

Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen MgNi Alaşımının Elektrokimyasal Hidrojen
Depolama Performansına Al, B, Pd, Ti ve Zr Katkı Elementlerinin Etkisi

Gizem Özdemir

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2011

Effect of Al, B, Pd, Ti and Zr Additive Elements on The Electrochemical Hydrogen
Storage Performance of MgNi Alloy Synthesized by Mechanical Alloying

Gizem Özdemir

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgical Engineering

January 2011

Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen MgNi Alaşımının Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Performansına Al, B, Pd, Ti ve Zr Katkı Elementlerinin Etkisi

Gizem Özdemir

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

Danışman: Prof.Dr.Mustafa Anık

Ocak 2011

ONAY

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Gizem Özdemir'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen MgNi Alaşımının Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Performansına Al, B, Pd, Ti ve Zr Katkı Elementlerinin Etkisi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr.Mustafa Anık

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof.Dr. Mustafa Anık

Üye : Doç.Dr. Aysel Yurt

Üye : Y.Doç.Dr. Osman Nuri Çelik

Üye : Y.Doç.Dr. İbrahim Çelikyürek

Üye : Y.Doç.Dr. Hakan Gaşan

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada mekanik alaşımlandırma ile sentezlenen MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni, Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) ve Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri incelenmiştir. X ışın difraksiyonu çalışmaları amorf/nanokristalin MgNi alaşım yapısını elde etmek için 15 saat öğütmenin yeterli olmasına rağmen anafaz içinde tüm nikelin tamamen çözünmesi için en az 25 saat öğütmenin gerekli olduğunu göstermektedir. Tüm alaşımların deşarj kapasiteleri 15 saat öğütmeye kadar keskin bir şekilde yükselmektedir. 15 ile 25 saat öğütme süresi aralığında alaşım deşarj kapasitelerinde önemli bir değişim görülmemektedir. 25 saatin üzerindeki öğütme sürelerinde, öğütme süresinin artmasıyla alaşım deşarj kapasiteleri düşmektedir. Titanyum, MgNi alaşımının deşarj performansını önemli bir şekilde geliştirmektedir. Alüminyum, MgNi alaşımının ilk deşarj kapasitesini düşürmesine rağmen alaşım kapasite koruma oranını iyileştirmektedir. Borun hiçbir pozitif etkisi olmamasına rağmen zirkonyumun sınırlı da olsa alaşımın çevrim kararlılığı üzerinde olumlu etkisi mevcuttur. MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımları arasında en iyi deşarj performansının Mg_{0.8}Ti_{0.2}Ni alaşımında olduğu gözlemlenmektedir.

Paladyum içeren alaşımların başlangıç deşarj kapasiteleri düşük olmakla beraber şarj / deşarj çevrim kararlılıkları oldukça iyidir (Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni hariç). X-Işın sonuçlarına göre Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni alaşımında MgPd fazı olduğu görülmektedir. Bu fazın Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni alaşımının deşarj performansında büyük bir kayıp oluşturduğu tahmin edilmektedir. Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımları arasında Mg_{0.93}Pd_{0.07}Ni alaşımı en iyi deşarj performansına sahiptir.

Anahtar Kelimeler : MgNi, mekanik alaşımlandırma, elektrokimyasal hidrojen depolama, elektrokimyasal empedans spektroskopisi

SUMMARY

In this study the electrochemical hydrogen storage characteristics of MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni, Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) and Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x = 0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 and 0,2) alloys synthesized by mechanical alloying were investigated. X-ray diffraction studies showed that although 15 h milling was enough to obtain amorphous/nano-crystalline MgNi alloy structure, the dissolution of all nickel in the main phase required at least 25 h milling. The discharge capacities of the alloys were observed to increase sharply up to 15 h milling. Between 15 and 25h milling time, discharge capacities of alloys did not change considerably. Above 25h milling time, the discharge capacities of the alloys reduced with the increase in the milling time. Titanium improved MgNi alloy discharge performance significantly. Although aluminum reduced the initial discharge capacity of MgNi alloy, it improved the alloy capacity retention rate. Despite the absence of any positive effect of boron, zirconium had limited positive effect on the alloy cyclic stability. Among the MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni, Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alloys, Mg_{0.8}Ti_{0.2}Ni alloy has the best discharge performance.

Although palladium including alloys exhibited low initial discharge capacity, the charge/discharge cycle stability of the alloys were quite satisfactory (except Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni). X-ray diffraction studies showed that MgPd phase forms in Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni alloy. This phase was estimated to cause considerable reduction in the discharge capacity of Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni alloy. Among the Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x = 0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 and 0,2) type alloys, Mg_{0.93}Pd_{0.07}Ni alloy has the best discharge performance.

Keywords: MgNi, mechanical alloying, electrochemical hydrogen storage, electrochemical impedance spectroscopy

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yapmış olduğu tüm katkılarından ve sağladığı olanaklardan dolayı danışmanım Prof.Dr. Mustafa Anık'a ve bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan '109M086MAG' nolu projemize verdiği desteklerden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca destekleriyle yanımda olan arkadaşlarım Araş.Gör. Işın Akay Erdoğan'a, Nilüfer Küçükdeveci'ye, Fatma Karanfil'e ve hayatımın her anında yanımda olan değerli aileme sonsuz teşekkürleri borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojen Nedir?.....	2
1.2. Hidrojenin Tarihçesi ve Genel Özellikleri.....	3
1.3. Hidrojenin Kullanım Alanları.....	4
1.4. Yakıt Olarak Hidrojen.....	5
1.5. Hidrojen Enerjisinin Çevresel Yönü.....	8
1.6. Hidrojen Üretimi.....	8
2. HİDROJENİN DEPOLANMASI.....	11
2.1. Metal Hidrürler.....	13
2.2. Metal Hidrürlerin Sınıflandırılması.....	14
2.2.1. AB ₃ metaller arası bileşikleri	15
2.2.2. AB ₂ metaller arası bileşikleri	16
2.2.3. AB metaller arası bileşikleri	16
2.4.1. A ₂ B metaller arası bileşikleri	16
2.3. Magnezyum Esaslı Metal Hidrürler.....	17
2.4. Ni-MH Pillerde Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	17
3. Mg-Ni VE Mg-Pd FAZ DİYAGRAMLARI.....	22
3.1. Mg-Ni Faz Diyagramı.....	22
3.2. Mg-Ni Faz Diyagramı.....	23
4. MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA.....	25
4.1. Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen Malzemeler.....	26

4.2. Mekanik Alaşımlandırmanın Uygulama Alanları.....	26
4.3. Mekanik Alaşımlandırmada Kullanılan Ekipmanlar.....	27
4.3.1. Gezegen (Planetary) Bilyeli Öğütücü (Planetary Ball Mill)	27
4.4. İşlem Parametreleri.....	28
4.4.1. Öğütücü tipi.....	29
4.4.2. Öğütme kabı.....	29
4.4.3. Öğütme hızı.....	30
4.4.4. Öğütme sıcaklığı.....	30
4.4.5. Öğütme süresi.....	31
4.4.6. Öğütme elemanı.....	31
4.4.7. Bilye/Toz oranı.....	32
4.5. Alaşımlandırma Mekanizması.....	33
4.6. Mekanik Alaşımlandırma ile Amorf Yapı Elde Edilmesi.....	34
4.6.1. Amorf yapı oluşumuna etki eden faktörler.....	36
5. ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ.....	37
5.1. Metal Hidrür Elektrotların Eşdeğer Devre İle Modellenmesi	37
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
6.1. Kullanılan Malzemeler.....	40
6.2. Numune Hazırlama.....	40
6.2.1. Eldiven kutu.....	40
6.2.2. Öğütme cihazı.....	41
6.2.3. Soğuk pres cihazı.....	42
6.3. Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Deneyleri.....	43
6.4. Karakterizasyonlar.....	44
6.4.1. X-ışını difraksiyon (XRD) incelemeleri.....	45
6.4.2. Mikro yapı incelemeleri.....	45
6.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	45

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
7.1. Öğütme Süresine Bağlı Olarak MgNi, Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) Alaşımlarının Deşarj Kapasiteleri.....	47
7.2. MgNi, Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) Alaşımlarının Yapısal ve Morfolojik Özellikleri.....	50
7.3. MgNi, Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) Alaşımlarının Hidrojen Depolama Kapasiteleri ve Çevrim Kararlılığı....	53
7.4. Öğütme Süresine Bağlı Olarak MgNi ve Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) Alaşımlarının Deşarj Kapasiteleri.....	59
7.5. MgNi ve Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x = 0,1 ve 0,2) Alaşımlarının X-Işın Difraksiyonları.....	60
7.6. MgNi ve Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) Alaşımlarının Hidrojen Depolama Kapasiteleri ve Çevrim Kararlılığı....	62
7.7. Alaşımların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	68
8. GENEL SONUÇLAR.....	85
7. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Hidrojen enerjisinin kullanım alanları (Veziroğlu, N., 2000).....	4
Şekil 2.1. Hidrojen depolama yöntemleri ve elde edilebilecek hidrojen miktarları (Bozkurt, 2005).....	11
Şekil 2.2. Metal hidrür soy ağacı (Sandrock, 1999; Gaşan, 2008).....	14
Şekil 2.3. Bir hidrojen depolama alaşımı için şarj/deşarj eğrisinin şematik gösterimi (Zhao and Ma, 2009).....	20
Şekil 2.4. Hidrojenin metallerde emiliminin şematik gösterimi (Schlapbach and Züttel, 2001; Züttel, 2004; Gaşan, 2008).....	21
Şekil 3.1. Mg-Ni faz diyagramı (Gupta, 2004).....	22
Şekil 3.2. Mg -Pd faz diyagramı (Gupta, 2004).....	23
Şekil 3.3. Mg ₆ Pd, Mg ₄ Pd, Mg ₃ Pd, Mg ₅ Pd ₂ , MgPd ve Mg _{0.9} Pd _{1.1} ara bileşiklerinin 0 °K'de oluşum entalpileri (Fernandez, et.al., 2009).....	24
Şekil 4.1. a) Fritsch Pulverisette dört istasyonlu bilyalı öğütücü. b) Bilyalı öğütücü içinde bilya hareketi sistematik diyagramı. (Suryanarayana, 2001).....	28
Şekil 4.2. Tozun bilyalar arasında sıkışma şekli (Wiechert, et al., 2000).....	33
Şekil 4.3. Mekanik alaşımlandırma sürecinde atomik çözelti elde etme (Suryanarayana,2001).....	34
Şekil 5.1. Metal hidrür elektrodun şematik empedans diyagramı (Kuriyama, et.al., 1993).....	38
Şekil 5.2. Metal hidrür elektrotların modellendiği eşdeğer devre (Kuriyama, et.al., 1993).....	38
Şekil 6.1. Eldiven kutu.....	41
Şekil 6.2. Mekanik alaşımlandırmada kullanılan, a) Gezegen öğütücü ve b) çelik kaplar ve bilyeler.....	42
Şekil 6.3. Numune hazırlamada kullanılan, a) Soğuk pres cihazı, b) Elde edilen pelet numune.....	43
Şekil 6.4. Potansiyostatik/galvanostatik cihaz üniteleri.....	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.5. Depolama deneylerinde kullanılan üç elektrotlu hücre.....	45
Şekil 6.6. PARSTAT 2273 ünitesi.....	46
Şekil 7.1. MgNi ve Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının öğütme sürelerine bağlı deşarj kapasiteleri.....	48
Şekil 7.2. MgNi ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının öğütme sürelerine bağlı deşarj kapasiteleri	49
Şekil 7.3. 15 ve 25 saat öğütülmüş MgNi alaşımlarının X-Işın grafikleri.....	50
Şekil 7.4. a)MgNi, Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni(M = Al, B, Ti, Zr) b) MgNi, Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının X-Işın grafikleri.....	51
Şekil 7.5. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş a)MgNi, b) Mg _{0.9} Ti _{0.1} Ni, c) Mg _{0.9} Al _{0.1} Ni ve d) Mg _{0.8} Zr _{0.2} Ni alaşımlarının toz morfolojileri.....	52
Şekil 7.6. 25 saat öğütülmüş MgNi alaşımının ortalama toz boyutunu grafiği.....	53
Şekil 7.7. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının çevrim sayılarına bağlı deşarj kapasiteleri.....	55
Şekil 7.8. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının kapasite koruma oranları.....	56
Şekil 7.9. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının çevrim sayılarına bağlı deşarj kapasiteleri	57
Şekil 7.10. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının kapasite koruma oranları.....	58
Şekil 7.11. MgNi ve Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının öğütme sürelerine bağlı deşarj kapasiteleri.....	60
Şekil 7.12. 15 ve 25 saat öğütülmüş Mg _{0.9} Pd _{0.1} Ni alaşımlarının X-Işın grafikleri....	61
Şekil 7.13. MgNi ve Mg _{0.9} Pd _{0.1} Ni ve Mg _{0.8} Pd _{0.2} Ni alaşımlarının X-Işın grafikleri..	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.14. 25 saat öğütlemeyle sentezlenmiş MgNi alaşımı ve Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının çevrim sayılarına bağlı deşarj kapasiteleri.....	64
Şekil 7.15. 25 saat öğütlemeyle sentezlenmiş MgNi alaşımı ve Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının kapasite koruma oranları.....	65
Şekil 7.16. Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarında Pd atomik oranının deşarj kapasitelerine etkisi.....	68
Şekil 7.17. Şarj edilmemiş MgNi alaşımının potansiyodinamik polarizasyon davranışı.....	69
Şekil 7.18. 25 saat öğütülmüş şarj edilmiş MgNi alaşımının deşarj davranışı.....	70
Şekil 7.19. 25 saat öğütülmüş MgNi alaşımının %0, %20, %50 Ve %80 deşarj seviyelerindeki empedans eğrileri.....	73
Şekil 7.20. 25 saat öğütülmüş MgNi alaşımının %100 deşarj seviyesindeki empedans eğrisi.....	74
Şekil 7.21. 25 saat öğütülmüş Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının %20 deşarj seviyesindeki empedans eğrileri.....	77
Şekil 7.22. 25 saat öğütülmüş Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının %80 deşarj seviyesindeki empedans eğrileri.....	78
Şekil 7.23. 25 saat öğütülmüş Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının %100 deşarj seviyesindeki empedans eğrileri.....	79
Şekil 7.24. 25 saat öğütülmüş . MgNi ve Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının %0 ve %50 deşarj seviyelerindeki empedans eğrileri.....	82
Şekil 7.25. 25 saat öğütülmüş . MgNi ve Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının %80 ve %100 deşarj seviyelerindeki empedans eğrileri.....	83

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Hidrojenin genel özellikleri (Bozkurt, 2005).....	3
Çizelge 1.2. Çeşitli yakıtların enerji yoğunlukları (Baybörü, 2001 : Gaşan, 2008)....	7
Çizelge 1.3. Farklı enerji sistemlerinden üretilen kirleticilerin miktarları (Bozkurt, 2005).....	8
Çizelge 2.1. Bazı önemli metal hidrürler(Zhou, 2005: Gaşan, 2008).....	15
Çizelge 7.1. 25 saat öğütlemeyle sentezlenmiş MgNi, Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 20. çevrimdeki kapasite koruma oranları.....	59
Çizelge 7.2. 25 saat öğütlemeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 20. çevrimdeki kapasite koruma oranları	66
Çizelge 7.3. 25 saat öğütülmüş MgNi, Mg _{0.9} (M) _{0.1} Ni ve Mg _{0.8} (M) _{0.2} Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının tüm deşarj seviyelerindeki yük transfer dirençleri	80
Çizelge 7.4. 25 saat öğütülmüş MgNi ve Mg _{1-x} (Pd) _x Ni (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının tüm deşarj seviyelerindeki yük transfer dirençleri.....	84

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Dünyanın sahip olduğu petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların özellikle 20.yüzyılda yoğun bir şekilde kullanılması ile, asit yağmurları ve küresel ısınma gibi etkiler, dünyayı belki de geriye dönüşü zor bir çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmıştır. Burada göz önüne alınması gereken önemli bir başka konu da, fosil yataklarının belirli bir rezerve sahip olması ve bu şekilde sorumsuzca kullanım sürerse 21.yüzyılın ikinci yarısında bu yakıtlardan eser kalmayacağı gerçeğidir.

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

Sera gazları emisyonlarının kontrolünün sağlanması; fosil yakıtların tüketiminin azaltılması, fosil yakıtlardan kaynaklanan CO₂'in ayrıştırılması ve düşük karbonlu veya karbon içermeyen doğal gaz, yenilenebilir ve nükleer gibi enerji kaynaklarının kullanımına bağlıdır. Günümüzde artan enerji ihtiyacının karşılanabilmesi ve kullanılan

fosil yakıtların yarattığı olumsuz etkilerin ortadan kaldırılabilmesi için alternatif enerji kaynaklarının kullanımına yönelik olarak yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. Alternatif enerji kaynakları içinde hidrojen; üretim ve kullanımı esnasında emisyon içermemesi ve çok çeşitli kaynaklardan elde edilebilmesi gibi üstün özellikleri nedeniyle geleceğin ideal sürdürülebilir enerji sistemi olarak görülmektedir. Ancak hidrojen teknolojisine geçilebilmesi için; hidrojenin üretilmesi, iletimi, depolanması ve kullanımında karşılaşılan güçlüklerin ortadan kaldırılması gerekmektedir (Conte, et al., 2001; Gaşan, 2008).

Şu anda kullanılmakta olan, hidrojenin gaz, sıvı ve katı halde depolama yöntemlerinden hiçbiri güvenlik ve verimlilik gereksinimlerini tek başına karşılayamamaktadır. Gaz halde depolamanın büyük hacimde güvenli kaplar gerektirmesi, sıvı halde depolamada ise hidrojenin sıvılaştırılması için gereken enerji miktarının fazla olması nedeniyle hidrojen teknolojisinin yaygınlaşmasında bu yöntemlerin kullanımının mümkün olmayacağı görülmektedir. Ancak, son yıllarda hidrojenin katı halde depolanması ile ilgili çalışmalarda umut verici sonuçlar alınmıştır. Hidrojenin katı halde depolanmasında kullanılan malzemeler arasında magnezyum, ucuzluğu, hafifliği ve kolay bulunan bir element olması nedeniyle dikkat çekmektedir (Gaşan, 2008).

1.1. Hidrojen Nedir?

Dünyadaki en basit atom yapısına sahip hidrojen, günümüzde kabul gören evrenin oluşumu kuramında belirtildiği gibi, bütün yıldızların ve gezegenlerin temel maddesidir. Evrende %90'dan fazla hidrojen bulunmaktadır ve çevreye en uyumlu elementtir. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının yakıtı da yine hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Periyodik sistemin ilk elementi olan hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve orbitalinde bir elektron bulunur. Döteryum ve Tritiyum adı verilen iki izotopu vardır. Doğada bileşik halinde çok yaygındır. Örneğin, su içinde hidrojen oksijenle bileşik halde bulunmaktadır.

1.2. Hidrojenin Tarihçesi ve Genel Özellikleri

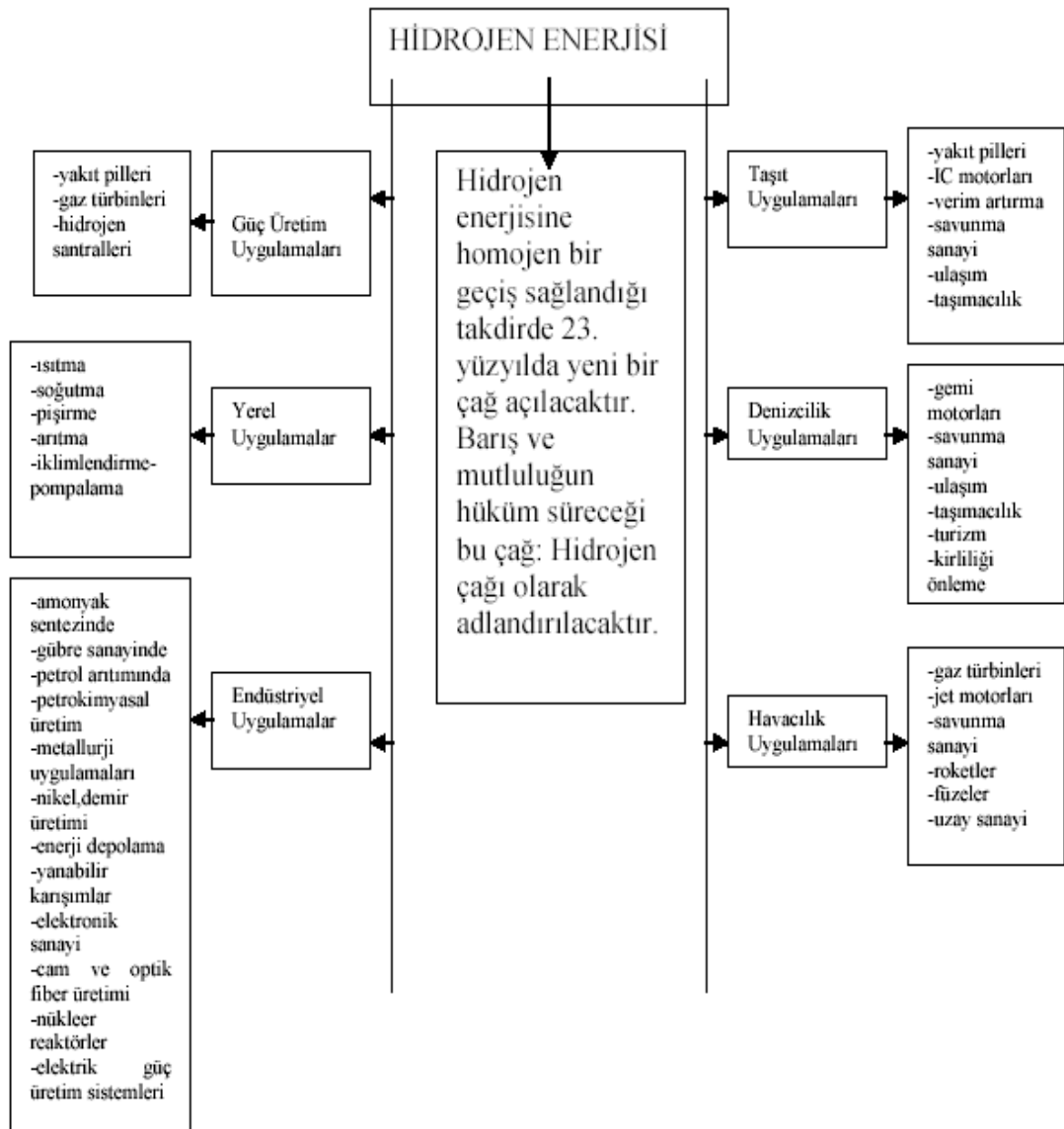
Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Çizelge 1.1' de hidrojenin genel özellikleri detaylı bir şekilde verilmektedir. Endüstri devriminden önceki dönemlerde hidrojen, metallerin asit ile tepkimesi sonucu elde edilirken endüstri devrimiyle birlikte (19.yüzyılın ikinci yarısı), kömür-su-gaz tepkimeleri ile elde edilmeye başlanmıştır. Doğal gazın 1940 yıllarında kullanılabilir olmasından önce, buhar/demir işlemleri hidrojen üretiminde yer alan önemli bir yöntem idi. 20. yüzyılın ikinci yarısında ise elektroliz yöntemi başlıca hidrojen üretim şekli olmuştur (Türe, 2001).

Çizelge 1.1. Hidrojenin genel özellikleri (Bozkurt, 2005).

		Birimi
Molekül Ağırlığı	2,016	kg/kmol
Yoğunluğu	0,0838	kg/m ³
Üst Isıl Değer (Kütlesel)	141,9	MJ/kg
Üst Isıl Değer (Hacimsel)	11,89	Mj/m ³
Alt Isıl Değer (Kütlesel)	119,9	MJ/kg
Alt Isıl Değer (Hacimsel)	10,05	Mj/m ³
Kaynama Sıcaklığı	20,3	K
Sıvı Yoğunluğu	70,8	kg/m ³
Kritik Noktadaki Sıcaklık	32,94	K
Kritik Noktadaki Basınç	12,84	Bar
Kritik Noktadaki Yoğunluk	31,40	kg/m ³
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı	858	K
Havada Tutuşma Limitleri	4-75	% Hacimsel
Havadaki Stokiometrik Karışım	29,53	% Hacimsel
Havadaki Alev Sıcaklığı	2318	K
Difüzyon Katsayısı	0,61	cm ² /s
Özgül Isısı	14,89	kJ/kg.K

1.3. Hidrojenin Kullanım Alanları

Ulaşım, endüstride ve evlerde önemli bir yeri olan hidrojen, günümüzde büyük miktarlarda üretilip çok geniş ve farklı alanlarda kullanılmaktadır. Hidrojenin enerjisinin kullanıldığı başlıca alanlar Şekil 1.1’ de gösterilmektedir (Veziroğlu, N., 2000).



Şekil 1.1. Hidrojen enerjisinin kullanım alanları (Veziroğlu, N.,2000)

Ayrıca hidrojen enerjisinin kullanım amaçlarını 3 gruba ayırmak mümkündür :

Katalitik Hidrojenleme:

- Amonyak sentezi
- Metil alkol sentezi
- Sıvı yakıt sentezi
- Bitkisel yağ katılaştırma
- Yağ asitlerinden alkol eldesi
- Fenolden kapalı hegzanol, benzenden kapalı hegzan eldesi
- Yapay iplik eldesi
- İlaç üretimi

Yakıt Olarak:

- Kaynak alevi
- Metal ısı bileşiminde
- Elektrik üretiminde
- Roketlerde

Metalurjide:

- İndirgeme maddesi
- Tungsten ve molibden eldesi
- Metal hidrürleri hazırlama (Türe, 2001).

1.4. Yakıt Olarak Hidrojen

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

- Kolay ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli,
- Taşınırken enerji kaybı olmamalı veya çok az olmalı,

- Her yerde kullanılabilmesi,
- Depolanabilmesi,
- Tükenmez olmalı,
- Temiz olmalı,
- Birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı,
- Değişik şekillerde, örneğin, doğrudan yakarak veya kimyasal yolla kullanılabilmesi,
- Güvenli olmalı,
- Isı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmesi,
- Çevre üzerinde hiç olumsuz etkisi olmamalı,
- Çok yüksek verimle enerji üretebilmesi,
- Karbon içermemeli,
- Ekonomik ve çok hafif olmalıdır (Türe, 2001).

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

Hidrojen diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında birim ağırlık başına daha fazla enerji üretir (Baybörü, 2001: Gaşan, 2008). 1 kg sıvı hale getirilmiş hidrojenin ısı değeri 120 milyon joule'dür. 1 kg sıvı uçak yakıtının ısı değeri ise 44 milyon joule'dir. Hidrojenin ısı değeri tüm yakıtlardan fazladır. Hidrojenin bu özelliğinden dolayı, uzay araçlarında sıvı hidrojen kullanılmaktadır (İTO, 2005). Çeşitli yakıtlar ile hidrojenin enerji yoğunlukları Çizelge 1.2'de verilmiştir (Baybörü, 2001: Gaşan, 2008).

Çizelge 1.2. Çeşitli yakıtların enerji yoğunlukları (Baybörü, 2001 : Gaşan, 2008).

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

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

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

1.5. Hidrojen Enerjisinin Çevresel Yönü

Hidrojen kullanımı çok temiz bir yakıttır. Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su üretilir. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden NO_x oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir. Diğer yakıtların aksine hidrojen, elementlerden üretilen kirlenici içermez. Bu nedenle de SO_2 , CO, CO_2 gibi uçucu organik kimyasallar oluşmamaktadır. Çizelge 1.3' de farklı enerji sistemlerinden üretilen kirlenicilerin miktarları görülmektedir (Bozkurt, 2005).

Çizelge 1.3. Farklı enerji sistemlerinden üretilen kirlenicilerin miktarları (Bozkurt, 2005).

Kirlenici	Fosil Yakıt Sistemi (kg/GJ)	Kömür/Sentetik Fosil Sistem (kg/GJ)	Solar-Hidrojen Sistemi (kg/GJ)
CO_2	72,40	100,00	0
CO	0,80	0,65	0
SO_2	0,38	0,50	0
NO_x	0,34	0,32	0,10
HC	0,20	0,12	0
Partikül Madde	0,09	0,14	0

1.6. Hidrojen Üretimi

Hidrojen temiz ve petrolden üç kat daha fazla enerji değerine sahip bir yakıt olmasına karşın, doğal bir yakıt olmamasından dolayı, enerji kaynağı olarak kullanımının sağlanabilmesi için gerekli işlemler, üretim maliyetini petrol ürünlerinin yaklaşık üç katına yükseltmektedir (Zhou, 2005; Gaşan, 2008). Hidrojenin temel kaynakları; hidrokarbon (C_xH_y) fosil yakıtlar ve sudur (H_2O). Hidrojen en çok doğal gaz, benzin ve

kömür gibi fosil yakıtlardan üretilmektedir (Veziroğlu and Barbir, 1998; Gaşan, 2008). Endüstride yılda on milyonlarca ton hidrojen üretilmektedir. Günümüzde hidrojen üretiminde kullanılan yöntemler kısaca şu şekilde özetlenmektedir (Larsen, et al., 2004; Veziroğlu and Barbir, 1998; Sherif, et. al., 2005; Gaşan, 2008):

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

BÖLÜM 2

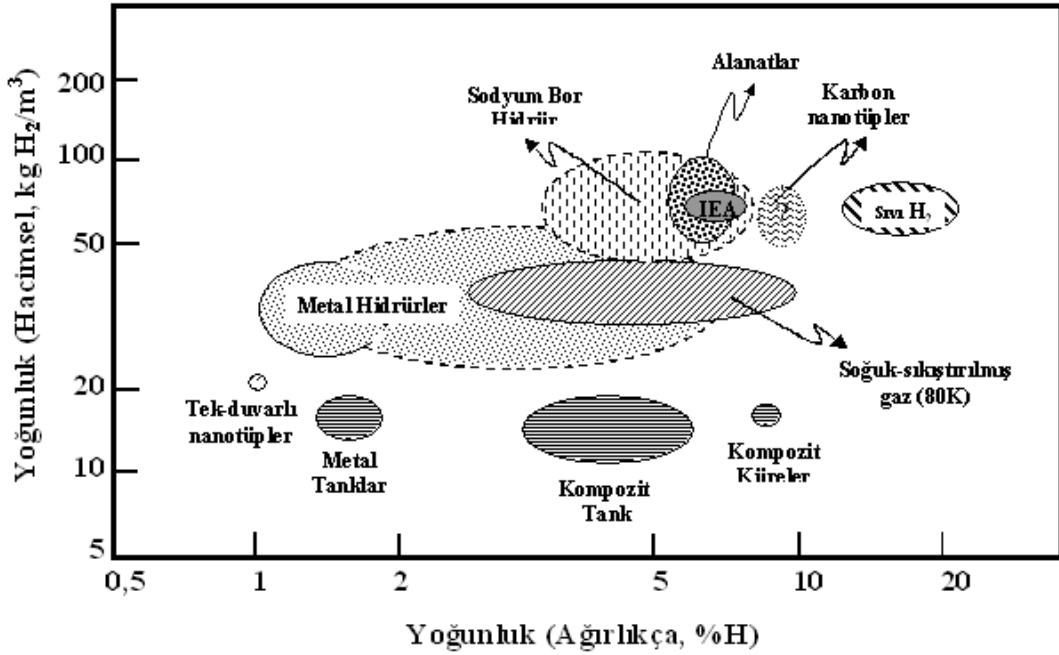
HİDROJENİN DEPOLANMASI

Yapılan araştırmalar sonucunda, mevcut koşullarda hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık 3 kat pahalı olduğu ve bu yüzden de yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının, hidrojen üretiminde maliyeti düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağı ortaya çıkmıştır (şahin, 2006).

