Ni$  yapısının amorflaşmasını yavaşlatmaktadır. Daha önce yapılmış taramalı elektron mikroskobu sonuçlarına göre Al içeren alaşımlarda amorf yapı içine yerleştirilmiş nano kristaller halinde bulunurken ( Kohno et., 1999), Zr katkılı alaşımlar tamamen amorf faz halindedir (Goo and Jeong, 2000). Bu sonuç, alüminyumun zirkonyumla tam tersi bir etkiye sahip olduğu gösterir yani alüminyum  $Mg_2Ni$  fazın oluşumunu yavaşlatmaktadır



Şekil 8.2. 100 saat öğütülmüş  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  ( $x$ : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının X ışın grafiği

100 saat öğütmeyle sentezlenmiş  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  ( $x$ : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının taramalı elektron mikroskopuyla incelenilen toz morfolojisi Şekil 8.3'de gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere soğuk kaynakla birleşen büyük tanelerin ufalanarak daha küçük boyutlardaki tozlara dönüşmesi tipik öğütmeyle üretilmiş alaşım tozlarının özelliğidir.



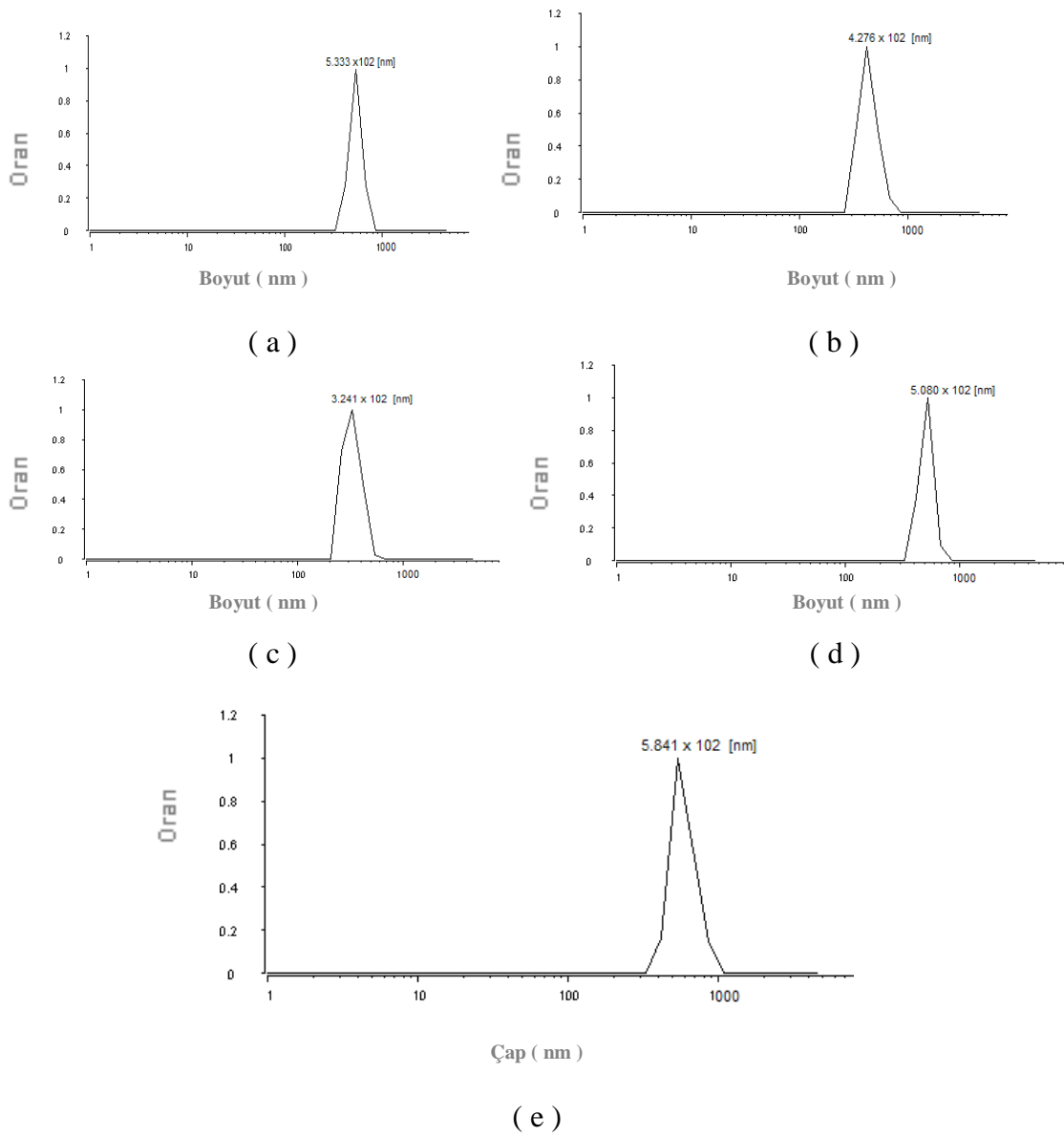
Şekil 8.3. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  (a)  $x$ : 0.1, (b)  $x$ : 0.2, (c)  $x$ : 0.3, (d)  $x$ : 0.4 alaşımlarının toz morfolojisi

Şekil 8.4'de  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.3}Zr_{0.2}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  ve  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşım tane boyut analizi sonuçları görülmektedir. 100 saat öğütme



sonunda, tozların ortalama partikül boyutunun incelendiği görülmektedir. Bu çalışmada üretilen tozların ortalama boyutunun ifade edilmesi gerekir ise bu değerin yaklaşık olarak 0.5 mikron olduğu söylenebilir.

Alaşımın kristalit boyutlarının da 5-6 nm arasında değiştiği XPowder programı yardımıyla hesaplanmıştır.



Şekil 8.4.  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  (a)  $x=0.1$ , (b)  $x=0.2$ , (c)  $x=0.3$ , (d)  $x=0.4$  (e) kaplı  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımlarının partikül tane boyut analizleri

## 8.2. $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$ (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) Alaşımlarının Deşarj Kapasiteleri ve Çevrim Kararlılığı

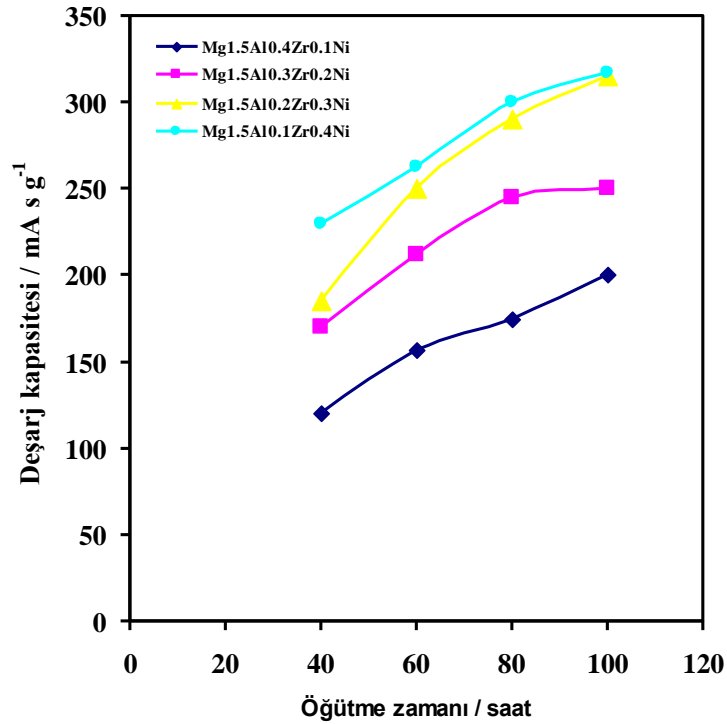
Elektrokimyasal galvanostatik şarj/deşarj, depolanan hidrojen kapasitesini belirlemede etkin bir yöntemdir. Şarj vedeşarj kapasitesi aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$Q = I.t$$

( 8.1.)