Depolanabilirliği, hidrojenin belki de en önemli özelliğidir. Gerek sabit gerekse taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir tarzda depolanabilmesi gereklidir. Taşınabilir uygulamalarda, ilave olarak depolamada hafiflik önem kazanmaktadır (şahin, 2006).

Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolama katı halde metallerde ve alanatlarda olabileceği gibi, sodyum bor bileşiğindeki gibi sıvı halde de olabilmektedir (Bozkurt, 2005).

Farklı depolama yöntemlerinde elde edilebilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunluk değerleri şekil 2.1’de verilmektedir (Bozkurt, 2005).



Şekil 2.1. Hidrojen depolama yöntemleri ve elde edilebilecek hidrojen miktarları (Bozkurt, 2005).

Hidrojen depolama yöntemleri iki başlıkta sınıflanabilmektedir:

1. Mobil Uygulamalar İçin Depolama Yöntemleri:

- Basınçlı gaz ve düşük sıcaklıkta sıvı (özel tanklar içinde)
- Boru hatları
- Metal hidrürler, metal nanoyapılar
- Karbon nanoyapılar, cam mikrokürecikler

2. Sabit Uygulamalar İçin Depolama Yöntemleri:

- Gözenekli akiferler (su, doğal gaz, petrol yatakları)
- Mağaralar (tuz yatakları, eski madenler vb.) (Bozkurt, 2005).

Gaz halde depolama günümüzde ticari olarak en fazla kullanılan teknoloji olup 200-250 bar basınçta hidrojenin sıkıştırıldığı çelik ve alüminyum basınçlı kaplarda yapılmaktadır. Ancak bu koşullarda, enerji yoğunluğu beklentileri karşılamaktan çok

uzaktır ve istenilen enerji yoğunluğu için yaklaşık 4 kat daha fazla basınç gerekmektedir. Hidrojenin çok küçük molekül yapısı nedeniyle depolandığı kapta bağlantı noktalarından sızması ve metallerde hidrojen gevrekliğine yol açması gaz halde depolamanın diğer sorunlarıdır. Dolayısıyla, hidrojenin gaz halde depolanması sıvı fosil yakıtların yerini alacaksa, çok daha hafif basınçlı kapların üretilmesi gibi önemli oranda teknolojik gelişmeye gerek vardır (Pettersson and Hjortsberg, 1999; Zhou, 2005; Larsen, et al., 2004; Utgikar and Thieses, 2005; Gaşan, 2008). Hidrojen sabit uygulamalar için, doğal gazda olduğu gibi yeraltındaki mağaralar, akiferler gibi boşluklar kullanılarak, gaz halinde depolanabilmektedir (Veziroğlu and F.Barbir, 1998; Gaşan, 2008).

Hidrojenin sıvı halde depolanması $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutmayı gerektirir. Sıvı hidrojenin yoğunluğu (70 kg.m^{-3}) her ne kadar sıvı için düşük olsa da, 200 bar basınçta depolanan gaz hidrojenden daha fazladır. Bu nedenle, endüstriyel dağıtımda sıvı halde depolama, gaz halde depolamadan daha fazla tercih edilmektedir. Ancak, sıvılaştırma işleminin hidrojenin toplam enerji içeriğinin %30-40'ını gerektirmesi, yöntemin dezavantajıdır (Larsen, et al., 2004; Conte, et al., 2004; Gaşan, 2008).

Hidrojenin uygun bir katı malzeme ile fiziksel veya kimyasal olarak birleşerek depolanmasında, gaz ve sıvı depolamaya oranla daha yüksek hidrojen elde edilir. Ayrıca, gaz ve sıvı depolamada oldukça yüksek basınç veya düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulurken, katı hal depolamada ortam basınç ve sıcaklığına yakın koşullarda depolama yapılabilmektedir. Hidrojenin katı halde depolanması, en uygun ve güvenli depolama yöntemidir (Mao and Chen, 2007; Gaşan, 2008).

Karbon nanotüpler hidrojenin adsorbsiyonla yüzeyde depolanmasında, kimyasal kararlılıkları, yüksek yüzey alanı, boşluklu yapısı ve hafiflikleri nedeniyle umut verici malzemeler olarak dikkat çekmektedir (Rakhi, et al., 2007; Gaşan, 2008).

Ancak, metal hidrürlerle ilgili yapılan çalışmalarda elde edilen depolama sonuçları çok küçük farklılıklar gösterirken, karbon nanotüplerle yapılan depolama çalışmalarının sonuçları, çalışmayı yapan gruplara göre büyük farklılıklar göstermektedir. Bu sorunun, kullanılan karbon bileşiklerinin farklılığından ve karakterize edilmelerinin

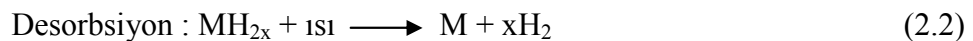
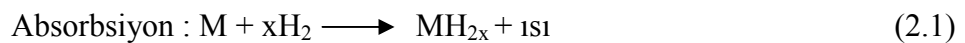
güç olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Hirscher, et al., 2003; Larsen, et al., 2004; Gaşan, 2008). Bu çalışmanın esas konusunu oluşturan metal hidrürler ise sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.1. Metal Hidrürler

Oldukça reaktif bir element olan hidrojen, birçok metal ve alaşımı ile birleşerek hidrürleri oluşturur (Wagemans, 2006; Gaşan 2008). Metalik ve kompleks hidrürler şeklinde sınıflandırılan iki tür hidrür arasındaki temel fark, kompleks hidrürlerde hidrojenin, emilmesi sırasında iyonik veya kovalent bileşiklere dönüşmesidir (Mao and Chen, 2007). Genel olarak metal hidrür oluşumu, H₂ molekülünün metal yüzeyinde kimyasal emilimle ayrışması ve daha sonra H atomlarının kristal kafes içine yayılımı ile gerçekleşir. Bu teknikle hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır.

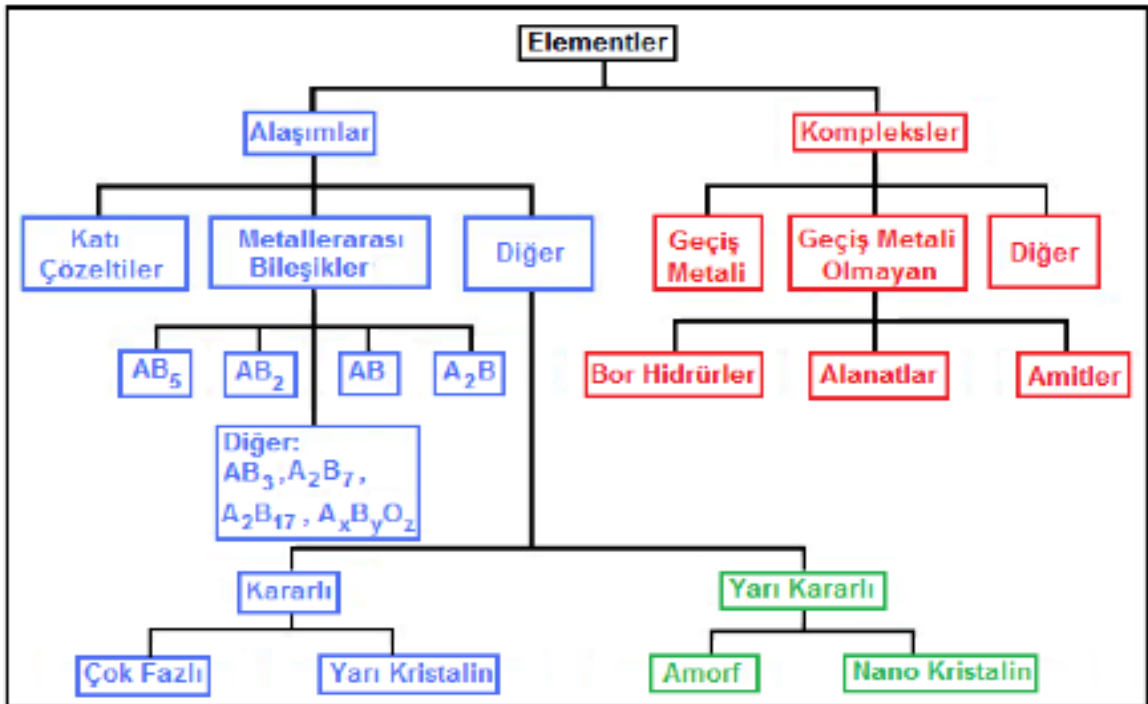
Metal hidrür oluşumu kısaca, hidrojen moleküllerinin metal yüzeyine yaklaşması, burada hidrojen atomlarına ayrılarak yüzeyde fiziksel emilim gerçekleşmesi ve kimyasal emilimi takiben hidrojen atomlarının metalle reaksiyona girmesi şeklinde açıklanabilir (Schlapbach and Züttel, 2001). Metal hidrür oluşumu, H₂ molekülünün metal yüzeyinde kimyasal emilimle ayrışması ve daha sonra H atomlarının kristal kafes içine yayılımı ile gerçekleşir. Metal hidrür oluşumu ekzotermik bir reaksiyondur ve hidrojenin geri bırakımı belirli sıcaklık ve basınçta olur (Chandra, et al., 2006).

Metal ve hidrojen arasında reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:



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

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).



Şekil 2.2. Metal hidrür soy ağacı (Sandrock, 1999; Gaşan, 2008).

2.2. Metal Hidrürlerin Sınıflandırılması

Hidrojen depolayıcı metal hidrürlerden bazıları Çizelge 2.1’de verilmektedir. İki elementin bileşiminden oluşan metal hidrür prototipinde A elementi genellikle nadir toprak ya da alkalin toprak metali olup kararlı hidrür oluşturma eğilimindedir. B elementi ise genellikle geçiş metali olup sadece kararsız hidrür oluşturur. Hidrojenin

ayırışmasında mükemmel bir katalizör olmasından dolayı, nikel genellikle B elementi olarak kullanılır (Zhou, 2005).

Çizelge 2.1. Bazı önemli metal hidrürler (Zhou, 2005; Gaşan, 2008).

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

2.2.1. AB₅ metaller arası bileşikleri

AB₅ metallerarası bileşikleri 100°C sıcaklığa kadar birkaç atmosfer basınçta hidrürleri oluştururlar. Bu bileşiklerin dikkat çekici diğer özellikleri ise; düşük histerisiz, gaz empüriteleri tolere edebilmeleri ve aktivasyonlarının kolay olmasıdır (Esayed, 2001: Gaşan, 2008). AB₅ metallerarası bileşikleri genellikle hegzagonal kristal yapısındadır. A elementi Ca veya Y, Zr, vd. gibi elementlerden bir veya birkaçıdır. B elementleri ise başta Ni olmak üzere Co, Al, Mn, Fe, Cu, Sn, Si, Ti, vd. elementlerden oluşur. Günümüz ticari AB₅ hidrürleri genellikle A tarafında La esaslı karışık metallerin (Ce+La+Nd+Pr), B tarafında ise Ni+Al+Mn+Co+... kullanılması ile üretilmektedir. Metalurjisi çok iyi bilinen bu bileşiklerin vakum indüksiyon ergitmesi ile büyük ticari miktarlarda kolayca üretilmesi mümkündür. Alaşım hammadde maliyeti AB₂ ve AB grubu hidrürlerden bir miktar yüksektir. Bu grubun en dikkat çekici olanları LaNi₅ ve CaNi₅ metallerarası bileşikleridir (Sandrock, 1999: Gaşan, 2008).

2.2.2. AB₂ metaller arası bileşikleri

AB₂ metallerarası bileşikleri genellikle hegzagonal veya kübik yapıdadır. A tarafı, IV A grubu (Ti, Zr, Hf) ve/veya nadir toprak serisi veya Th elementidir. B tarafı ise, geçiş veya geçiş metali olmayan, atom numarası 23-26 (V, Cr, Mn, Fe) olan elementlerdendir. AB₂ grubu, özellikle A tarafı Zr yerine Ti metalinden oluşuyorsa, maliyet açısından AB₅ grubundan çok daha avantajlıdır. Ancak aktivasyonları daha zordur (Sandrock, 1999; Gaşan, 2008).

2.2.3. AB metaller arası bileşikleri

AB grubu, hidrojenin en düşük maliyetle depolandığı bileşiklerdir. En önemli bileşik TiFe metallerarası bileşigidir (Esayed, 2001). TiFe esaslı AB alaşımları düzenli hacim merkezli kübik yapıdadır. TiFe ve TiFe_{0.85}Mn_{0.15} bileşikleri hacimsel ve ağırlıkça hidrojen kapasiteleri, AB₅ ve AB₂ gruplarının en iyilerinden bile daha yüksektir. Ancak yüzeylerinde oluşan pasif oksit tabakasına bağlı olarak, aktivasyonları nispeten yavaş ve güçtür (Sandrock, 1999; Gaşan, 2008). Bu tez çalışmasında, pasif oksit tabakasının doğurduğu olumsuz sonuçlar ilerleyen bölümlerde incelenecektir.

2.2.4. A₂B metaller arası bileşikleri

A₂B grubu metallerarası bileşikleri, farklı kristal yapılarda olabilirler. Yüksek depolama kapasitelerine sahip olmalarına rağmen, yüksek termal kararlılıkları teknolojik gelişmelerinin önünde engeldir. Bu sınıfın en önemli alaşımı Mg₂Ni, hafifliğinin yanı sıra aktivasyona ihtiyaç duymaması ve hızlı kinetik özelliği ile oldukça dikkat çekmektedir (Esayed, 2001; Gaşan, 2008).

2.3. Magnezyum Esaslı Metal Hidrürler

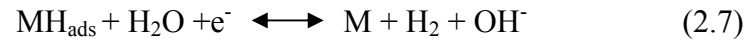
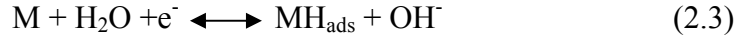
Magnezyum esaslı hidrojen depolama alaşımları yüksek teorik kapasiteleri (ağ.%7.6), düşük fiyatları, hafif olmaları ve çevreye zarar vermemelerinden dolayı dikkat çekmektedir. Oda sıcaklığında yavaş hidrürleme kinetikleri bu alaşımların pratik uygulamalarını engellemektedir. Bunu düzeltebilmek için yoğun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

Mg-Ni alaşımları mekanik alaşımlandırmayla üretildiği zaman gerçekleşen yapıda hidrojen atomlarının yerleşebileceği ekstra boşluk oluşmakta ve bu yapı içerisinde atomik hidrojen difüzyonunda hızlanmaktadır (Liu, 2005). Ancak şarj edilebilir pillerdeki pratik kullanımları için bu alaşımların şarj (yapıya hidrojen girişi) / deşarj (yapıdan hidrojen çıkışı) çevrim kapasiteleri halen istenilen seviyenin çok altındadır. İlk deşarj kapasiteleri çok yüksek olsa bile sonraki çevrimlerde elde edilen deşarj kapasiteleri oldukça düşüktür. Bu düşüşün temel sebebi alaşım yüzeyinde güçlü bazik çözeltilerde oluşan $Mg(OH)_2$ tabakasının meydana gelmesidir. Mekanik alaşımlandırılmış MgNi fazının deneysel olarak ölçülen deşarj kapasitesi, teorik deşarj kapasitesinden çok daha azdır. Bu yüzden deşarj kapasitesini arttıracak yöntemler gereklidir (Goo, et. al., 2000). Yüksek performanslı hidrojen depolama Mg alaşımlarını geliştirmek için alaşım kompozisyonunun modifikasyonu yaygın uygulamalardandır. Bu çalışmada kullanılan mekanik alaşımlandırma yöntemi ve bu yöntem ile MgNi' in hidrojen depolama özelliklerinin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalarla ilgili ayrıntılı bilgiler ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

2.4. Ni-MH Pillerde Gerçekleşen Reaksiyonlar

Ni-MH piller, bir hidrojen depolama elektrodu ve bir $Ni(OH)_2/NiOOH$ yardımcı elektrot içeren elektrokimyasal bir sistem içerirler. Hidrojen depolama alaşımı Ni-MH pilin gücünde ve servis ömründe baskın bir rol oynar ve pilin elektrokimyasal özelliklerini belirler, bu yüzden halen geniş çaplı olarak araştırılmaktadır. Hidrojen

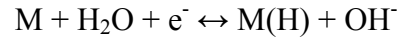
depolama alışımları için hidrojen açığa çıkma reaksiyonu (HER) aşağıdaki adımları içerir:



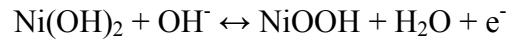
Bu adımlar, yüzeye tutunma (adsorbsiyon)/geri bırakım, yüzey penetrasyon, hidrojen difüzyonu ve metal hidrürün oluşum/parçalanma adımlarıdır. HER'in ilk adımında, suyun ayrışmasıyla hidrojen depolama alışımlarının yüzeyinde hidrojen atomlarının adsorbsiyonu meydana gelir. Bu atomlar, metal hidrür oluşturmak için absorbe olabilir; fakat reaksiyon 2.6 ve reaksiyon 2.7'ye göre hidrojen gazı üretmek için beraber kombine de olabilirler. Bu adımlar, şekil 2.3' te gösterildiği gibi hidrojen depolama alışımları için şarj/deşarj eğrilerinde de etkin bir şekilde tanımlanabilir. OA aşamasında, elektrodun potansiyeli zamanla ya da hidrojen içeriği ile hızla değişir. Bu aşama α -fazı olarak adlandırılan bir katı eriyiğin oluştuğu aşamadır. Bu aşamadan sonra, AB kısmında, hidrojen içeriği artarken potansiyel sabit kalır. Bu sabit plato bölgesi, α fazının β fazı olarak adlandırılan metal hidrüre kademeli dönüşümünü gösterir. Sonunda, eğri tekrar eğimli olmaya başlar bu da α fazından β fazına dönüşümün bittiğini anlatır. Sonuç olarak, şarj zamanının ek artışıyla hidrojen değişimi prosesine tekabül eden ve elektrodun şarjının doymuş olduğunu gösteren başka bir plato bölgesi vardır. Deşarj esnasında, şarj prosesini tersine çevirerek β fazı, α fazına ayırır. Hidrojen depolama alışımlarının performansı, elektrot yüzeyinde yük transfer reaksiyonunun kinetiği, absorbe olmuş durum ve adsorbe olmuş durum arasındaki hidrojen transfer hızı, yığın (bulk) ve elektrot yüzeyi arasında absorbe olmuş hidrojenin difüzyonu gibi her iki fazında bir arada bulunduğu aşamadan hesaplanır (Zhao and Ma, 2009).

Özetle şarj ve deşarj basitçe şu reaksiyonlardan oluşmaktadır;

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



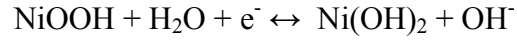
Pozitif elektrotta; şarj reaksiyonu nikel hidroksitin oksidasyonu temeline dayanır.

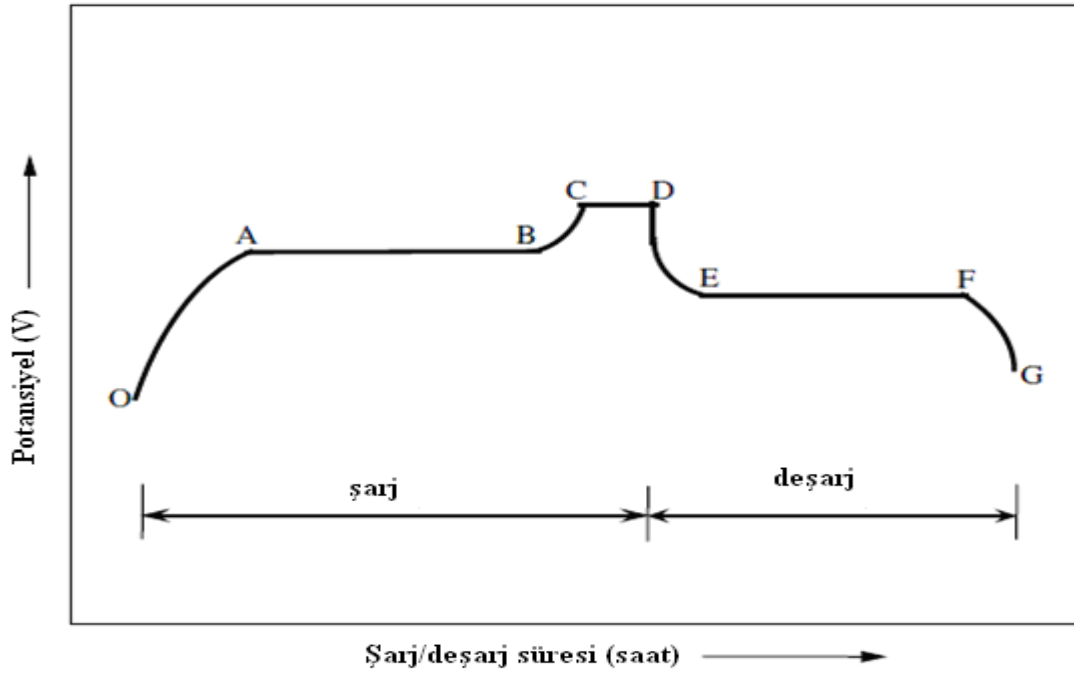


- **Deşarj:** Negatif elektrotta hidrojen geri salınır ve sudan gelen hidroksil iyonuyla birleşir. Aynı zamanda devreye elektron katılır.



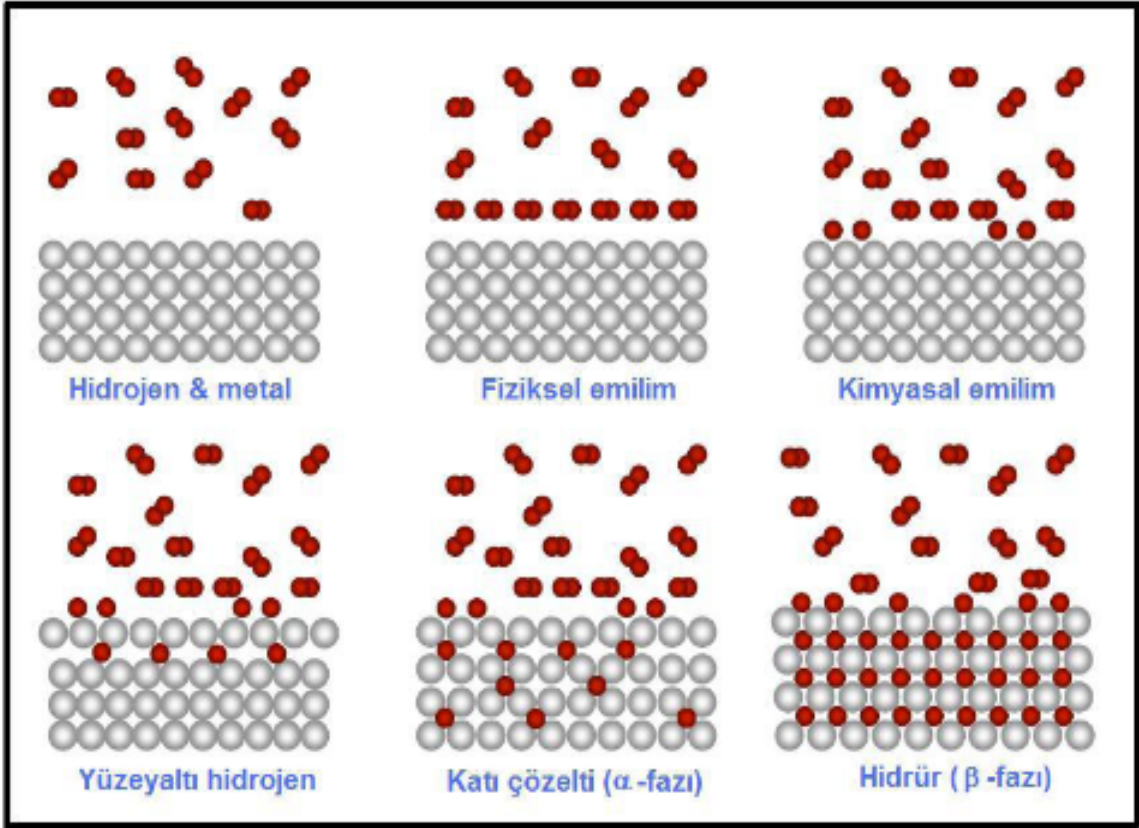
Pozitif elektrotta, nikel oksid-hidroksit nikel hidroksite indirgenir.





Şekil 2.3. Bir hidrojen depolama alaşımı için şarj/deşarj eğrisinin şematik gösterimi (Zhao and Ma, 2009).

Şekil 2.4'te şematik gösterimi verilen, hidrojen gazının metal ile reaksiyonu yukarıda anlatıldığı gibi gerçekleşir ve 'emilim (absorbsiyon)' olarak adlandırılır. Metal hidrür oluşumu kısaca; hidrojen moleküllerinin metal yüzeyine yaklaşması, burada hidrojen atomlarına ayrılarak yüzeyde fiziksel emilimin gerçekleşmesi ve kimyasal emilimi takiben hidrojen atomlarının metalle reaksiyona girmesi şeklinde açıklanabilir (Schlapbach and Züttel, 2001; Züttel, 2004 a; Gaşan, 2008).



Şekil 2.4. Hidrojenin metallerde adsorbsiyonunun şematik gösterimi (Schlapbach and Züttel, 2001; Züttel, 2004; Gaşan, 2008).

Reaksiyon 2.7'ye bakılırsa, 1 mol e^- tüketildiğinde 1 mol hidrojen bağlanmış olur.

1 mol elektronun yükü = 96480 coulomb/mol (Faraday sabiti)

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

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

1 mol H \approx 1,008 gr ise;

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

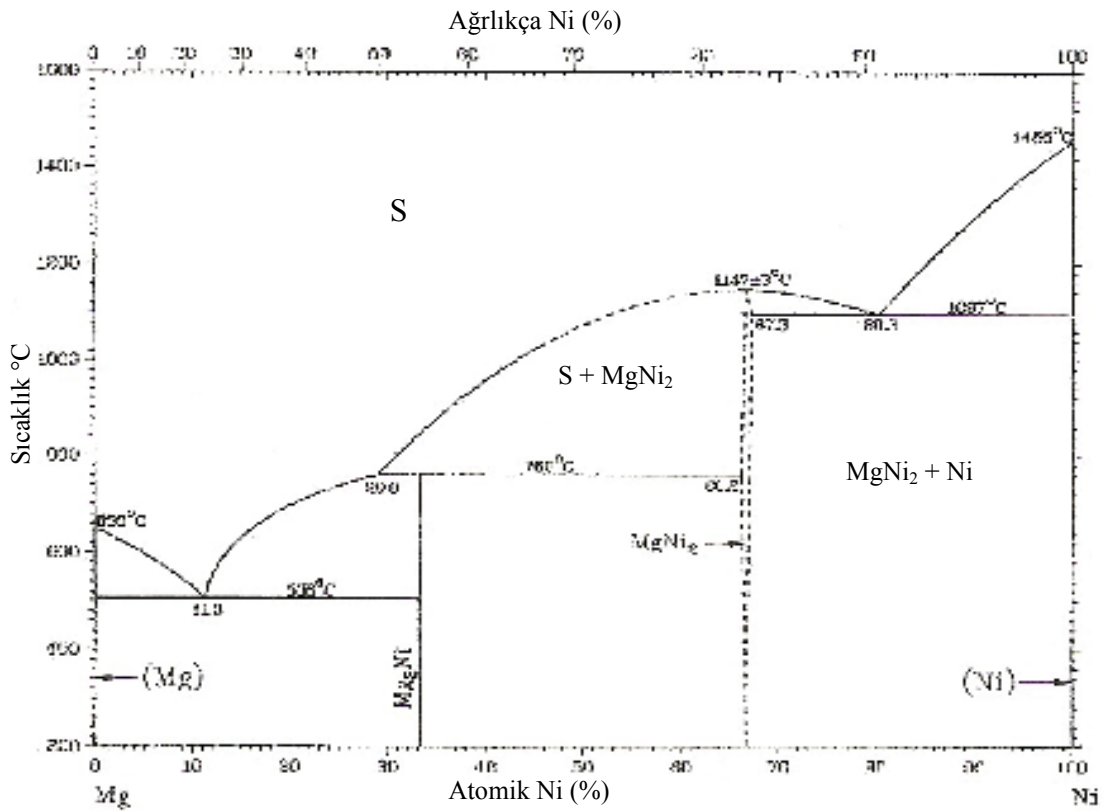
Bu durumda ağırlıkça %1 hidrojen \approx 266 mAs/gr'dır.