( I: Akım, mA, t: zaman, saat )

Şekil 8.5’ de  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarındeşarj kapasitesinin öğütmeye etkisi gösterilmektedir. Grafikte de görüldüğü gibi alaşımlarındeşarj kapasiteleri öğütme zamanının artmasıyla artmaktadır. Tüm alaşımlar 100 saat öğütme sonunda en yüksekdeşarj kapasitesine sahiptir.



Şekil 8.5.  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının öğütme zamanına bağlıdeşarj kapasiteleri

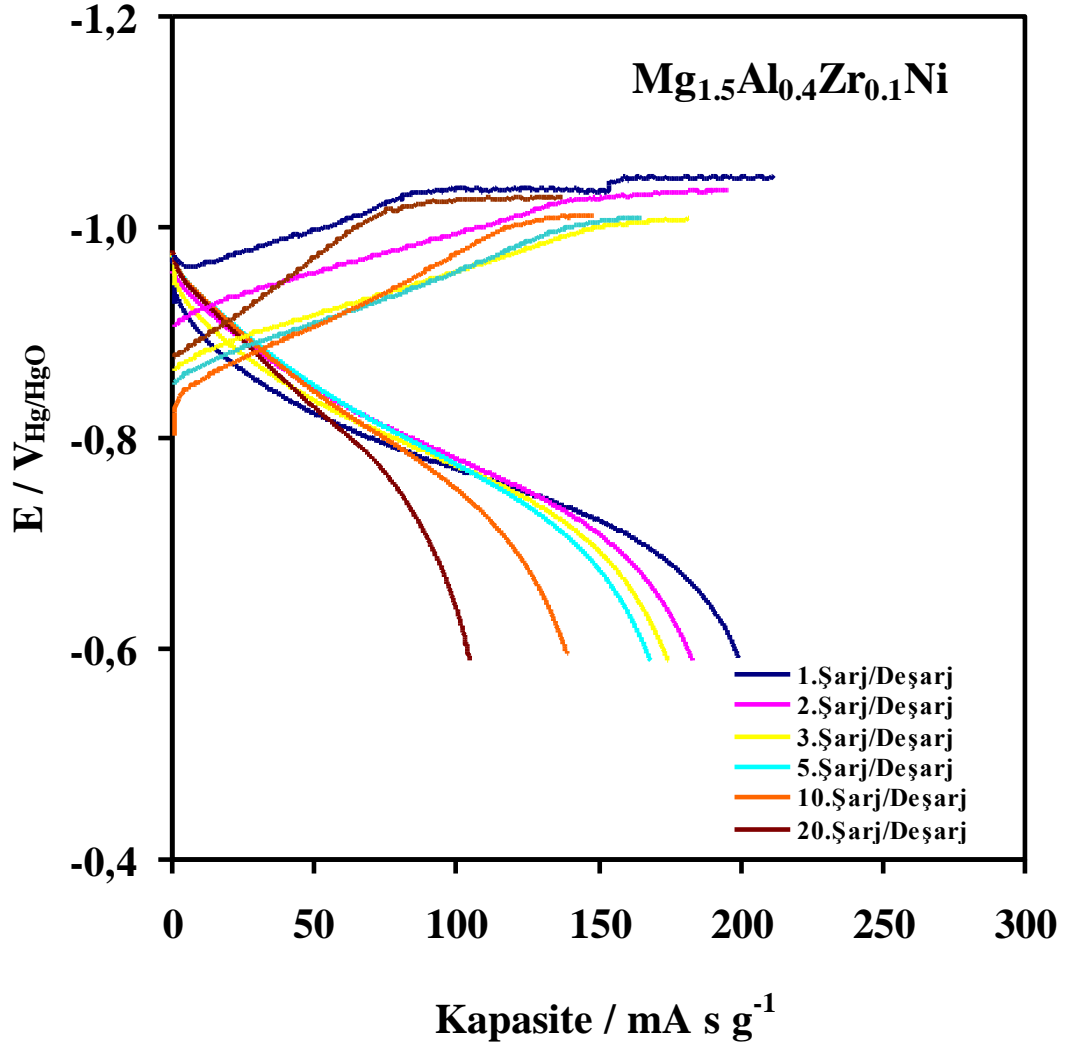
En yüksek deşarj kapasitelerine 100 saat öğütme sonunda elde edilen  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.3}Zr_{0.2}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  ve  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımların şarj (üstteki eğriler) ve deşarj (alttaki eğriler) potansiyel eğrileri sırasıyla Şekil 8.6, 8.7, 8.8, ve 8.9'de gösterilmektedir. Net bir sunum için, alaşımların sadece birinci, ikinci, üçüncü, beşinci, onuncu ve yirminci şarj/deşarj eğrileri şekilde gösterilmektedir.

Alaşımların şarj kapasiteleri ve deşarj kapasiteleri hemen hemen aynıdır.. Bu sonuç, şarj edilmiş hidrojenin alaşımın yapısında kalmadığını, şarj edilmiş hidrojenin deşarj edilebildiğini göstermektedir. Yani alaşımların şarj/deşarj çevrilebilirlik özellikleri iyi olduğunu göstermektedir.

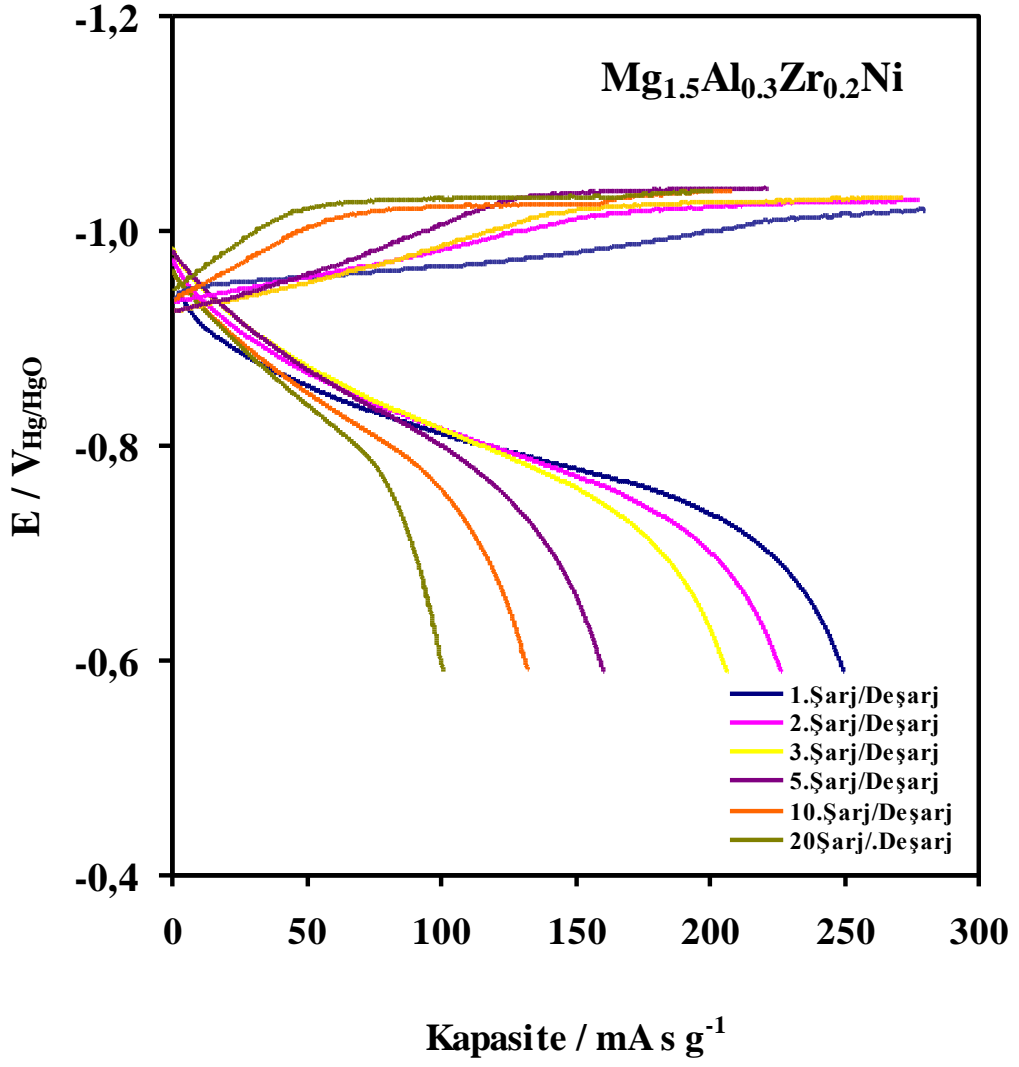
Şarj/deşarj eğrilerinde görüldüğü üzere uzun ve yatay şarj/deşarj potansiyel eğrileri alaşımın daha iyi şarj/deşarj potansiyel özelliği olduğunu göstermektedir ve bu özellik elektrot yapımında önemli bir nitelikdir.. Şarj/ deşarj potansiyel eğriler, metal hidrür yapısının oluşumu sürecindeki reaksiyonlarının bir sonucudur.



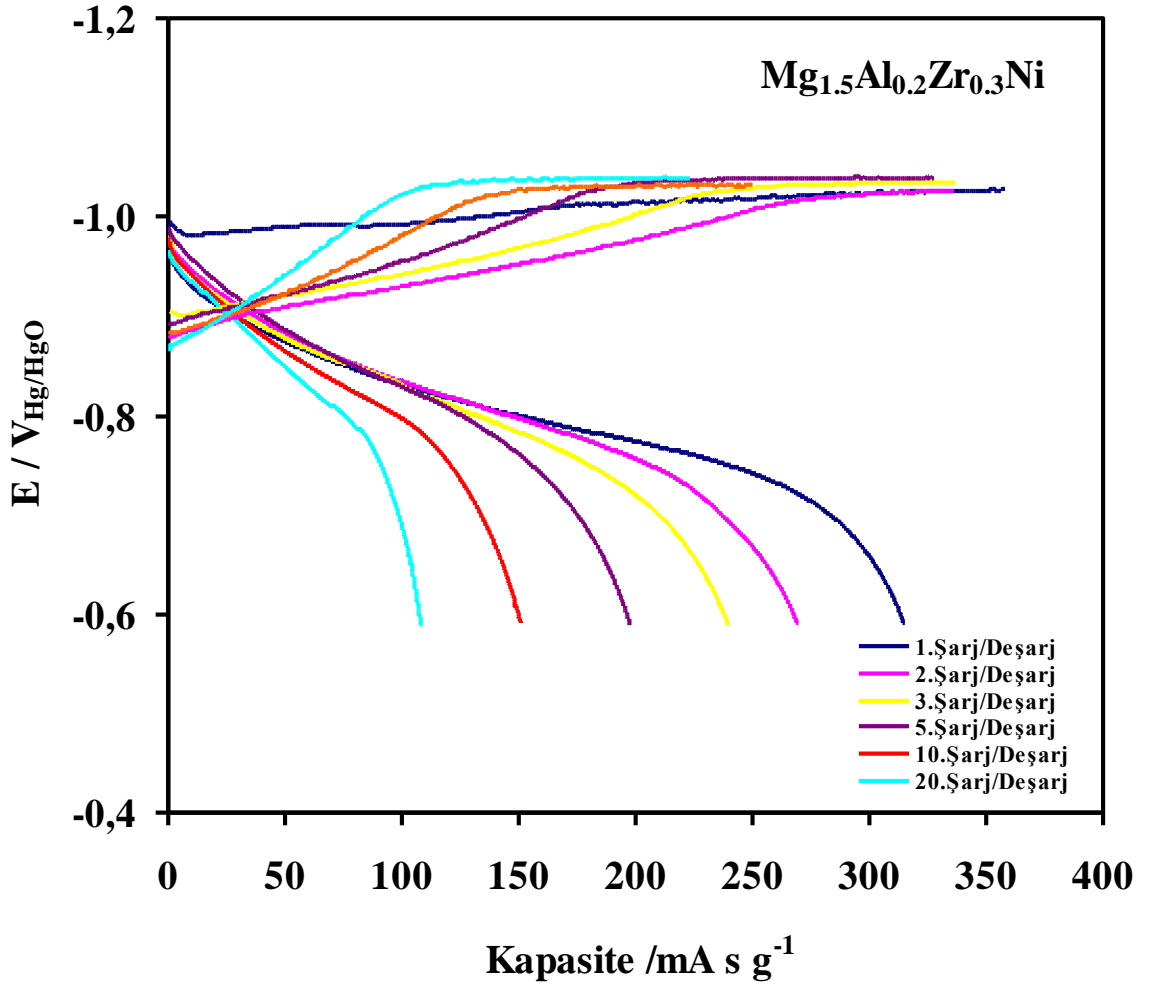
Reaksiyondaki n değeri metal hidrürün hidrojen çözünürlüğünü ve şarj esnasındaki kapasiteyi belirleyen elektron akışını gösterir. Eğer metal hidrit az hidrojen çözünürlüğüne sahipse kısa bir potansiyel eğrisine sahiptir (Goo, et. al, 2000).



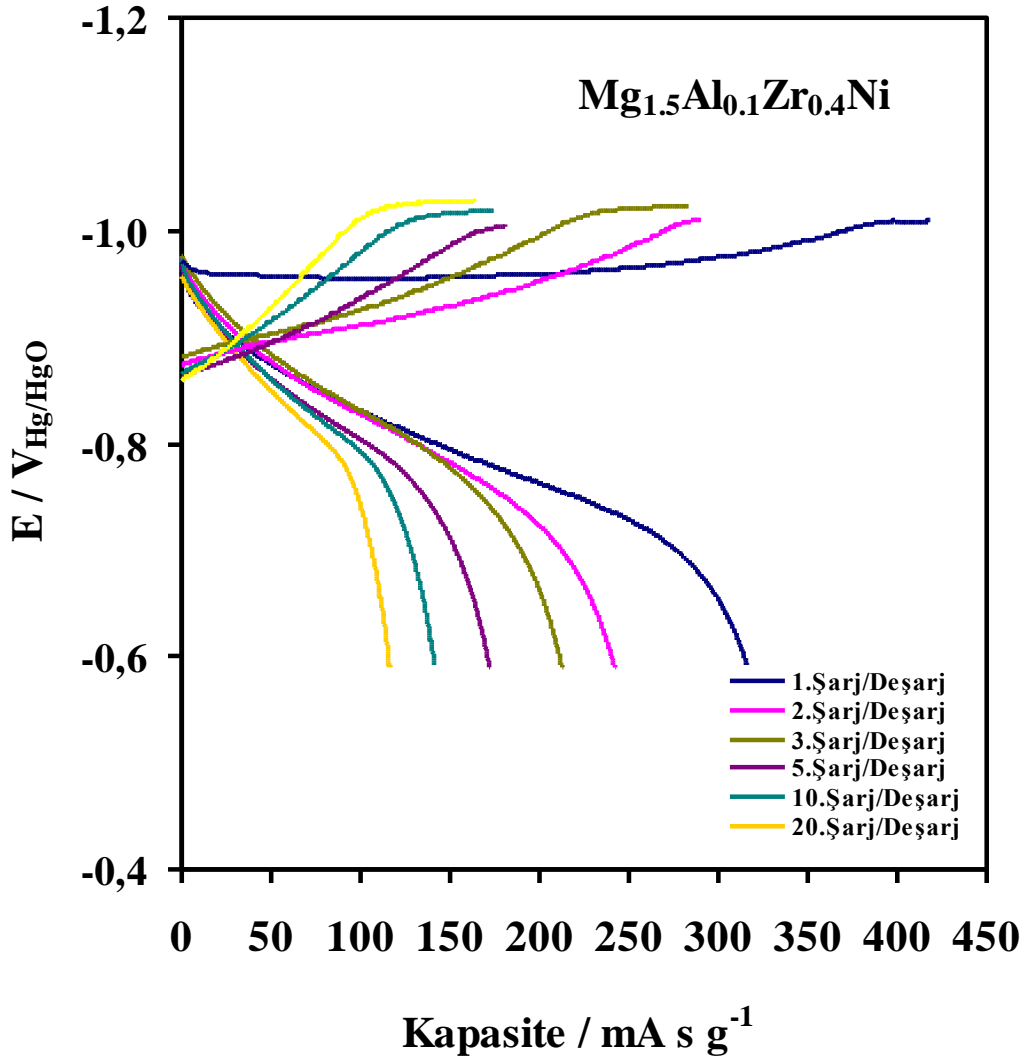
Şekil 8.6. 100 saat öğütlemeyle sentezlenmiş Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ni alaşımının şarj/deşarj eğrisi