BÖLÜM 3

Mg-Ni VE Mg-Pd FAZ DİYAGRAMLARI

3.1. Mg-Ni Faz Diyagramı

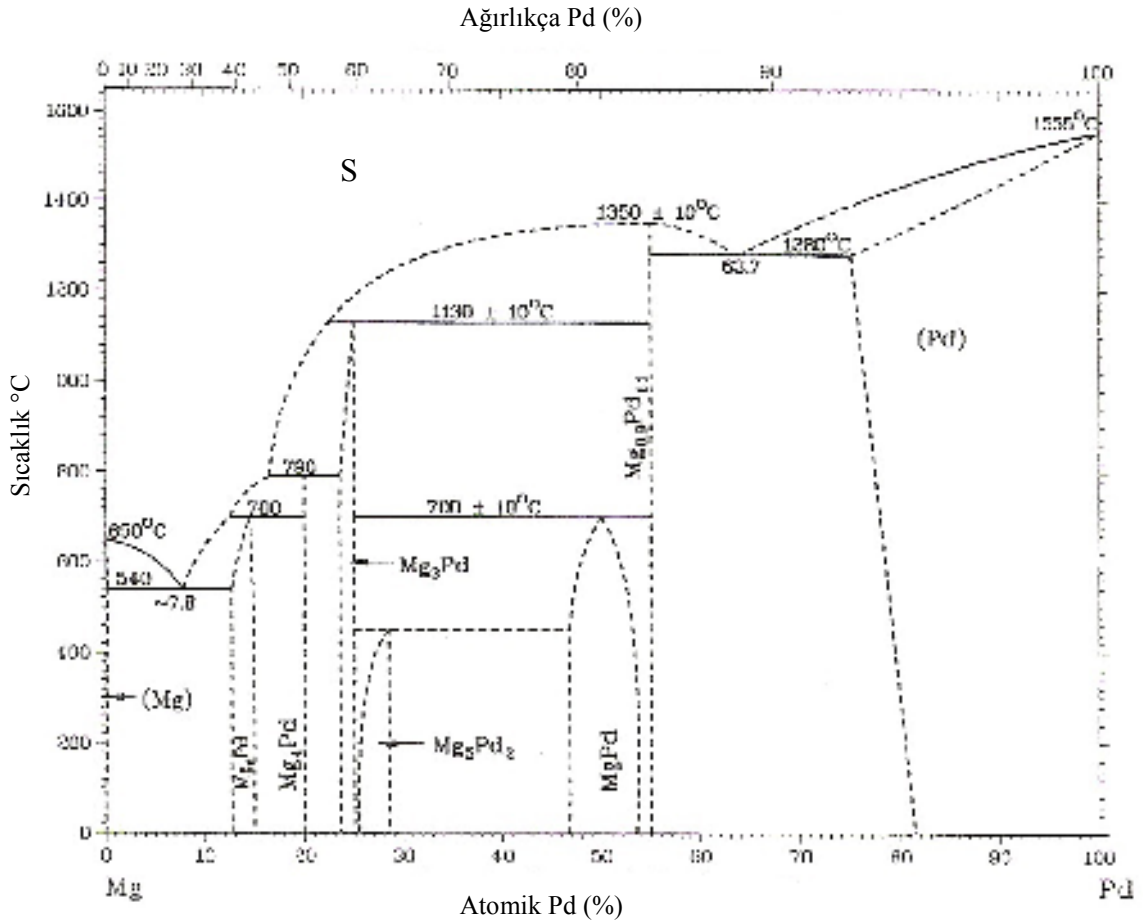
Şekil 3.1’de görülen Mg-Ni faz diyagramında Mg_2Ni ve $MgNi_2$ ara bileşikleri olmak üzere iki tane ara bileşik oluşmaktadır. Bunlardan $MgNi_2$ ara bileşiği 1147 °C ’de sıvı fazdan direkt olarak oluşmaktadır. Mg_2Ni fazı 760 °C ’de $S + MgNi_2 \leftrightarrow Mg_2Ni$ peritektik reaksiyonuyla oluşmaktadır. 506 °C ve 1097 °C ’de ise iki ötektik reaksiyon meydana gelmektedir. Bunlar sırasıyla $S \leftrightarrow Mg + Mg_2Ni$ ve $S \leftrightarrow Ni + MgNi_2$ reaksiyonlarıdır (Gupta, 2004).



Şekil 3.1. Mg-Ni faz diyagramı (Gupta, 2004).

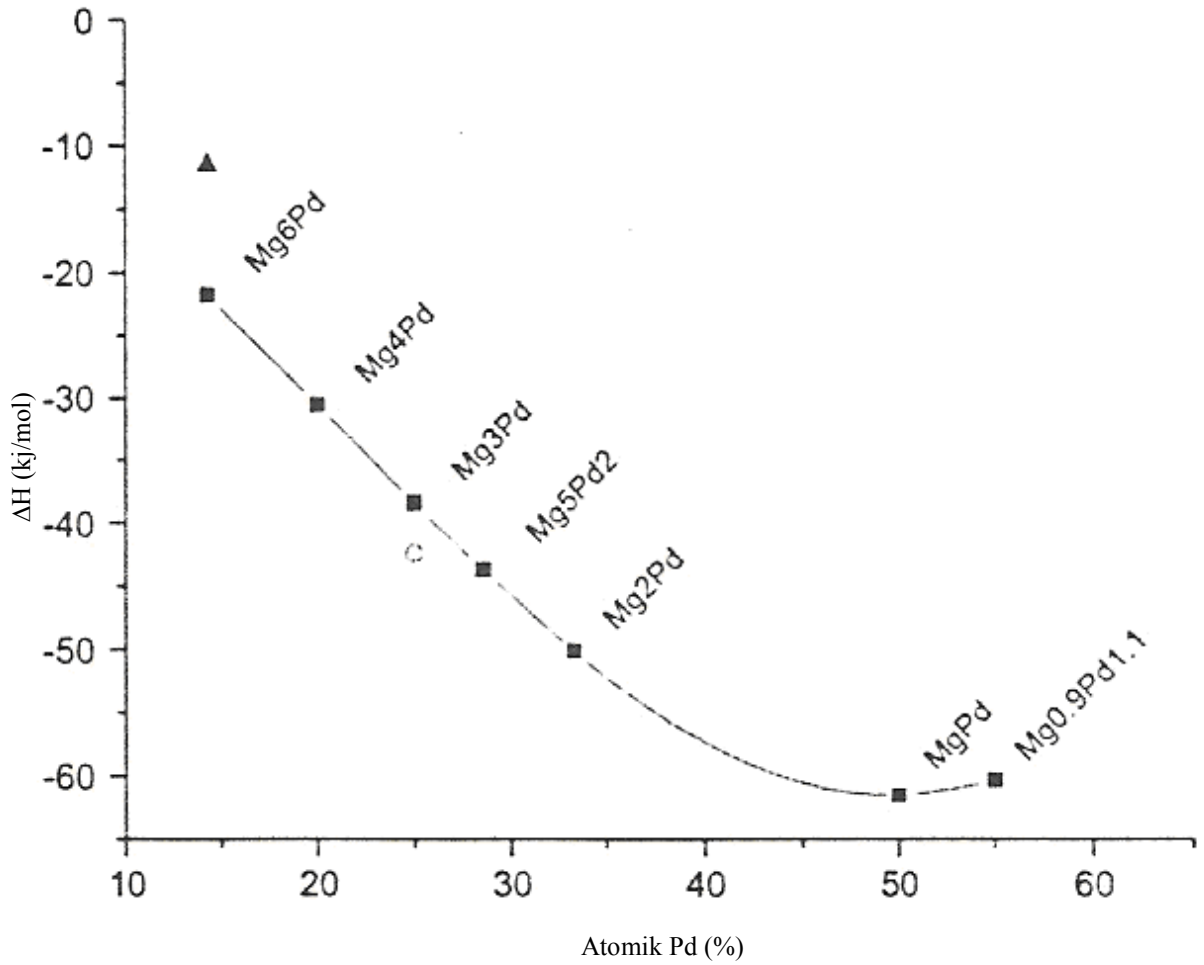
3.2. Mg-Pd Faz Diyagramı

Şekil 3.2’de görülen Mg-Pd faz diyagramında Mg_6Pd , Mg_4Pd , Mg_3Pd , Mg_5Pd_2 , $MgPd$ ve $Mg_{0.9}Pd_{1.1}$ ara bileşikleri oluşmaktadır. Bu ara bileşiklerden $Mg_{0.9}Pd_{1.1}$ ara bileşiği $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ’de sıvı fazdan direkt olarak oluşmaktadır. Diğer bütün fazlar peritektik ve peritektoid reaksiyonlardan oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar; $1130\text{ }^\circ\text{C}$ ’de $S + Mg_{0.9}Pd_{1.1} \leftrightarrow Mg_3Pd$, $790\text{ }^\circ\text{C}$ ’de $S + Mg_3Pd \leftrightarrow Mg_4Pd$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ ’de $S + Mg_4Pd \leftrightarrow MgPd$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ ’de $Mg_{0.9}Pd_{1.1} + Mg_3Pd \leftrightarrow MgPd$ ve yaklaşık $450\text{ }^\circ\text{C}$ ’de $Mg_3Pd + MgPd \leftrightarrow Mg_5Pd_2$ şeklindedir. İki tane de ötektik reaksiyon oluşmaktadır. Bunlar $1280\text{ }^\circ\text{C}$ ’de $S \leftrightarrow Mg_{0.9}Pd_{1.1} + Pd$ ve $540\text{ }^\circ\text{C}$ ’de $S \leftrightarrow Mg_6Pd + Mg$ şeklindedir (Gupta, 2004).



Şekil 3.2. Mg -Pd faz diyagramı (Gupta, 2004).

Şekil 3.2’de görülen Mg-Pd faz diyagramında oluşan Mg_6Pd , Mg_4Pd , Mg_3Pd , Mg_5Pd_2 , $MgPd$ ve $Mg_{0.9}Pd_{1.1}$ ara bileşiklerinin oluşum entalpileri hesaplanmıştır (Fernandez, et.al., 2009). Hesaplanan entalpilerin ara bileşikteki Pd’un atomik oranına bağlı değişimi Şekil 3.3’te verilmektedir (Fernandez, et.al., 2009).



Şekil 3.3. Mg_6Pd , Mg_4Pd , Mg_3Pd , Mg_5Pd_2 , $MgPd$ ve $Mg_{0.9}Pd_{1.1}$ ara bileşiklerinin 0 °K’ de oluşum entalpileri (Fernandez, et.al., 2009).

Şekil 3.3’e göre $MgPd$ fazının oluşum entalpisi en negatif değere sahiptir (yaklaşık olarak -64 kJ/mol). Bu yüzden termodinamik olarak oluşumu en kolay faz $MgPd$ fazıdır (Fernandez, et.al., 2009).

BÖLÜM 4

MEKANİK ALAŞIMLANDIRMA

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

Malzemelerin denge koşullarının kullanılmadığı süreçlerle üretimi, geleneksel yöntemlere göre daha gelişmiş mühendislik malzemelerinin üretimine olanak sağlamaktadır. Mekanik alaşımlandırma bu yöntemler arasındadır. Mekanik alaşımlandırma; bilyalı değirmene yüklenen toz tanecikleri üzerinde soğuk işlem, kırma ve yeniden kaynama işlemlerinin uygulandığı toz metalurjisi süreçlerinden biridir. Basit ve ekonomik bir yöntemdir (Suryanarayana and Ivanov,2001). Tozların mekanik alaşımlandırılması ya da ince plakaların soğuk haddelemeye tabi tutulması gibi işlemlerde uygulanan mekanik deformasyon, termodinamik itici güçlerle kaynaşmayan 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 fazlardır. Ayrıca bu yöntemle oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda saf metaller elde edilebilir. Örneğin; CuO ve Ca tozları oda sıcaklığında mekanik alaşımlandırma ile tepkimeye sokulup saf Cu metali elde edilir (Suryanarayana and Ivanov,2001). Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak şunlar kullanılmaktadır;

- Elementel toz karışımları,
- Önceden alaşımlandırılmış tozlar ve/veya intermetalikler,

- İntermetaliklerin karışımı,
- İntermetalik ve elementel toz karışımı.

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

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

4.1. Mekanik Alaşımlandırma ile Üretilen Malzemeler

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

4.2. Mekanik Alaşımlandırmanın Uygulama Alanları

Mekanik olarak alaşımlandırılmış malzemeler endüstrinin birçok kolunda uygulama alanı bulmaktadır. Bu uygulamalar, ileri teknoloji malzemeleri (magnetik malzemeler, süper iletkenler, fonksiyonel seramikler), intermetalikler, nano kompozitler,

katalistler, hidrojen depolama malzemeleri, yiyecek ısıtıcılar, gaz emiciler ve organik bileşiklerin çözünürlüğünün modifikasyonu ile atık yönetimini kapsamaktadır. Ancak mekanik olarak alaşımlandırılmış malzemelerin asıl endüstriyel uygulamaları, termal işlemler, cam işlemleri, enerji üretimi, havacılık ve diğer endüstrilerdir.

4.3. Mekanik Alaşımlandırmada Kullanılan Ekipmanlar

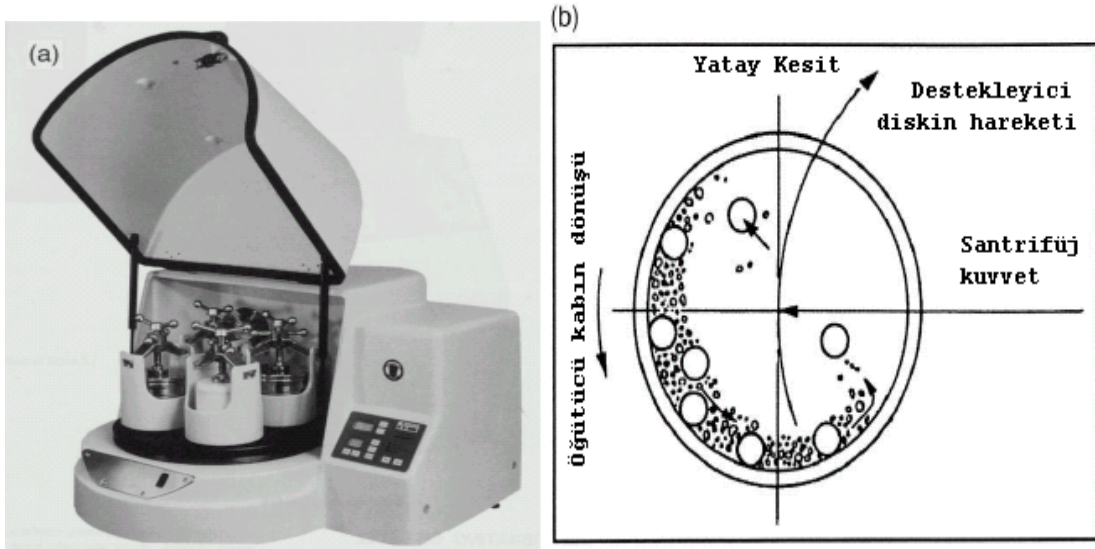
Mekanik alaşımlandırmada toz şarj, inert veya kontrollü atmosfer altında uygun öğütücü bilyalarla birlikte öğütme kabı olarak adlandırılan (bowl, vial veya jar) kap içerisine yerleştirilir. Genel olarak sertleştirilmiş çelik bilyeler, paslanmaz çelik bilyeler ve seramik bilyeler kullanılmaktadır. Toz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

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

4.3.1. Gezegen (Planetary) Bilyeli Öğütücü (Planetary Ball Mill)

Gezegen bilyeli öğütücü, mekanik alaşımlandırmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Cihaz birkaç gram düzeyde, düşük miktarlarda tozlarla yapılan laboratuvar çalışmaları için uygundur. Tipik bir gezegen bilyeli öğütücü, Şekil 4.1’ de gösterilmektedir (Suryanarayana, 2001). Gezegen bilyeli öğütücünün hareketi, yerkürenin kendi eksenini etrafında ve güneş etrafında dönmesine benzer olarak, öğütücü kabın iki ayrı paralel düşey eksen etrafında dönmesini içermektedir. Cihaz, 1 planet

(ayna) disk ve 2 veya 4 düzlemsel öğütücü kabı içermektedir. Ayna disk kendi merkezi etrafında bir yönde dönerken, öğütücü kaplar kendi eksenlerinin etrafında ters yönde dönmektedir. Öğütücü kabın kendi eksenini etrafında dönmesinden ve diskin dönüşünden ortaya çıkan merkezkaç kuvvetler, bilyeler ve öğütücü kap içerisindeki toz karışımı üzerine uygulanır. Bilyeler birbirleri ile çarpıştığında, darbe (etki) yoğunlaşır. Öğütücü bilyelerin darbe enerjisi, planet diskin dönüş hızının değiştirilmesi ile değiştirilebilir. Bu tip bilyeli öğütmenin avantajı, sadece yüksek darbe enerjisi elde edilmesi değil, aynı zamanda yüksek çarpışma sıklığının elde edilmesidir ve bu da mekanik alaşımlandırma işleminin süresini kısaltmaktadır (Wang, 2000).



Şekil 4.1. a) Fritsch Pulverisette dört istasyonlu bilyalı öğütücü. b) Bilyalı öğütücü içinde bilya hareketi sistematik diyagramı. (Suryanarayana, 2001).

4.4. İşlem Parametreleri

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

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

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

4.4.1. Öğütücü tipi

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

4.4.2. Öğütme kabı

Öğütme kabı (grinding vessel, vial, jar, bowl) olarak kullanılan malzemeler, kabın iç duvarlarına öğütücü kütlenin çarpmalarından dolayı meydana gelen, bazı malzemelerin aşınarak toza karışması açısından önem taşımaktadır. Bu durum, tozun kirlenmesine

veya kimyasal olarak bileşiminin değişmesine neden olmaktadır. Eğer öğütme kabı malzemesi tozdan farklı ise toz, öğütme kabı malzemesi ile kirlenmektedir. Diğer yandan, eğer toz ve öğütme kabı malzemeleri aynıysa, toz içine karışan ilave element miktarını karşılayacak uygun önlemler alınmazsa kimyasal olarak değişim söz konusudur. Sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co, WC-astarlı çelik ve yatak çeliği en yaygın kullanılan öğütme kabı malzemelerdir. Bakır, titanyum, sinterlenmiş korundum, yttria-stabilize zirkon, kısmi stabilize zirkon+yttria, safir, hamatit, sert porselen, Si_3Ni_4 ve Cu-Be gibi malzemelerde bazı özel amaçlarla kullanılmaktadır (Suryanarayana, 2001).

4.4.3. Öğütme hızı

Öğütme hızının artması ile, toza giren enerji miktarı da artar. Ancak, öğütücünün dizaynına bağlı olarak, uygulanabilecek maksimum hızda belirli sınırlamalar vardır. Örneğin, geleneksel bilyalı öğütücüde dönüş hızının artması, bilyelerin hareket hızını arttıracaktır. Kritik hızın üzerinde, bilyeler öğütme kabı duvarında hareketsiz kalacak ve herhangi bir darbe enerjisi üretilmeyecektir. Bu nedenle, maksimum çarpışma enerjisinin üretilmesi için, maksimum yükseklikten bilyaların düşüşünü sağlayan kritik hızın altında bir maksimum dönme hızı vardır (Suryanarayana, 2001).

4.4.4. Öğütme sıcaklığı

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

4.4.5. Öğütme süresi

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

Öğütme süresinin elde edilen ürünün özellikleri üzerine etkisinin araştırılması için farklı çalışmalar yapılmıştır. Mukhopadhyay (2003) Al-Cu-Fe sistemini 1, 3, 6 ve 9 saat öğüterek yapıda oluşan fazları incelemiştir. Kısa süreli öğütmelerde intermetaliklerin, 10 saatlik öğütmede ise amorf faz ve nanokristalin fazların oluştuğunu gözlemlemiştir. Diğer bir çalışmada (Elkassandary et al.,1999) Fe₅₂Nb₄₈ ikili sistemi kullanılmıştır. Bu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Öğütme süresindeki artış, amorf yapının oluşmasına yol açmıştır.

4.4.6. Öğütme elemanı

Öğütme elemanı olarak en yaygın kullanılan malzemeler, sertleştirilmiş çelik, takım çeliği, sertleştirilmiş kromlu çelik, temperlenmiş çelik, paslanmaz çelik, WC-Co ve yatak çeliğidir. Bilyelerin toz üzerinde yeterli darbe gücünü yaratabilmesi için öğütme elemanının yoğunluğu yeterince yüksek olmalıdır. Ayrıca, öğütme kabında olduğu gibi bakır, titanyum, niobyum, zirkon, yttria-stabilize zirkon, kısmi stabilize zirkon+yttria, safir, hematit, Si₃Ni₄ ve Cu-Be gibi bazı özel malzemelerde kullanılmaktadır. Öğütülen tozun kirlenmesinden kaçınmak için, mümkün olduğunca öğütme kabı ve elemanının aynı malzemedan seçilmesi gerekir. Aynı zamanda, öğütme elemanının boyutları, öğütmenin verimliliğine etki eder. Genel olarak, daha büyük ağırlıktaki bilyelerin toz partikülleri üzerine iletceği darbe enerjisinin daha fazla olmasından ötürü, büyük boyutlu (yüksek yoğunlukta) öğütme elemanlarının kullanılması yararlıdır. Ayrıca, tozun son bileşimi, kullanılan öğütme elemanının boyutuna bağlıdır. Örneğin, Ti-Al elementer toz karışımının öğütülmesinde, 15 mm çaplı bilyeler kullanıldığında, titanyum içinde

alüminyum katı çözültisi oluşmaktadır. Diğer yandan, 20 ve 25 mm çaplı bilyeler kullanıldığında, çok uzun öğütme sürelerinde bile sadece titanyum ve alüminyum fazlarının karışımları ortaya çıkar. Daha küçük çaplı bilyelerin daha şiddetli sürtünme hareketleri meydana getirdiği, bununda amorf faz oluşumunu geliştirdiği ileri sürülmektedir. Sonuç olarak, “hafif” öğütme koşullarının (küçük bilye boyutları, düşük enerjiler ve düşük bilye-toz oranı), kararsız faz oluşumu veya amorflaştırma üzerine yararlı etkileri vardır (Suryanarayana, 2001).

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

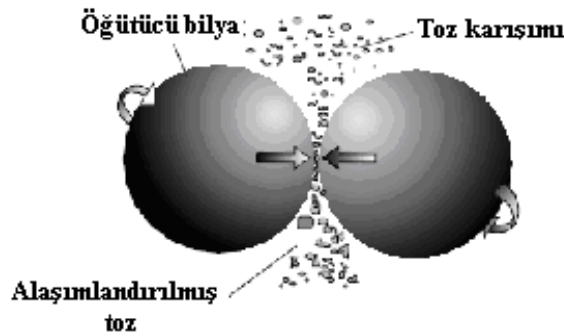
4.4.7. Bilye/Toz oranı

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

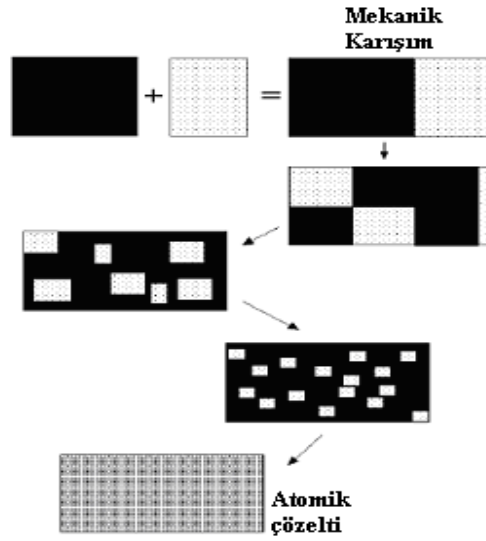
4.5. Alaşımlandırma Mekanizması

Yüksek enerjili öğütme sırasında toz tanecikleri tekrarlı biçimde düzleştirilir, soğuk işlemle birbirine bağlanır, kırılır ve tekrar kaynar. İki çelik bilya çarpıştığına, bir miktar toz bilyeler arasında sıkışır (Şekil 4.2). 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 taneler üzerine 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 4.3). Ek olarak, öğütme sırasında görülen sıcaklık artışı difüzyona yardımcı olur ve sonuçta alaşımlandırma gerçekleşir (Suryanarayana,2001).



Şekil 4.2. Tozun bilyalar arasında sıkışma şekli (Wiechert, et al., 2000).



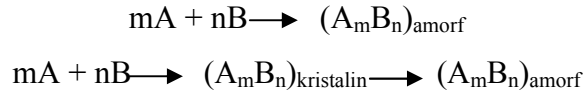
Şekil 4.3. Mekanik alaşımlandırma sürecinde atomik çözelti elde etme (Suryanarayana,2001).

4.6. Mekanik Alaşımlandırma ile Amorf Yapı Elde Edilmesi

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

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

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



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

Düzenli faz \longrightarrow düzensiz faz \longrightarrow nanokristalin faz \longrightarrow amorf faz

Her alaşım uygun koşullar altında amorflaştırılabilir gibi görünse de bu koşulları bir arada sağlamak oldukça zordur. Sistemde, son ürünün yapısını belirleyen birçok değişken mevcuttur. Bunlardan en önemlileri öğütme enerjisi, öğütme sıcaklığı ve safsızlıkların varlığıdır. Öğütme parametrelerinin amorf yapı oluşumuna etkisini incelemek için birçok çalışma yapılmıştır. Dönme hızındaki ve bilye/toz oranında artış öğütme enerjisini arttırır ve tozdaki hata oranı fazlaşır, dolayısıyla amorflaşma kolaylaşır. Bununla birlikte, daha yüksek öğütme enerjilerinde ısınma dolayısıyla amorf yapı kristalleşebilir (Suryanarayana,2001). Enzot ve grubu (1991), Ti ve Ni alaşımlarının öğütme süresine bağlı olarak değişen mikro yapılarını incelemişlerdir. Ni₆₅Ti₃₅ alaşımı için 5 saat sonra amorf yapı oluşmaya başlamış ve öğütme süresi ile birlikte amorf faz miktarında artış görülmüştür.

4.6.1. Amorf yapı oluşumuna etki eden faktörler

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

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

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

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

BÖLÜM 5

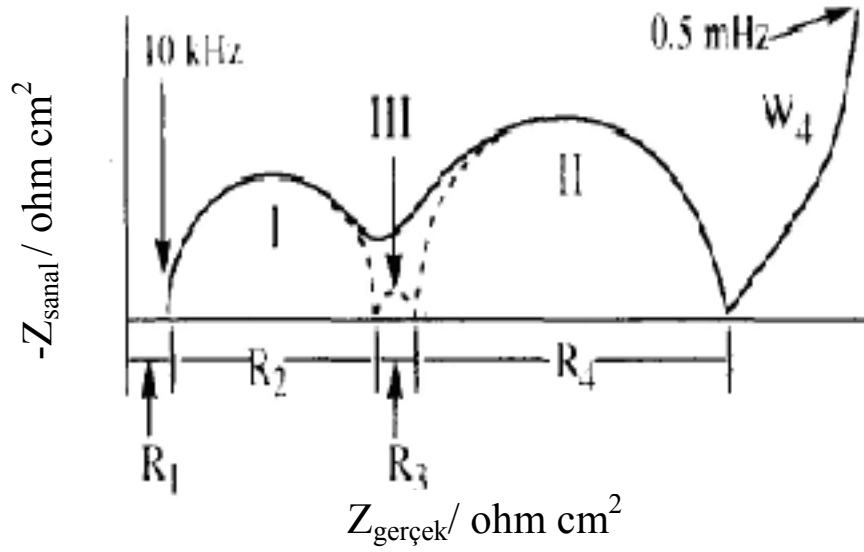
ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ

Metal hidrür elektrotların erken bozulması kullanım alanları için büyük sorun teşkil etmektedir. Alaşım bileşenlerinin içine ilave element koyularak veya alaşıma yüzey işlemi uygulanarak bu sorunun üstesinden gelmek için çalışmalar yapılmaktadır. Ancak metal hidrür malzemelerin bozulma davranışları henüz tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği ile metal hidrür elektrotların bozulma davranışı incelenebilmektedir. Elektrokimyasal empedans genellikle elektrokimyasal hücreye bir AC potansiyeli uygulayarak ve hücreden geçen akım ölçülerek hesaplanır (Kuriyama, et.al., 1993). Bu teknik ile metal hidrür yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal süreçler değerlendirilebilmektedir.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği, elektrokimyasal sistemleri karakterize etmekte tek yöntem değildir fakat malzemeye en az hasar veren yöntemdir. Bu teknikte kullanılan uyarı potansiyeli çok küçüktür (5- 10 mV arasında). Dolayısıyla bu kadar küçük potansiyel ile malzeme yüzeyi bozulmaz ve malzeme kararlı yapısını korumaya devam eder. Böylece farklı frekanslarda yüzeyde gerçekleşen elektrokimyasal süreçleri gözlemleme şansı doğar.

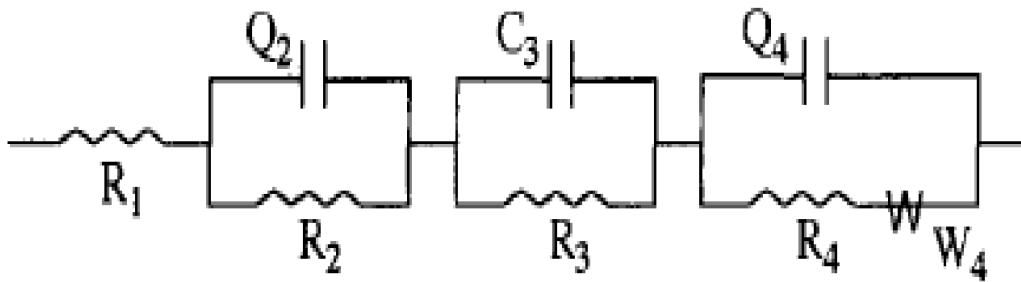
5.1. Metal Hidrür Elektrotların Eşdeğer Devre İle Modellenmesi

Şekil 5.1, çalışma elektrotları için şematik olarak empedans diyagramını ifade etmektedir. Bu şematik diyagram 2 belirgin kapasitif lüp ve bir doğrudan oluşmaktadır. Eşdeğer devre, çözelti direnci (R_1), birinci kapasitif lüpa ait ve ikinci kapasitif lüpa ait dirençler (R_2 ve R_4) ve Warburg doğrusu (W_4) bileşenlerinden oluşmaktadır. 1. ve 2. kapasitif lüplarının ekstrapolasyonu küçük bir kapasitif lüpa daha var olabileceğine ihtimal vermektedir (Şekil 5.1). Bu küçük kapasitif lüpa, bir direnç bileşeni daha (R_3) olduğunu anlatmaktadır (Kuriyama, et.al., 1993).



Şekil 5.1. Metal hidrür elektrodun şematik empedans diyagramı (Kuriyama, et.al., 1993).

Şekil 5.1'deki empedans diyagramına göre çizilen, metal hidrür elektrotların modellendiği eşdeğer devre Şekil 5.2'de verilmektedir (Kuriyama, et.al., 1993).



Şekil 5.2. Metal hidrür elektrotların modellendiği eşdeğer devre (Kuriyama, et.al., 1993).

Şekil 5.2' de verilen eşdeğer devredeki R_1 değeri çözelti direncini ifade etmektedir. Çözelti direnci, çalışma elektrodu ve referans elektrot arasındaki elektrolit direncine bağlıdır (Kuriyama, et.al., 1993).

Yüksek frekans küçük kapasitif lupuna ait olan R_2 direnç bileşeni, akım toplayıcı ve alaşım arasındaki direnci ifade etmektedir. Orta frekans büyük kapasitif lupuna ait olan R_4 direnç bileşeni, alaşımın yüzeyindeki hidrojen atomlarının şarj / deşarj prosesi için yük transfer reaksiyonunu temsil etmektedir. R_3 direnç bileşeni alaşım partikülleri arasındaki direnci ifade etmektedir (Kuriyama, et.al., 1993).

Q_2 , akım toplayıcı ve alaşım arasındaki kapasitans ile ilgili sabit faz elementidir ve R_2 direnç bileşenine paralel olarak bağlanmaktadır. Q_4 , çift katman kapasitansı ile ilgili sabit faz elementidir ve R_4 direnç bileşenine paralel olarak bağlanmaktadır. C_3 ise R_3 direnç bileşenlerine paralel olarak bağlanan kapasitansı ifade etmektedir (Kuriyama, et.al., 1993).

Düşük frekanslarda görülen Warburg empedansı, bir doğru ile ifade edilmektedir. Warburg empedansı, hidrojen atomlarının alaşımın içine difüzyonu ile ilgilidir (Kuriyama, et.al., 1993).

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Malzemeler

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

6.2. Numune Hazırlama

Numune hazırlamada kullanılan cihazlar; eldiven kutu, öğütme cihazı ve pres cihazıdır.

6.2.1. Eldiven Kutu

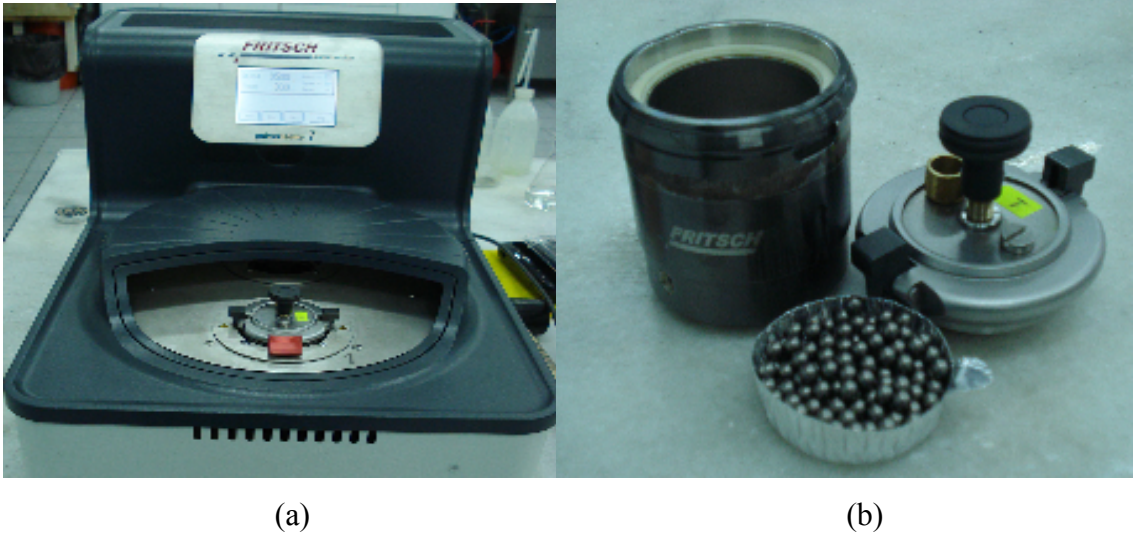
Tozlar, oksitlenmeyi engellemek amacıyla yüksek saflıkta argon atmosferi altında, Şekil 6.1'de gösterilen inert atmosfer kabini (Plas-Labs Simplicity 855) içinde tartılarak çeşitli kompozisyonlarda karıştırılmıştır.



Şekil 6.1. Eldiven kutu

6.2.2.Öğütme cihazı

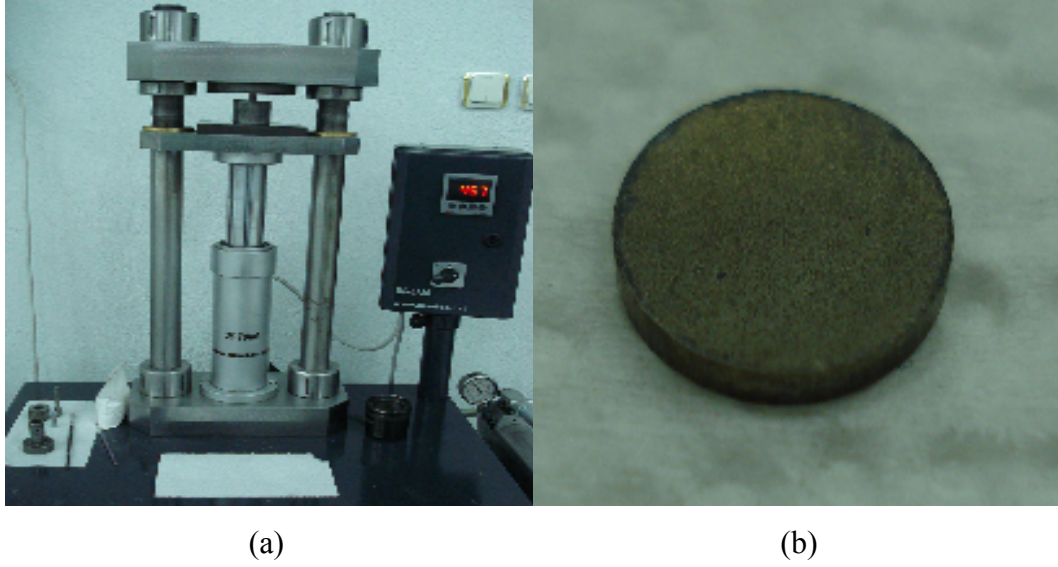
Çeşitli kompozisyonlarda eldiven kutuda karıştırılan tozlar paslanmaz çelik kaplara (vial) konulmuştur. Mekanik alaşımlandırma gezegen (planetary) öğütücü ile gerçekleştirilmiştir (Fritsch, Pulverisette P-7). Şekil 6.2’de kullanılan öğütme cihazı, çelik kaplar ve bilyeler gösterilmektedir. Paslanmaz çelik kaplarla çapları 5mm olan paslanmaz çelik bilyeler kullanılmıştır ve bilye/toz oranı 20:1 olarak seçilmiştir. Öğütme hızı olarak 500 rpm kullanılmıştır ve öğütme süreleri 6 ile 40 saat arasında değişmektedir. Mekanik alaşımlandırma 30 dakika ileri yönde öğütme, sonra 15 dakika soğutma ve sonra 30 dakika ters yönde öğütme şeklinde yapılmıştır. Bu yöntemle öğütme kabının sıcaklığının artması önlenmiştir ve daha iyi homojenlik elde edilmiştir.



Şekil 6.2. Mekanik alaşımlandırmada kullanılan, a) Gezegen öğütücü ve b) çelik kaplar ve bilyeler.

6.2.3. Pres cihazı

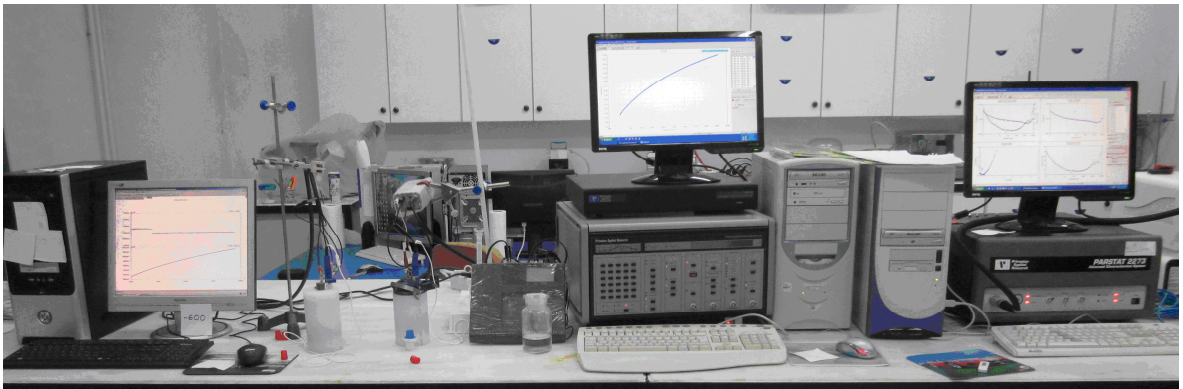
Çalışma elektrotlarını üretmek için, 0.185g alaşım tozu ile 0.56g nikel tozu karıştırılmış ve daha sonra 10 ton cm^{-2} basınç altında soğuk preslenerek 10mm çapında pelet halinde numune elde edilmiştir. Preslemede kullanılan cihaz ve elde edilen pelet numune Şekil 6.3'te gösterilmektedir.



Şekil 6.3. Numune hazırlamada kullanılan, a) Soğuk pres cihazı, b) Elde edilen pelet numune.

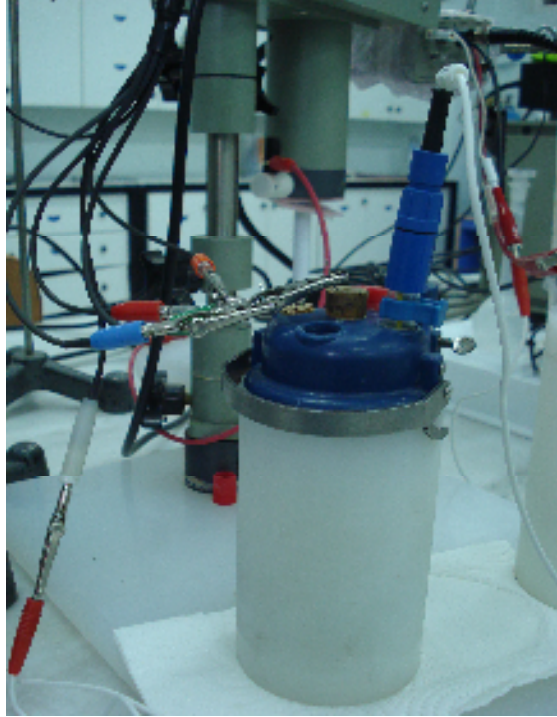
6.3. Elektrokimyasal Hidrojen Depolama Deneyleri

Şarj/deşarj çevrim testleri, GAMRY, PARSTAT 2273 ve PARSTAT 273 A Model potansiyostatik/galvanostatik ünitelerinde yapılmıştır. Kullanılan üniteler Şekil 6.4'te verilmektedir.



Şekil 6.4. Potansiyostatik/galvanostatik cihaz üniteleri.

NiOOH/Ni(OH)₂ yardımcı elektrot ve Hg/HgO referans elektrot kullanılmıştır ve içinde 6M KOH çözeltisi bulunan üç elektrotlu hücreye yerleştirilmiştir. Kullanılan hücre Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5. Depolama eneylerinde kullanılan üç elektrotlu hücre

Şarj akım yoğunluğu 100 mA g^{-1} 'dir ve şarj, gaz çıkışının şiddetlendiği potansiyele kadar yapılmıştır. Deşarj akım yoğunluğu 25 mA g^{-1} 'dir ve deşarj, -0,6 V_{Hg/HgO} potansiyelinde kesilmiştir.

6.4. Karakterizasyonlar

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

6.4.1. X-ışını difraksiyon (XRD) incelemeleri

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

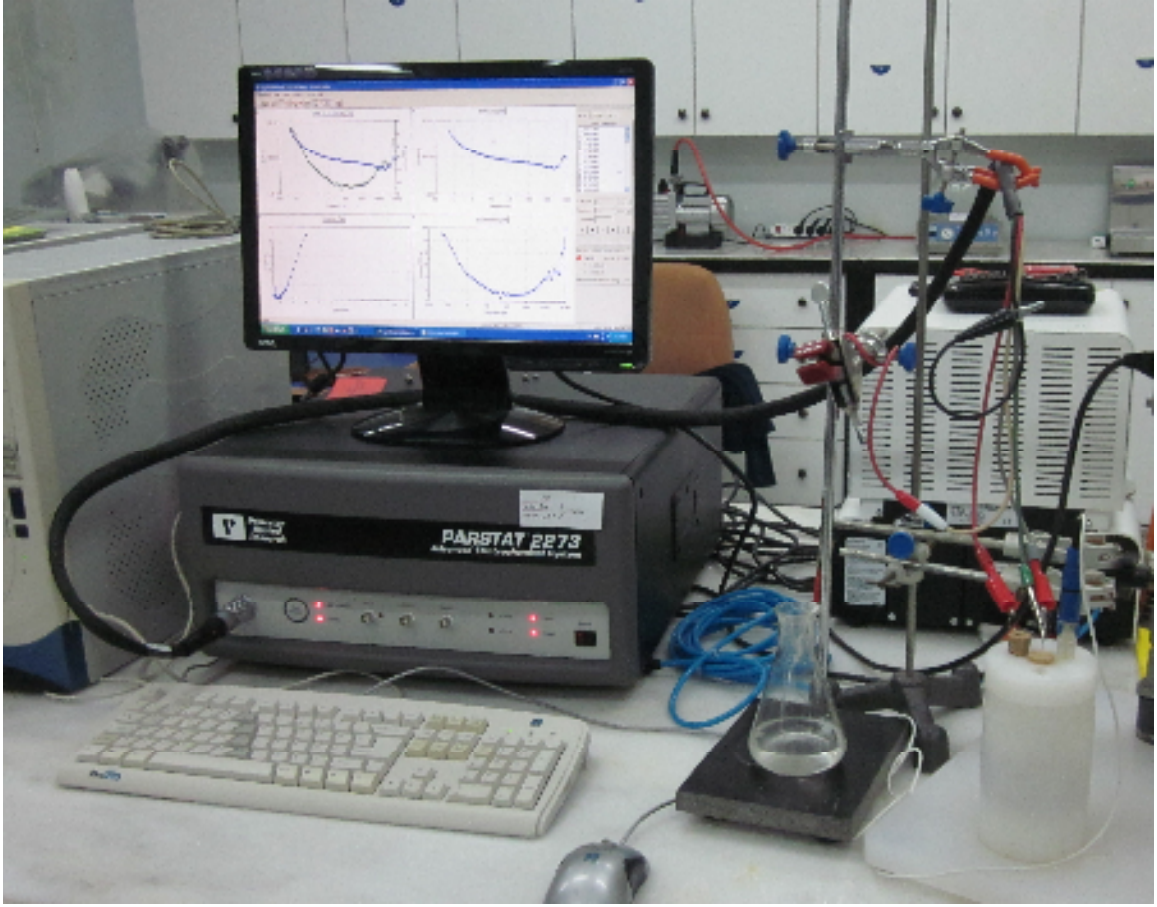
6.4.2. Mikro yapı incelemeleri

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

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

6.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi deneyleri PARSTAT 2273 ünitesinde yapılmıştır. Kullanılan ünite Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6. PARSTAT 2273 ünitesi

BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Öğütme Süresine Bağlı Olarak MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) Alaşımlarının Deşarj Kapasiteleri

Elektrokimyasal galvanostatik şarj / deşarj, depolanan hidrojen kapasitelerini belirlemede etkin bir yöntemdir. Şarj / deşarj kapasitesi şu formüle göre hesaplanmaktadır:

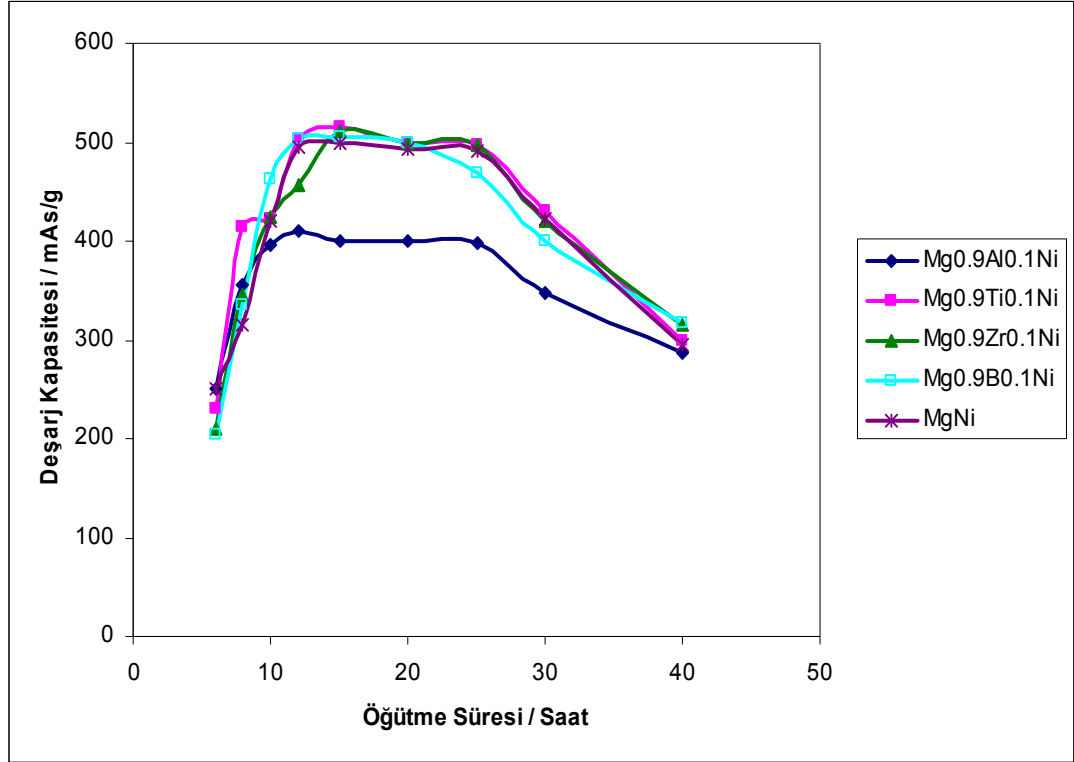
$$Q = I \cdot t$$

I: akım (mA)

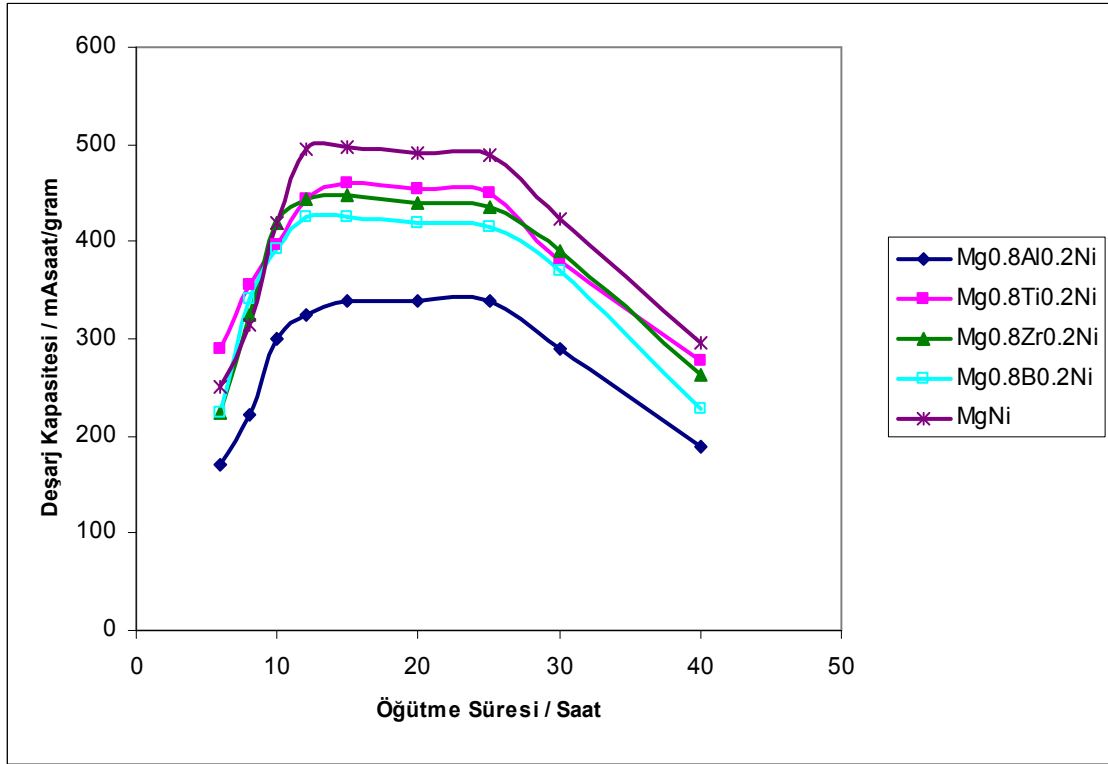
t: zaman (saat)

Q: kapasite (mA saat)

Şekil 7.1 ve 7.2’de MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının öğütme sürelerinin deşarj kapasitelerine etkisi gösterilmektedir. 15 saatlik öğütme süresine kadar alaşımların deşarj kapasitesinde net bir artış görülürken, 15 saatlik öğütmeden 25 saatlik öğütmeye kadar deşarj kapasitelerinde değişim görülmemektedir. 25 saatin üzerindeki öğütme sürelerinde ise kapasite düşüşü görülmektedir.

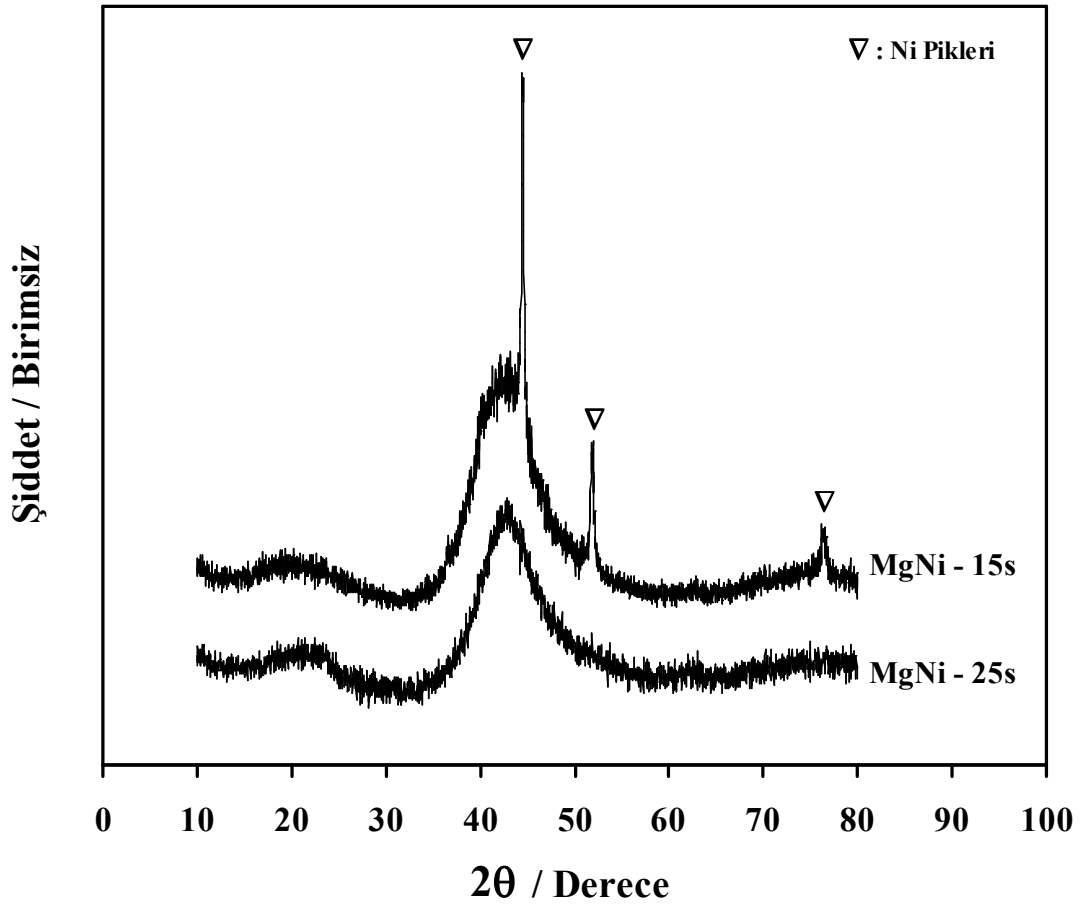


Şekil 7.1. MgNi ve Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının öğütme sürelerine bağlı deşarj kapasiteleri



Şekil 7.2. MgNi ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının öğütme sürelerine bağlı deşarj kapasiteleri

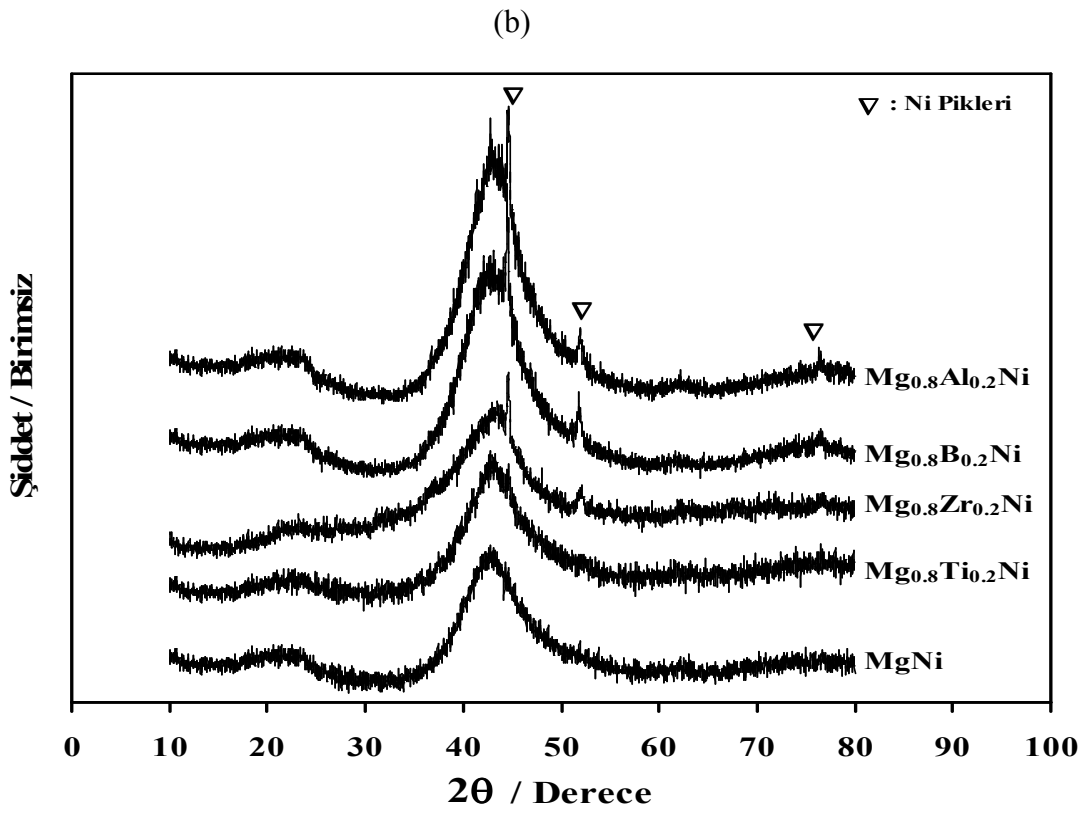
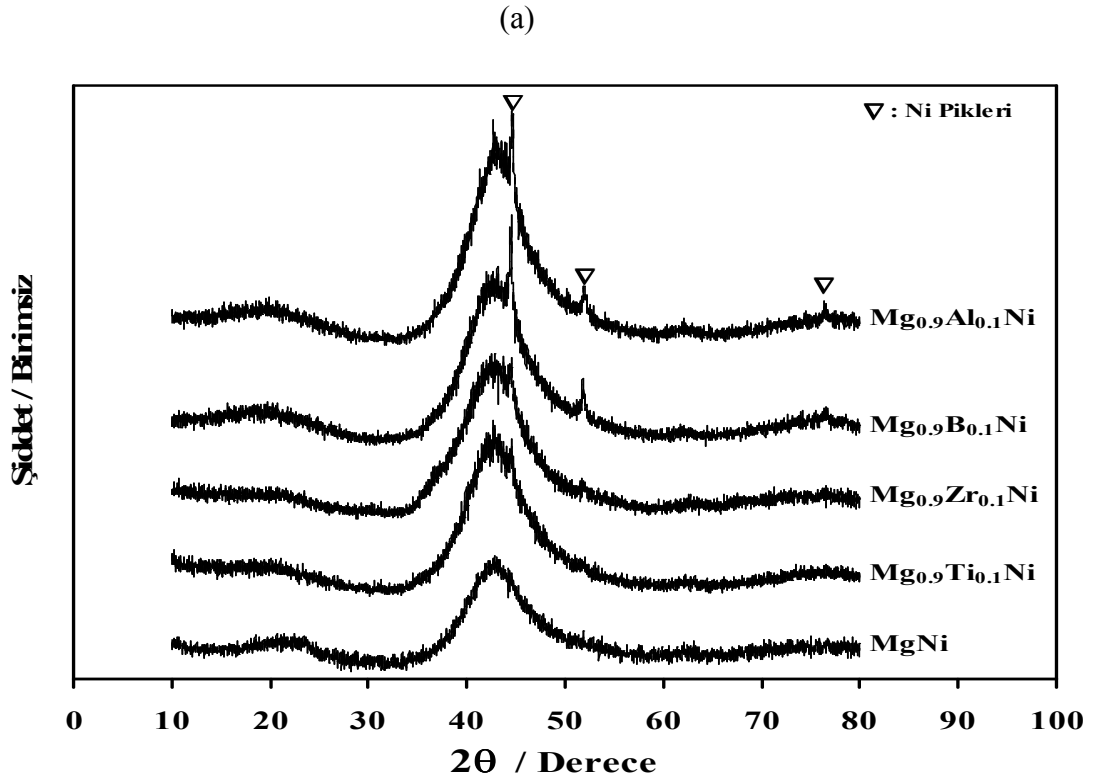
MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının ulaşılabilir en yüksek deşarj kapasiteleri 15 ve 25 saatlik öğütmeler arasında elde edilmektedir. 15 saat ve 25 saat öğütme süresi esnasında MgNi yapısının gelişimini göstermek için X-Işın grafikleri Şekil 7.3' te verilmektedir. İki alaşım da 41,5° civarında amorf/nanokristalin yapıyı gösteren geniş piklere sahiptir. 15 saat öğütülmüş MgNi alaşımında keskin Ni pikleri görülmektedir. Buradan anlaşıldığı üzere 15 saat öğütme süresi amorf/nanokristalin yapıyı elde etmek için yeterlidir fakat anafaz içinde Ni' in tamamen çözünmesi için yeterli değildir. 25 saatlik öğütme sonucunda amorf/nanokristalin yapı içerisinde Ni'in tamamının çözüldüğü gözlemlenmektedir. Alaşım yapısında hiç çözünmemiş element olmaması ve alaşımın deşarj kapasitesinin en yüksek değerde olması sebebiyle 25 saatin en uygun öğütme süresi olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 7.3. 15 ve 25 saat öğütülmüş MgNi alaşımlarının X-Işın grafikleri