Şekil 8.7. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş  $Mg_{1.5}Al_{0.3}Zr_{0.2}Ni$  alaşımının şarj/deşarj eğrisi



Şekil 8.8. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımının şarj/deşarj eğrisi

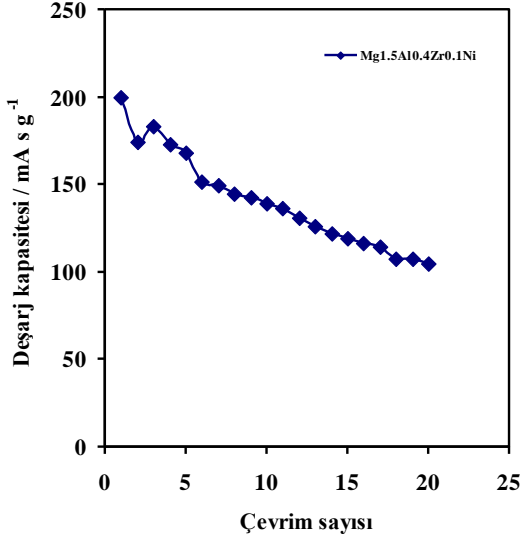


Şekil 8.9. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımının şarj/deşarj eğrisi

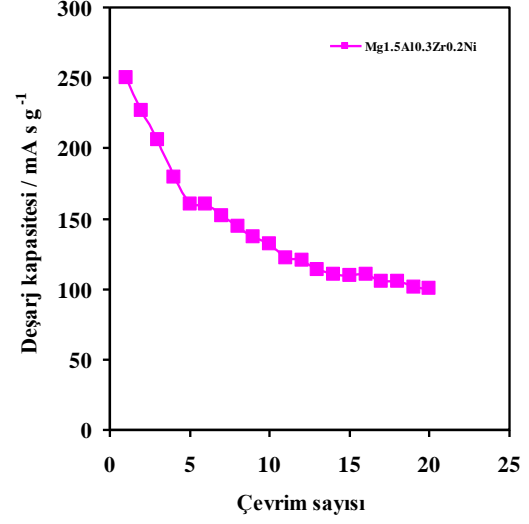
Şarj/deşarj eğrilerinde görüldüğü üzere şarj vedeşarj kapasiteleri çevrim sayısının artmasıyla azalmaktadır.  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.3}Zr_{0.2}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  ve  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımlarının şarj kapasiteleri, (şiddetli hidrojen gazının çıkışından dolayı katodik yöndeki potansiyel değişiminin durduğu noktalardır) sırasıyla 211, 280, 358 ve 418 mA s g<sup>-1</sup> dır. Bu sonuçlara, göre Zr miktarı arttıkça  $Mg_2Ni$  fazın şarj kapasitesi artmaktadır. Zirkonyum hidrat yapıcı bir element değildir. Fakat Zr atomları Mg atomlarının yerini alarak alaşım kapasitesini olumlu yönde etkilemektedir. Zirkonyumun büyük atom boyutu (Mg = 1.72 Å, Ni = 1.62 Å, Zr = 2.16 Å ) alaşımın kristal yapısında hidrojen depolamak için ekstra boşluk yaratmaktadır. Böylece alaşımın kapasitesi de artmaktadır.

$Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.3}Zr_{0.2}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  ve  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımlarınındeşarj kapasiteleri ise sırasıyla 200, 250, 315 ve 317 mA s g<sup>-1</sup> dır. Bu sonuçlara göre,  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımı yüksekdeşarj kapasitesine sahip olmasına rağmen diğerleri ile karşılaştırıldığında zayıf tersine çevrilebilirliği vardır.  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.3}Zr_{0.2}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımları, şarj edilmiş hidrojenlerin yaklaşık olarak % 90'nınıdeşarj edebilirken  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımı ise % 75 'ınıdeşarj edebilmiştir.  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$  alaşımının tersine çevrilebilirliği iyi olmasına rağmen bu alaşımında, düşükdeşarj kapasitesine sahiptir. Alaşımlarda Zr miktarı arttıkça ( bu arada Al miktarı da azalır ) şarj vedeşarj kapasiteleri artmaktadır. Al miktarının artmasıyla, alaşımlarda şarj vedeşarj kapasitelerinin negatif yönde etkilendiği gözlenmektedir ve  $Mg_2Ni$  fazının kapasitenin % 37 daha düşük olmasına sebep olmaktadır

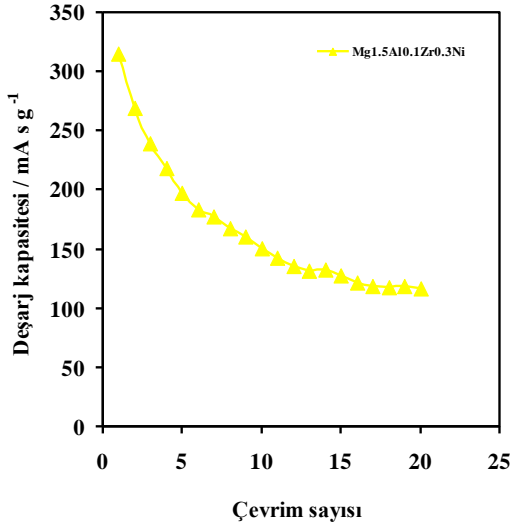




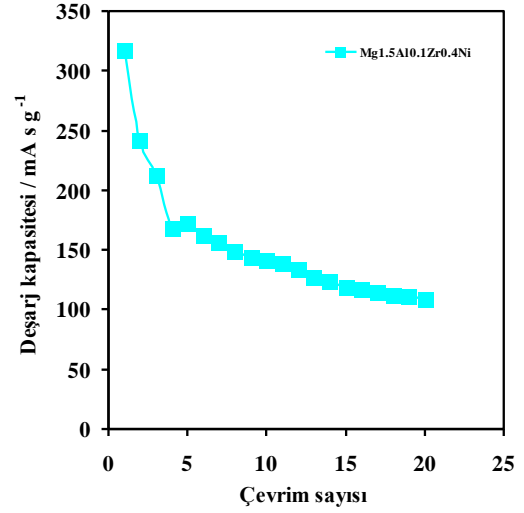
(a)



(b)



(c)



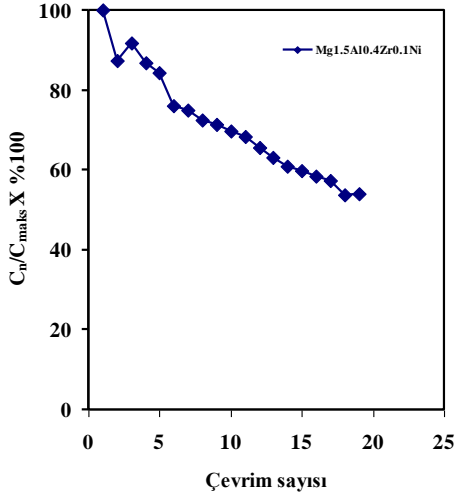
(d)

Şekil 8.10. (a) Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ni, (b) Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ni, (c) Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ni ve (d) Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.4</sub>Ni alaşımlarının çevrim sayısına bağlı deşarj kapasiteleri

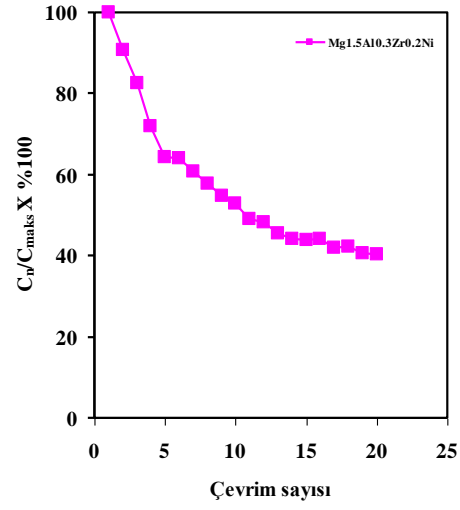
Şekil 8.10'de Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5-x</sub>Zr<sub>x</sub>Ni (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasite değişimleri gösterilmektedir. Bu grafiklerde açıkça

görülmektedir ki kapasiteler çevrim sayısı arttıkça düşmektedir.  $Mg_{1.5}Al_{0.5}Zr_{0.1}Ni$  alaşımının başlangıç deşarj kapasitesi  $200 \text{ mA s g}^{-1}$  dir. 20 kez tekrarlanan şarj/deşarj çevrim sonunda alaşımın deşarj kapasitesi  $105 \text{ mA s g}^{-1}$ 'e düşmektedir.  $Mg_{1.5}Al_{0.3}Zr_{0.2}Ni$  alaşımının ise başlangıç deşarj kapasitesi  $250 \text{ mA s g}^{-1}$  dir. 20 kez tekrarlanan şarj/deşarj çevrimi sonunda alaşımın deşarj kapasitesi  $100 \text{ mA s g}^{-1}$ 'e düşmektedir.  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımın da başlangıç deşarj kapasitesi  $315 \text{ mA s g}^{-1}$  ve son kapasitede  $117 \text{ mA s g}^{-1}$  dir. Son olarak  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımında ise başlangıç deşarj kapasitesi  $317 \text{ mA s g}^{-1}$  dir.  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımı il yaklaşık olarak aynı deşarj kapasitesine sahiptir. 20 kez tekrarlanan şarj/deşarj çevrim sonunda alaşımın deşarj kapasitesi  $109 \text{ mA s g}^{-1}$ 'e düşmektedir. Kapasitede ki bu hızlı düşüşlerin sebebi şarj /deşarj çevrim süreci esnasında, bazik çözelti içerisindeki reaksiyon sonucunda oluşan  $Mg(OH)_2$  yüzey tabakasının oluşmasıdır. Şarj/deşarj çevrim süresince bu tabakanın kalınlaşıp hidrojen difüzyonunu zorlaştırmaktadır

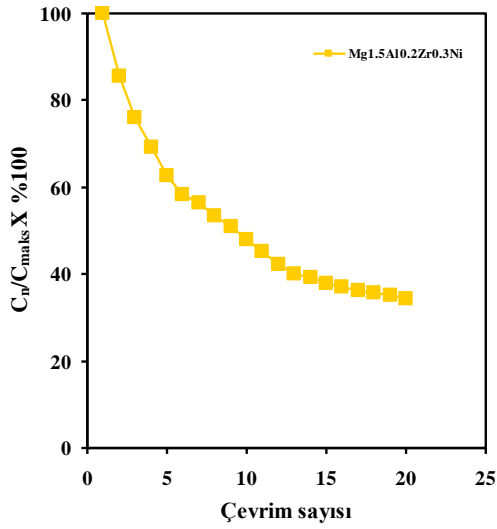
En yüksek deşarj kapasitesine  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımı sahiptir. Bu alaşımı da çok az bir farkla  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımı takip etmektedir.



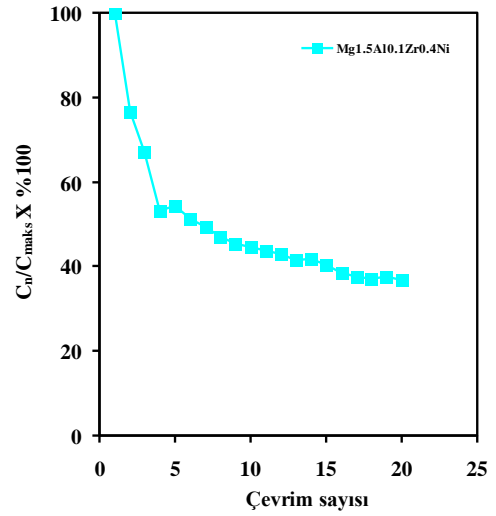
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 8.11. (a) Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ni, (b) Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ni, (c) Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ni ve (d) Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.4</sub>Ni alaşımlarının çevrim sayısına bağlı kapasite koruma oranı

Alaşımların çevrim kararlılığı, kapasite koruma oranıyla incelenmektedir.

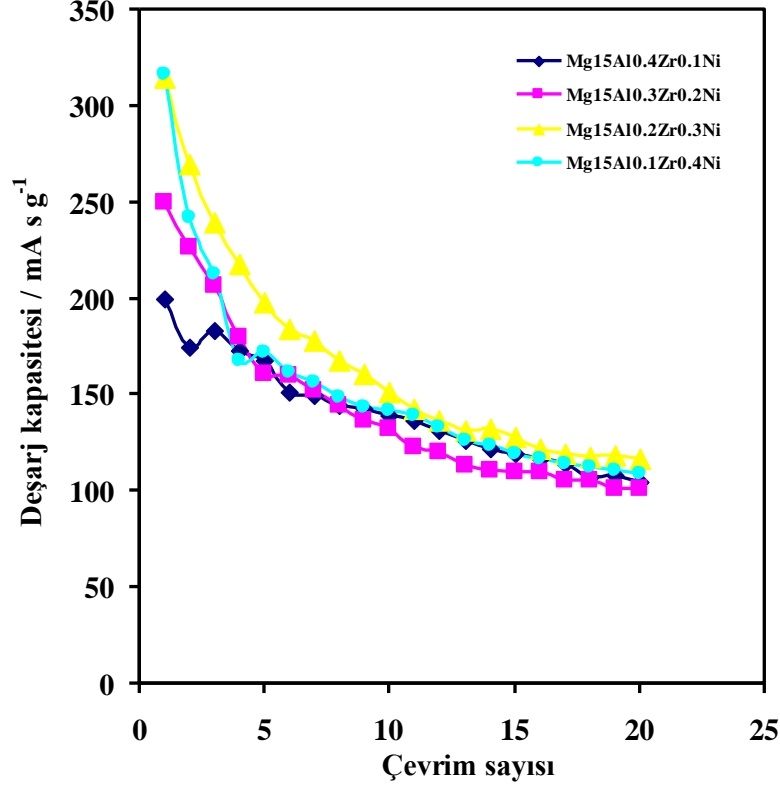
Kapasite koruma oranı,

$$\boxed{C_n/C_{maks.} \times \% 100} \quad (8.3)$$

formülüyle hesaplanır.  $C_{maks}$  başlangıç deşarj kapasitesini gösterirken,  $C_n$ , n'ci kez yapılan şarj/deşarj basamağındaki deşarj kapasitesini göstermektedir.