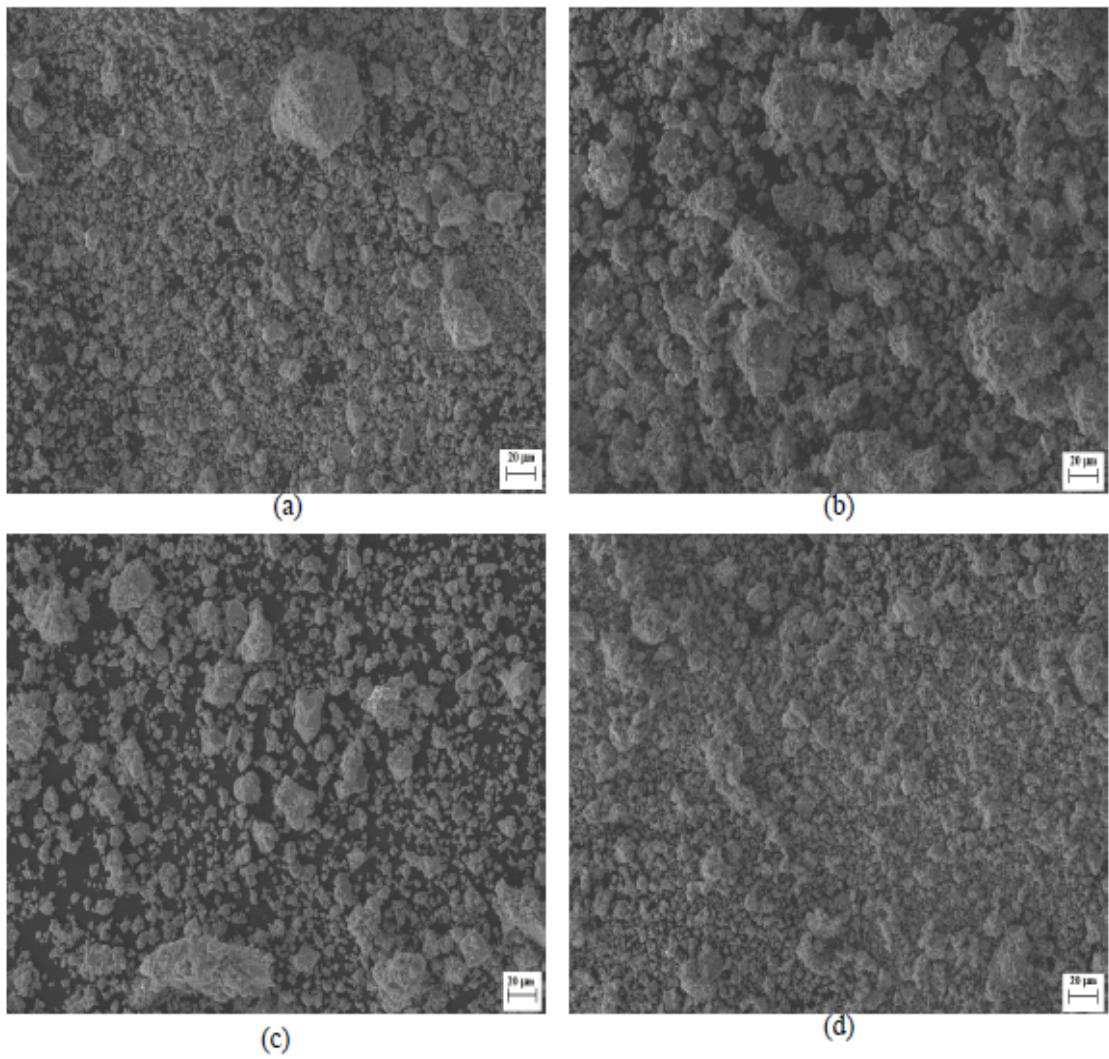
7.2. MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) Alaşımlarının Yapısal ve Morfolojik Özellikleri

Şekil 7.4 'te MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının X-Işın grafikleri karşılaştırılmaktadır. Ti içeren alaşımların (Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}Ti_{0.2}Ni) X-Işın grafiklerinde keskin Ni piki olmadığı için Ni'in ana faz içerisinde tamamen çözüldüğü anlaşılmaktadır. Zr, Al ve B içeren alaşımlar ise Ti'dan farklı olarak Şekil 7.3' teki kadar şiddetli olmasa da Ni piklerine sahiplerdir. Buradan anlaşıldığı üzere Al, Zr ve B katkı elementleri ana faz içindeki Ni' in çözünebilirliğini düşürmektedir.



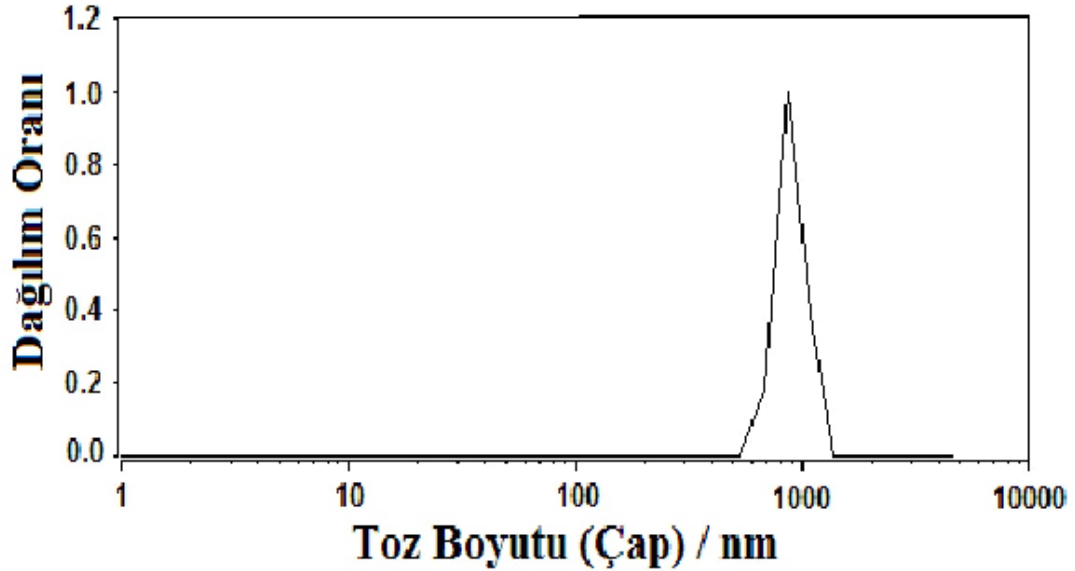
Şekil 7.4. a) MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) b) MgNi, Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının X-Işın grafikleri

25 saat öğütlemeyle sentezlenmiş $MgNi$, $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$, $Mg_{0.9}Al_{0.1}Ni$ ve $Mg_{0.8}Zr_{0.2}Ni$ alaşımlarının taramalı elektron mikroskopuyla incelenen toz morfolojileri Şekil 7.5'te gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi soğuk kaynak ile birleşen büyük tanelerin ufalanarak daha küçük boyutlardaki tozlara dönüşmesi tipik öğütme ile üretilmiş alaşım tozlarının özelliğidir.



Şekil 7.5. 25 saat öğütlemeyle sentezlenmiş a) $MgNi$, b) $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni$, c) $Mg_{0.9}Al_{0.1}Ni$ ve d) $Mg_{0.8}Zr_{0.2}Ni$ alaşımlarının toz morfolojileri

Şekil 7.6'da 25 saat öğütülmüş MgNi alaşımının ortalama toz boyutunun yaklaşık olarak 0.9μ olduğu gösterilmektedir.



Şekil 7.6. 25 saat öğütülmüş MgNi alaşımının ortalama toz boyutunu grafiği

7.3. MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) Alaşımlarının Hidrojen Depolama Kapasiteleri ve Çevrim Kararlılığı

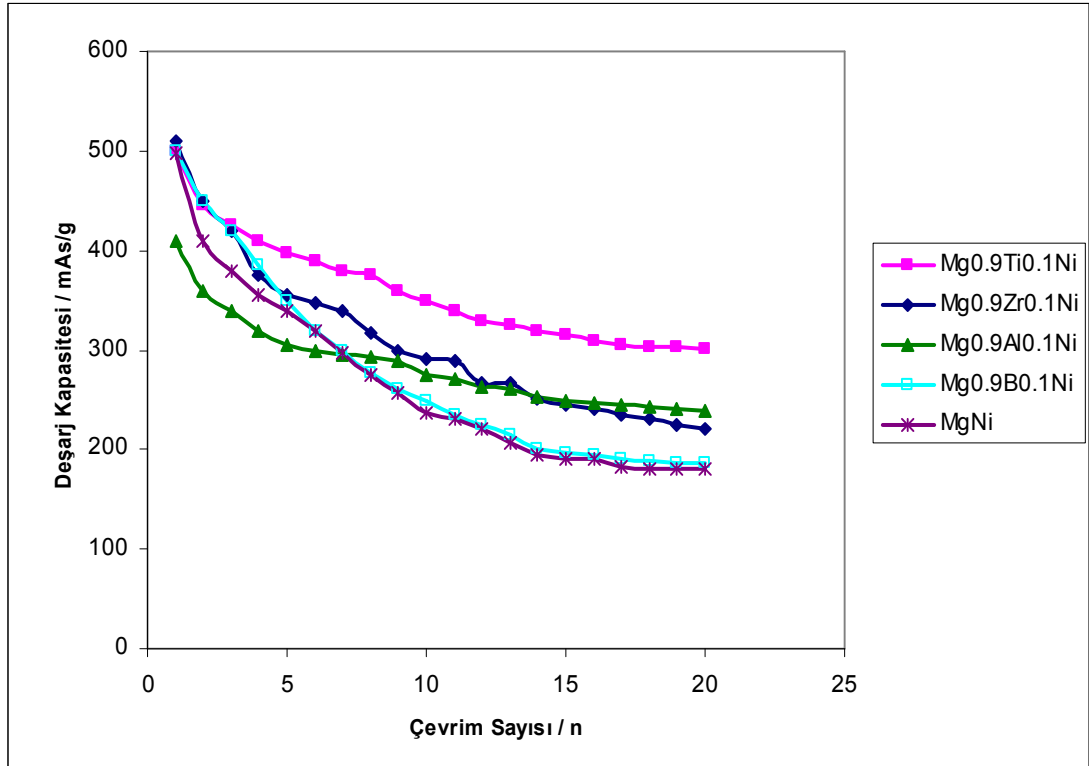
25 saat öğütülmüş MgNi alaşımı ve Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının deşarj kapasitelerinin şarj / deşarj çevrim sayılarına bağlı olarak değişimleri Şekil 7.7'de verilmektedir. Şekil 7.8'de alaşımların kapasite koruma oranları belirlenerek çevrim kararlılıkları gösterilmektedir. Tüm şarj / deşarj çevrimlerine bakıldığında en yüksek deşarj kapasitesi Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni alaşımında gözlemlenmiştir (Şekil 7.7). Aynı zamanda bu alaşım 20. çevrimde ilk deşarj kapasitesinin %60'ını korumaktadır (Şekil 7.8). Mg gibi hidrür yapıcı bir element olan Ti'un, şarj / deşarj çevrimi sırasında alaşımın yüzeyine doğru yayındığı tahmin edilmektedir (Anik, et al., 2010). Alaşım yüzeyine yayılan Ti, alaşım yüzeyini hidrojen için daha geçirgen yapmaktadır. Böylece

Mg esaslı alaşımlara eklenen Ti elementinin, çevrim kararlılığını olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmaktadır.

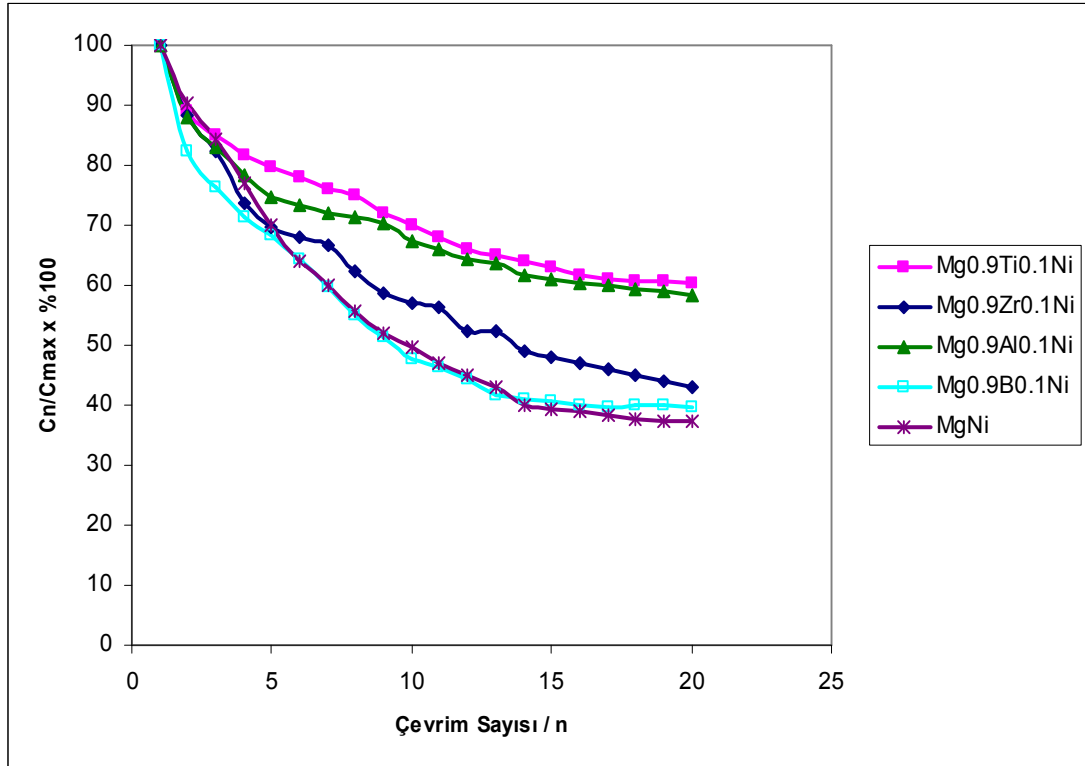
Mg esaslı alaşımlarda Al ilavesi ilk deşarj kapasitesini düşürürken (Şekil 7.7), çevrim kararlılığını iyileştirmektedir. $Mg_{0.9}Al_{0.1}Ni$ alaşımı 20. çevrimde ilk deşarj kapasitesinin %58'ini korumaktadır (Şekil 7.8). Alkalın çözeltilerde Mg esaslı alaşımların şarj/deşarj çevrimi esnasında deşarj kapasitesindeki hızlı bozunmanın, hidrojenin içeri ve dışarı difüzyonunu geciktiren $Mg(OH)_2$ yüzey tabakasının oluşması ve kalınlaşmasından dolayı olduğu genel kabul görmüştür (Anik, et al., 2010). Al, alaşım yüzeyinde kompozit oksit / hidroksit yapısı içinde Al_2O_3 oluşumuna sebep olarak $Mg(OH)_2$ 'nin kararlılığını bozabilmektedir (Anik, et al., 2010). Al_2O_3 oksidinin bazik çözelti içinde yüksek çözünürlüğe sahip olduğu göz önüne alınırsa kompozit oksit / hidroksit yapısını daha geçirgen yaptığı anlaşılmaktadır. Böylece oluşan Al_2O_3 tabakası $Mg(OH)_2$ 'nin kararlılığını etkileyerek hidrojen difüzyonunu kolaylaştırmakta ve alaşım şarj / deşarj çevrim kapasitesinin artmasına yardımcı olmaktadır (Anik, et al., 2010).

Zr-oksit yapısı alkalın çözeltilerde çok kararlı olmayabilir ve hidroksit yapısı içinde dağılmış Zr-oksitlerin seçici çözünmesi $Mg(OH)_2$ bariyerinin kararlılığını düşürebilir (Anik, et al., 2010). Zr katkı elementinin sınırlı pozitif katkısı bu etkisinden kaynaklanıyor olabilir.

Bor ilave elementinin $MgNi$ alaşımının çevrim kararlılığında hiç olumlu etkisi yoktur (Şekil 7.7 ve 7.8). Bor ilavesi, Ti gibi atomik hidrojen difüzyonunun iyileşmesine etki etmediği gibi Al ve Zr gibi hidroksit bariyer tabakasının kararlılığını düşürücü özellik de göstermemektedir (Anik, et al., 2010).

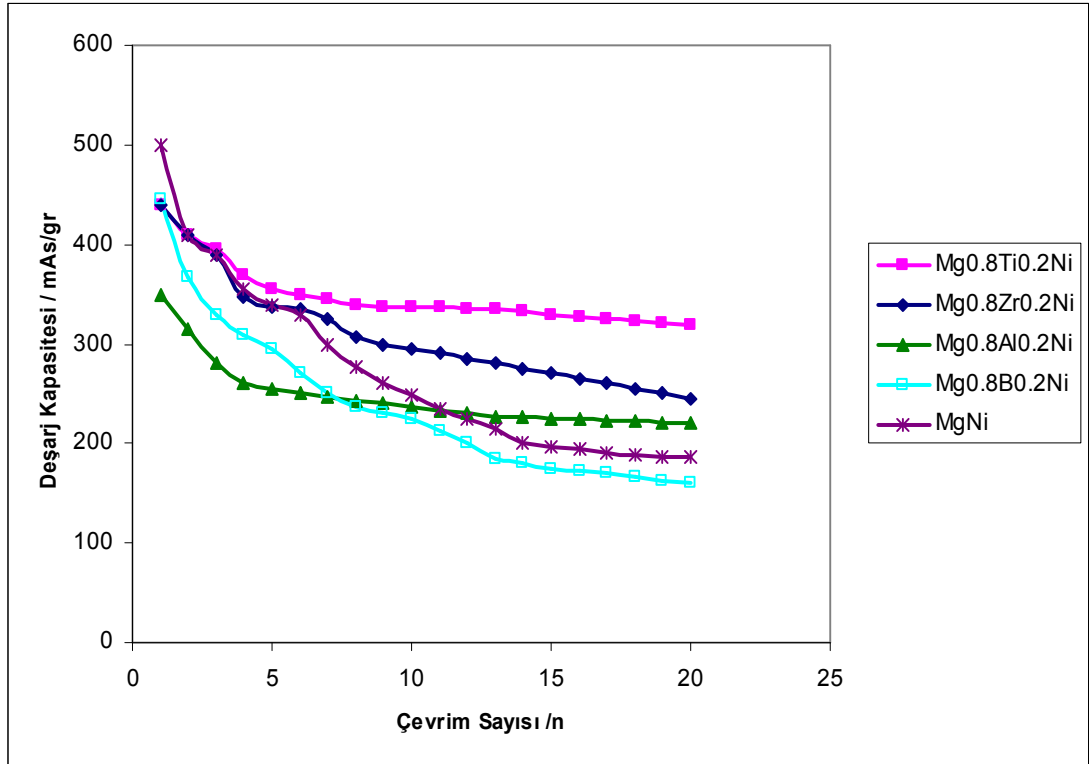


Şekil 7.7. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının çevrim sayılarına bağlı deşarj kapasiteleri

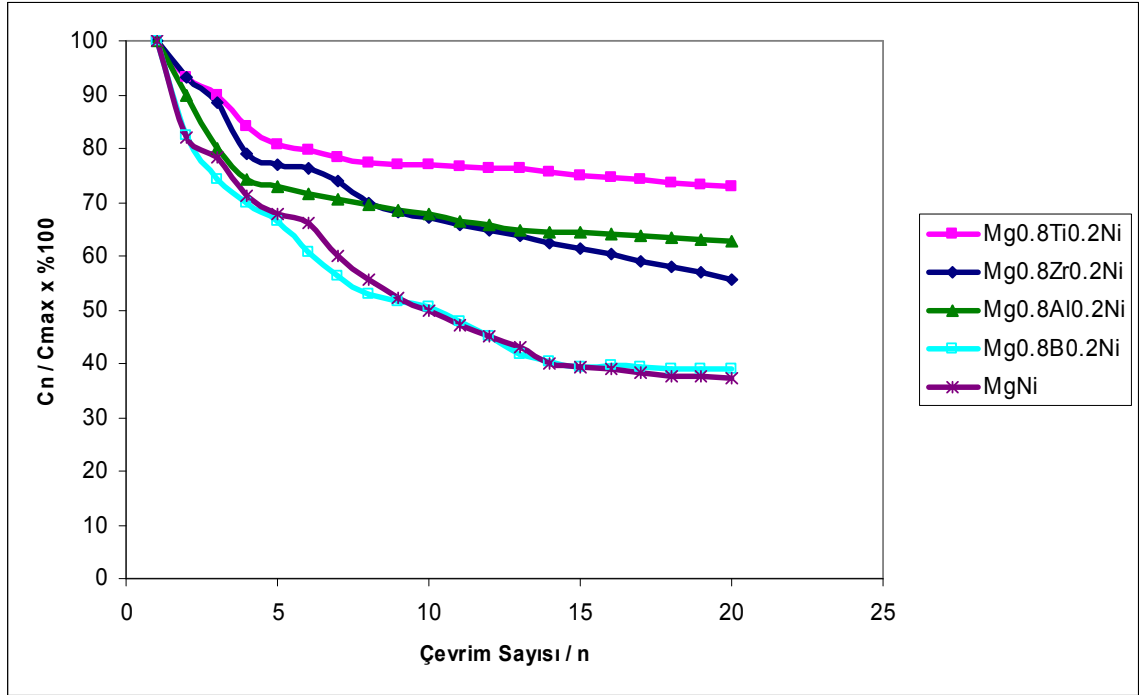


Şekil 7.8. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının çevrim sayılarına bağlı kapasite koruma oranları

25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının çevrim sayılarına bağlı deşarj kapasiteleri ve kapasite koruma oranları Şekil 7.9 ve 7.10'da verilmektedir. Şekil 7.1 ve 7.2'de gösterildiği üzere alaşım elementlerinin atomik oranlarının artması alaşımların ilk deşarj kapasitelerini düşürmektedir. Bununla birlikte alaşımların kapasite koruma oranları, ilave elementlerin atomik oranlarının artması ile yükselmektedir. Çizelge 7.1'de MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının performansları açıkça karşılaştırılmıştır. Ti, Zr ve Al alaşım elementlerinin atomik oranlarının artması ile 20. şarj / deşarj çevrimindeki kapasite koruma oranlarının önemli miktarda yükseldiği görülmektedir. Başlangıç deşarj kapasiteleri düşmesine rağmen 20.çevrimdeki Mg_{0.8}Ti_{0.2}Ni ve Mg_{0.8}Zr_{0.2}Ni alaşımlarının deşarj kapasiteleri, Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni ve Mg_{0.9}Zr_{0.1}Ni alaşımlarının deşarj kapasitelerinden daha büyüktür (Çizelge 7.1). Bunların yanında B alaşım elementinin atomik oranının artması alaşım performansını kötü etkilemektedir (Çizelge 7.1).



Şekil 7.9. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının çevrim sayılarına bağlı deşarj kapasiteleri



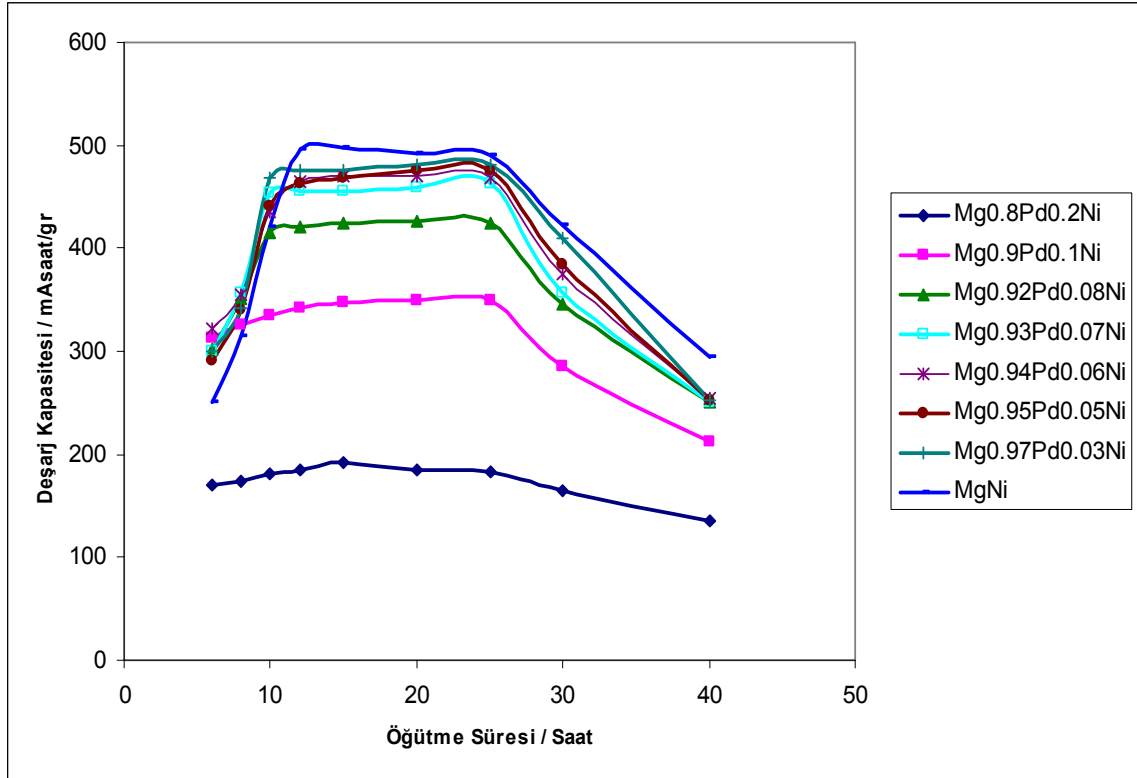
Şekil 7.10. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının kapasite koruma oranları

Çizelge 7.1. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi, Mg_{0,9}(M)_{0,1}Ni ve Mg_{0,8}(M)_{0,2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 20. çevrimdeki kapasite koruma oranları

	MgNi	Mg _{0,9} Ti _{0,1} Ni	Mg _{0,9} Zr _{0,1} Ni	Mg _{0,9} Al _{0,1} Ni	Mg _{0,9} B _{0,1} Ni
1.Deşarj Kapasitesi (mA h g ⁻¹)	495	502	508	404	496
20.Deşarj Kapasitesi (mA h g ⁻¹)	175	301	218	234	188
20. Çevrimdeki Kapasite Koruma Oranı	35	60	43	58	38
		Mg _{0,8} Ti _{0,2} Ni	Mg _{0,8} Zr _{0,2} Ni	Mg _{0,8} Al _{0,2} Ni	Mg _{0,8} B _{0,2} Ni
1.Deşarj Kapasitesi (mA h g ⁻¹)		463	438	350	445
20.Deşarj Kapasitesi (mA h g ⁻¹)		318	245	231	160
20. Çevrimdeki Kapasite Koruma Oranı		69	56	66	36

7.4. Öğütme Süresine Bağlı Olarak MgNi ve Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) Alaşımlarının Deşarj Kapasiteleri

Şekil 7.11’de MgNi ve Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının öğütme sürelerinin deşarj kapasitelerine etkisi gösterilmektedir. Şekil 7.1 ve 7.2’de verilen MgNi, Mg_{0,9}(M)_{0,1}Ni ve Mg_{0,8}(M)_{0,2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının öğütme süreleri ile çok büyük benzerlik göstermektedir. Aynı şekilde 15 saatlik öğütme süresine kadar alaşımların deşarj kapasitesinde net bir artış görülürken, 15 saatlik öğütmeden 25 saatlik öğütmeye kadar deşarj kapasitelerinde değişim görülmemektedir. 25 saatin üzerindeki öğütme sürelerinde ise kapasite düşüşü görülmektedir.