Şekil 8.11'da  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının çevrim sayısına bağlı olarak kapasite koruma oranları gösterilmektedir.  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.3}Zr_{0.2}Ni$ ,  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  ve  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımların 20 çevrim sonunda başlangıçtaki kapasite koruma oranları sırasıyla % 50, % 40, % 34, ve % 36'dır.  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$  alaşımı kapasite koruma oranında en iyi performansı göstermektedir. Alaşımdaki Al miktarı arttıkça alaşımların kapasite koruma oranları da artmaktadır. Sonuçlardan da görüldüğü üzere alaşım içinde ki Al miktarı arttıkça  $Mg_2Ni$  fazının hidrojen depolama performansının hızla düşmesini engellemektedir. Bu düşüşün sebebi aşırı bazik ortamda magnezyumun oksitlenerek yüzeyinde  $Mg(OH)_2$  oluşturmasıdır. Alaşım yüzeyini kaplayan bu oksit tabakası, alaşımın hidrojen depolayacağı elektrokatalitik aktif alanlarını azaltarak alaşıma hidrojen girişini (şarj) ve hidrojen çıkışını (deşarj) zorlaştırarak hidrojenin difüzyonunu engellemektedirler.

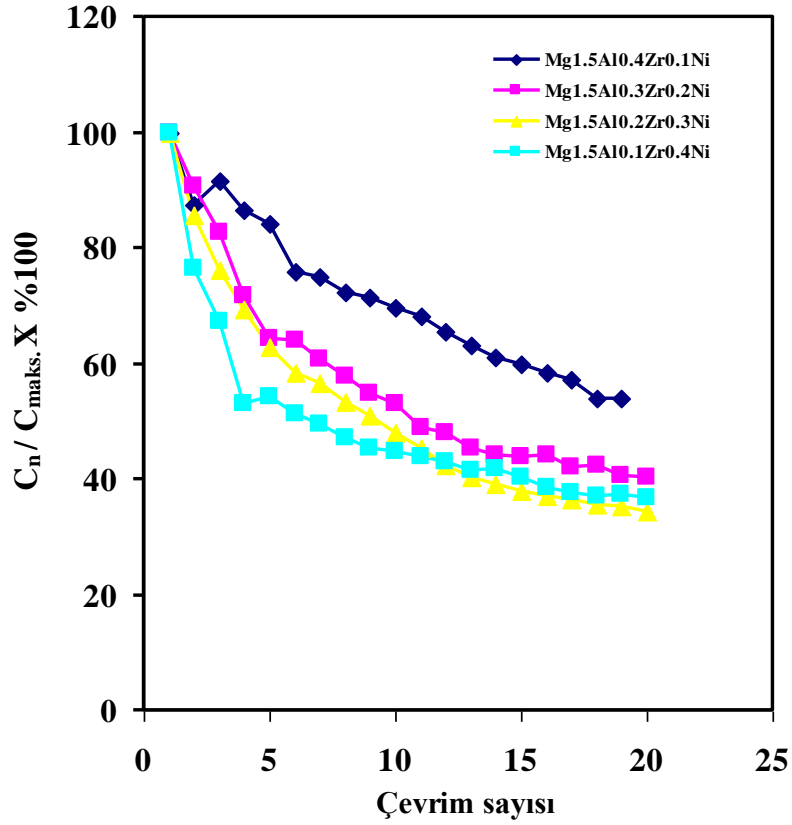
Alüminyum, alaşım yüzeyinde kompozit oksit/hidroksit yapısı içinde  $Al_2O_3$  (alüminyum oluşturduğu güçlü oksit) oluşumuna sebep olarak  $Mg(OH)_2$ 'in kararlılığını bozmaktadır (Anık vd.,2009 a).  $Al_2O_3$  oksidinin bazik çözelti içerisinde yüksek çözünürlüğe sahip olduğu göz önüne alınırsa kompozit oksit/hidroksit yapısını daha geçirgen yapması açıktır (Anık vd.,2009 a). Böylece  $Al_2O_3$  yapısı ile  $Mg(OH)_2$  in kararlılığını etkileyerek hidrojenin difüzyonunu kolaylaştırmakta ve alaşım şarj/deşarj çevrim kapasitesinin artmasına yardımcı olmaktadır (Anık vd.,2009 a). Kalınlaşan hidroksit tabakasının kapattığı elektro aktif nikel bölgesi,  $Al_2O_3$  'ün seçici çözünmesiyle daha geçirgen hale gelen bariyer hidroksit tabakasının altından kısmen açığa çıkması beklenebilir. Böylece yüzeyde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonun yük transfer direnci düşer. Yük transfer direncinin düşmesine bağlı olarak şarj/deşarj performansında da iyileşme gerçekleşir (Anık vd.,2009 a).



Şekil 8.12. 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  ( $x$ : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımların çevrim sayısına bağlı deşarj kapasiteleri

Şekil 8.12 'de 100 saat öğütmeyle sentezlenmiş  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  ( $x$ : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımların çevrim sayısına bağlı deşarj kapasiteleri gösterilmektedir. Şekil 8.12'de görüldüğü üzere, alaşımlardaki zirkonyum miktarı arttıkça alaşımların başlangıç deşarj kapasiteleri artmaktadır. Ancak şarj/deşarj çevrim sayısı arttıkça yüksek zirkonyumlu alaşımların kapasitelerindeki düşüş de hızlanmaktadır Alüminyum ilavesi ise başlangıç deşarj kapasitesinin azalmasına neden olurken, aksine şarj/deşarj çevrim esnasındaki kapasitelerinin de hızlı düşüşünü engellemektedir. Al miktarı yapının hidrojen depolama performansının hızla düşmesini engelleyerek,  $Mg(OH)_2$  yüzey tabakasının kararlılığı azaltmaktadır. Bu kararsızlık hidrojenin alaşıma kolaylıkla yayınmasına yardım etmektedir. Şekil 8.12'de görüldüğü üzere;  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$

alaşımı hemen hemen tüm şarj/deşarj çevrim basamaklarında en yüksekdeşarj kapasitesine sahiptir. Sadece  $Mg_{1.5}Al_{0.1}Zr_{0.4}Ni$  alaşımının ilkdeşarj kapasitesi, çok az bir farkla  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımından daha fazladır.



Şekil 8.13.  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  (x: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 'nın çevrim kararlılığı

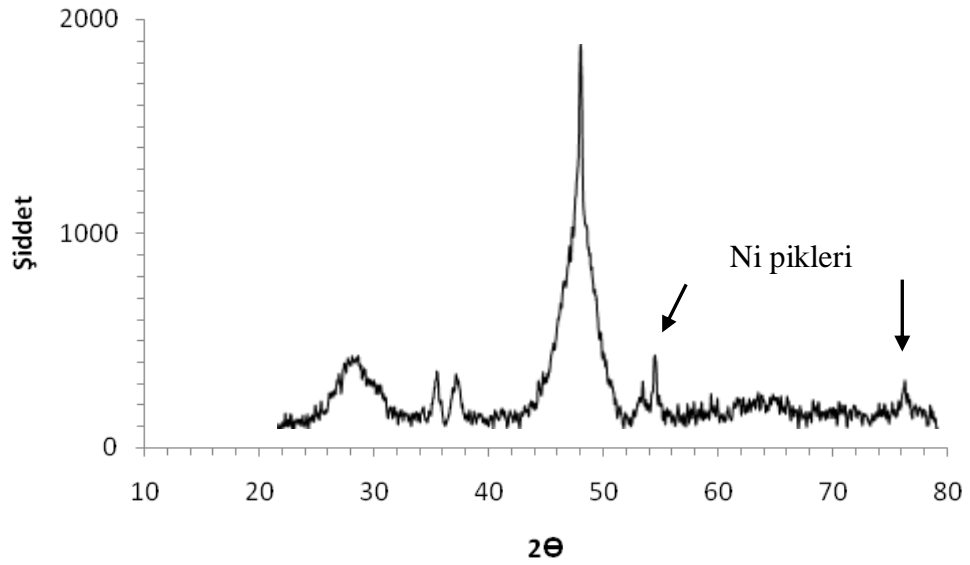
Tüm alaşımların kapasite koruma oranı Şekil 8.13'de karşılaştırılarak gösterilmektedir.  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$  alaşımı en iyi kapasite koruma oranına sahiptir. Bu alaşım, 20 şarj/deşarj çevrimi sonunda kapasitesinin yaklaşık % 50'sini tutmaktadır. Alaşımdaki alüminyum miktarı arttıkça, kapasite koruma oranı da artmaktadır.

Tüm bu alaşımların hidrojen depolama özelliklerini karşılaştırdığımızda  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımı en iyi performansa sahip alaşım olarak görülmektedir.

$Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımı iyi bir başlangıç deşarj kapasitesine ( $315 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ve kabul edilebilir kapasite koruma oranına (yaklaşık % 40) sahiptir. Sadece kapasite tutma oranı açısından karşılaştırdığımızda ise, en iyi performansı  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$  alaşımı göstermektedir.

### 8.3. Akımsız Nikel Kaplamanın Etkisi

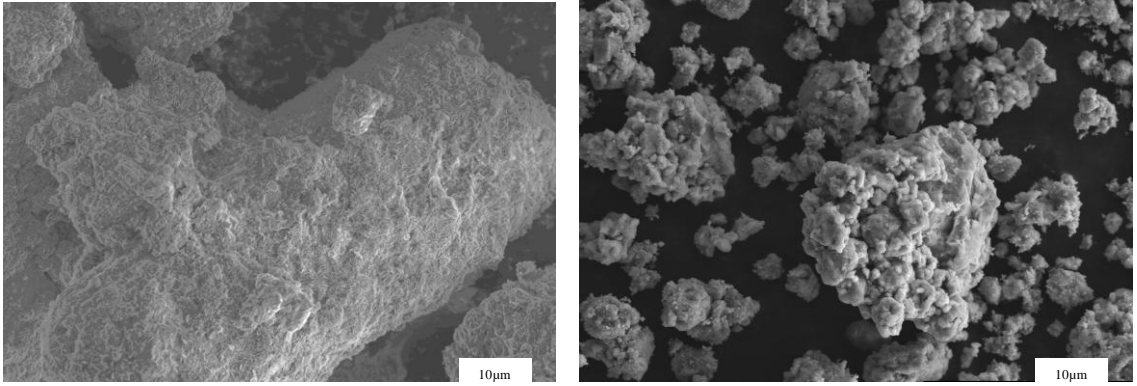
Yaptığımız deneysel çalışmalar sonucunda hem yüksek deşarj kapasitesi hem de kabul edilebilir kapasite koruma oranı ile en iyi hidrojen depolama özelliğine  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımının sahip olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, akımsız Ni kaplama işlemi hidrojen depolama performansını arttırmak amacıyla  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımına uygulanmıştır.



Şekil 8.14. Ni ile kaplanmış  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımın X-ışın grafiği

Şekil 8.14'de Ni ile kaplanmış  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşım tozunun X-ışın grafiği gösterilmektedir. Bu grafiğe göre, daha önceki kaplamasız alaşım tozunun X-ışın

grafiginde bahsedildiği gibi bu X-ışın grafiginde de benzer geniş pik gözlenmektedir. Bunun sebebi, zirkonyumun  $Mg_2Ni$  fazının kristal yapısını bozarak ve amorflaşmayı kolaylaştırmasıdır. Kaplamalı  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımının X-ışın grafiginin, kaplamasız  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımına göre gözle görülür farkı, iki yeni Ni piklerinin gözlenmesidir. Bu Ni pikleri, alaşım toz yüzeyindeki Ni kaplamadan kaynaklanmaktadır.



( a )

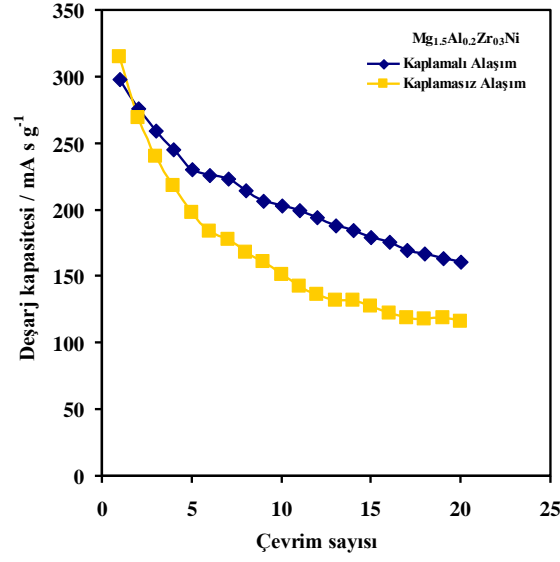
( b )

Şekil 8.15. a) Kaplamasız  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımın b) Ni ile kaplanmış  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımların toz morfolojisi

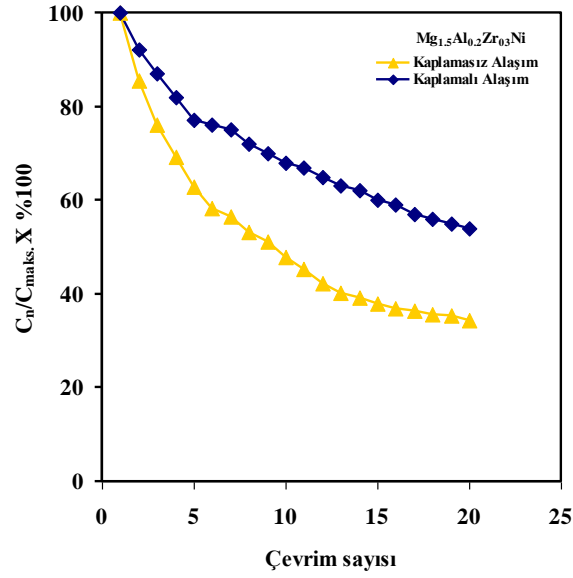
Şekil 8.15’da Kaplamasız  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımı ile Ni ile kaplanmış  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşım tozunun taramalı elektron mikroskobu görüntüleri gösterilmektedir. Görüntülere göre, akımsız kaplamadan sonra alaşım tozunun yüzeyi farklı boyutlarda ince Ni tanelerle kaplanmaktadır. Bu küçük boyuttaki nikel tanelerinin, alaşımın spesifik yüzey alanını arttıracığı açıktır.



#### 8.4. Kaplanmış Alaşımın Kapasite ve Çevrim Kararlılığı



(a)



(b)

Şekil 8.16. Kaplanmış ve kaplamasız 100 saat öğütlemeyle üretilen Mg<sub>1.5</sub>Al<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.3</sub>Ni alaşımların şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı (a)deşarj kapasitelerindeki

### değişim (b) kapasite koruma oranlarındaki değişim

Şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı kaplamalı ve kaplamasız  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımınındeşarj kapasitesindeki değişim Şekil 8.16a'da gösterilmektedir. Alaşımların çevrim kararlılığını, kapasite koruma oranı ile belirlenmektedir (Şekil 8.16b) Şekil 8.16'de de açıkça görülüyor ki, kaplama (alaşım yüzeyinde Ni tanelerin varlığı) alaşım elektrodunundeşarj kapasitesini iyileştirmede etkili bir metottur. Kapasite koruma oranı da buna bağlı olarak artmaktadır. Kaplamasız  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımı 20 çevrim sonunda ilkdeşarj kapasitesinin yaklaşık olarak % 40'ini korumaktadır. Kaplamalı alaşım ise, 20 çevrim sonundadeşarj kapasitesinin % 54'unu korumaktadır. Sonuç olarak, nikel kaplama, alaşımın kapasite koruma oranda artış sağlamaktadır.