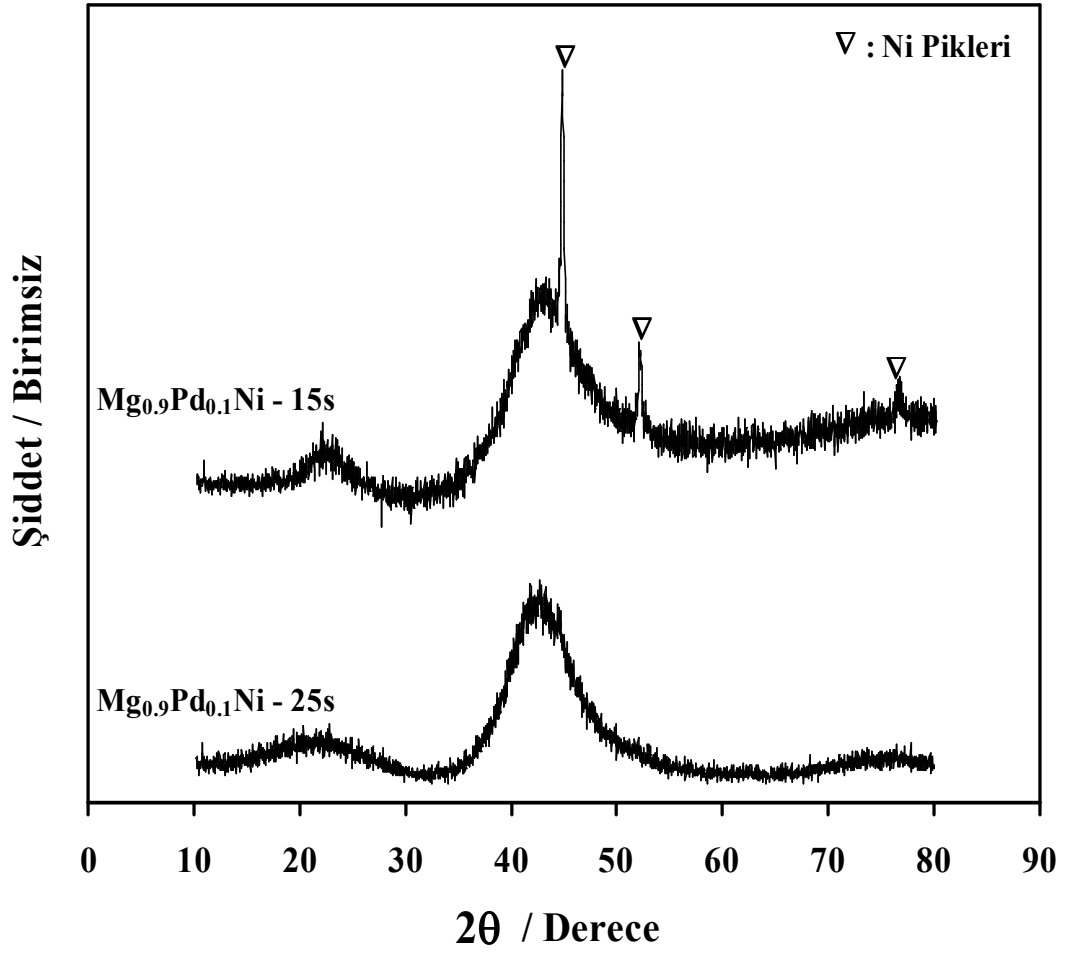


Şekil 7.11. MgNi ve $Mg_{1-x}(Pd)_xNi$ ($x=0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının öğütme sürelerine bağlı deşarj kapasiteleri

7.5. MgNi ve $Mg_{1-x}(Pd)_xNi$ ($x = 0,1$ ve $0,2$) Alaşımlarının X-Işın Difraksiyonları

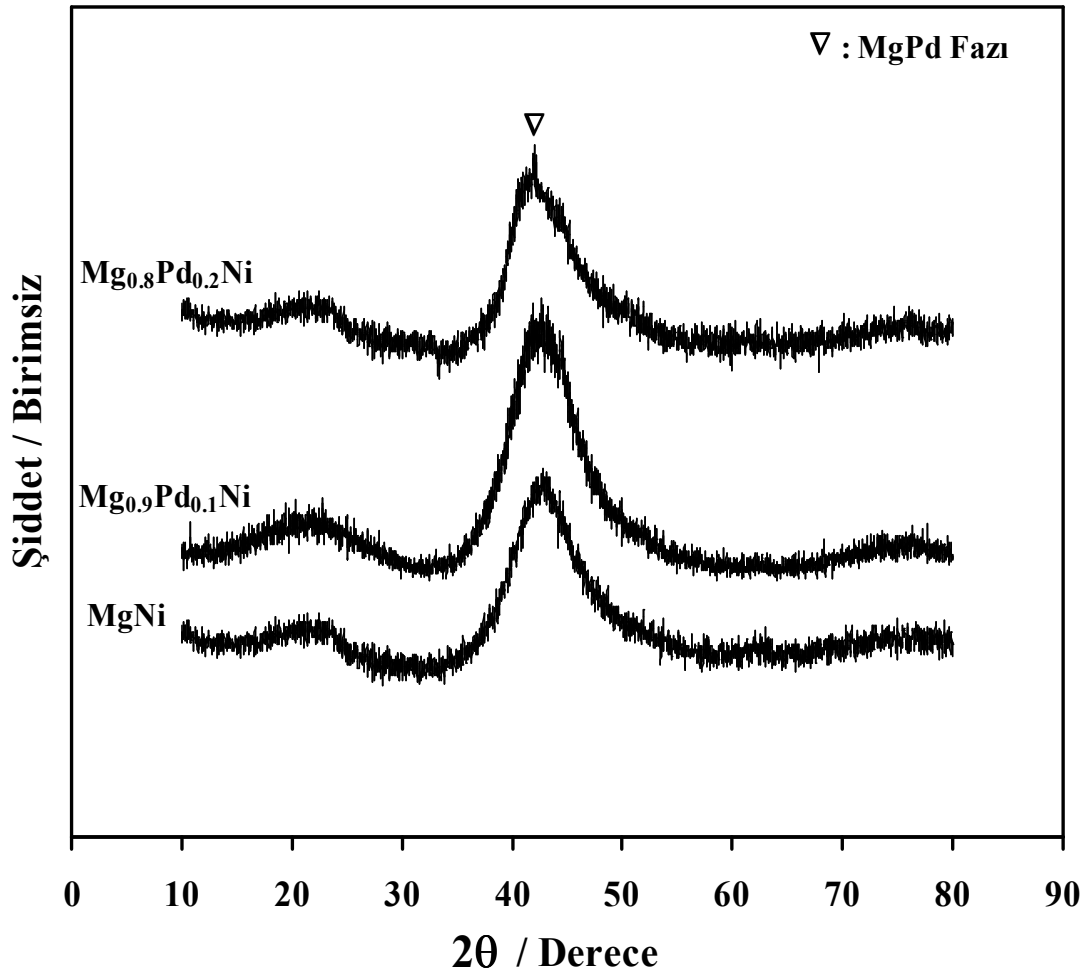
MgNi ve $Mg_{1-x}(Pd)_xNi$ ($x=0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının ulaşılabilir en yüksek deşarj kapasiteleri 15 ve 25 saatlik öğütmeler arasında elde edilmektedir. 15 saat ve 25 saat öğütme süresi esnasında yapının gelişimini göstermek için $Mg_{0,9}Pd_{0,1}Ni$ alaşımlarının X-Işın grafikleri Şekil 7.12’de verilmektedir. İki alaşım da amorf/nanokristalin yapıyı gösteren geniş piklere sahiptir. 15 saat öğütülmüş $Mg_{0,9}Pd_{0,1}Ni$ alaşımında keskin Ni pikleri görülmektedir. 15 saat öğütme süresi amorf/nanokristalin yapıyı elde etmek için yeterlidir fakat anafaz içinde Ni’in tamamen çözünmesi için yeterli değildir. 25 saatlik öğütme sonucunda amorf/nanokristalin yapı içerisinde Ni ‘in tamamının çözüldüğü gözlemlenmektedir. Alaşım yapısında hiç

çözünmemiş element olmaması ve alaşımın deşarj kapasitesinin en yüksek değerde olması sebebiyle 25 saatin en uygun öğütme süresi olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 7.12. 15 ve 25 saat öğütülmüş $Mg_{0.9}Pd_{0.1}Ni$ alaşımlarının X-Işın grafikleri

Şekil 7.13'te $MgNi$, $Mg_{0.9}Pd_{0.1}Ni$ ve $Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni$ alaşımının X-Işın grafikleri verilmektedir. $Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni$ alaşımında $MgPd$ fazının da oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7.13. MgNi ve Mg_{0,9}Pd_{0,1}Ni ve Mg_{0,8}Pd_{0,2}Ni alaşımlarının X-Işın grafikleri

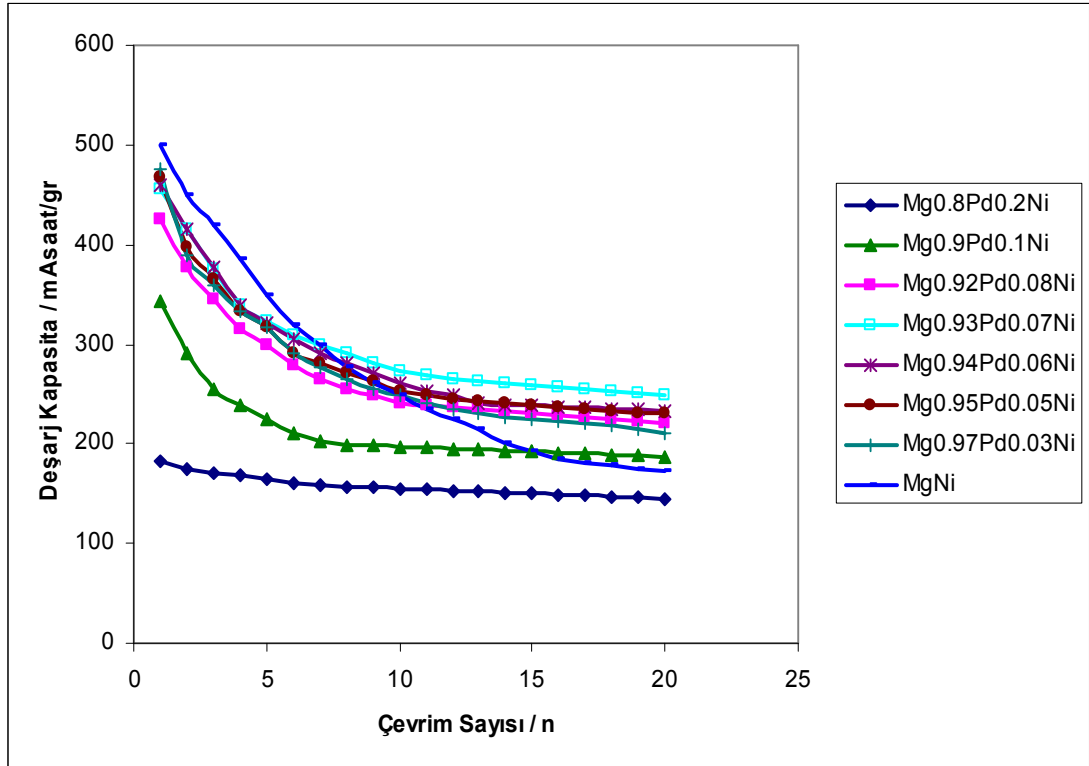
7.6. MgNi ve Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2)

Alaşımlarının Hidrojen Depolama Kapasiteleri ve Çevrim Kararlılığı

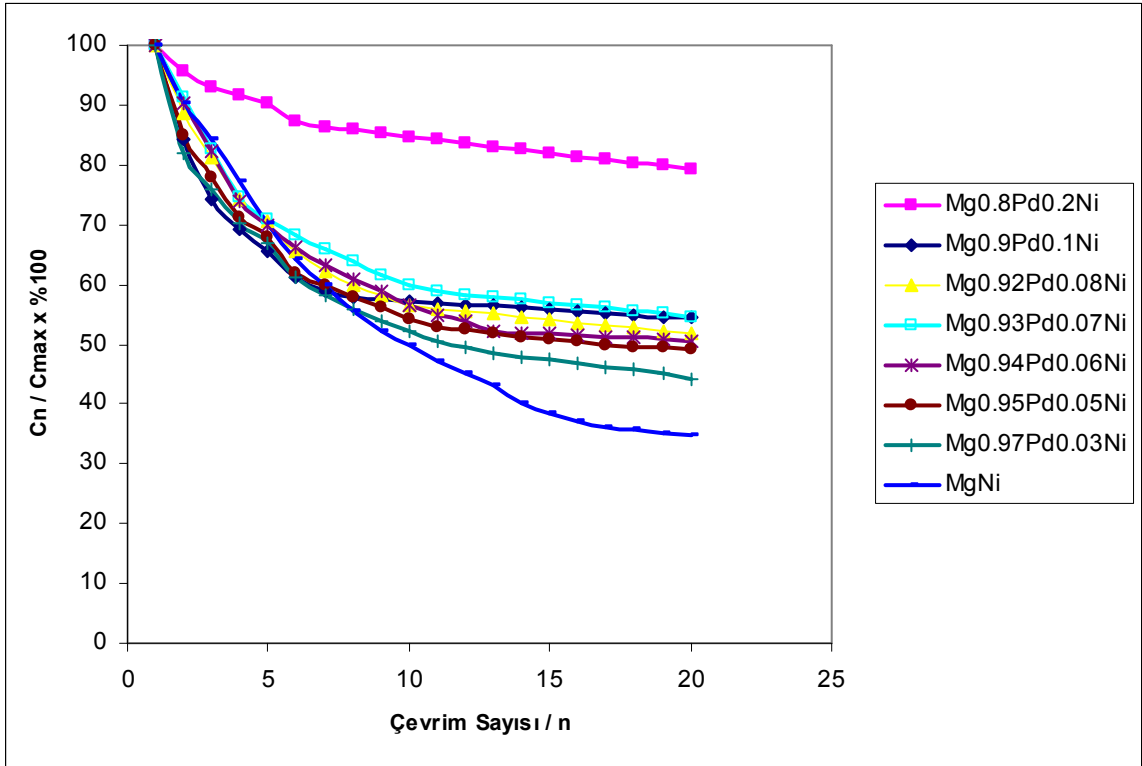
Yapılan araştırmalar sonucunda Pd'un MgNi alaşımı üzerindeki etkileri 3 madde halinde özetlenebilir (Ma, et.al., 2003) : (1) Pd elementi, amorf veya kristalin yapıdan bağımsız olarak, şarj deşarj çevrimi esnasında hidrojen absorblama ve desorblama özelliğine sahiptir. (2) MgNi alaşımı yüzeyinde dağılmış olan Pd atomları, katalizör etkisi göstererek hidrojen absorblamayı veya elektron transferini geliştirmektedir. (3) MgNi yapısındaki veya yüzeyindeki Pd atomları Mg(OH)₂ tabakasının oluşmasını

yavaşlatmaktadır. Pd elementinin MgNi alaşımının çevrim kararlılığı üzerindeki olumlu etkisinin muhtemelen 3.maddede verilen Pd atomlarının Mg(OH)₂ tabakasının oluşmasını yavaşlatması sayesinde olduğu düşünülmektedir (Ma, et.al., 2003).

25 saat öğütülmüş Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının çevrim sayısına bağlı deşarj kapasiteleri Şekil 7.14'te verilmektedir. Şekil 7.15'te ise alaşımların kapasite koruma oranları gösterilmektedir. Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının ilk deşarj kapasiteleri MgNi alaşımından kötü çıksa da 20.çevrimdeki deşarj kapasiteleri MgNi alaşımından daha iyidir (Mg_{0,8}Pd_{0,2}Ni alaşımı hariç). Tüm şarj / deşarj çevrimlerine bakıldığında bu alaşımlar içerisinde Mg_{0,93}Pd_{0,07}Ni alaşımı ilk deşarj kapasitesi en az düşen ve 20.deşarj kapasitesi en yüksek olan alaşımdır (Şekil 7.14). Bu alaşım iyi deşarj performansına sahip olmasına rağmen en yüksek kapasite koruma oranına sahip değildir (Şekil 7.15). 20. çevrimde ilk deşarj kapasitesinin %55'ini korumaktadır (Şekil 7.15). En yüksek kapasite koruma oranı Mg_{0,8}Pd_{0,2}Ni alaşımında %80 olarak elde edilmektedir. (Şekil 7.15). Ama Çizelge 7.2'den anlaşıldığı üzere Mg_{0,8}Pd_{0,2}Ni alaşımının hem 1. hem de 20. deşarj kapasitesi çok düşük değerlerde olduğu için bu yüksek kapasite koruma oranı çok da anlamlı değildir.



Şekil 7.14. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi alaşımı ve $Mg_{1-x}(Pd)_xNi$ ($x=0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının çevrim sayılarına bağlı deşarj kapasiteleri



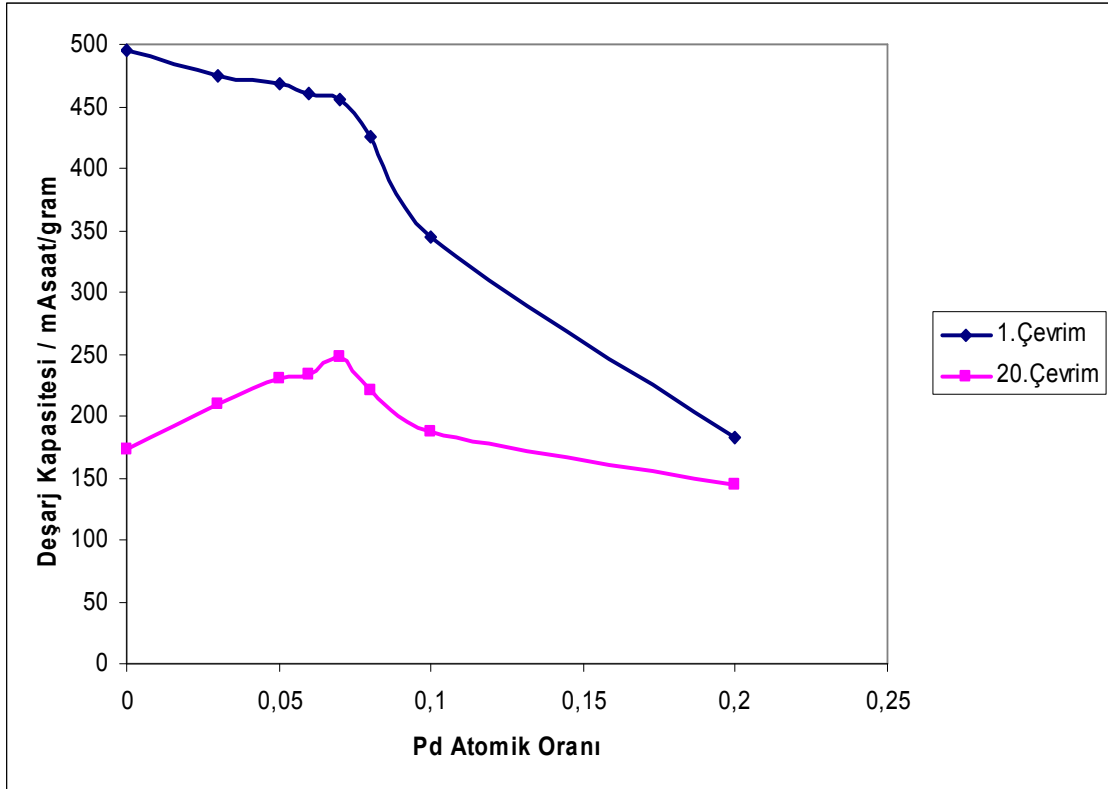
Şekil 7.15. 25 saat öğütmeyle sentezlenmiş MgNi alaşımı ve $Mg_{1-x}(Pd)_xNi$ ($x=0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının kapasite koruma oranları

Çizelge 7.2. 25 saat öğütlemeyle sentezlenmiş MgNi ve Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının 1. ve 20. çevrimdeki deşarj kapasiteleri ve 20. çevrimdeki kapasite koruma oranları

	MgNi	Mg _{0.97} Pd _{0.03} Ni	Mg _{0.95} Pd _{0.05} Ni	Mg _{0.94} Pd _{0.06} Ni
1.Deşarj Kapasitesi (mA h g ⁻¹)	495	475	468	460
20.Deşarj Kapasitesi (mA h g ⁻¹)	175	210	230	233
20. Çevrimdeki Kapasite Koruma Oranı	35	44	49	51
	Mg _{0.93} Pd _{0.07} Ni	Mg _{0.02} Pd _{0.08} Ni	Mg _{0.9} Pd _{0.1} Ni	Mg _{0.8} Pd _{0.2} Ni
1.Deşarj Kapasitesi (mA h g ⁻¹)	455	425	344	183
20.Deşarj Kapasitesi (mA h g ⁻¹)	248	220	187	145
20. Çevrimdeki Kapasite Koruma Oranı	55	52	56	80

Şekil 7.16'da Pd elementinin atomik oranının 1. ve 20. deşarj kapasiteleri üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Pd elementinin atomik oranı 0.03'ten 0.2'ye doğru yükselen alaşımların ilk deşarj kapasiteleri MgNi alaşımına göre düşüş göstermektedir. Buradan, ilk çevrimde en iyi deşarj kapasitesi Mg_{0.97}Pd_{0.03}Ni alaşımında elde edilirken en kötü deşarj kapasitesinin Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni alaşımında elde edildiği anlaşılmaktadır. Pd elementinin atomik oranı 0.03'ten 0.07'ye doğru artarken ilk deşarj kapasitesindeki düşüşü ifade eden eğim, atomik oran 0.07'den 0.2'ye doğru artarken ilk deşarj kapasitesindeki düşüşü ifade eden eğimden daha azdır. Buradan, 0.07'den daha çok atomik oranda Pd ilave edilirse ilk deşarj kapasitesinin düşüşünün daha hızlı olacağı sonucuna varılmaktadır. 20.çevrimde ise Pd atomik oranı 0.03'ten 0.07 değerine kadar yükselirken alaşımların deşarj kapasitelerinde yükselme görülmektedir. Pd atomik oranı 0.07'den 0.2 değerine yükselirken alaşımların deşarj kapasitelerinde düşüş görülmektedir. 20.çevrimdeki en iyi deşarj kapasitesi Mg_{0.93}Pd_{0.07}Ni alaşımında elde edilirken en kötü

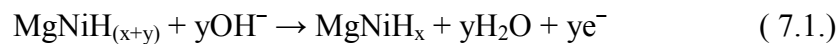
deşarj kapasitesi $Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni$ alaşımında elde edilmektedir (Şekil 7.16). $Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni$ alaşımının hem 1. hem de 20. deşarj kapasitesinde $MgNi$ alaşımına göre çok büyük düşüşe rastlanmaktadır. Bu düşüşe, $Mg-Pd$ sistemleri içerisinde entalpisi en negatif olduğu için en kolay oluşan $MgPd$ fazının sebep olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.3 ve Şekil 7.13). $MgNi$ alaşımına ilave edilen Pd elementinin atomik oranı 0.07'den 0.2'ye doğru artarken alaşımların ilk deşarj kapasitelerindeki düşüşün belirginleşmesi ve alaşımların 20. deşarj kapasitelerinde düşüş görülmesi Şekil 7.13'de verilmiş olan $Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni$ alaşımında gözlemlenen $MgPd$ fazının daha erken oluşmaya başladığı fikrini güçlendirmektedir. $Mg_{0.92}Pd_{0.08}Ni$ ve $Mg_{0.9}Pd_{0.1}Ni$ alaşımlarında da X-Işın tekniğiyle belirleyemediğimiz $MgPd$ fazlarının oluştuğu tahmin edilmektedir. Böylece Pd 'un $Mg(OH)_2$ tabakasının oluşumunu önleyerek ve hidrojen difüzyonunu kolaylaştırarak alaşımın çevrim kararlılığını geliştirdiği ancak eğer atomik oranı 0,07'den daha yüksek ise $MgPd$ fazı oluşturarak deşarj performansını kötüleştirdiği sonucuna varılmaktadır (Çizelge 7.2). Sonuç olarak 1. ve 20. çevrim sonuçlarına bakıldığında ilk deşarj kapasitesinde az miktarda düşüş yaratmasına rağmen 20. deşarj kapasitesindeki iyi performansından dolayı $MgNi$ alaşımına ilave edilecek en uygun Pd atomik oranının 0.07 olduğu kanaatine varılmıştır.

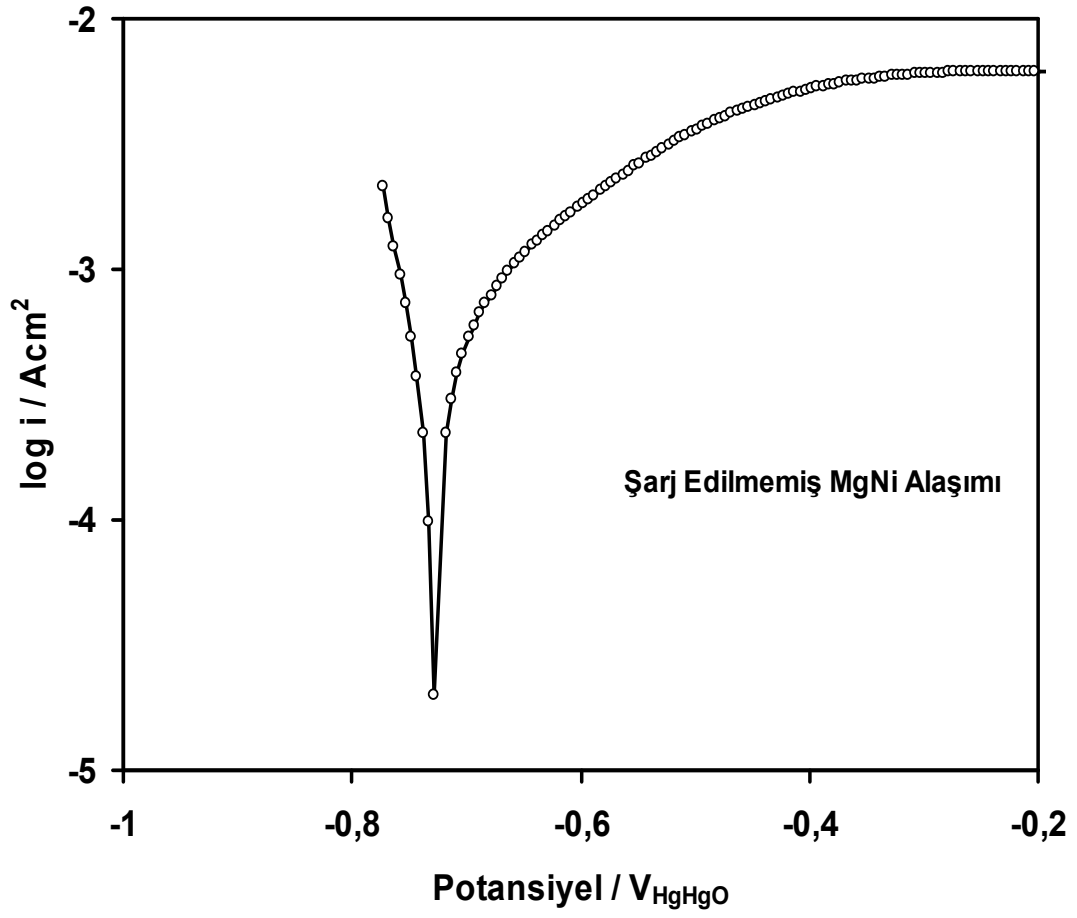


Şekil 7.16. $Mg_{1-x}(Pd)_xNi$ ($x = 0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarında Pd atomik oranının deşarj kapasitelerine etkisi