Bazik çözeltilerde hidrojenin yayılımını zorlaştıran  $Mg(OH)_2$  yüzey tabakasının, şarj/deşarj çevrimi esnasında oluştuğu vedeşarj kapasitesini düşürdüğü kabul edilmektedir. İnce boyuttaki Ni tanelerin katalizör etkisi, hidroksit tabakasının bariyer etkisini belli oranda kaldırmaktadır. Bu Ni tanelerinin, hidrojenin yayılımında gerekli geçirgenliği sağladığı düşünülmektedir.

## 9.GENEL SONUÇLAR

Mekanik alaşımlandırma ile üretilen  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  ( $x$ : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama kapasiteleri ve akımsız Ni kaplamanın etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir:

- 1) Zirkonyum,  $Mg_2Ni$  fazın amorflaşmasını kolaylaştırırken Al tam aksine zorlaştırmaktadır.
- 2) Zirkonyum elementi, alaşımların deşarj kapasitelerinin iyileştirmede önemli bir etkiye sahiptirler. Fakat Al ise tam tersine alaşımın hidrojen depolama kapasitesinin kötüleşmesine sebep olmaktadırlar.
- 3) Başlangıç kapasitesine Al'nın kötü etki yapmasına rağmen, şarj/deşarj çevrim esnasında  $Mg_2Ni$  fazının hızlı performans kaybetmesini engellemiştir.
- 4) Zr ve Al 'nın yararlı etkilerinin bir arada birleştirildiği  $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$  ( $x$ : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) alaşımlardan  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımı hemen hemen tüm şarj/deşarj çevrimlerinde en yüksek kapasiteye sahip olan alaşımdır.
- 5)  $Mg_{1.5}Al_{0.4}Zr_{0.1}Ni$  alaşımı en iyi kapasite koruma oranına sahiptir. Bu alaşım 20 çevrimde başlangıç kapasitesinin yaklaşık % 50'sını koruyabilmektedir.
- 6) En yüksek kapasiteye sahip olan  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımı akımsız Ni yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama sonucunda alaşım yüzeyinde oluşan Ni X-ışın grafiğide iki yeni pik oluşturmuştur.
- 7) Kaplama sonucunda  $Mg_{1.5}Al_{0.2}Zr_{0.3}Ni$  alaşımının kapasite koruma oranında gelişme olduğu gözlenmiştir. Bu gelişmenin hidrojen difüzyonuna yardımcı olduğu düşünülen Ni'den kaynaklandığı söylenebilir.

## 10. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Angus, H.C., 1981, Rechargeable metallic hydrides for hydrogen storage, Phys. Technol., Vol.12, 245-257.
- Anık M., Gaşan H., Topçu S., Akay I., ve Aydınbeyli N., 2009, 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, International Journal of Hydrogen Energy,34, 2692-2700
- Anık M., Akay I. and Topçu S., 2009, Effect of electroless nickel coating on the electrochemical hydrogen storage characteristics of Al and Zr including Mg-based alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 34, 5449-5457
- Bockris, J.O'M., and Reddy A.K.N., 1977, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, 1432.
- Chandra, D., Reilly, J.J. and Chellappa, R., 2006, Metal hydrides for vehicular applications the state of the art, Journal of the Minerals, Volume 58, Issue 2, 26-32.
- 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.
- Cui N., He P. And Luo J.L., 1999, Synthesis and characterization of nanocrystalline magnesium-based hydrogen storage alloy electrode materials, Electrochimica Acta,44, 3549-3558

- Değirmencioğlu, Sibel Derya, 2005, Akımsız nikel kaplamanın demir esaslı T/M malzemelerde dayanımına etkisi, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 83s
- Döner A., 2008, Nikel- bakır ve nikel-kobalt kaplı bakır elektrotlarda hidrojen eldesi, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 113 s
- Erbil, T., 1993, İki Yeni Mühendislik İşlemi: Electroless Ve Hard Anozing, *Metalurji Dergisi*, Sayı 86, 42-46s
- Gaşan H., 2008, Mg-Esaslı Hidrojen Depolayıcı Malzemelerin Mekanik Alaşımlandırma Yöntemi ile Üretilmesi ve Depolama Özelliklerine Üretim Koşullarının Etkisi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, 148 s
- Goo N.H., Woo J.H. and Lee K.S., 1999 J. Alloys compounds, 288, 286s.
- Goo N. H., Jeong WT and Lee KS., 2000, Effects of Zr additin on discharge properties of mechanically alloyed Mg<sub>2</sub>Ni hydrogen-storage alloy electrode, *Journal of Power Sources*; 87(1-2):118-24
- Güvendirren, M., Ünalın H.E., ve Öztürk T., 2003, Hidrojen depolama amacıyla magnezyum tozlarının öğütülmesinde katkı maddelerinin etkisi, *Mühendis ve Makine*, Orta Dođu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- Hao Niu, Derek O., 2002, Enhanced electrochemical properties of ball-milled MgNi electrodes, *Northwood International Journal of Hydrogen Energy*, 27 69-77s
- Kohno T, Yamamoto M. and Kanda K., 1999, Electrochemical properties of mechanical ground Mg<sub>2</sub>Ni alloy, *J Alloys Comp*, 293-295:643-7

- Larsen, H., Feidenhans'1, R. and Petersen, L.S., 2004, Hydrogen and its competitors, Risi Energy Report 3, 72 p.
- Liu W., Lei Y. and Sun D.,1996, J. Power Sources, 58, 243s
- Luo J. L.,and Cui N., 1997, Effects of microencapsulation on the electrode behavior og Mg<sub>2</sub>Ni-based hydrogen storage alloy in alkaline solution, Journal of Alloys and Compounds, 264, 299-305p
- Mao, S.S. and Chen, X., 2007, Selected nanotechnologies for renewable energy applications, International Journal of Energy Research, 31, 619-636.
- Orimo S. and Fuji H.,1998, Intermetallics, 6, 185s.
- Pang J., Briceno A. and Chander S., J. 1990, Electrochem.Soc. 137 ,3347
- Riedel, W., 1991, Electroless nickel plating, *Asm International*, Metals Park Ohio, U.S.A./Fnishing Publications L.T.D, Stevenage, Hertfordshire, England
- Schlapbach L. and Züttel, A., 2001, Hydrogen storage materials for mobile applications, Nature, Insight Review Articles, 414, 353-358.
- Selvam, P., 1991. Energy and Environment .An All Time search. International Journal of Hydrogen Energy, 16(1): 35–45.
- Şahin, M.,2006, Hidrojen enerjisi teknolojileri, Anıl Reklam Matbaacılık, 137 s.
- Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science, 46, 1-184.
- Türe, E., 2001, Hidrojen enerjisi, Ankara Temiz Enerji Vakfı, 30 s
- Üneri S., Korozyon ve Önlenmesi 295(1998). Galvanik Anotlar.

- Wang, W., 2000, Modeling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders, Doctor of Philosophy Thesis, University of Waikato, 195 p.
- Xingguo Li, 1997, China Hydrogen storage materials and their development, Inorganic Institute, College of Chem. & Molecular Eng. Depart. Adv. Mater. and Nanotech., College of Eng. Peking University
- Yılmaz E.N., 2006, Yakıt hücreleri, Gazi Üniversitesi Yayınları, 25 s
- 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, Vol. 6, No 9, 24-33.