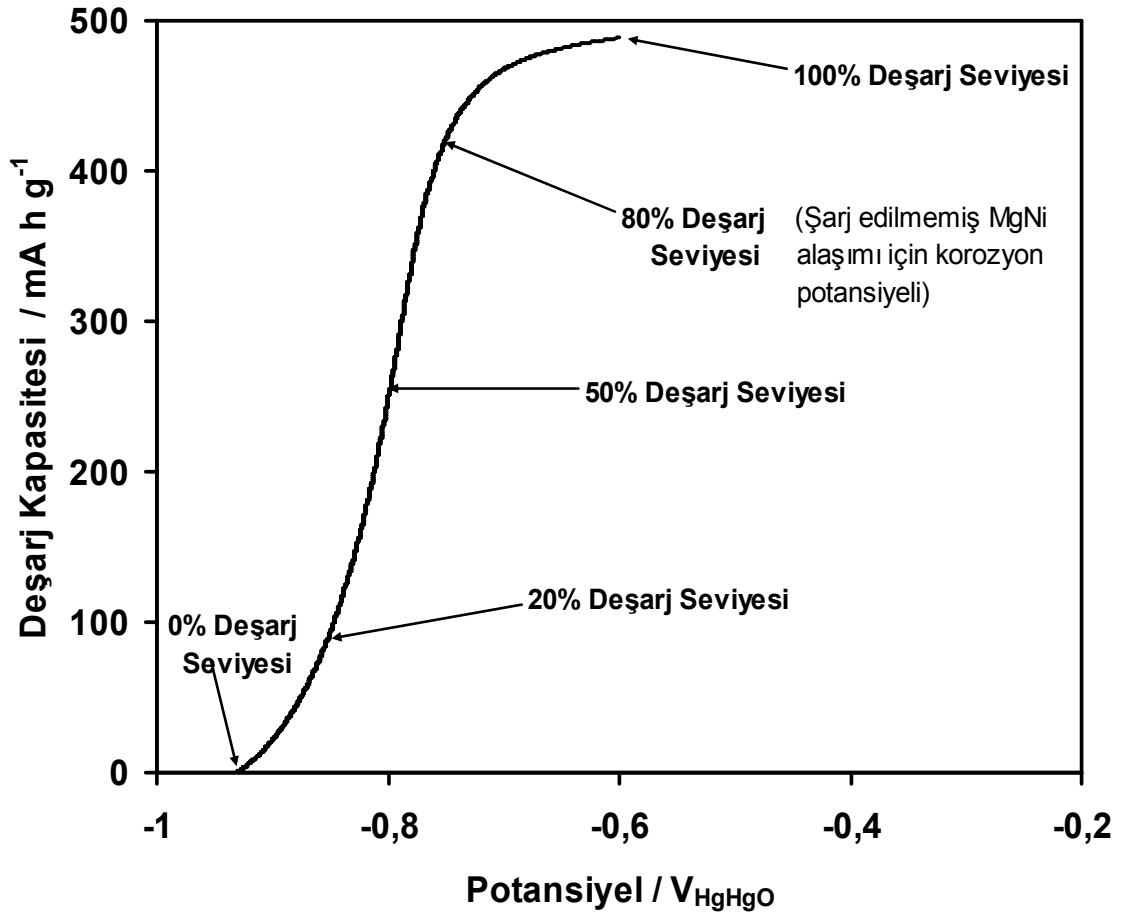
7.7. Alaşımların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Şarj edilmemiş MgNi alaşımının potansiyodinamik polarizasyon davranışı Şekil 7.17'de verilmektedir. Şarj edilmemiş MgNi alaşımının korozyon potansiyeli $-0,76$ V'tur ve anodik akım $-0,40$ V civarına ulaştığında alaşım kararlı hale gelmektedir. Kararlı anodik akım, $Mg(OH)_2$ bariyer tabakasının oluşmasıyla alaşım yüzeyinin pasifleştiğini göstermektedir. Şekil 7.18'de MgNi alaşımının % olarak ifade edilen deşarj seviyelerinin hangi potansiyele karşılık geldiği verilmektedir. Şarj edilmiş alaşım, kapasitesinin %80 civarı deşarj edildiği zaman, şarj edilmemiş alaşımın korozyon potansiyeline ulaşmaktadır ($-0,76$ V). Bu seviyedeki deşarj süreci aşağıdaki reaksiyon ile açıklanabilir:



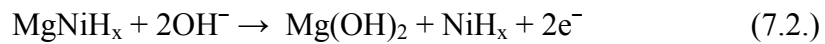


Şekil 7.17. Şarj edilmemiş MgNi alaşımının potansiyodinamik polarizasyon davranışı



Şekil 7.18. 25 saat öğütölmüş şarj edilmiş MgNi alaşıımının deşarj davranışı

Şekil 7.17'ye göre deşarjın daha ileri seviyelerinde alkalın çözelti içersinde alaşım anodik olarak reaksiyona girdiği için yüzeyinde hidroksit tabakası oluşmaktadır. Alaşımın deşarjının kalan %20'lik kısmında (Potansiyel oranı -0,76 V ile -0,6 V arasında) reaksiyon 7.1'i takip eden reaksiyon 7.2 aşağıda verilmektedir:



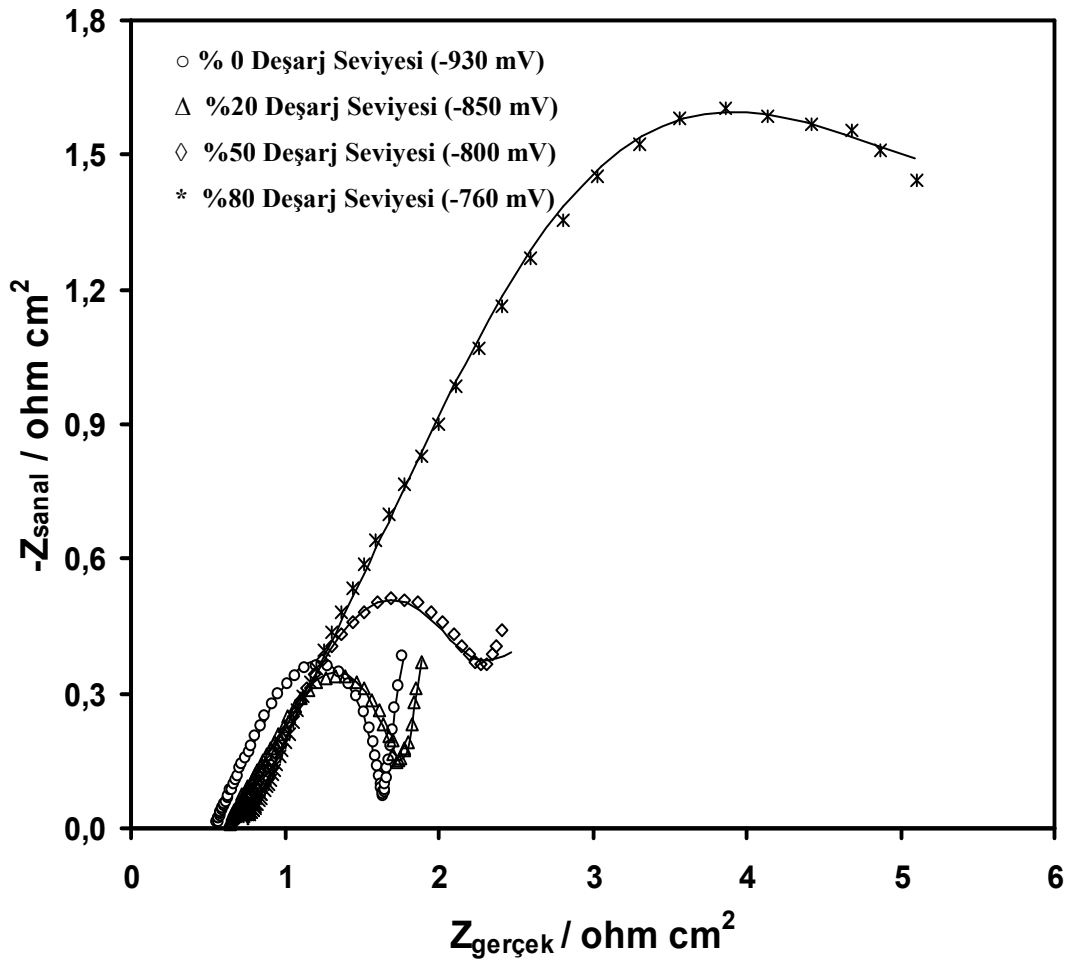
Daha önceki çalışmalar (Anik, 2009), bitiş potansiyelinin altında (-0,60 V) Ni'in anodik olarak reaksiyona girmediğini göstermektedir. Bu nedenle, alaşım yüzeyinde hidroksit tabakası oluşturmak için reaksiyon 7.2'de göröldüğü gibi Mg'un seçici olarak

reaksiyona girdiği ve Ni oranı yüksek olan tabakanın (NiH_x) oluşan hidroksit tabakası altında kaldığı tahmin edilmektedir. Sonuç olarak bitiş potansiyelinde alaşım yapısı $NiH_x/Mg(OH)_2$ 'den oluşan dış tabakayla kaplanmış yığın $MgNiH_x$ formunda olmalıdır. $Mg(OH)_2$ tabakası atomik hidrojen difüzyonu için bir bariyer davranışı gösterdiğinden dolayı, alaşımın şarj / deşarj çevrimlerinde alaşım performansı bozulma göstermektedir.

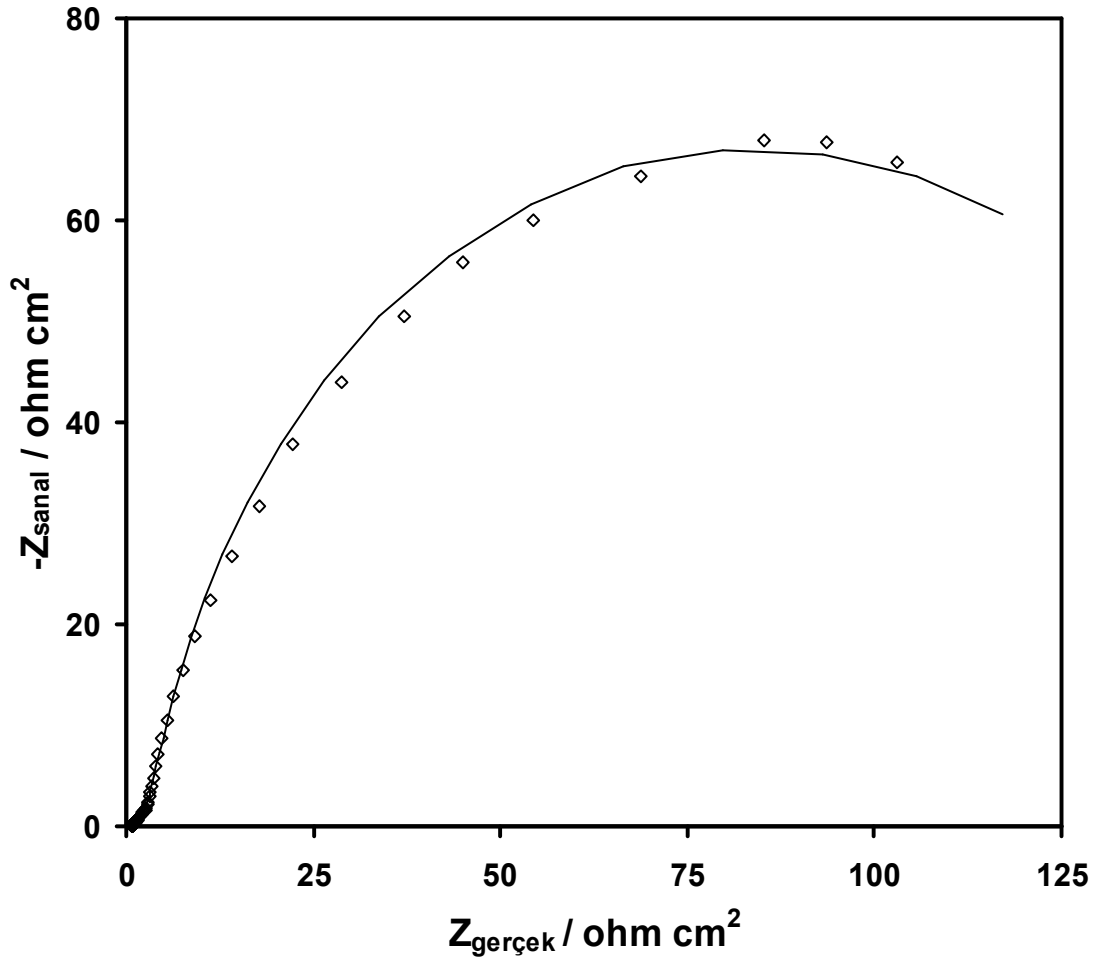
Şekil 7.19'da 25 saat öğütülmüş MgNi alaşımının %0, %20, %50 ve %80 deşarj seviyelerinde ölçülen empedans değerleri gösterilmektedir. Elektrokimyasal prosesler, Kuriyama ve arkadaşları tarafından lup ve doğrularla çok iyi bir şekilde Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de açıklanmış ve modellenmiştir (Kuriyama, et al., 2003). Yüksek frekanslardaki küçük kapasitif lupu (Şekil 7.19'da görmek zordur) akım toplayıcı ve alaşım arasındaki kapasitanstan dolayı ortaya çıkmaktadır. Orta frekanslı kapasitif lup, elektrot yüzeyinde gerçekleşen yük transfer reaksiyonunu ifade etmektedir. Yüksek ve orta frekanslı kapasitif luplarının ekstrapolasyonu küçük bir kapasitif lupun daha var olabileceğine ihtimal vermektedir (Şekil 5.1). Bu küçük kapasitif lup, bir direnç bileşeni daha (R_3) olduğunu anlatmaktadır Bu direnç bileşeni alaşım partikülleri arasındaki direnci ifade etmektedir (Kuriyama, et.al., 1993). Düşük frekans doğrusu ise Şekil 5.2'de verilen eşdeğer devrede Warburg empedansı ile temsil edilmektedir. Warburg empedansı alaşımdaki atomik hidrojen difüzyonu ile ilgilidir. %0, %20 ve %50 deşarj seviyelerinde MgNi alaşımının deşarj prosesi hem elektrokimyasal yük transfer reaksiyonu hem de atomik hidrojen difüzyonu tarafından kontrol edilmektedir.

Şekil 7.17'ye göre %0, %20 ve %50 deşarj seviyelerinde MgNi alaşımı anodik olarak reaksiyona uğramadığı için hidroksit tabakası oluşturmaz. Bu nedenle %0, %20 ve %50 deşarj seviyelerinde tüm kapasitif luplarının değerleri birbirine yakındır (Şekil 7.19). Alaşım %80 deşarj seviyesinde (-0,76 V) korozyon potansiyeline ulaşmaktadır. Buna bağlı olarak da kapasitif lupun boyutu daha büyük olmaktadır (Şekil 7.19). Muhtemelen deşarjın bu seviyesinde alaşım yüzeyinde hidroksit tabakası oluşmaya başlamaktadır (Reaksiyon 7.2) ve alaşım yüzeyinin elektro aktifliği düşmektedir. Böylece %80 deşarj seviyesinde (-0,76 V) atomik hidrojenin difüzyonu daha zor olmaktadır. % 100 deşarj seviyesine kadar deşarj prosesi reaksiyon 7.2'de verilen

reaksiyonu oluřturmaya devam etmektedir. MgNi alařımının %100 deřarj seviyesindeki empedans eđrisi Őekil 7.20’de verilmektedir. Őekil 7.19 ile kıyaslandığında elektrokimyasal empedansın daha bųyųk olduđu gųrųlmektedir. Bunun sebebi alařımın tųm yųzeyinin bariyer hidroksit tabakası ile kaplanmış olmasıdır. Bųylece atomik hidrojenin difųzyonu sınırlanmaktadır. Bu durum, %80 ve %100 deřarj seviyelerindeki empedans eđrilerinin Őeklini etkilemektedir.



Şekil 7.19. 25 saat öğütülmüş MgNi alaşımının %0, %20, %50 Ve %80 deşarj seviyelerindeki empedans eğrileri



Şekil 7.20. 25 saat öğütülmüş MgNi alaşımının %100 deşarj seviyesindeki empedans eğrisi

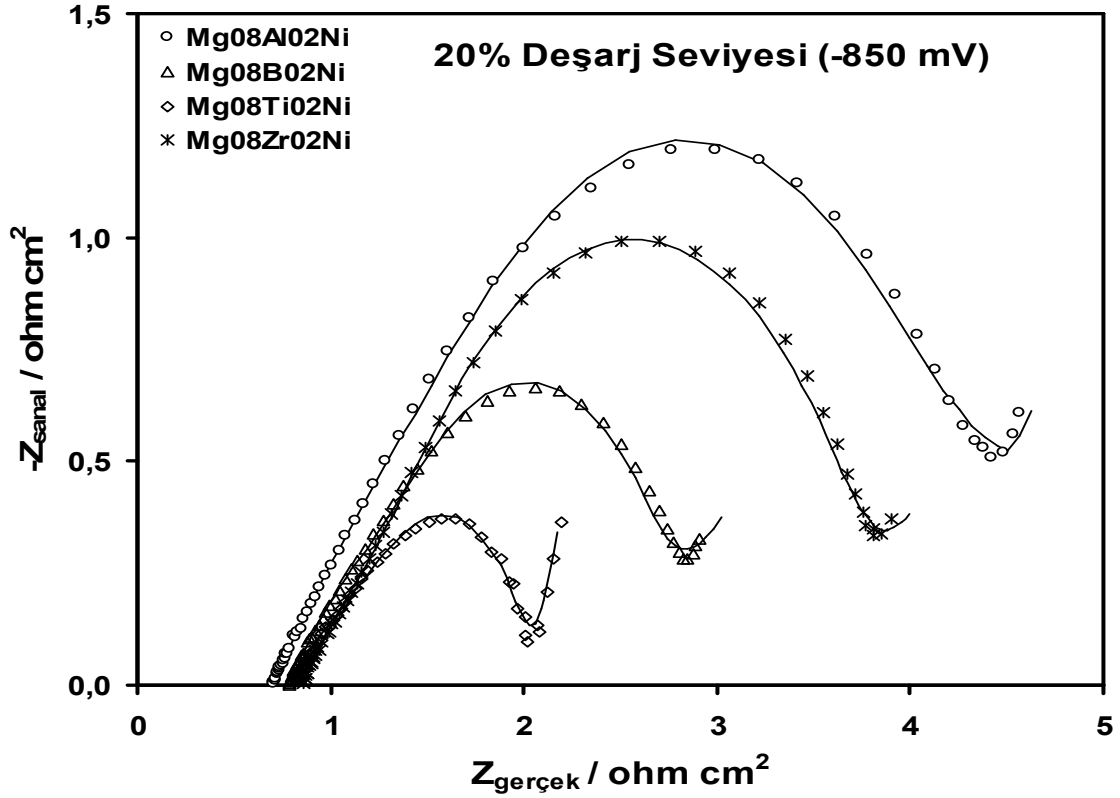
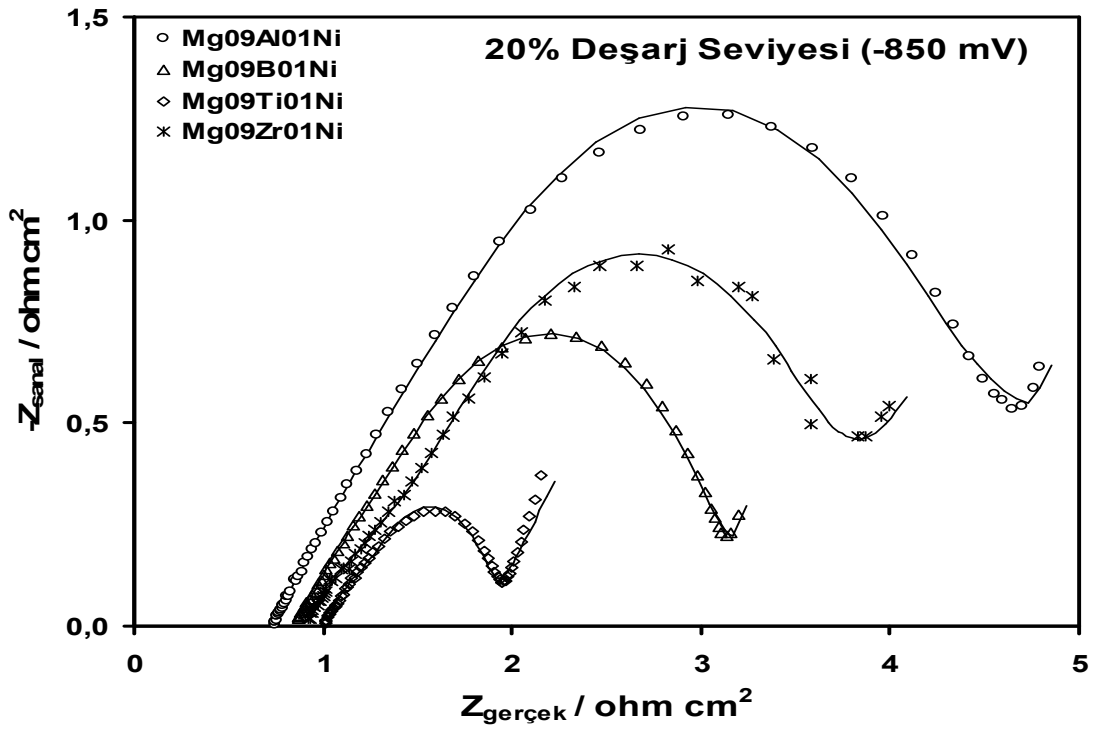
25 saat öğütülmüş $Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni$ ve $Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni$ tip alaşımların %20, %80 ve %100 deşarj seviyelerinde ölçülen empedans sonuçları Şekil 7.21, Şekil 7.22 ve Şekil 7.23'de gösterilmektedir (%0 ve %50 deşarj seviyeleri %20 deşarj seviyesine çok benzediği için verilmemiştir). Tüm alaşımlar için %0, %20, %50, %80 ve %100 deşarj seviyelerinde hesaplanan yük transfer dirençleri Çizelge 7.3'de verilmektedir. Bütün alaşımların yük transfer dirençleri %50 deşarj seviyesine kadar hafifçe yükselmektedir. Muhtemelen deşarjın bu seviyesinden sonra alaşım yüzeyinde oluşan hidroksit tabakasından dolayı hidrojenin difüzyonu zorlaşmaya başlar. Çizelge 7.3'de %80 deşarj

seviyesi civarında korozyon potansiyeline yaklaşıldığı için yük transfer direncinin net olarak artışı görülmektedir. Deşarjın son %20'lik kısmında ise yük transfer direnci daha da net bir şekilde yükselmektedir.

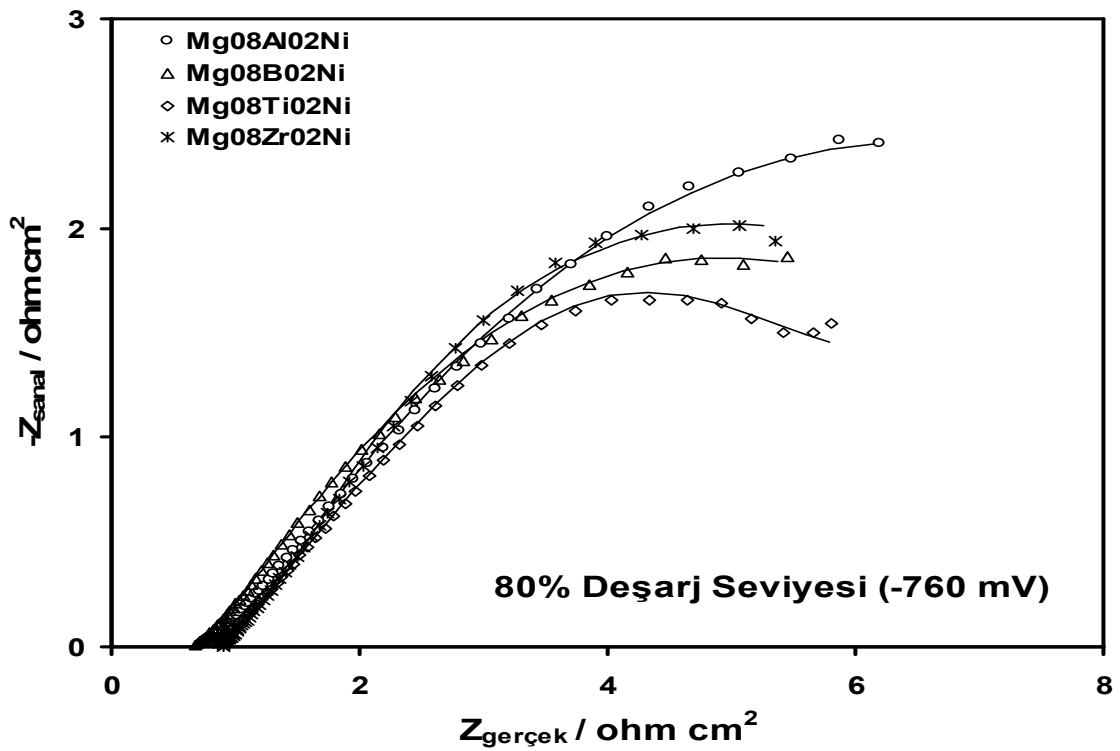
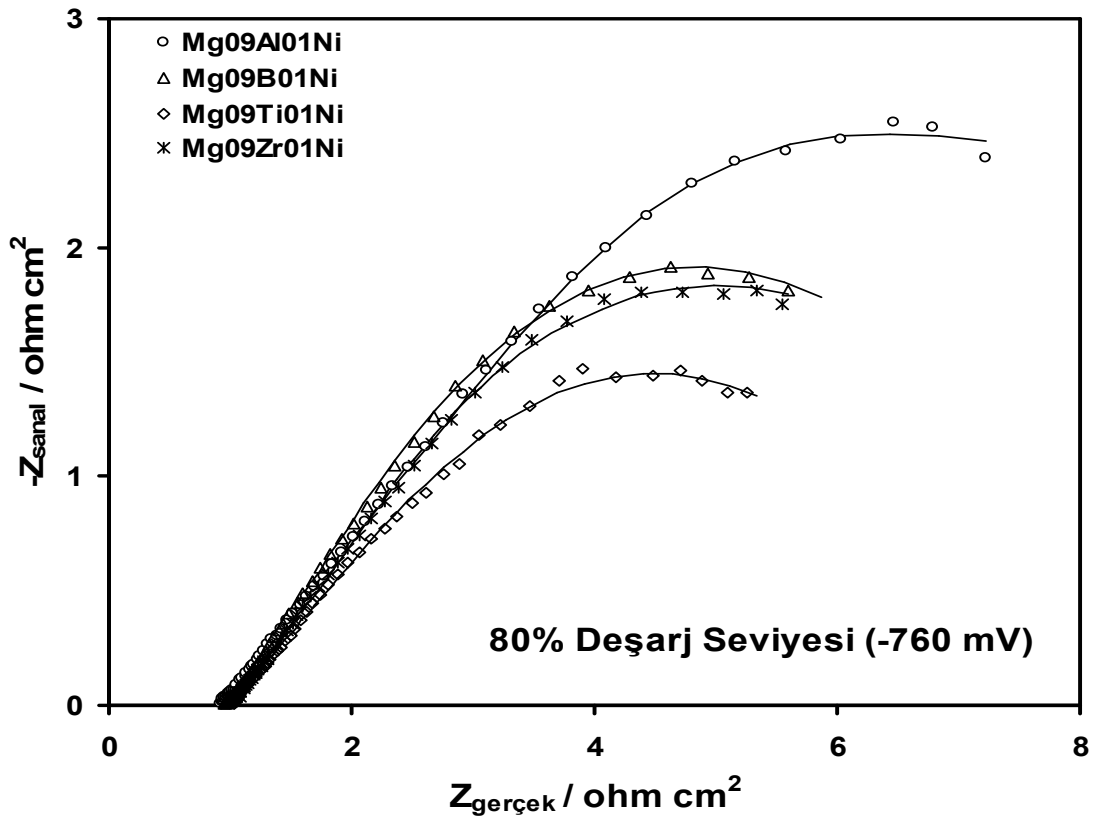
Alaşımında performans kaybının büyük bir kısmının deşarjın son kısımlarında olduğu açık bir şekilde ifade edilmiştir (Reaksiyon 7.2). Bu nedenle %100 deşarj seviyesinde gözlemlenen şarj transfer direnci, alaşıma ilave edilen elementin alaşım performansına olan etkisini anlamakta yeterlidir. Şekil 7.8 ve 7.10'da verilen alaşımların şarj/deşarj çevrim kararlılıkları Çizelge 7.3'de verilen yük transfer dirençleri ile ters orantılıdır. Alaşımların yük transfer dirençleri yükseldikçe alaşımların deşarj performansları kötüleşmektedir. MgNi alaşımı %100 deşarj seviyesinde en yüksek yük transfer direncine sahip olmasına rağmen (Çizelge 7.3) 20. şarj / deşarj çevriminde en kötü kapasite koruma oranına sahiptir (Çizelge 7.1). Buna benzer olarak, B içeren alaşımlar da yüksek direnç davranışı gösterirken düşük kapasite koruma oranına sahiptirler. Ti ve Al içeren alaşımlar ise %100 deşarj seviyesinde düşük yük transfer direncine sahip iken 20. şarj / deşarj çevriminde yüksek kapasite koruma oranına sahiptirler.

Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.3'deki değerler karşılaştırıldığında Al, Ti ve Zr ilave elementlerin, elektrokimyasal reaksiyonları kolaylaştırarak hidroksit tabakasının bariyer etkisini azalttığı ve böylece MgNi alaşımının çevrim performansına katkıda bulunduğu gözlemlenmektedir. Al, Ti ve Zr ilave elementlerinin her biri, bariyer etkisi yaratan hidroksit tabakası içinden difüzyon yolları açarak veya hidroksit tabakasının her tarafında çözünerek kararlılığı düşürüp hidroksit tabakasını gözenekli ve geçirgen hale getirerek atomik hidrojenin difüzyonu için pozitif katkı sağlamaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi Ti elementi çevrim esnasında alaşım yüzeyine doğru yayınarak hidroksit tabakası boyunca atomik hidrojen için hızlı transfer yolları oluşturmaktadır. Muhtemelen yayınan Ti ve / veya Ti oksitler elektrokimyasal deşarj prosesi için alaşım yüzeyini daha katalitik yapmaktadır. Alüminyumun (ve kısmen Zr'un) seçici çözünmesi hidroksit bariyer tabakasını daha gözenekli ve geçirgen yapar. Seçici çözünme, elektrokatalitik olarak aktif olan nikelce zengin bölgelerin (NiHx) ortaya çıkmasından dolayı alaşımların yük transfer direncini düşürmektedir. Yük transfer direncinin düşüşü alaşım yüzeyindeki

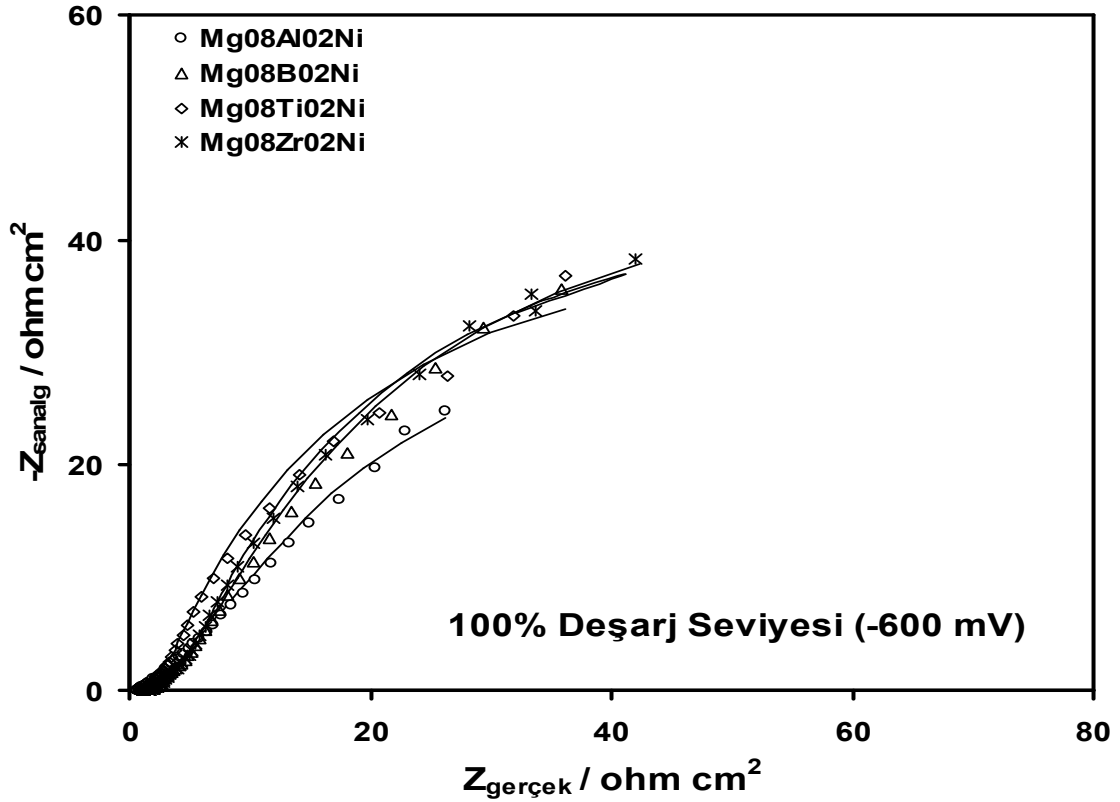
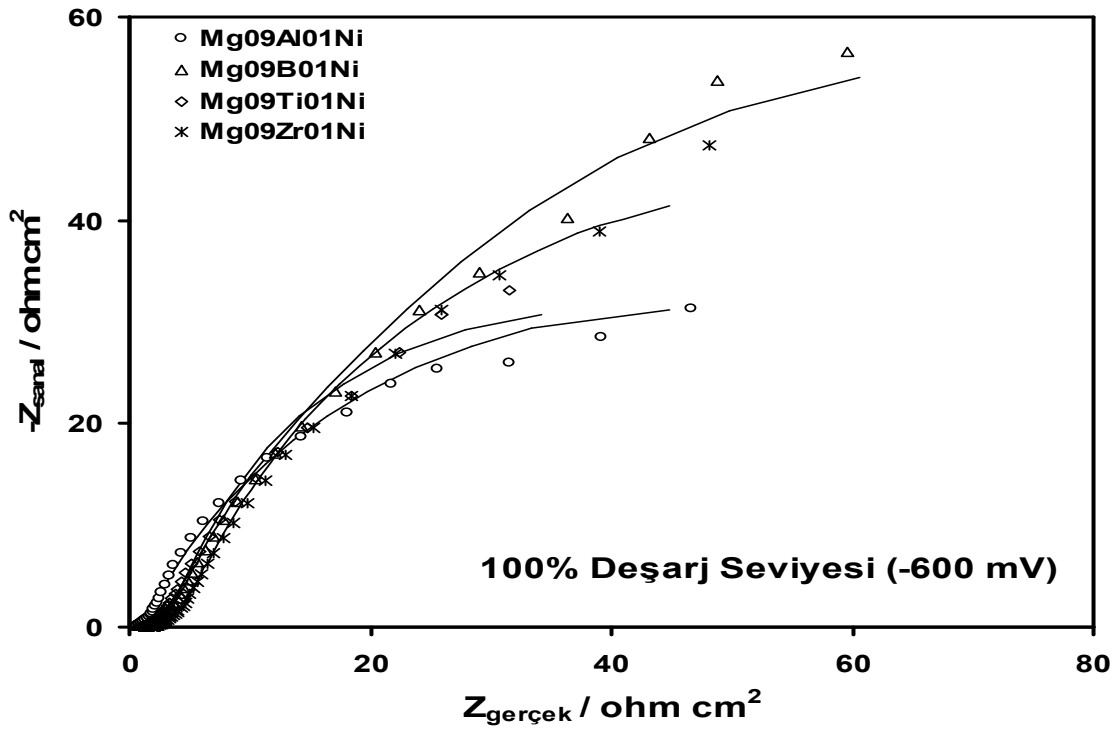
elektrokimyasal şarj / deşarj prosesini kolaylaştırır ve böylece çevrim kararlılığı daha iyileşir. B ilave elementi ise, hidrojen difüzyonunu engelleyen bariyer hidroksit tabakasının etkisini azaltmadığı için alaşımların çevrim kararlılığına olumlu bir katkı sağlayamamaktadır.



Şekil 7.21. 25 saat öğütülmüş $\text{Mg}_{0.9}(\text{M})_{0.1}\text{Ni}$ ve $\text{Mg}_{0.8}(\text{M})_{0.2}\text{Ni}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{B}, \text{Ti}, \text{Zr}$) alaşımlarının %20 deşarj seviyesindeki empedans eğrileri



Şekil 7.22. 25 saat öğütülmüş $Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni$ ve $Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni$ ($M = Al, B, Ti, Zr$) alaşımlarının %80 deşarj seviyesindeki empedans eğrileri



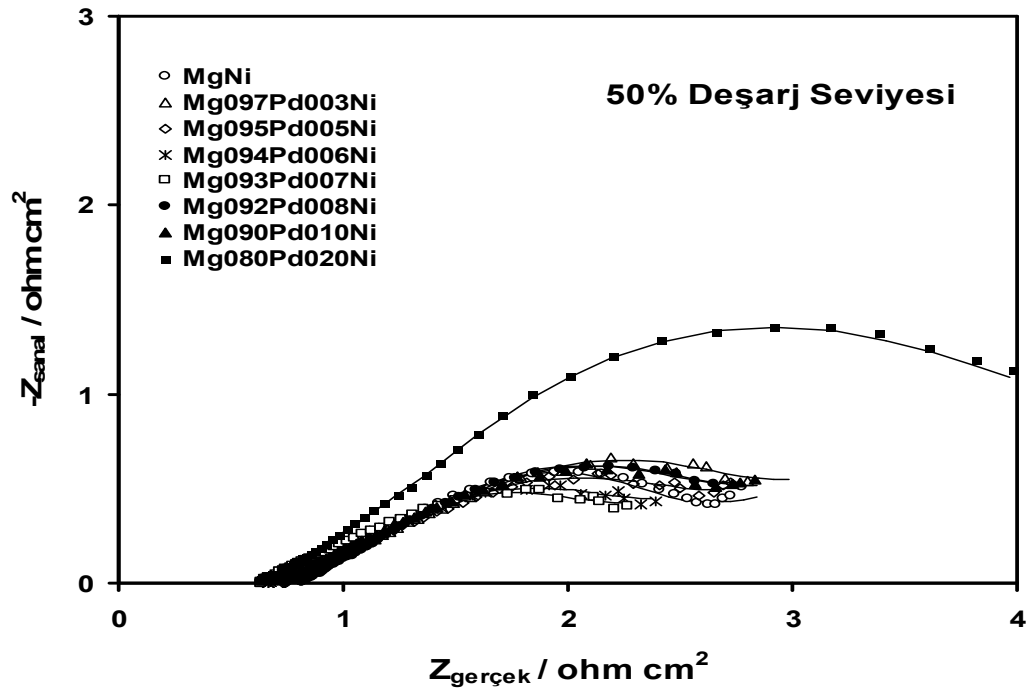
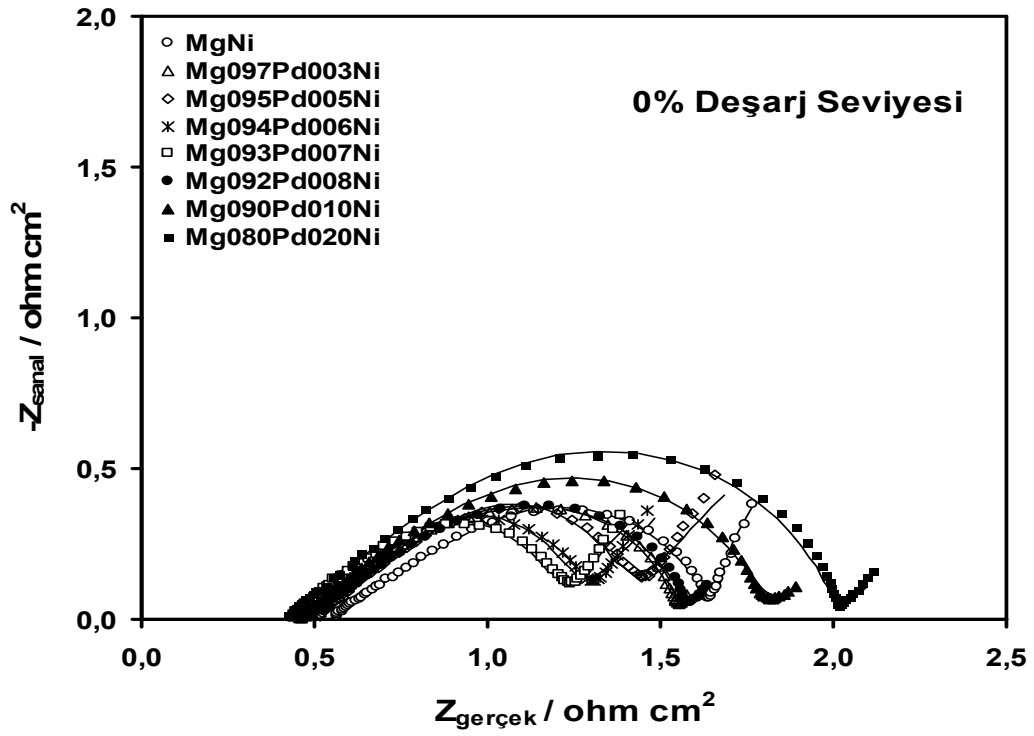
Şekil 7.23. 25 saat öğütülmüş Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının %100 deşarj seviyesindeki empedans eğrileri

Çizelge 7.3. 25 saat öğütülmüş MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni ve Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) alaşımlarının tüm deşarj seviyelerindeki yük transfer dirençleri

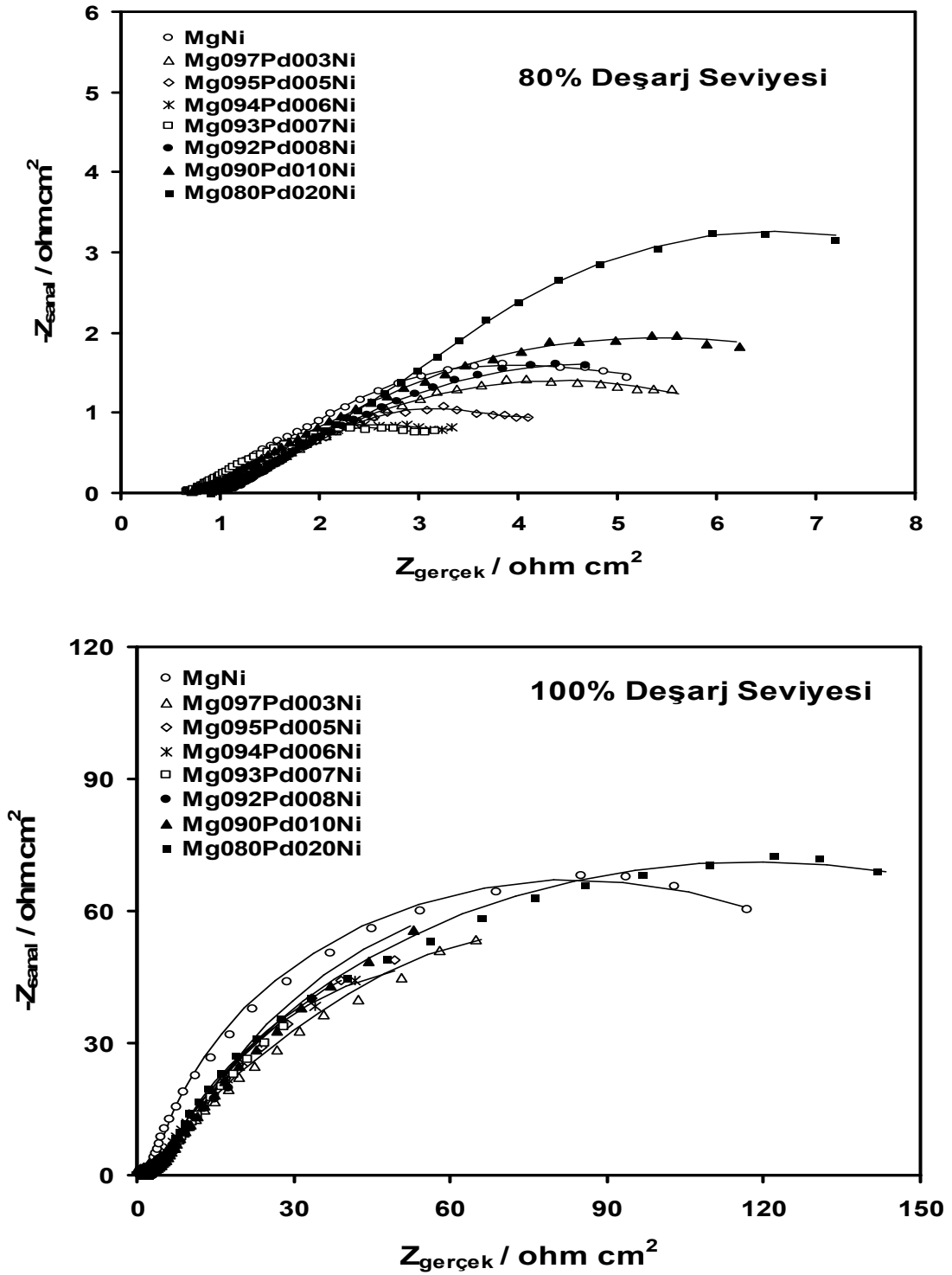
Deşarj Seviyesi	MgNi (ohm cm ²)	Mg _{0.9} Ti _{0.1} Ni (ohm cm ²)	Mg _{0.9} Zr _{0.1} Ni (ohm cm ²)	Mg _{0.9} Al _{0.1} Ni (ohm cm ²)	Mg _{0.9} B _{0.1} Ni (ohm cm ²)
%0	0.9	0.7	1.1	1.5	1.2
%20	1.5	0.8	2.2	2.9	2.1
%50	2.5	1.2	2.7	3.2	2.4
%80	6.4	4.2	6.2	6.4	6.6
%100	135.1	60.8	81.1	58.5	106.1
		Mg _{0.8} Ti _{0.2} Ni (ohm cm ²)	Mg _{0.8} Zr _{0.2} Ni (ohm cm ²)	Mg _{0.8} Al _{0.2} Ni (ohm cm ²)	Mg _{0.8} B _{0.2} Ni (ohm cm ²)
%0		0.7	1.0	1.4	1.2
%20		0.8	2.2	2.6	1.9
%50		1.0	2.4	2.9	2.1
%80		3.8	6.1	6.2	6.4
%100		53.9	65.9	52.0	97.2

25 saat öğütülmüş MgNi ve Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımların %0, %50, %80 ve %100 deşarj seviyelerinde ölçülen empedans değerleri Şekil 7.24 ve Şekil 7.25’de gösterilmektedir (%20 deşarj seviyesi, %0 deşarj seviyesi çok benzediği için verilmemiştir). Tüm alaşımlar için %0, %20, %50, %80 ve %100 deşarj seviyelerinde hesaplanan yük transfer dirençleri Çizelge 7.4’te verilmektedir. Bütün alaşımların yük transfer dirençleri %50 deşarj seviyesine kadar

hafifçe yükselmektedir. Muhtemelen deşarjın bu seviyesinden sonra alaşım yüzeyinin üst tabakasında oluşan hidroksit tabakası bariyer etkisi yaratarak hidrojen difüzyonunu zorlaştırmaktadır. Çizelge 7.4'te %80 deşarj seviyesi civarında korozyon potansiyeline yaklaşıldığı için yük transfer dirençlerinin net olarak artışı görülmektedir. %100 deşarj seviyesinde ise yük transfer direnci daha da net bir şekilde yükselmektedir.



Şekil 7.24. 25 saat öğütülmüş . MgNi ve Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının %0 ve %50 deşarj seviyelerindeki empedans eğrileri



Şekil 7.25. 25 saat öğütülmüş . MgNi ve Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının %80 ve %100 deşarj seviyelerindeki empedans eğrileri

Atomik Pd oranı 0.03'ten 0.07'ye kadar yükselirken 20. şarj / deşarj çevrim performansında bir yükselme görülmesine rağmen yük transfer dirençlerinin düştüğü gözlemlenmektedir. Pd oranı 0.07'den 0.2'ye yükseldiğinde ise 20. şarj / deşarj çevrim performansında düşüş görülürken yük transfer direnci artmaktadır. Sonuç olarak 20. şarj / deşarj çevriminde en yüksek kapasiteye sahip olan $Mg_{0.93}Pd_{0.07}Ni$ alaşımı en düşük yük transfer direncine sahiptir. 20. şarj / deşarj çevriminde en düşük kapasiteye sahip olan $Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni$ alaşımı ise en yüksek yük transfer direncine sahiptir (Zhang, et al., 2006).

Çizelge 7.4. 25 saat öğütülmüş $MgNi$ ve $Mg_{1-x}(Pd)_xNi$ ($x=0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1$ ve $0,2$) alaşımlarının tüm deşarj seviyelerindeki yük transfer dirençleri

	%0 Deşarj Seviyesi	%20 Deşarj Seviyesi	%50 Deşarj Seviyesi	%80 Deşarj Seviyesi	%100 Deşarj Seviyesi
$Mg_{0.8}Pd_{0.2}Ni$ (ohm cm^2)	2.0	3.1	3.8	9.6	163.1
$Mg_{0.9}Pd_{0.1}Ni$ (ohm cm^2)	1.2	1.5	2.3	6.9	102.5
$Mg_{0.02}Pd_{0.08}Ni$ (ohm cm^2)	0.9	1.4	1.9	5.7	74.2
$Mg_{0.93}Pd_{0.07}Ni$ (ohm cm^2)	0.8	1.2	1.8	5.1	72.1
$Mg_{0.94}Pd_{0.06}Ni$ (ohm cm^2)	0.8	1.3	2.1	5.2	80.5
$Mg_{0.95}Pd_{0.05}Ni$ (ohm cm^2)	0.9	1.4	2.2	5.7	82.6
$Mg_{0.97}Pd_{0.03}Ni$ (ohm cm^2)	1.0	1.6	2.4	6.6	110.7
$MgNi$ (ohm cm^2)	0.9	1.5	2.5	6.4	135.1

BÖLÜM 8

GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında mekanik alaşımlandırma ile sentezlenen MgNi, Mg_{0.9}(M)_{0.1}Ni, Mg_{0.8}(M)_{0.2}Ni (M = Al, B, Ti, Zr) ve Mg_{1-x}(Pd)_xNi (x =0,03, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,1 ve 0,2) alaşımlarının elektrokimyasal hidrojen depolama karakteristikleri ve elektrokimyasal empedans değerleri incelenmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda şu sonuçlara ulaşılmıştır:

1. X-Işın sonuçları 15 saat öğütme süresinin amorf/nanokristalin yapıyı elde etmek için yeterli fakat anafaz içinde Ni'in tamamen çözünmesi için yeterli olmadığını göstermektedir. 25 saatlik öğütme sonucunda amorf/nanokristalin yapı içerisinde Ni'in tamamının çözüldüğü gözlemlenmektedir. 25 saatin en uygun öğütme süresi olduğuna karar verilmiştir. Al, Zr ve B ilave elementleri Ti'dan farklı olarak alaşım yapısı içindeki Ni'in çözünürlüğünü az miktarda düşürmektedir. MgNi alaşımına ilave edilen Pd elementinin atomik oranı 0.2 değerine ulaştığında MgPd fazının oluştuğu gözlemlenmektedir.

2. Ti ilave elementi MgNi alaşımının deşarj performansını önemli ölçüde geliştirmektedir. Ti'un, alaşımın yüzeyine doğru yayınarak hidroksit tabakasının kararlılığını düşürüp hidrojen difüzyonu için yollar açtığı tahmin edilmektedir.

3. Al ilave elementi MgNi alaşımının ilk deşarj kapasitesini düşürmesine rağmen kapasite koruma oranını geliştirmektedir. Al'un hidroksit tabakasını gözenekli hale getirip hidrojen girişini kolaylaştırdığı böylece MgNi alaşımının çevrim kararlılığını geliştirdiğine inanılmaktadır.

4. B ilave elementinin hiçbir pozitif etkisi olmamasına rağmen Zr ilave elementinin sınırlı da olsa MgNi alaşımının çevrim kararlılığına olumlu katkısı vardır.

5. Pd ilave elementinin $Mg(OH)_2$ tabakasının oluşumunu önlemek ve hidrojen difüzyonunu kolaylaştırarak alaşımın çevrim ömrünü geliştirmek gibi olumlu özelliklerinin yanında eğer atomik oranı 0,2 değerine yükselirse MgPd fazı oluşturarak deşarj performansını kötüleştirdiği sonucuna varılmaktadır.

6. MgNi alaşımlarında %80 deşarj seviyesine kadar, şarj edilmemiş MgNi alaşımı katotik alanda olduğu için önemli bir değişim görülmemektedir. %80 deşarj seviyesi civarında ise alaşımın tüm yüzeyi $Mg(OH)_2$ tabakası ile kaplandığı için alaşım yüzeyinin elektroaktifliği düşmektedir böylece yük transfer direnci artmaktadır.

BÖLÜM 9

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Angus, H.C., 1981, Rechargeable metallic hydrides for hydrogen storage, Phys. Technol., 12, 245-257.
- Anik, M., Gasan, H., Topcu, S., Akay, I. and Aydinbeyli, N., 2009a, Electrochemical hydrogen storage characteristics of $Mg_{1.5}Al_{0.5-x}Zr_xNi$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) alloys synthesized by mechanical alloying, Int. J. Hydrogen Energy 34 (6), 2692–2700.
- Anik, M, Akay, I., Ozdemir, G., Baksan, B., 2009b, Electrochemical hydrogen storage performance of Mg-Ti-Zr-Ni alloys, Int. J. Hydrogen Energy 34 (24), 9765-9772.
- Anik, M., 2009, Improvement of the electrochemical hydrogen storage performance of Mg_2Ni by the partial replacements of Mg by Al, Ti and Zr, Journal of Alloys and Compounds 486 (1-2), 109-114.
- Anik, M., 2010, Electrochemical hydrogen storage capacities of Mg_2Ni and MgNi alloys synthesized by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, 491 (1-2), 565-570
- Anik, M., Ozdemir, G., Kucukdeveci, N. and Baksan, B.,2010, Effect of Al, B, Ti and Zr additive elements on the electrochemical hydrogen storage performance of MgNi alloy, Int. J. Hydrogen Energy (in press).
- Aslan, Ö., 2007, Hidrojen ekonomisine doğru, İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 11, 283-298.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Aslanoğlu, Z., 1994, Demir-karbon siteminin mekanik alaşımlama tekniği ile üretim sũreçlerinin incelenmesi ve karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 119 s.
- Baybörü, E., 2001, Mechanical milling of magnesium powders and measurement of their hydrogen sorption characteristics, M.S. thesis, The Middle East Technical University, 102 p.
- Bozkurt, S., 2005, Hidrojen teknolojileri ve uygulamaları araştırması, 154, 86 s.
- Conte, M., Iacobazzi, A., Ronchetti, M. and Vellone, R., 2001, Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives, Journal of Power Sources, 100, 171-187.
- Conte, M., Prosini P.P. and Passerini, S., 2004, Overview of energy/hydrogen storage: state-of-art of the Technologies and prospects for nanomaterials, Mat.Sci.Eng. B108, 2-8.
- 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.
- Döner, A., 2008, Nikel-bakır ve nikel-kobalt kaplı bakır elektrotlarda hidrojen eldesi, Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 113 s.
- El-Kassandary, M.S., Bahgat, A.A., Gomaa, N.S. and Eissa, N.A., 1999, Journal of Alloys and Compounds 290, 181-190.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Enzot, S., Bonett, E., Soletta, I. and Cocco, G., 1991, Structural changes induced by the mechanical alloying of crystalline metal powders, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 24, 209-216.
- Esayed, A.Y., 2001, Metal hydrides, *Energy Sources, Part A: Recovery Utilization, and Environmental Effects*, 23, 257-265.
- Fernandez, J.F., Ares, J.R., Cuevas, F., Bodega, J., Leardini, F. and Sanchez, C., 2009, A thermodynamic study of the hydrogenation of the pseudo-binary $Mg_6Pd_{0.5}Ni_{0.5}$ intermetallic compound, *intermetallics*, 18 (2), 234-241.
- Gaşan, H., 2008, Mg-Esaslı Hidrojen Depolayıcı Malzemelerin Mekanik Alaşımlandırma Yöntemi ile Üretilmesi ve Depolama Özelliklerine Üretim Koşullarının Etkisi, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 148 s.
- Goo, N. H., Jeong, W. T. and Lee, K. S., 2000, Effects of Zr addition on discharge properties of mechanically alloyed Mg_2Ni hydrogen-storage alloy electrode, *J. Power Sources*, 87(1-2), 118-124.
- Gupta, K.P., 2004, The Mg-Ni-Pd (Magnesium-Nikel-Palladium) System, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25 (2), 191-194.
- Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., von Zeppelin, F., Chen, X., Dettlaff-Weglikowska, U. and Roth, S., 2003, Are carbon nanostructures an efficient hydrogen storage medium, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357, 433-437.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

İTO, 2005, Hidrojen Enerji Sistemleri ve Türkiye Açısından Önemi, İstanbul, Yayın No:2005-27.

Joardar, J., Pabi, S. K., Murty, B. S., 2007, Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 429 (1-2), 204-210.

Kara, H., 1996, Elementel W ve C tozlarından mekanik alaşımlama süreçleri sonucu geliştirilen WC toz alaşımı ile sinter WC-Co alaşımının mikro yapısal karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 106 s.

Kılıncı, Y., 1999, Demir Bazlı Süper Alaşımların Mekanik Alaşımlama Metodu ile Üretilmesi ve Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi

Kuriyama, N., Sakai, T., Miyamura, H., Uehara, I., Ishikawa, H. and Iwasaki, T., 1993, Electrochemical impedance and deterioration behavior of metal hydride electrodes, *Journal of Alloys and Compounds*, 202 (1-2), 183-197.

Larsen, H., Feidenhans'l, R. and Petersen, L.S., 2004, Hydrogen and its competitors, *Ris Ø Energy Report 3*, 72 p.

Liu, J.W., Yuan, H.T., Cao, J.S. and Wang, Y.J., 2005, Effect of Ti-Al substitution on the electrochemical properties of amorphous MgNi-based secondary hydride electrodes, *J. Alloys Comp.* 392, 300-305.

Ma, T., Hatano, Y., Abe, T. and Watanabe, K., 2003, Effects of Pd addition on electrochemical properties of MgNi, 372 (1-2), 251-258.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Mao, S.S. and Chen, X., 2007, Selected nanotechnologies for renewable energy applications, *International Journal of Energy Research*, 31, 619-636.
- Pettersson, J. and Hjortsberg, O., 1999, Hydrogen storage alternatives-a technological and economic assessment, *Volvo Teknisk Utveckling AB*, 33 p.
- Rakhi, R.B., Sethupathi, K. and Ramaprabhu, S., 2007, Synthesis and hydrogen storage properties of carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 381-386.
- Sandrock, G., 1999, A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view, *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295, 877-888.
- Schlapbach, L. and Züttel, A., 2001, Hydrogen storage materials for mobile applications, *Nature*, 414, 353-358.
- Sherif, S.A., Barbir, F. and Veziroğlu, T.N., 2005, Towards a hydrogen economy, *The Electricity Journal*, 18 (6), 62-76.
- Suryanarayana, C., 2001, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184.
- Suryanarayana, C., Ivanov, E. and Boldyrev V. V., 2001, The science and technology of mechanical alloying, *Materials Science and Engineering A304-306*, 151-158.
- Şahin, S., 2006, Nükleer Hidrojen Üretimi, III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Bildiri Kitabı, Der. Beyeç Görgün ve Sezen Alagöz, 123-128.
- Türe, E., 2001, Hidrojen enerjisi, *Ankara Temiz Enerji Vakfı*, 30 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Utgikar, V.P. and Thiesen, T., 2005, Safety of compressed hydrogen fuel tanks: leakage from stationary vehicles, *Technology in Society*, 24 (3), 315-320.
- Veziroğlu, T.N. and Barbir, F., 1998, *Hydrogen Energy Technologies*, United Nations Industrial Development Organization, Emerging Technology Series, Vienna, 122 p.
- Veziroğlu, T.N., 2000, Quarter century of hydrogen movement 1974–2000, *Int. J. Hydrogen Energy*, 25(12), 1143-1150.
- Wang, W., 2000, Modeling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders, Doctor of Philosophy Thesis, 195 p.
- Waegel A., Byrne J., Tobin D. and Haney B., 2006, Hydrogen Highways: Lessons on the Energy Technology-Policy Interface, *Bulletin of Science, Technology & Society*, 26(4), 288-298.
- Zhang, Y., Tian, Q., Chu, H., Sun, L., Xu, F., Tan, Z. Yuan, H. and Zhang, T., 2006, The electrochemical performances of $Mg_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1-x}Pd_x$ ($x=0-0.15$) hydrogen storage electrode alloys, *Journal of Power Sources*, 159 (1), 155-158.
- Zhao, X. and Ma, L., 2009, Recent progress in hydrogen for nickel/metal hydride secondary batteries, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 34(11), 4788-4796.
- Zhou, L., 2005, Progress and problems in hydrogen storage methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 395-408.
- Züttel, A., 2004, *Hydrogen storage materials*, H2NET Seminar, University of Birbingham, UK, 51 p.